

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



Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie mécanique

Spécialité : Énergies renouvelables

Thème

ÉTUDE DE DOPAGE DES COUCHES MINCES DE ZNO
ÉLABORÉES PAR SPRAY PYROLYSE ALIMENTÉE PAR
ÉNERGIE SOLAIRE

Devant le jury composé de :

Encadreur :

Dr. AOUN Yacine

Présenté par :

- GUERFI Ali

- BARIR Sassi

2019-2020

Remerciements

Je saisi cette opportunité pour remercier en premier lieu mon encadreur Dr. Yacine AOUN, pour tout ce qu'il a fait pour moi, en me conseillant, en m'aidant et en m'assistant le long du chemin du mémoire.

Je remercie par la même occasion les membres du Jury, pour l'intérêt qu'ils ont montré en acceptant de lire et d'examiner notre modeste travail.

Un grand merci à tous les enseignants de département génie mécanique qui n'ont pas cessé un instant à contribuer à la bonne marche de ce travail.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mon très Père et A ma chère Mère

A mes chers Frères et A mes chères sœurs

A mes chers et fidèles amis

A toute la promotion génie mécanique 2019-2020.

Ali Guerfi

Sassi Barir

Table des matières

Remerciements.....	I
Dédicaces	II
Table des matières	III
Liste des tableaux	VI
Liste des figures	VII
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I :COUCHES MINCES ET TECHNIQUES DE DÉPÔTS	
I.1 Introduction	4
I.2 Techniques de dépôts des couches minces.....	4
I.2.1 Choix d'une technique de dépôts	4
I.2.2 Mécanisme de croissance des couches minces	5
I.2.3 Dépôts physiques en phase vapeur	5
I.2.4 Dépôt chimique en phase vapeur CVD	6
I.2.5 Sol gel.....	7
I.2.6 Dépôt par procédé spray pyrolyse.....	8
I.2.6.1 Définition	8
I.2.6.2 Principe général du procédé spray	8
I.2.6.2.1 Pulvérisation.....	9
I.2.6.2.2 La pyrolyse.....	9
I.2.6.2.3 Les solutions de départ (source).....	10
I.2.6.2.4 Génération de gouttelettes.....	11
I.2.6.2.5 Réaction chimique sur le substrat (Dépôt).....	11
I.2.6.3 Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces	12

I.2.6.3.1	Influence de la température du substrat	12
I.2.6.3.2	Influence de la solution du précurseur	13
I.2.6.4	Modèles de dépôt par spray pyrolyse	14
I.2.6.4.1	Atomisation de la solution des précurseurs	15
I.2.6.4.2	Transport d'aérosol.....	16
I.2.6.4.3	Décomposition du précurseur	18
I.3	Problématique	19

CHAPITRE II :COCHES MINCES DE ZNO ET TECHNIQUES D'ÉLABORATION

II.1	Introduction	21
II.2	Les propriétés générales du ZnO	22
II.2.1	Propriétés structurales	22
II.2.2	Structure électronique de bandes	25
II.2.3	Propriétés électriques	26
II.2.4	Propriétés optiques.....	28
II.3	Applications de ZnO	29
II.3.1	Application au photopile solaire	29
II.3.2	Autres applications.....	30
II.4	La technique d'élaboration utilisée : Technique de Spray.....	35
II.4.1	Montage expérimental utilisé	32
II.4.2	Description des éléments du dispositif.....	33
II.4.3	Instrumentations de mesure de température du four	33
II.4.4	Conditions expérimentales	34
II.4.5	Réglage du four.....	34
II.4.6	Emplacement de multimètre	34
II.5	Conclusion.....	35

CHAPITRE III :TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

III.1	Introduction	37
III.2	Mesure de l'épaisseur (mesure mécanique)	37
III.3	Mesure des propriétés structurales.....	38
III.3.1	La diffraction des rayons X	38
III.3.2	Détermination de la taille des grains	39
III.3.3	Les contraintes	40

III.3.4 Le coefficient de texturation.....	41
III.3.5 Microscope électronique à balayage (MEB)	41
III.3.6 Analyse élémentaire des dépôts.....	41
III.3.7 Profilomètre optique (Rugosité)	41
III.3.8 Caractérisation des propriétés optiques.....	43
III.3.8.1 Spectre de transmission	43
III.3.8.2 Détermination du coefficient d'absorption	44
III.3.8.3 Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique)	44
III.3.9 L'énergie d'Urbach	45
III.3.10 Mesures des propriétés électriques.....	47
III.4 Conclusion.....	389

CHAPITRE IV :RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Introduction	51
IV.2 Propriétés structurales des films minces de ZnO dopés par NiO	51
IV.3 Caractéristiques optiques des films minces de ZnO dopés par NiO	51
IV.4 Propriétés électriques des couches minces de ZnO dopées par NiO	51
IV.1 Conclusions	59
CONCLUSION GÉNÉRALE	61
BIBLIOGRAPHIE	63

Liste des Tableaux

Tableau II-1: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.	23
Tableau II-2: Structure, taille des grains et orientation préférentielle des films minces de ZnO élaborés par différentes techniques.	24
Tableau II-3 : Propriétés des couches ZnO élaborées par différentes techniques.	28
Tableau IV-1 : La variation de la bande interdite, l'énergie d'Urbach, la conductivité et l'épaisseur des films minces de ZnO dopés par le NiO.	58

ListedesFigures

Figure I.1: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.	7
Figure I.2: Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.	10
Figure I.3: Fragmentation d'un liquide.	15
Figure I.4: Mode à jet conique et multi -jet.	16
Figure I.5: Transport d'aérosol.	17
Figure II.1: Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir.	22
Figure II.2: Structure des bandes d'énergie du ZnO.	26
Figure II.3: La structure de base d'une cellule solaire.	30
Figure II.4: Transistor à base d'oxyde de zinc.	31
Figure III.1: Mesure de l'épaisseur par un profilomètre.	38
Figure III.2: Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) par une poudre de ZnO stœchiométrique (fiche ASTM 36-1451).	39
Figure III.3: Mesure de la largeur à mi-hauteur.	39
Figure III.4: Le profilomètre optique.	43
Figure III.5: Spectre typique de transmittance d'une couche mince de ZnO préparé à partir de la solution acétate de zinc $M=0.1\text{mol}$, $TS=400^{\circ}\text{C}$	43
Figure III.6: Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.	45
Figure III.7: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.	46
Figure III.8: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$	47
Figure III.9: (a) Principe de mesure électrique, (b) l'échantillon.	47

Figuer IV.1 Les spectres XRD des films minces ZnO dopés par NiO avec divers taux de NiO	
Figuer IV.2 Les spectres XRD du film mince de ZnO dopé avec 3% de NiO.	45
Figuer IV.3 La variation de TC(hkl) des pics (101), (002) et (101) des couches minces ZnO dopées par NiO en fonction de taux (%) de NiO.	46
Figuer IV.4 La variation de taille de cristallite des plans (101), (002) et (101) des couches minces ZnO dopées par NiO en fonction de taux de NiO.	47
Figuer IV.5 La variation de la densité de dislocation des plans (101), (002) et (101) des couches minces ZnO dopées par NiO en fonction de taux de NiO.	48
Figuer IV.6 La transmission optique des films minces de ZnO dopés par NiO avec divers taux en NiO.....	49
Figuer IV.7 a) La variation de $(Ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour chaque épaisseur des films pour énergie optique calculée; b) Variation de $\ln A$ en fonction de $h\nu$ pour estimer l'énergie d'Urbach. Les deux variantes sont présentées pour le ZnO dopé en NiO avec divers taux en NiO.	50
Figuer IV.8 La variation de la bande interdite E_g et énergie d'Urbach E_u de NiO dopé ZnO films minces en fonction de taux de NiO.	51
Figuer IV.9. La variation de la conductivité électrique et l'épaisseur des films minces de ZnO dopés par NiO en fonction de taux de NiO.	52

Introduction générale

L'étude de la matière sous forme de couches minces est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20ème siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches.

La technologie de fabrication des couches minces a permis de trouver des applications dans un grand nombre de secteur de l'industrie, plus particulièrement dans le monde des composants électroniques, des capteurs, de l'optique ou de la protection des surfaces.

L'oxyde de zinc est un composé semi-conducteur transparent de type II-VI faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) avec une conductivité naturelle de type n. Les propriétés fondamentales de ZnO sont son large gap directe (3.27 eV) à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV), qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tel que ZnSe (20 meV) et GaN (21 meV). 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 de la photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications scientifiques et industrielles telles que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, détecteurs à gaz, électrodes transparentes conductrices et 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.

La méthode de spray pyrolyse est une technique de dépôt repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement solubles dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude où il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface. L'avantage de cette technique est sa simplicité. Elle ne nécessite pas de groupe de pompage comme la quasi-totalité des méthodes des dépôts de couches minces.

L'objectif principal de ce travail est l'étude de dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray pyrolyse alimentée par énergie solaire. Les couches élaborées ont subi des caractérisations morphologiques, structurales, optiques et électriques.

Le mémoire est structuré en quatre parties comme suit :

Le premier chapitre, comporte en premier lieu quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces en concentrant sur la technique de dépôt par spray pyrolyse qui est l'objectif du présent travail. Ensuite, nous présentons l'influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés de couches minces.

Dans le deuxième chapitre on va présenter les couches minces de ZnO et leurs différentes techniques d'élaboration. Les propriétés générales (structural, électriques, optiques, etc.) d'oxyde de zinc ainsi que principales applications pratiques de ZnO en couches mince seront présentées.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons les méthodes de caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc en concentrant sur la technique de spray ultrasonique ainsi les différentes techniques expérimentales peuvent être utiliser.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

Enfin, ce travail sera achevé par une conclusion générale qui résume les essentiels résultats trouvés dans la présente étude suivie par quelques recommandations et quelques perspectives.



Chapitre I

COUCHES MINCES ET TECHNIQUES DE DEPOTS



Chapitre I :

Couches minces et techniques de dépôts

I.1 Introduction

Les technologies basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches minces, se sont fortement développées à la fin du 20ème siècle et sont devenues l'une des voies les plus importantes de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouvelles applications, dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie.

L'une des principales difficultés d'emploi des couches minces concerne la reproductibilité de leurs caractéristiques. Aussi il va falloir comprendre comment fabriquer, puis caractériser une couche mince. Les couches minces trouvent de nombreuses applications pratiques dans divers domaines tels l'optique, l'électronique, les capteurs, la mécanique.

Dans ce chapitre nous présentons un rappel bibliographique sur les techniques de dépôts et le mécanisme de croissance des films minces.

I.2 Techniques de dépôts des couches minces

I.2.1 Choix d'une technique de dépôts

Le choix de la méthode de dépôt est essentiellement conditionné par la qualité recherchée et l'usage des films minces réalisés. Dans un premier temps, il faut vérifier avec quelle technique on pourra synthétiser le matériau à déposer. Les facteurs qui conditionnent le choix de la technique sont [1] :

- La nature du matériau à déposer.
- La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées.
- Les contraintes imposées par le substrat.
- La stœchiométrie désirée.
- L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- La reproductibilité et le coût de réalisation.

I.2.2 Mécanisme de croissance des couches minces

La croissance d'une couche mince s'effectue en plusieurs étapes :

- L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat.
- La diffusion en surface des atomes.
- L'interaction entre les atomes déposés et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stables.
- La nucléation.
- La coalescence.
- La croissance en volume.

Divers processus physico-chimiques et plusieurs modes de croissance peuvent intervenir lors de ces étapes de croissance. Ils dépendent en particulier des paramètres concernant le procédé d'élaboration de la couche (énergie des espèces, température de dépôt, etc.) et des matériaux mis en jeu (atomes déposés et substrat). Il existe différentes approches pour décrire ces mécanismes.

I.2.3 Dépôts physiques en phase vapeur

La couche mince par PVD est obtenue par une condensation du matériau de sa phase vapeur pour réaliser un dépôt sur un substrat. Le transport des vapeurs de la source au substrat nécessite un vide assez poussé de (10^{-5} à 10^{-10} Pa) afin d'éviter la formation de poudre ou toute forme de pollution.

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

- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),

- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

I.2.4 Dépôt chimique en phase vapeur CVD

La technique de dépôt par voie chimique (CVD) permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux le plus souvent hydrocarbures, hydrures mais aussi fluorures, iodures, organométalliques réacteur. Ces derniers sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide (Figure I.1).

Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être acheminé hors réacteur. La réaction est activée par la température du substrat qui doit être chauffé à une température en accord avec le matériau déposé [2-4].

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

- Transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat ;
- Adsorption des réactifs sur la surface ;
- Réaction en phase adsorbée et croissance du film ;
- Désorption des produits secondaires volatils ;
- Transport et évacuation des produits gazeux.

Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [5] ou à basse pression [6] ;
- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelé aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques est très employé surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [7,8] ;
- Le dépôt par couche atomique (ALD) [9] ou épitaxie (ALE) [10] et la photo-ALE [11]. _ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [12], la photo CVD [13], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [14].
- L'épaisseur des dépôts peut aller du micromètre à plus d'un centimètre avec des vitesses de dépôt pouvant varier de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure. Les matériaux déposés sont denses, très adhérents sur les

substrats, et peuvent recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur.

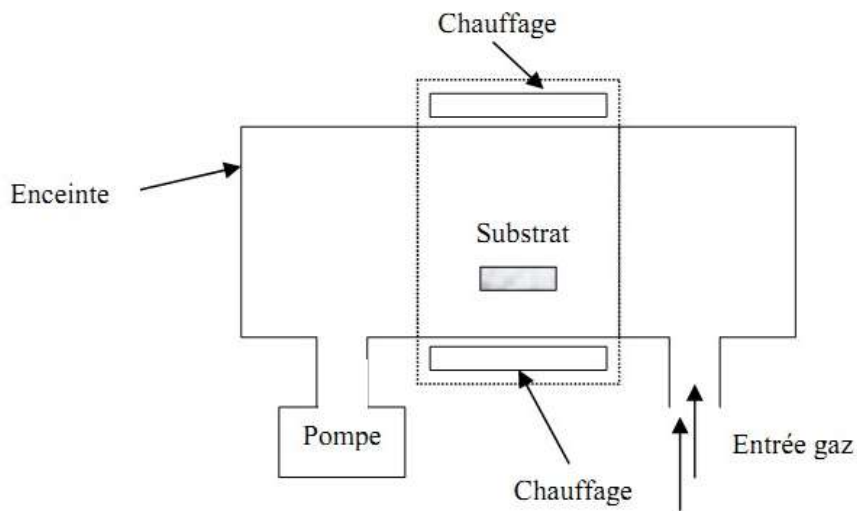


Figure I.1: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.

I.2.5 Sol gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la 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". Ces gels 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). Le dépôt proprement dit peut-être réalisé de deux manières différentes :

- Le "spin-coating" ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [4].
- Le "dip-coating" ou trempé est le procédé qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.

I.2.6 Dépôt par procédé spray pyrolyse

Les couches minces utilisées dans cette étude ont été réalisées par spray pyrolyse. Cette technique qui est une intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur, semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le coût d'équipement.

I.2.6.1 Définition

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : spray et pyrolyse.

- Spray est un mot anglais qui indique jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.
- La pyrolyse, à diverses définitions « la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tous autres oxydants une dégradation des produits chimiques à des plus petites molécules volatiles » [15]. Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

I.2.6.2 Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée à l'aide d'un atomiseur puis projeté, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [16, 17]. L'expérience peut être réalisée à l'air [18], et peut être préparée dans une enceinte ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50Torr [19]. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [20], dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat.

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

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température

du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseurs vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène.

I.2.6.2.1 Pulvérisation

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

- La pulvérisation Pneumatique : la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui fait éclater le liquide.
- La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide.

Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz liquide. C'est le procédé pyrosol.

I.2.6.2.2 La pyrolyse

Spitz et Viguie [21], ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (figure I.2).

Dans le régime à basse température (Processus A) : la gouttelette atteint le substrat, le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.

A températures élevée (processus B) le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité sec arrive sur le substrat en se décomposant en phase solide.

A températures plus élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant que la gouttelette atteigne le substrat, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime) sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD. Il y a donc diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact [22]. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur.

On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé.

A températures très élevées (processus D), le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, et par conséquent la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules solides ou de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat.

Il est admis que les processus A et D mènent aux films rugueux ou non adhérents de haute qualité. Des films adhérents ont été obtenus par CVD à basse température T (processus C). Cependant, les processus A ou B permettent la formation des films adhérents de haute qualité. La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité [23].

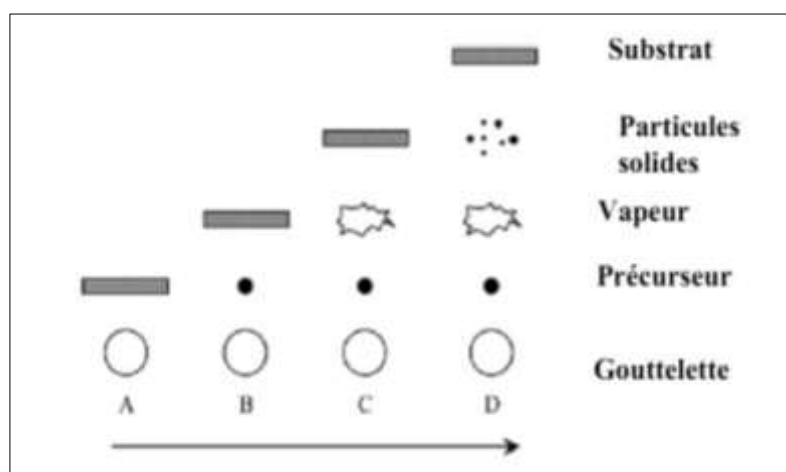


Figure I.2:Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat [24].

I.2.6.2.3 Les solutions de départ (source)

La composition de la particule finale est déterminée par les corps dissous ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrures, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [25].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, ou les

différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) est nécessaire [26]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole /litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées[25]. D'après la littérature, quelques techniques incluent de préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [19].

I.2.6.2.4 Génération de gouttelettes

La taille et l'homogénéité du matériau déposé peuvent être rudement déterminées à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse de gouttelettes produites par les atomiseurs [19,25].

Concernant l'atomisation, plusieurs méthodes ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemple : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [10,9,27-29], ultrasonique (pyrosol) [30 - 32], par gravitation [19], etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat par l'effet de la pression d'un gaz. La conduite par pression de gaz a deux avantages, d'une part l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, en l'occurrence, le semi- conducteur, tel qu'O₂ pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, N₂ ou un gaz inerte est employés pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N₂ et H₂ est employé en tant que gaz porteur [26].

I.2.6.2.5 Réaction chimique sur le substrat (Dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Ce phénomène se produit au-dessus d'une certaine température, appelée la température de Leidenfrost [33]. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la

vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [33]. On note que la réaction de la décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées arrivant sur des substrats chauffés.

I.2.6.3 Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces

L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température du substrat...etc.

Cette section présente l'influence des principaux paramètres du spray pyrolyse sur les propriétés des couches déposées.

I.2.6.3.1 Influence de la température du substrat

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers sont : la génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de gouttelette et sa propagation sur le substrat et la décomposition du précurseur. La température de dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface de substrat est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'études, la température de dépôt a été apportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse.

Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat. Par exemple les propriétés optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc et de sulfure de zinc sont influencées par la variation de la température du substrat [34].

Les couches déposées à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc à une température du substrat de 490°C, ont présenté la plus faible résistivité électrique due à l'amélioration de leur cristallinité. Cependant les couches déposées à 420°C ont montré la plus haute transmission (90-95) dans le visible.

Mirzapour et al [35] ont étudié la variation des propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'indium dopées au fluor en fonction de la température de dépôt, la concentration du dopant, le flux d'air et l'épaisseur du film. Ils ont trouvé que la température du substrat a une influence remarquable sur la structure des couches et que le degré de la croissance préférentielle suivant l'orientation (200) augmente avec l'épaisseur de la couche.

I.2.6.3.2 Influence de la solution du précurseur

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiée en changeant la composition de la solution du précurseur.

Chen et al [36], ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur. La structure du film TiO_2 déposé, changeait d'une structure avec fissures en une structure réticulaire sans fissures après l'introduction de l'acide acétique dans la solution du précurseur. Le changement de la morphologie a été attribué à la modification de la chimie de la solution du précurseur.

Des films poreux de SnO_2 et $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ont été préparés en utilisant la technique de dépôt de spray électrostatique [37,38]. Ces films ont été employés dans les détecteurs à hydrogène. La taille des grains dans ces films poreux était dans la gamme de 1 à $10\mu\text{m}$. Il a été observé que la taille des grains augmente avec une concentration plus élevée du précurseur dans le solvant d'éthanol.

Caillaud et al [39] ont étudié l'influence de pH de la solution sur le dépôt des couches minces par spray. Ils ont trouvé que le taux de croissance dépend du pH. Le taux était seulement significatif si $3.5 < \text{pH} < 4.3$, dans cette gamme de pH les précurseurs vaporisés sont les complexes d'acétate de zinc. La formation des sels basiques, des composés d'adsorption, ou des précipités a ralenti la croissance au pH élevé. Au faible pH, la quantité d'acétate de zinc et le taux de croissance diminuent jusqu'à ce que plus de dépôt ne se produit.

Des couches minces de SnO_2 pour des applications de détecteurs à gaz ont été également préparées par spray pyrolyse en utilisant deux solutions de précurseur l'une organique et l'autre inorganique [40]. Des couches lisses mais pas très uniformes ont été obtenus en utilisant une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ dans l'eau. D'autre part, les couches

déposées à partir d'une solution de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{SnCl}_2$ dans l'éthylacetate présentent un caractère uniforme mais avec des surfaces relativement rugueuses. Des propriétés électriques appropriées ont été mesurées sur les films obtenus à partir de la solution organique. La sensibilité dépend de la température de dépôt et du type de la solution du précurseur utilisée. Les meilleurs résultats ont été réalisés par le spray de la solution du précurseur organique sur un substrat chauffé à environ 300°C.

Il a été aussi trouvé que les couches obtenues par spray d'une solution d'un composé hydraté présentent un taux de dépôt et une résistivité meilleure par comparaison à celle obtenues par spray d'une solution d'un composé non hydraté [41]. Cette différence a été expliquée par le fait que les gouttelettes venant d'un composé hydraté nécessitent plus d'énergie thermique pour qu'elles se décomposent et former ainsi le matériau en question. Par conséquent les auteurs ont conclu que la présence des molécules d'eau influe sur la cinétique de la réaction.

Kim et al [42], ont étudié l'influence des additifs sur les propriétés des films de MgO déposés par spray pyrolyse électrostatique. Un grand nombre de particules séparées ont été observées sur la surface des films MgO quand le tétrahydrofur pur (THF) a été employé comme solvant. Cependant, des films MgO lisses sans particules ont été déposés en ajoutant l'alcool butylique ou l'alcool d'octyl au THF. Les auteurs proposent que les alcools empêchent efficacement la nucléation du MgO résultant de la vaporisation des gouttelettes.

I.2.6.4 Modèles de dépôt par spray pyrolyse

Seulement des modèles très simples du mécanisme de dépôt par spray ont été développés jusqu'à maintenant. Il y a trop de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de film par spray pyrolyse. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution du précurseur. Le transport et l'évaporation de gouttelettes, la diffusion sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel de précurseur. La bonne compréhension de ces processus aidera à améliorer la qualité des films. Le dépôt des couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales : Atomisation de la solution du précurseur, transport de l'aérosol résultant, et la décomposition du précurseur sur le substrat.

I.2.6.4.1 Atomisation de la solution des précurseurs

De manière générale, l'atomisation désigne l'action de séparer un corps en gouttelettes ou en particules. Ce phénomène intervient dans de nombreux domaines et procédés industriels tels que l'injection de carburant dans les chaudières industrielles, les fours, les moteurs à combustion interne ou les peintures, et présente une importance capitale. La structure des jets est essentielle pour permettre à ces systèmes d'atteindre des performances maximales.

L'atomisation d'un liquide, plus précisément, est l'opération qui correspond au passage d'un volume continu de liquide à un ensemble de gouttes caractérisé par une distribution de tailles et de vitesses.

Dans le cadre de la pulvérisation général, il s'agit de fragmenter les solutions en fines gouttelettes de manière à obtenir un nuage de gouttes permettant une répartition et une efficacité optimales des traitements appliqués (figure I.3)

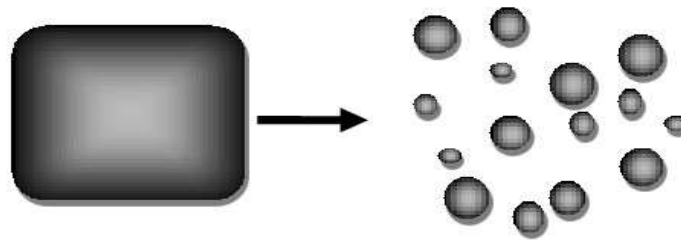


Figure I.3: Fragmentation d'un liquide.

L'atomisation des liquides a été étudiée durant plusieurs années. La clé est de comprendre la base du processus d'atomisation. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est le plus adapté pour telle application et de quelle façon la performance de l'atomiseur est affectée par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires. Les atomiseurs à jet d'air, ultrasonique, et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

Nombreuses études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides. Rizkalla et Lefebvre [43], ont examiné l'influence des propriétés des liquides sur les caractéristiques du spray utilisant un atomiseur à jet d'air. Lampkin [44] a présenté des résultats concernant l'utilisation de l'atomiseur à jet d'air dans une installation de spray pyrolyse. Récemment une théorie de l'atomisation ultrasonique a été publiée [45].

GananCalvo et al [46,47], ont étudié l'atomisation électrostatique des liquides et ils ont déduits des lois pour la taille de gouttelettes à partir d'un modèle théorique du transport de charge.

Comparée à d'autre technique, la technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt en couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [48]. L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny [49]. Grace et Marijinnissen [50] ont publié une revue sur ce type d'atomisation. Selon les paramètres du spray divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de la taille des gouttelettes. Cloupeau et al [51] ont proposé une classification de ces modes. Le jet conique et le multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par spray. En mode de jet conique, le liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique (cône de Taylor). Ce cône est prolongé à son apex par jet permanent de très faible diamètre. Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et monodispersées. L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant ainsi un mode multi -jet où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée(Figure I.4).

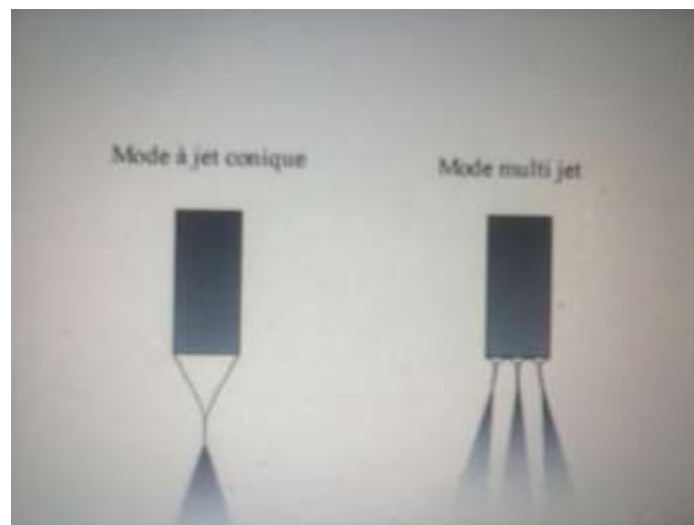


Figure I.4:Mode à jet conique et multi -jet [24].

I.2.6.4.2 Transport d'aérosol

Les gouttelettes transportées dans l'aérosol sont éventuellement évaporées. Sears et al ont étudié le mécanisme de croissance de films SnO₂ [52]. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de film a été proposé. Ce modèle tient en compte l'influence des forces de gravitation,

électrique, thermophoretique et forces de Stocks. Par exemple, à une température de surface de 350°C et un gradient thermique de $500^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, la force thermophoretique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de $2\mu\text{m}$ de diamètre. Les forces thermophoretiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non électrostatique. Cependant, la plupart des aérosols contiennent beaucoup de gouttelettes dont le diamètre est sensiblement plus grand que $2\mu\text{m}$. Ce modèle a surestimé le rôle des forces thermophoretiques. En plus, on a conclu que le film se dépose à partir de la vapeur des gouttelettes passant très près du substrat chaud en quelque sorte comme le dépôt chimique en phase vapeur poudreuse. Les gouttelettes qui heurtent le substrat forment un dépôt poudreux (figure I.5). Cependant, la propagation des gouttelettes sur le substrat, qui contribue d'une manière significative à la croissance de film a été négligée. Dans le procédé de spray pyrolyse, il est souhaitable que la plupart des gouttelettes heurtent le substrat et s'étalent et contribuent à la croissance du film.

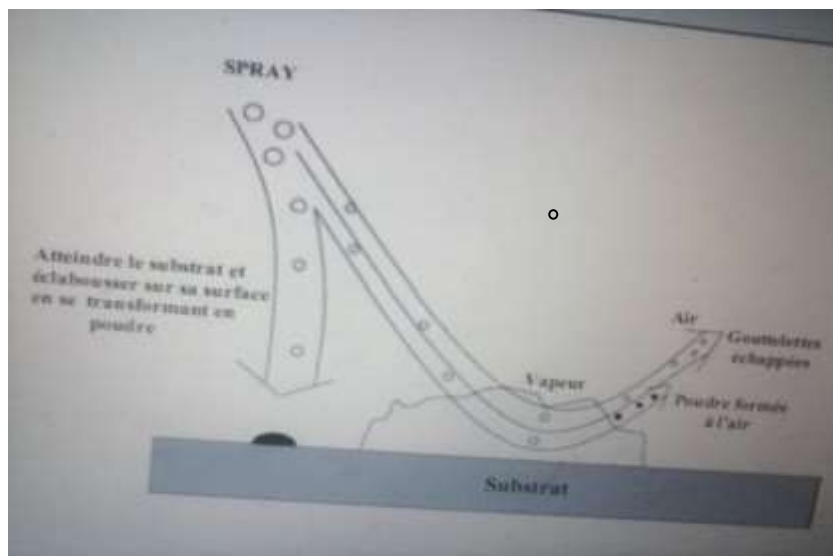


Figure I.5:Transport d'aérosol [24].

Yu et Liao [53], ont développé un modèle décrivant l'évaporation des gouttelettes de l'aérosol avant la formation d'une croûte solide. Le transfert de masse, du moment, de la température en dehors et autour de la gouttelette aussi bien que les effets de précipitation du précurseur ont été pris en considération. Les interactions entre les gouttelettes ont été ignorées. Des augmentations rapides de températures des gouttelettes ont été observées au début de l'évaporation et au moment où la précipitation du précurseur sur la surface de la

gouttelette commence. Au début de ce processus, le taux d'évaporation atteint très rapidement son maximum, puis il diminue jusqu'à ce que la précipitation ait lieu. Ce taux augmente une nouvelle fois simultanément avec la température de gouttelette quand la précipitation commence. Lenggoro et al [17], ont étudié la production de poudre par spray pyrolyse en utilisant un réacteur d'aérosol à écoulement laminaire à gradient de température. Ils ont présenté des résultats de calculs concernant le taux d'évaporation et le changement de la concentration du précurseur dans les gouttelettes. Les résultats de la simulation numérique étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les simulations ont indiqué que les particules solides peuvent être formées quand :

- La température du réacteur est basse et constante.
- Ou distribuée d'une façon non homogène, quand la concentration de la solution du précurseur est élevée et le débit du gaz porteur est bas.

Oh et Kim [54], ont étudié le comportement d'une gouttelette évaporée dans un domaine non isotherme. Une solution alcoolique du tetraethoxyde de titane a été pulvérisée par un nébuliseur ultrasonique. L'azote a été employé en tant que gaz porteur. Les profils d'écoulement et de température du gaz porteur ont été calculés ensuite le mouvement et l'évaporation des gouttelettes ont été numériquement simulés. Des mesures du rendement de dépôt et de la distribution d'épaisseur du film ont été comparées aux trajectoires calculées des particules. Les comparaisons ont prouvé que le rendement de dépôt et la surface revêtue augmentent avec la quantité de la solution pulvérisée et le débit du gaz porteur mais diminuent avec la distance bec-substrat.

I.2.6.4.3 Décomposition du précurseur

Plusieurs processus se produisent simultanément quand une gouttelette atteint sur la surface du substrat : évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition du sel. Beaucoup de modèle existent pour la décomposition d'un précurseur. La plupart des auteurs proposent que seulement un procédé du genre CVD donne des films de qualité par spray.

Chen et al [55], ont étudié les corrélations entre la morphologie de film et les paramètres de dépôt. Les films ont été déposés en utilisant le procédé de spray à jet conique. Il a été conclu que la morphologie du film déposé par ESD est déterminée par taille des gouttelettes, la température de dépôt, le taux de gouttelettes qui s'étalent sur le substrat, et la chimie de la solution, La température de substrat a été indiquée comme le paramètre le plus

important. La concentration de la solution du précurseur a une faible influence sur la morphologie du film.

I.3 Problématique

L'objectif de notre travail est d'élaborer des couches minces de ZnO dopées par NiO en utilisant la technique de spray pyrolyse couplée avec mode de chauffage solaire afin de remplacer la méthode électrique qui est coûteuse

Cette méthode de dépôt emploie les rayonnements solaires en tant que source de chaleur.



Chapitre II

COCHES MINCES DE ZNO ET TECHNIQUES D'ELABORATION



Chapitre II :

Coches minces de ZnO et techniques d'élaboration

II.1 Introduction

Les propriétés physiques du ZnO ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les couches minces de ZnO sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ces matériaux. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur et par des procédés physiques ou chimiques.

- L'évaporation réactive [6].
- Ablation laser [56,57].
- La pulvérisation magnétron [58].
- La pulvérisation radio fréquence [59].
- La pulvérisation réactive [60].
- Sol gel [61].
- Dépôt chimique en phase vapeur CVD [62].
- Spray [63].
- Hydrothermie.

II.2 Les propriétés générales du ZnO

II.2.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois formes : la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende, la structure rocksalt. Comme il est schématisé sur la figure II.1. Le ZnO se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite), qui est stable dans les conditions normales [64-66].

Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique sous des pressions élevées.

L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable.

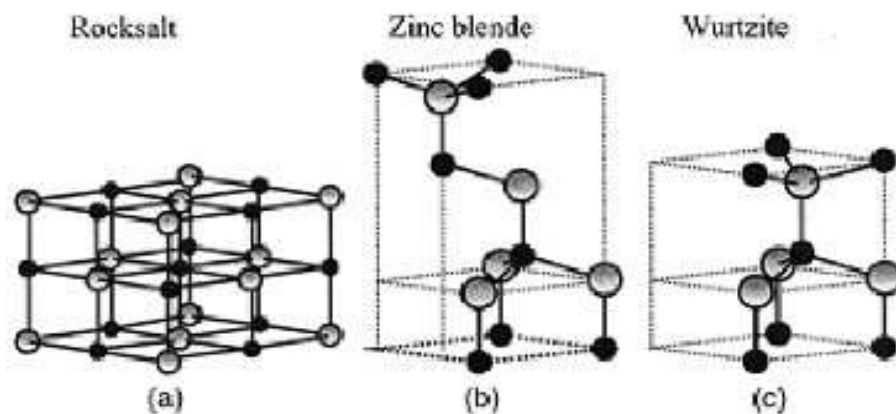


Figure II.1: Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir.

La distance entre les proches voisins Zn-O est un peu plus faible que pour les trois autres atomes d'oxygène voisins. Ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO. Chaque atome de Zn est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice versa. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [67].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau II.1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [67], laissant des espaces

vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [68-71].

Tableau II-1: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn^{2+} : 0,70 Å	O^{2-} : 1,32 Å (Pauling) [79]
	Zn^{2+} : 0,78 Å	O^{2-} : 1,24 Å (Goldsmith)[80]
	Zn^{2+} : 0,60 Å	O^{2-} : 1,38 Å (Shannon) [81]

L'orientation des cristallites joue un grand rôle dans l'éventuelle application des couches minces, c'est pourquoi qu'il est impératif de la déterminer. Par exemple, pour exploiter au maximum l'effet piézoélectrique, il est impératif que les cristallites constituant la couche soient orientées suivant l'axe (c) perpendiculaire à la surface du substrat [72].

Généralement, les couches minces de ZnO présentent une texture, suivant l'axe (c), toutefois d'autres orientations ont été rapportées comme l'orientation suivant l'axe (a) [73]. De nombreux chercheurs se sont focalisés sur ce point et ont étudié les paramètres qui déterminent l'orientation. Morinaga et al [74] ont suggéré que l'orientation préférentielle des cristallites formant une couche mince est liée à la minimisation de l'énergie libre de surface de chaque plan cristallin, de ce fait les films croissent pour minimiser leur énergie libre de surface. En tenant compte de cette théorie, les couches minces de ZnO croissent facilement suivant l'axe (c). La valeur de l'énergie de surface du plan (0002) étant de 0.099 eV [75].

Effectivement, l'orientation suivant l'axe (c) est prépondérante dans beaucoup de travaux [76-78] quelle que soit la méthode d'élaboration utilisée en respectant des conditions expérimentales bien définies.

La structure cristalline et les propriétés physiques des couches minces de ZnO sont sensibles à la méthode et aux conditions de dépôt. Dans le tableau II.2 nous avons récapitulé

la structure, la taille des grains et l'orientation préférentielle rapportées dans la littérature pour le ZnO déposé par différentes techniques de dépôt.

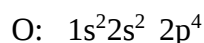
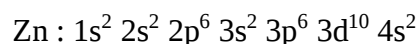
Tableau II-2: Structure, taille des grains et orientation préférentielle des films minces de ZnO élaborés par différentes techniques.

Technique	Paramètres étudiés	Structure	D(nm)	(hkl)
Sol gel [79]	Variation de l'épaisseur	Hexagonal	2.7909 2.5899 2.4654	(100) (002) (101)
	Dopage avec Cd	Hexagonal	2.7909 2.5899 2.4654	(100) (002) (101)
Electron beam evaporation [80]	Avant recuit	Amorphe		
	Recuit 250	Hexagonal	22.5	(002)
	350	hexagonal	23.8	(002)
	450	Hexagonal	25.3	(002)
	550	Hexagonal	26 .1	(002)
PLD [81]	Variation de la pression d'oxygène 0.02 -0.1 Pa	Wurtzite	31-26	(002)
CVD [82]	Si substrat Inp substrat	Wurtzite Wurtzite	18- 27	(002) et (112) (002)
RF magnétron sputtering [83]	Dopé avec F Recuit à différente température	Hexagonal wurtzite,	18-24	(002)

Spray pyrolyse [84]	Variation de la concentration 0.05M à 0.150M	wurtzite,	95 -115	(002),(1 01),(11 0), (100)
------------------------	---	-----------	---------	-------------------------------------

II.2.2 Structure électronique de bandes

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



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la bande de conduction. La figure II.2 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultants des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe [85], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV. D'autre part le ZnO possède une bande excitonique très large ($\approx 60\text{meV}$) qui est la plus large dans la famille II-VI [86]. Ce qui permet l'observation de l'effet excitonique même à la température ambiante.

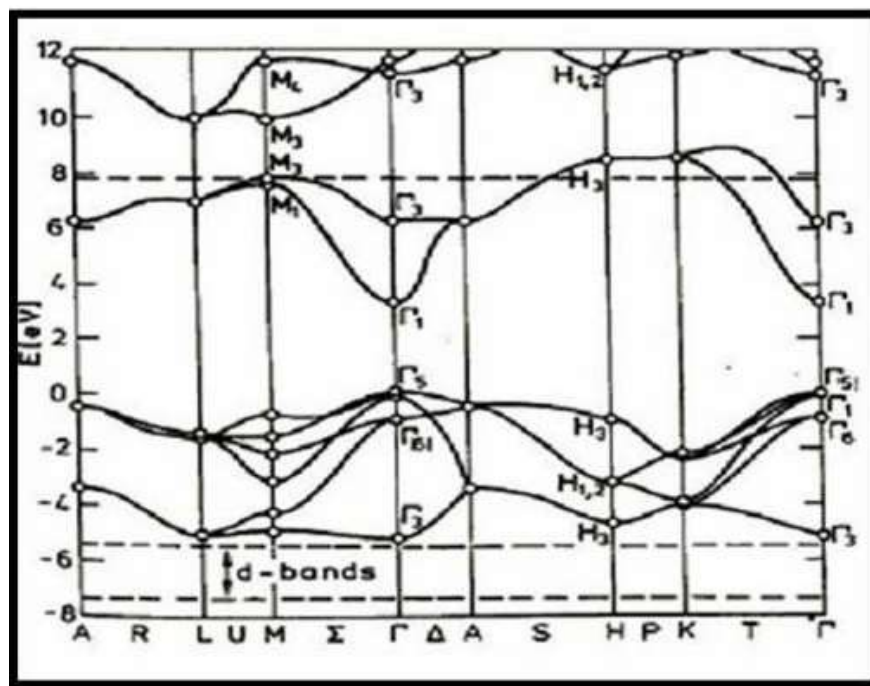
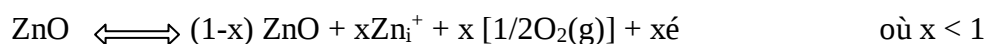


Figure II.2: Structure des bandes d'énergie du ZnO.

II.2.3 Propriétés électriques

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n, due à un excès de Zinc en position interstitielle [87,88], le gap peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3.39 eV [85, 89]. Ses propriétés électriques peuvent être largement modifiées par :

- Traitement thermique (recuit à haute température), par exemple il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge [58, 3, 62] cependant un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faibles résistivités [4,19] ou par dopage [90] :
- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction de Zinc



- Où par la création des lacunes anioniques d'oxygène (V_0) :



- Soit par substitution cationique, en substitution des atomes de zinc ou d'oxygène par des atomes étrangers de valence différente :
 - ✓ Éléments du groupe III (Al, Ga, In et B) [91] ou du groupe IV (Si, Ge et Zr) [92], en substituant sur les sites Zn.
 - ✓ Éléments de groupe VII (F, Cl) en substituant les sites d'oxygène [93,94]. Ce dopage modifie également ses propriétés optiques [95,96]. L'efficacité de l'élément du dopant dépend de son électronégativité et la différence entre son rayon ionique et celui du Zinc.

D'autre part les semiconducteurs à large gap tels que : ZnO, GaN, ZnS et ZnSe sont facilement dopés n et difficilement p, (sauf pour le ZnTe qui a un comportement opposé, facilement p et difficilement n). La cause principale de cette difficulté de dopage de type p est due à la compensation des dopants par les défauts natifs existant dans le matériau tels que (Zn_i et V_o) [97].

On obtient le ZnO de type p soit :

- Par la réaction des lacunes de zinc.
- Par la substitution des atomes de groupe I (Li, Na et K) dans les sites de zinc [98].
- Par la substitution des atomes du groupe V (N, P et As) dans les sites d'oxygène [99,100].

En pratique, on obtient uniquement par dopage une conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettra d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω .cm) [101]. Une conductivité élevée ($> 5.10^3$ (Ω .cm) ⁻¹) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison.

La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux lacunes d'anions [102] ou à un excès de cations en position interstitielle [103]. La nature exacte des défauts de structures dans la plupart des cas est encore incertaine. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm²/V.s.

II.2.4 Propriétés optiques

L'importance de l'étude des propriétés optiques de ZnO provient de son application utile comme électrode transparente dans les cellules solaires. Les propriétés optiques les plus généralement rapportées sont : la transmittance et l'absorbance optique, le gap optique avec quelques études de la photoluminescence.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [104]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [85,89]. D'autre part Pawar et al [105] ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ($E_g=3.3\text{eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. L'oxyde de zinc très peu dopé peut être utilisé en luminescence. Dans le tableau II.3 présente des propriétés des couches ZnO peut être élaborer par différentes techniques.

Tableau II-3 : Propriétés des couches ZnO élaborées par différentes techniques.

Procédé	Matériau	Epaisseur (nm)	Taille des grains (nm)	Transmittance (%)	Gap E_g (eV)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Année
Spray pyrolyse	ZnO	290-310	31 - 60	91-95	3.242- 3.272	5.63-1.47	2013 [106]
Spray ultrasonique	ZnO		29.71 33.28	80-85	3.168- 3.250	6.579- 7.547	2012 [107]
Spray ultrasonique	ZnO : Co		39,61- 55,46	62-90	3.348- 3.36 2	6.734 - 7.634	2012 [108]

Spray	ZnO : Mo	632-2290	22.13 39.20	82.5-63.6	3.216 3.277	1,0.4 - $5.24.10^{-3}$	2013 [109]
Sol gel	ZnO Al	273-425	35-25	>83	3.26- 3.29	$1.06.10^{-7}$ $4.42.10^{-5}$	2012 [110]
PLD	ZnO Al	320-278	31-26	>80	3.53- 3.61	$3.06.10^{-4}$ $3.72.10^{-4}$	2011 [111]
RF Magnétron	ZnO In		14- 29nm	>85	3.35- 3.46	$2.4.10^{-3}$	2009 [112]
Electron beam évaporation	ZnO		22.5 26.1	10-95	3.26 3.29	$8.5.10^{-5}$ 500.10^{-5}	2011 [113]

II.3 Applications de ZnO

Les applications de l'oxyde de zinc sont multiples. Pendant de nombreuses années elles se sont situées dans l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectroniques et en électronique de spin suscitent un très vif intérêt pour ce matériau. On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui.

II.3.1 Application au photopile solaire

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. Une récente étude [114] a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. Les auteurs montrent en effet que selon le mode d'élaboration, le ZnO peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau.

Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO joue le rôle de conducteur d'électrons vers l'électrode, afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique, c'est-à-dire il sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant d'une photopile de la structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure II.3.

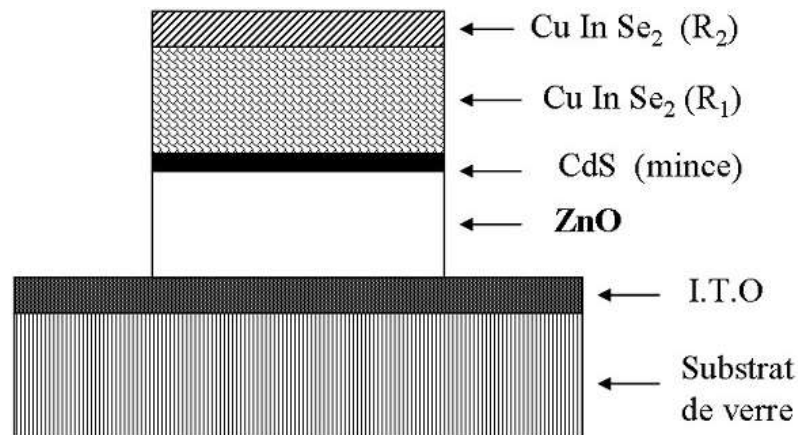


Figure II.3: La structure de base d'une cellule solaire.

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

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

II.3.2 Autres applications

L'utilisation de ZnO s'est en revanche accrue dans certains domaines d'applications tels les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, les media acousto-optiques, les capteurs à gaz, les varistances.

Les couches minces de ZnO ont montré aussi de très bonnes propriétés piézoélectriques qui leur permettent d'être utilisées dans les dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW (surface acoustic wave) [115-117], des capteurs et micro capteurs à couplage thermomécanique. Ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [118].

Le ZnO possède d'autres propriétés intéressantes pour les applications technologiques, tel que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en

fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur d'humidité [119] ou chimique [120]. Nanto et al [121] ont montré que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Récemment, des transistors à base d'oxyde de zinc ont été signalés, en ouvrant la possibilité de concevoir des dispositifs microélectroniques qui sont transparents et travaillant à des températures élevées Figure II.4.



Figure II.4: Transistor à base d'oxyde de zinc [122].

Les propriétés physiques de ZnO (large bande interdite et grande énergie de liaison (60 meV) en font aussi un candidat idéal pour la réalisation de diodes électroluminescentes émettant jusque dans l'UV à température ambiante.

Le ZnO possède la particularité aussi d'absorber le rayonnement ultraviolet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti

UV. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [123] utilisés pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [124] 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.

Une autre application prometteuse de l'oxyde de zinc est l'alliage avec des atomes magnétiques comme le manganèse, le cobalt, ou le nickel pour préparer des semiconducteurs magnétiques dilués. Ces derniers associent les propriétés des semiconducteurs avec le spin de l'électron pour de nouvelles fonctionnalités [125].

Il a été montré récemment que les nanostructures à base de ZnO, sont des émetteurs de lumière très intéressants dans l'ultra-violet, car ils peuvent conserver des propriétés quantiques jusqu'à température ambiante [126].

Le ZnO a été utilisé aussi comme un photocatalyser qui est utilisé dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. Il est aussi employé dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments).

II.4 La technique d'élaboration utilisée : Technique de Spray

II.4.1 Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au Hall technologique du département de génie mécanique de l'Université d'ElOued. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde métallique. Le schéma du système de dépôt conçu et réalisé est montré sur la figure II.5.

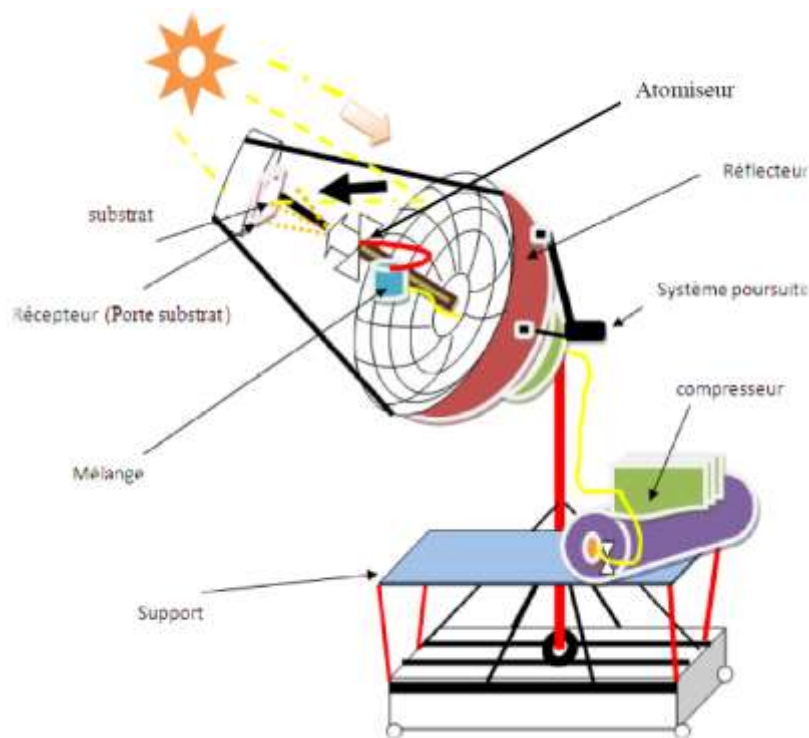


Figure II.5:Dispositif de déposition de couches minces par la technique de Spray

II.4.2 Description des éléments du dispositif

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray et son optimisation par l'étude des effets, des paramètres de dépôt sur la qualité des films.

Les principaux éléments du dispositif sont :

- ❖ **Un réflecteur** : C'est une parabole de récepteur satellitaire couverte par une centaine de petites surfaces de miroirs qui couvrent la surface intérieure du réflecteur. Les miroirs devraient avoir leurs côté brillant face au soleil.
- ❖ **Un porte substrat** : c'est un plateau de longueur de 15cm, chauffé par énergie solaire, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un multimètre de type (VCA61A – LCD).

Cette température peut être fixée à température ambiante et augmente jusqu'à 500°C.

- ❖ **Un flacon porte solution** : alimente par gravité un atomiseur à faible débit.
- ❖ **Atomiseur**: C'est un élément qui transforme la solution en gouttelettes. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance becsubstrat.

II.4.3 Instrumentations de mesure de température du four

Nous avons utilisé un multimètre digital (VCA61A) dont les caractéristiques sont les suivantes (figure. II.6):

- Model VCA61A – LCD 10fct,
- Plage de fonctionnement K. 0 – 1300 °c,
- Alimentation ; une seule batterie (9 V).



Figure II.6: Multimètre digitale (VCA61A – LCD).

II.4.4 Conditions expérimentales

Le fonctionnement idéal du four est lorsque le rayonnement solaire soit parallèle à son axe du foyer. Nous avons période où ce que notre dispositif soit dans un environnement à ciel clair, dans effet d'ombres.

II.4.5 Réglage du four

Le four est orienté face au soleil. A l'aide d'un système de poursuite commandé. Il est redirigé vers la position du soleil depuis son lever. Les rayons solaires sont réfléchis au foyer du paraboloïde formant ainsi la tache solaire qui devrait apparaître en face avant de la plaque à chauffer.

II.4.6 Emplacement de multimètre

Pour mesurer la température atteinte sur les surfaces du four, la sonde de multimètre est placée sur la surface de récepteur (La figure II.7) :



Figure II.7: Position de la sonde de multimètre.

Dans ce travail, nous avons utilisé une solution de : Acetate de Zincsoluté dans l'eau distillée.

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et électriques des couches minces de ZnO. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons rappelé le principe de dépôt par Spray et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire.



Chapitre **III**

TECHNIQUES DE CARACTERISATION



Chapitre III :

Techniques de caractérisation

III.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales qui peuvent être utilisées pour caractériser des couches minces. Il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, servant à observer l'influence des paramètres de dépôts et de les optimiser. C'est dans ces buts que ces couches sont généralement analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux.

III.2 Mesure de l'épaisseur (mesure mécanique)

Pour pouvoir mesurer l'épaisseur des couches minces, on masque une partie de notre substrat pendant le dépôt pour créer une différence de marche entre le substrat et la couche à mesurer. La différence de marche ainsi réalisée correspond à l'épaisseur d'une couche. Pour la mesurer, on utilise une technique qui consiste à effectuer le balayage entre deux points fixés de l'échantillon par un palpeur à pointe diamant en contact avec celui-ci. L'enregistrement des variations de hauteur de la pointe permet d'obtenir le profil de l'échantillon dans le plan vertical considéré. Ainsi, lorsqu'une marche est créée sur un substrat revêtu d'une couche mince, c'est-à-dire lorsqu'il existe sur celui-ci une transition abrupte entre une zone de substrat nue et une zone recouverte du film. L'enregistrement du profil de la marche permet alors d'évaluer l'épaisseur de la couche (figure III.1).

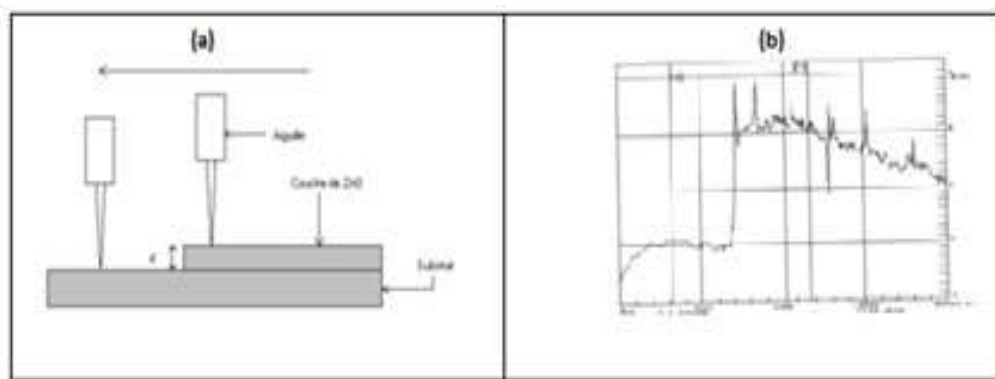


Figure III.1: Mesure de l'épaisseur par un profilomètre.

III.3 Mesure des propriétés structurales

III.3.1 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons x permet une étude cristallographique des couches minces sur toute l'épaisseur. Outre l'identification de la structure cristalline des phases formées dans le film, les diffractogrammes obtenus renseignent sur l'orientation des grains, leurs tailles, leurs défauts ainsi que leur état contraint.

Généralement, deux diffractomètres différents peuvent être utiliser :

PhilpsX'Pert (30KV-40mA) avec une anticathode de cuivre utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde $0,154 \text{ \AA}$.

SIEMENS D500 (30KV-50KV) avec une anticathode de cobalt de longueur d'onde $0,178 \text{ \AA}$ comme source (La.Bo.Ma.P.de L'ENSAM Cluny).

L'identification des composés et/ou des phases est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes $dhkl$ et I_{hkl} fournis par la diffraction des rayons X à celles des références JCPDS. Le spectre de diffraction des rayons-

X (XRD) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présentée à la Figure III.2, ce spectre est utilisé comme référence pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur les échantillons de ZnO

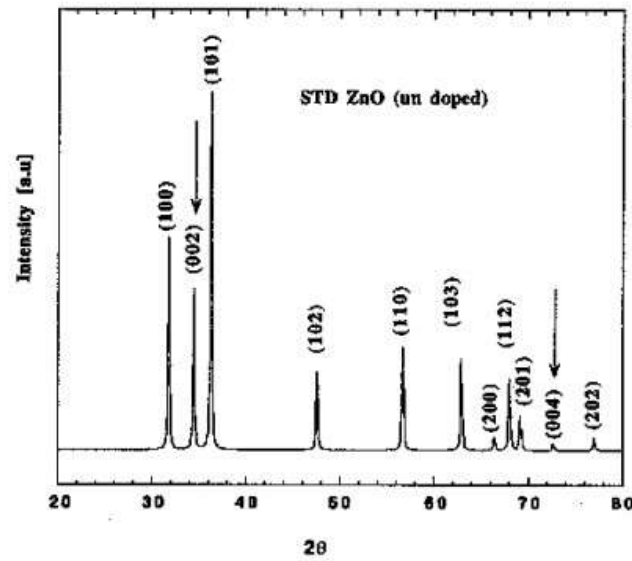


Figure III.2: Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) par une poudre de ZnO stœchiométrique (fiche ASTM 36-1451).

III.3.2 Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons peut être déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des grains est calculée en utilisant la formule de Debye Scherrer [127, 128] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (\text{III.1})$$

Où : D désigne la taille des cristallites en Å, $\Delta(2\theta)$ la largeur à mi-hauteur exprimée en radian et θ la position du pic de diffraction considérée.

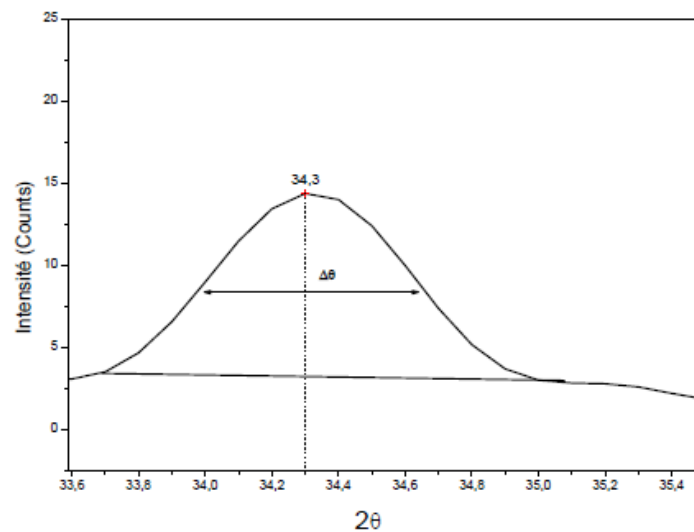


Figure III.3: Mesure de la largeur à mi-hauteur.

III.3.3 Les contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réculaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état des contraintes de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections.

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d par la formule de Bragg. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans(h,k,l) et la distance inter réticulaire.

Pour le cas de la maille hexagonale du ZnO, l'expression est donnée sous la forme suivante :

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

Où : a et c étant les paramètres de maille.

De cette formule, on peut déterminer le paramètre c en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels $h=k=0, l=2$.

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées si les comparaisons aux valeurs théoriques $a_0 = 3.249$; $\hat{A}_{c0} = 5.205 \text{ \AA}$ paramètre de maille de ZnO [129]. Les contraintes internes C peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [130,131] :

$$C = \left(\frac{2C_{13} - (C_{11} + C_{12})C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right) e_{zz} \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Avec: } C_{33}^{boucle} = \frac{0.99C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \text{ et } e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

Où C_{ij} les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes [132] :

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

III.3.4 Le coefficient de texturation

L'orientation des cristaux et les directions privilégiées de croissance peuvent également être déduites du diffractogramme. Elles sont quantifiées par le biais du coefficient de texture des différents pics qui est donné par la formule de Barret– Massalski [133].

$$T_c(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{N} \frac{\sum I(hkl)}{\sum I_0(hkl)}} \quad (\text{III.4})$$

Avec :

$T_c(hkl)$: coefficient de texture de la raie (hkl).

$I(hkl)$: intensité de la raie (hkl).

$I_0(hkl)$: intensité de référence de la raie (hkl).

N : nombre de pics considérés.

III.3.5 Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des films peut être examinée avec un MEB de type Vega TS 5130 MM de la compagnie tchèque TESCA ; Les échantillons ne nécessitent pas de préparation spécifique mais une métallisation préalable peut être utilisée en déposant une fine couche (10 nm) d'Or à la surface des échantillons préparés (pulvérisation cathodique) lorsque l'on veut observer des échantillons isolants (dépôt sur verre).

III.3.6 Analyse élémentaire des dépôts

La composition chimique des films à déposer peut être estimée par microanalyse X dite EDS : Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X, couplée à un MEB qui est de type Joel JSM -5900 LV au LaBoMaP (l'ENSAM de Cluny France). La zone analysée par EDX est la taille de la zone imagée par le MEB, généralement comprise entre 1 et 100 μm^2 . La précision de l'analyse par spectroscopie EDX est d'environ 1%. Cette technique permet à la fois la détermination et la quantification des éléments chimiques présents dans un échantillon.

III.3.7 Profilomètre optique (Rugosité)

Pour observer de façon approfondie la surface des échantillons, un profilomètre optique interférentiel Veeco Wyko NT1100 (figure III.4) est généralement utilisé, qui permet de

mesurer des rugosités, des hauteurs de marche et d'imager en 3D des composants. Limité aux matériaux réfléchissants, il permet l'analyse des surfaces sans contacts, à 3 dimensions (x,y,z). Où x et y régissent le plan d'observation et z l'écart entre le capteur et le plan (x,y).

Deux modes de fonctionnement sont disponibles : PSI (Phase Shift Interférence) et VSI (Vertical Shift Interférence).

Le mode PSI est utilisée depuis plusieurs années, pour améliorer l'analyse de surface lisse ou quasiment lisse. Son mode opératoire est basé sur l'intégration de la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la hauteur z. Un faisceau de lumière blanche passant au travers de quelques lentilles permettant de focaliser (condenser) le faisceau, arrive sur une lame séparatrice qui va envoyer une partie directement sur le capteur et l'autre partie de la lumière sur l'objectif du microscope. La portion arrivée sur l'objectif va passer à son tour par un interféromètre de Mirau avant de se réfléchir sur la surface test. Ainsi les deux faisceaux de lumière vont se retrouver sur le capteur avec un décalage qui va, avec une hauteur z adéquate former des franges d'interférences.

Ces franges sont nécessaires pour une bonne analyse de l'échantillon. Elles traduisent que l'on a bien étalonné l'appareil (bonne résolution optique) et typiquement le mode VSI sert à analyser des surfaces à forte rugosité. Il est basé sur l'interférométrie en lumière blanche à balayage vertical. Le principe de fonctionnement est que la lumière est réfléchie de l'échantillon pour produire des franges d'interférences. Plus les franges sont nettes et meilleur est le focus. De plus dans ce mode, la lumière blanche est filtrée avec un filtre à densité neutre préservant la petite taille de cohérence de cette dernière.

Durant la mesure, l'objectif interférométrique bouge de façon verticale scannant la surface à différentes hauteurs, plus la rugosité est grande et plus le débattement vertical sera important. Ce débattement est de l'ordre de 10 micromètres pour des faibles rugosités et de 50 micromètres pour des grandes.

La topographie maximale mesurable est de 1,8mm x 2,4mm et il y a certaines restrictions pour mesurer les pentes en fonction de l'ouverture optique numérique et de la rugosité de surface. Les valeurs obtenues qui accompagnent et caractérisent les images sont R_a , R_z , R_p , R_v , R_q et R_t (constants relatives à la rugosité de surface). Cet appareil nous permet entre autres de mesurer les épaisseurs des films ainsi que les contraintes grâce à son option « stitching » il permet de mesurer les rayons de courbures générés par les contraintes sur toute la surface du substrat.

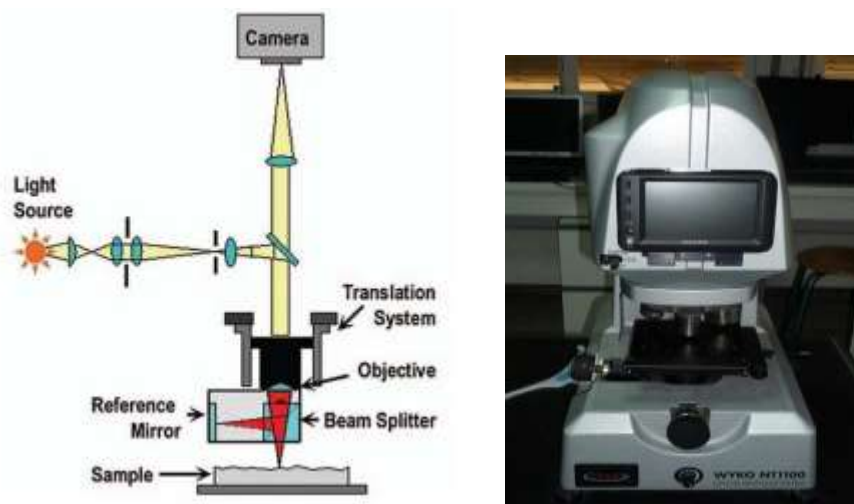


Figure III.4: Le profilomètre optique.

III.3.8 Caractérisation des propriétés optiques

III.3.8.1 Spectre de transmission

Pour déterminer la transmittance des couches minces de ZnO, nous pouvons utiliser un spectrophotomètre UV-Visible de type (UV-3101 PC SHIMADZU) à double faisceau, l'un pour la référence, l'autre pour l'échantillon ; travaillant dans la gamme UVVIS-NIR. On peut enregistrer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible.

L'exploitation de ces courbes nous permettra de déterminer l'épaisseur du film ainsi que ses caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de la queue de bande de valence et l'indice de réfraction [134]. Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure III.5.

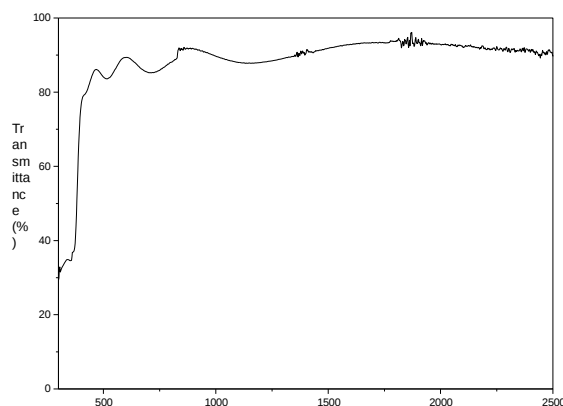


Figure III.5: Spectre typique de transmittance d'une couche mince de ZnO préparé à partir de la solution acétate de zinc $M=0.1\text{mol}$, $TS=400^{\circ}\text{C}$ [126].

III.3.8.2 Détermination du coefficient d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert [135].

$$T = 100 \times \frac{I}{I_0} \quad (\text{III.5})$$

Où :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} \quad (\text{III.6})$$

Où : I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité lumineuse transmise, α le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{III.7})$$

Dans le cas où la transmittance T est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad (\text{III.8})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces ; air/couche, air/substrat et couche/ substrat [136].

Connaissant l'épaisseur d de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie.

III.3.8.3 Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique)

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante [137, 138].

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

Où, A : constante E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: l'énergie d'un photon

En balayant tout le domaine d'énergie, la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ ($h\nu$ (eV)) peut être tracer, et en prolongeant la partie linéaire de α jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha = 0$), on peut obtenir la valeur de E_g (Figure III.6).

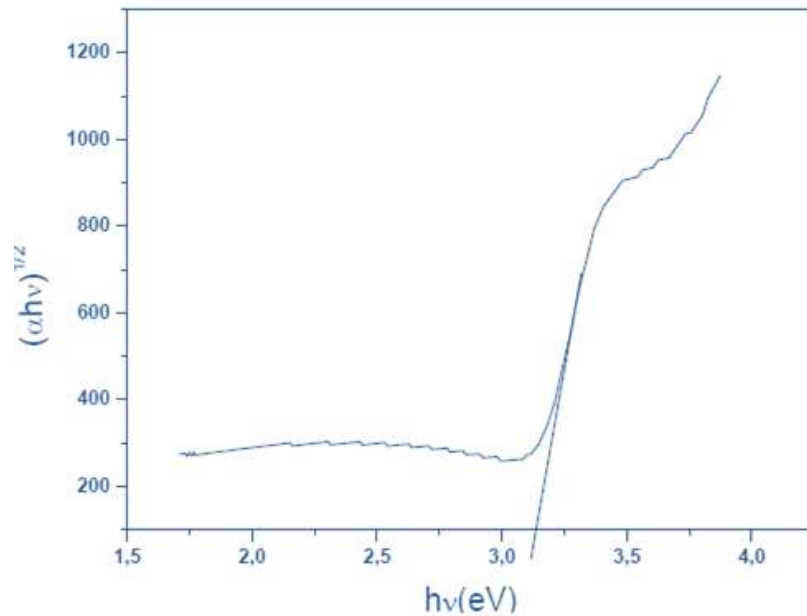


Figure III.6: Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc [139].

III.3.9 L'énergie d'Urbach

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure III.7). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_{00}) qui correspond à des

transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

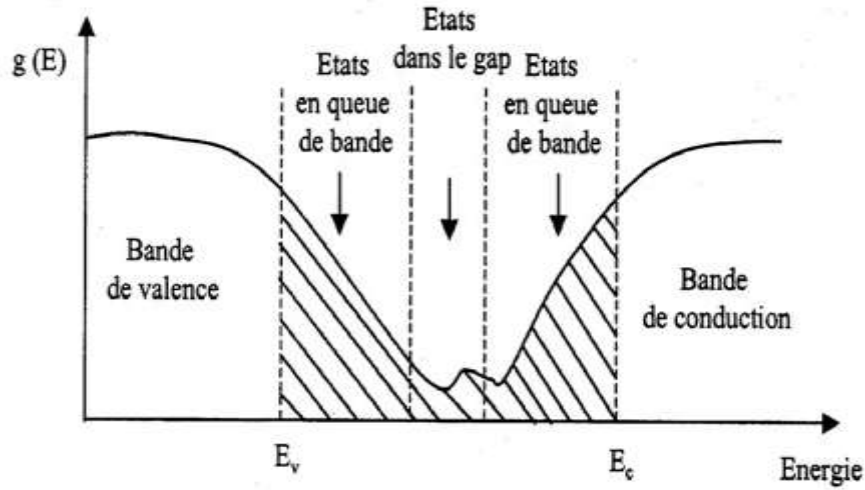


Figure III.7: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [140].

D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [141] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{III.10})$$

Pour trouver la valeur de E_{00} ; en traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ (Figure III.8) :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \exp \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{III.11})$$

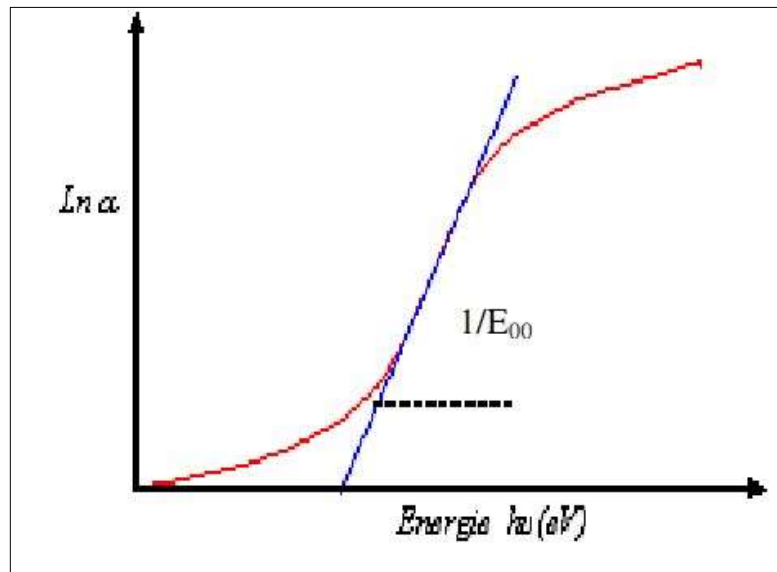


Figure III.8: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

III.3.10 Mesures des propriétés électriques

Ces mesures sont généralement effectuées pour déterminer la conductivité électrique des films. Elles peuvent être réalisées à l'aide d'un dispositif de mesure de deux pointes avec des électrodes coplanaires (Figure III.9).

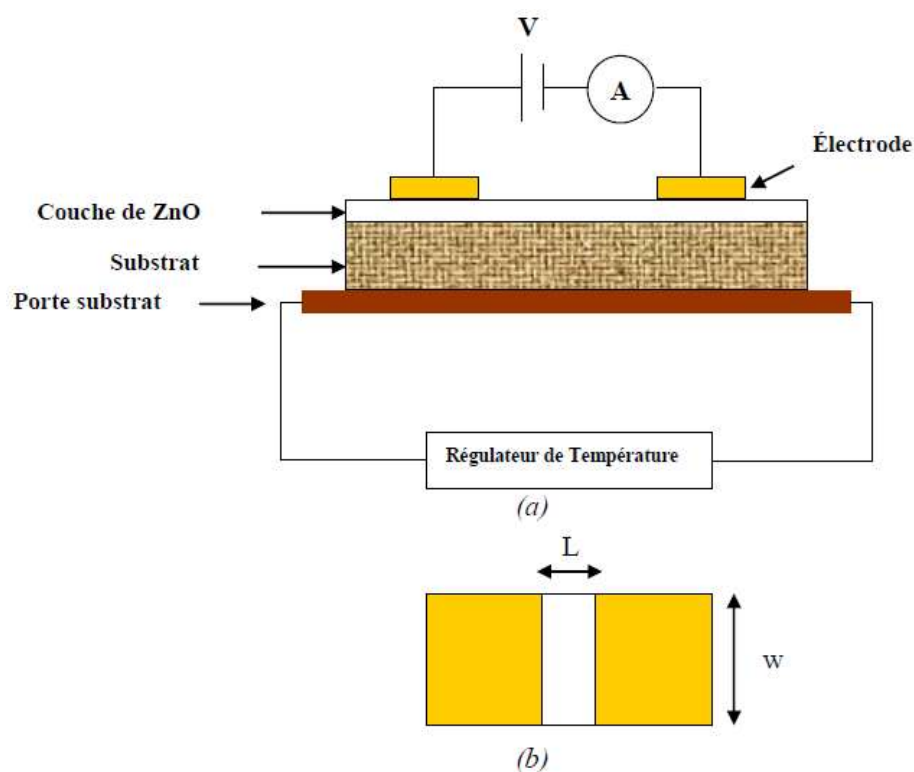


Figure III.9: (a) Principe de mesure électrique, (b) l'échantillon.

Au préalable, deux barrettes d'or sont déposées sur la surface des films qui serviront comme contact électrique, ces derniers sont distants de 2 mm entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes.

Ces dépôts sont effectués à l'aide d'un pulvérisateur (Edward sputter coter S150B). Une tension variable V appliquée sur l'échantillon créant ainsi un courant I mesuré à l'aide d'un Keithely qui permet de mesurer des faibles courants.

Les mesures courant-tension sont effectuées dans l'obscurité à l'ambiante. La mesure de la pente de la caractéristique courant- tension conduit à la valeur de résistance, à partir de la loi d'ohm :

$$U = RI \quad (\text{III.12})$$

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique).

Tenant compte de la géométrie, la résistance des échantillons est donnée par:

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} = \left(\rho \cdot \frac{L}{w \cdot d} \right) = \left(\frac{1}{\sigma} \right) \cdot \left(\frac{L}{w \cdot d} \right) \quad (\text{III.13})$$

Donc, à partir de la caractéristique ohmique $I = f(V)$, on peut déduire la résistance donc la conductivité à des différentes températures.

La conductivité est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = \left(\frac{L}{w \cdot d} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \quad (\text{III.14})$$

Avec σ : la conductivité du film.

R : la résistance.

W : la hauteur de l'électrode d : épaisseur du film à caractériser

L : distance entre les deux électrodes.

S : la section du conducteur.

On peut déduire l'énergie d'activation à partir de la pente de la courbe $\ln = f(1/T)$, sachant que lorsqu'on augmente la température du semi-conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement, et par conséquent la conductivité croît suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(E_a/KT) \quad (\text{III.15})$$

Donc :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (E_a/KT) = c - (E_a/KT) \quad (\text{III.16})$$

Avec : E_a est l'énergie d'activation, K : constante de Boltzmann, c : constante et T : la température.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, électriques et optiques des couches minces de ZnO (dopées par NiO) élaborées.



Chapitre IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION



Chapitre IV :

Résultats et discussion

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, des couches minces de ZnO dopées Nickel ont été préparées à partir des solutions des acétates de zinc dihydraté et nickel tetrahydraté. Plusieurs précurseurs du ZnO dopés Ni ont été préparés pour différentes taux de dopage Ni (0%, 1%, 2%, 3% et 6%). Les précurseurs ont été dissous dans de l'eau bi-distillée en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique (HNO₃) en tant que stabilisateur. Les solutions résultantes ont été agitées à la température ambiante à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une demi-heure pour donner des solutions claires et transparentes. Les mélanges obtenus ont été utilisés comme solutions mères pour spray pyrolyse. Des lames de verre microscopiques (Réf 7105 de dimensions 25.4 × 76.2 × 1,1 mm³) ont été utilisées comme substrats, ces dernières ont été nettoyées par l'alcool dans un bain à ultrasons et eau distillée puis séchées avec l'air sec. Ces substrats ont été chauffés entre 450 et 500°C à l'aide d'un four solaire, la distance bec-substrat a été maintenue à 10 cm, le débit de pulvérisation était de 0.25 ml / min. Différentes solutions concentrées de volume fixe (10 ml) ont été pulvérisées séparément sur les substrats de verre chauffés, conduisant à des films minces de ZnO dopés Ni. Après la déposition, les échantillons ont été laissés refroidir jusqu'à la température ambiante.

IV.2 Propriétés structurales des films minces de ZnO dopés par NiO

Les résultats de la structure cristalline des couches minces ZnO dopées par NiO sont présentés dans la figure IV.1. Les spectres XRD ont été obtenus à divers taux de dopage à 0, 1, 2, 3 et 6 %. On peut observer que tous les échantillons présentent six pics de diffraction

autour $2\theta \sim 32, 34, 36, 47, 57$ et 63° correspondant aux pics de diffraction (100), (002), (101), (102), (110) et (103) de la structure cristalline de ZnO. Les pics de diffraction de (100), (002) et (101) sont les plus élevés, ce qui indique que les films minces de ZnO dopés par NiO ont une structure poly cristalline comme la hexagonale de Wurtzite. Lorsque le contenu du NiO augmente à 3 %, le film déposé comporte deux nouvelles phases de la structure NiO, qui sont indiquées dans les figures IV.1 et 3; il s'agit de α -Ni(OH)₂ et β -Ni(OH)₂ situés à $2\theta \sim 24^\circ$ pour 6 % NiO (voir fig. 1) et $2\theta \sim 38^\circ$ et 52° pour 3 % NiO (voir fig. 2) [142, 143]. Le noir de carbone a également été observé à 3 % NiO (fig. 2) [142, 143].

Le coefficient de texture $TC(hkl)$ pour les pics (100), (002) et (101) a été calculé à partir des intensités de ces pics pour comparer les orientations exprimées dans [144]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (IV.1)$$

Où $I(hkl)$ est l'intensité relative mesurée d'un plan (hkl), $I_0(hkl)$ est l'intensité standard du plan (hkl), N est le numéro de reflection, et n est le nombre de pics de diffraction.

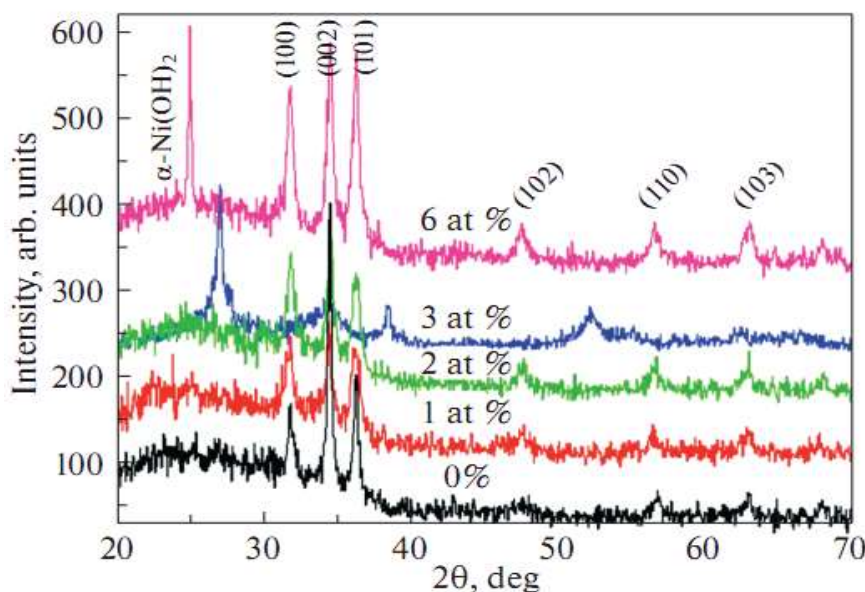


Fig IV.1 Les spectres XRD des films minces ZnO dopés par NiO avec divers taux de NiO.

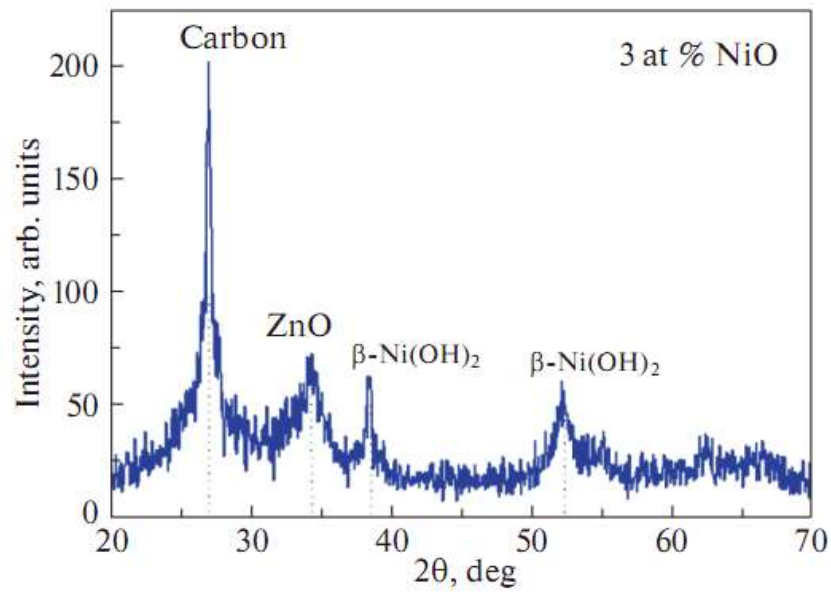


Fig IV.2 Les spectres XRD du film mince de ZnO dopé avec 3% de NiO.

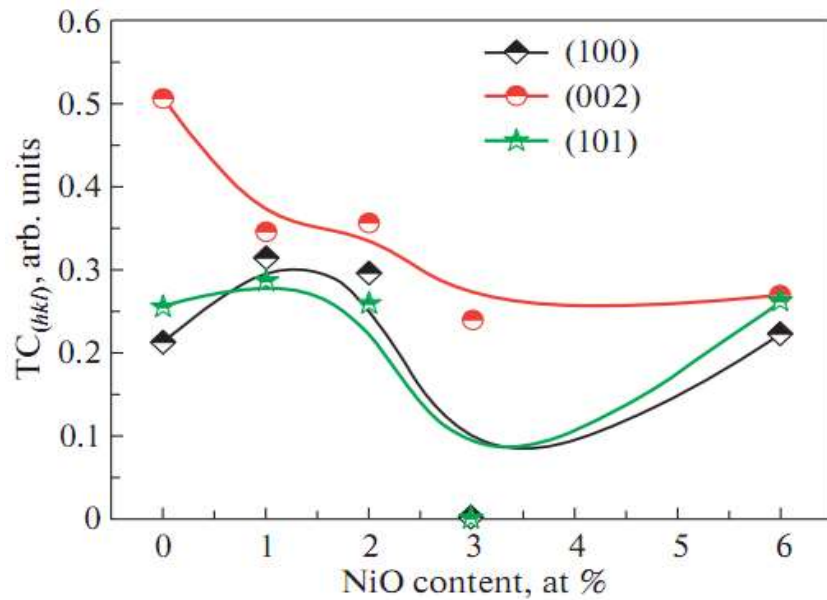


Fig IV.3 La variation de $TC(hkl)$ des pics (101), (002) et (101) des couches minces ZnO dopées par NiO en fonction de taux (%) de NiO.

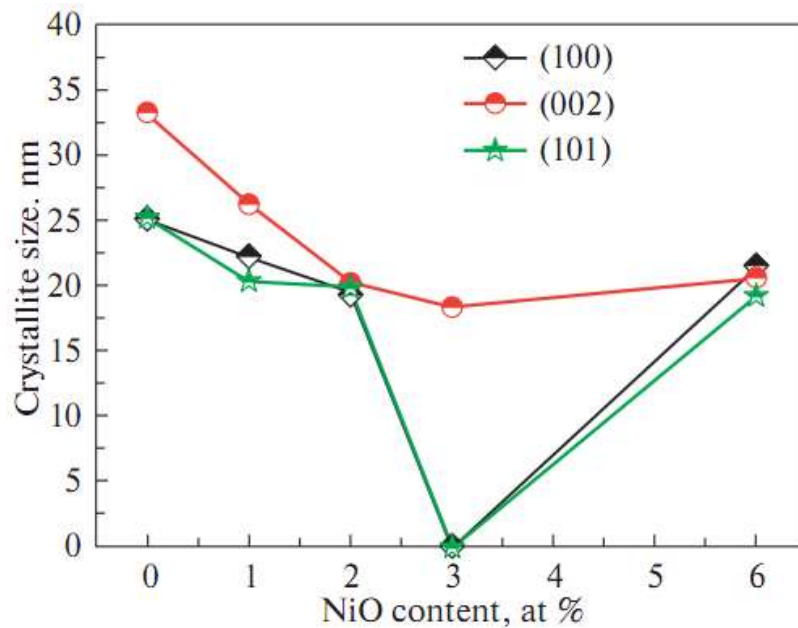


Fig IV.4 La variation de taille de cristallite des plans (101), (002) et (101) des couches minces ZnO dopées par NiO en fonction de taux de NiO.

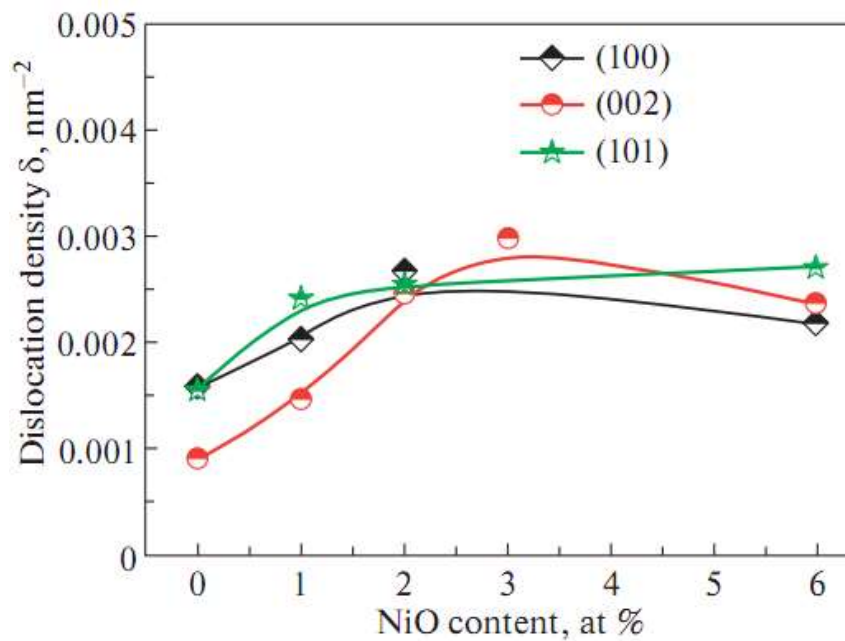


Fig IV.5 La variation de la densité de dislocation des plans (101), (002) et (101) des couches minces ZnO dopées par NiO en fonction de taux de NiO.

La valeur des trois pics des films minces ZnO dopés avec NiO est présentée dans la fig IV.3.

Comme on peut le voir, le pic (002) est le plus élevé, ce qui indique que les couches minces ont une grande orientation préférentielle c-axe. Cependant, l'intensité de ces pics de diffraction augmente considérablement avec l'augmentation de taux de dopage de 1 à 6% en

NiO en raison de l'amélioration de la cristallinité de réseau due à la totale largeur de demi-maximum (FWHM). D'autre part, l'information détaillée sur la structure des films minces ZnO dopés par le NiO est représentée par le calcul de la taille de la cristallite selon l'équation de Scherrer [145]:

$$G = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{IV.2})$$

Où G est la taille de cristallite mesurée, λ est la longueur d'onde de la source de rayons X ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), β est le FWHM, et θ est l'angle de diffraction des pics.

À partir d'Eq. (2), la taille cristalline des plans (100), (002) et (101) avec des taux de dopage variables est indiquée dans la figure IV.4.

Cette expérience se traduit par que les tailles de cristallite des films minces ZnO dopés au NiO diminuent considérablement avec l'augmentation de taux de dopage due à la diffusion d'oxygène avec la déposition des films. La densité de dislocation (δ) des films minces ZnO dopés au NiO a été calculée à l'aide de la formule suivante [146, 147]:

$$\delta = \frac{1}{G^2} (\text{IV.3})$$

La figure IV.5 montre la variation de la densité de dislocation en fonction de taux du NiO, elle est calculée pour les plans (100), (002) et (101). Nous avons également observé que les valeurs de densité de dislocation diminuent considérablement avec l'augmentation du contenu NiO. Il a été démontré que le film déposé avec taux de 3% a une valeur maximale.

IV.3 Caractéristiques optiques des films minces de ZnO dopés par NiO

Les spectres de transmission optique de tous les films dans la gamme spectrale de longueurs d'onde du 300 à 900 nm avec des différents taux en NiO sont présentés dans la figure IV.6

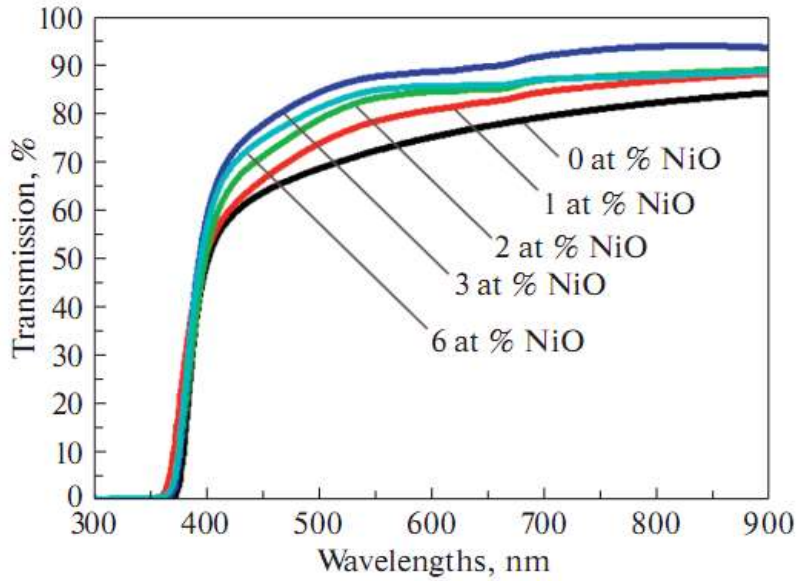


Fig IV.6 La transmission optique des films minces de ZnO dopés par NiO avec divers taux en NiO.

Les films minces ZnO dopés avec NiO présentent une transmission optique moyenne d'environ 85 % dans la région visible. Cependant, la transmission a été améliorée avec l'augmentation de taux en NiO en raison de la coopération entre O dans NiO et O dans ZnO. Après 1% NiO, la transmission a été déplacée vers des longueurs d'onde plus longues, les films minces ZnO dopés au NiO affichant la plus petite bande interdite (E_g). Cette bande des films minces ZnO dopés par le NiO a été dérivée en supposant que les transitions directes autorisées entre le bord d'absorption de la bande de valence et la bande de conduction. Il est déterminé par les spectres de transmission selon les équations suivantes [148]:

$$A = \alpha d = -\ln T \quad (IV.4)$$

$$(Ah\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (IV.5)$$

Où A est l'absorption, d est l'épaisseur du film, T est le spectre de transmission des films minces, α est la valeur du coefficient d'absorption, B est une constante, $h\nu$ est l'énergie photon, et E_g est l'énergie de gap (bande interdite) de films minces ZnO dopé avec NiO. Lagap optique E_g a été obtenu en extrapolant la partie linéaire de courbe $(Ah\nu)^2$ versus $h\nu$ à $A = 0$ (voir fig IV.7a). L'énergie d'Urbach (E_u) des couches minces ZnO dopées par le NiO a également été calculée par les spectres de transmission à l'aide de l'équation suivante [149]:

$$A = A_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (IV.6)$$

Où A_0 est une constante et que l' E_u est l'énergie d'Urbach, elle est déterminée par les courbes de $\ln A$ en fonction de l'énergie photon $h\nu$, qui est présentée dans la figure IV.7b.

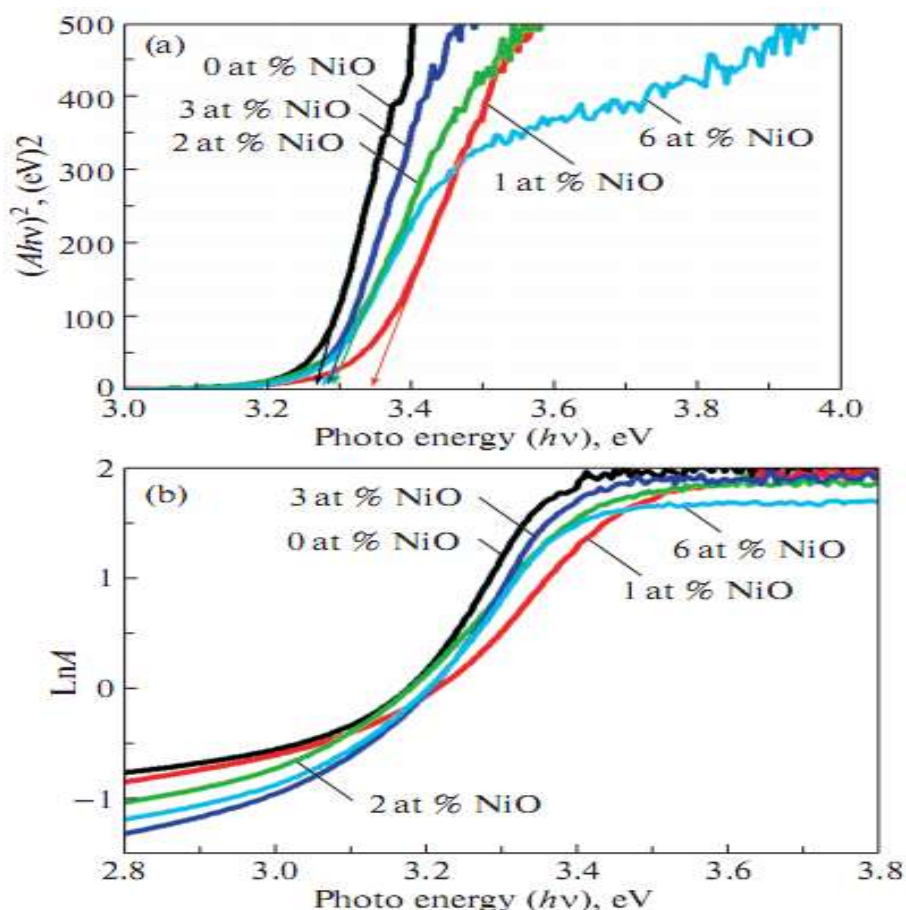


Fig IV.7 a) La variation de $(Ahv)^2$ en fonction de hv pour chaque épaisseur des films pour énergie optique calculée; **b)** Variation de $\ln A$ en fonction de hv pour estimer l'énergie d'Urbach. Les deux variantes sont présentées pour le ZnO dopé en NiO avec divers taux en NiO.

Les valeurs expérimentales de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach des couches minces ZnO dopées par le NiO à divers taux de NiO sont présentées dans la figure IV.8. Tout d'abord, la bande interdite optique est passée de 0 à 1 % NiO, avec l'augmentation du taux du NiO, cette bande diminue à valeur minimale obtenue de 3,27 eV pour l'échantillon de déposée avec 6% de NiO (voir le tableau IV.1). Deuxièmement, nous avons observé une augmentation et diminution de l'énergie d'Urbach avec l'augmentation de la teneur en NiO. L'augmentation peut s'expliquer par des diminutions de la taille de la cristallite (voir fig. 4). Comme les résultats de désordre, il peut être constaté que le film mince préparé avec 3 % NiO a un minimum désordre avec peu de défauts. Cependant, la diminution de la bande interdite avec la croissance du taux NiO peut s'expliquer par la coopération en oxygène dans la formation de films minces de ZnO.

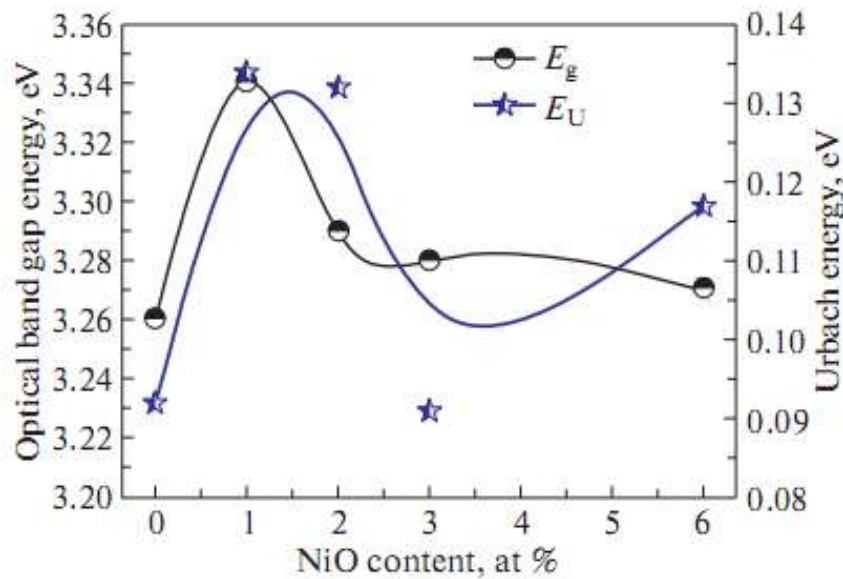


Fig IV.8 La variation de la bande interdite E_g et énergie d'Urbach E_U de NiO dopé ZnO films minces en fonction de taux de NiO.

IV.4 Propriétés électriques des couches minces de ZnO dopées par NiO

La figure IV.9 montre la variation de la conductivité électrique et de l'épaisseur du film des couches minces ZnO dopées par le NiO en fonction de taux du NiO.

Par conséquent, en augmentant la teneur en NiO, nous observons une augmentation de la conductivité électrique σ jusqu'à une valeur maximale obtenue à 3 % NiO, qui est de $0,042 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (voir le tableau IV.1).

Tableau IV.1. La variation de la bande interdite, l'énergie d'Urbach, la conductivité électrique et l'épaisseur des films minces de ZnO dopés par le NiO

[NiO]/[ZnO] ratio, %	Optical gap energy E_g , eV	Urbach energy E_U , eV	Conductivity σ , $(\Omega \text{ cm})^{-1}$	Film thickness d , nm
0	3.26	0.092	0.01638	149.65
1	3.34	0.134	0.02074	134.66
2	3.29	0.132	0.21781	126.62
3	3.28	0.091	1.08795	101.4
6	3.27	0.117	0.04159	126.3

L'augmentation a été causée par la coopération en oxygène dans la formation de films minces de ZnO. Les changements d'épaisseur du film de 2 à 3% NiO peuvent s'expliquer par la

formation de la phase β -Ni(OH)₂. Il est à noter que le film déposé avec 3 % NiO est un semi-conducteur de type p.

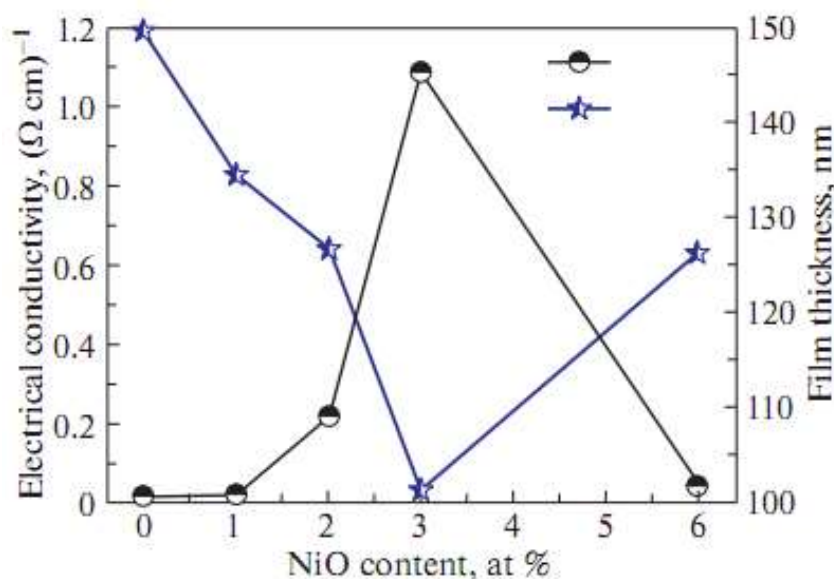


Fig IV.9. La variation de la conductivité électrique et l'épaisseur des films minces de ZnO dopés par NiO en fonction de taux de NiO.

IV.5 Conclusions

En conclusion, les couches minces de ZnO dopées par NiO ont été déposées avec succès sur un substrat de verre par la méthode de spray pyrolyse, à 450°C à l'aide d'un four solaire. L'effet du dopage de NiO sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de ZnO a été étudié. Les conclusions suivantes sont tirées des travaux de recherche susmentionnés :

- (1) Les résultats de XRD des couches minces ZnO dopées par le NiO indiquent que les films fins ZnO obtenus sont poly-cristallins avec des très hauts pics (100), (002) et (101) de phase ZnO. Toutefois, α -Ni(OH)₂ et β -Ni(OH)₂ ont été observés respectivement à 6 et 3 % NiO. La structure cristalline a été améliorée pour les films minces dopés, la taille de la cristallite a diminué en augmentant le taux en NiO jusqu'à 6 % NiO.
- (2) Tous les films minces ont une transmission élevée dans la région visible d'environ 85%. L'énergie de la bande interdite a augmenté de 3,26 eV pour 0% de NiO à 3,34 eV pour 1 %, puis a diminué à 3,27 eV pour un taux de 6 % de NiO. Le film mince déposé avec 3 % NiO a la plus faible valeur de l'énergie d'Urbach 0,091 eV.

(3) La conductivité électrique des films ZnO dopés par NiO est passée de $0,016 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pour 0% NiO à $0,042 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pour 6 % NiO. Il est à noter que le film déposé avec 3 % NiO est un semi-conducteur de type p.

Conclusion générale

Plusieurs travaux, dans la littérature, ont porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxydes métalliques par différentes techniques de déposition et modes de chauffage. La variation de leurs propriétés ont été étudiées en fonction des plusieurs paramètres et conditions de dépôt pour diverses applications en industrie de l'électronique et l'optique.

Dans ce contexte, le but de ce travail est d'étudier l'influence de taux de nickel (dopage) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO). Nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de zinc ZnO dopées par NiO par la méthode de spray pyrolyse sur des substrats de verre chauffés (450°C) à l'aide d'un four solaire et à différentes taux de NiO (0%, 1%, 2%, 3% et 6%), en utilisant pour la pulvérisation des solutions contenant des acétates de zinc et nickel solutés dans l'eau distillée.

En ce qui concerne l'étude des propriétés structurales, nos couches minces ont été caractérisées par la diffraction de rayons X afin de déduire l'évolution de leur structure. Aussi les propriétés optoélectriques ont été utilisées en faisant appel à un appareil UV-visible et la méthode des quatre points. D'après les résultats obtenus, on peut conclure ce qui suit :

- L'analyse par diffraction de rayons X a montré que les couches minces déposées de ZnO dopées par le NiO sont poly-cristallins avec des très hauts pics suivant les directions (100), (002) et (101) de la phase de ZnO.
- La structure cristalline a été améliorée pour les films minces dopés, la taille de la cristallite a diminué en augmentant le taux en NiO jusqu'à un taux de 6 %.
- Par analyse UV-vis, les spectres de la transmittance ont montré que la transmission élevée dans la région visible d'environ 85%.

- Le calcul a montré que l'énergie de la bande interdite a augmenté de 3,26 eV pour 0% de NiO à 3,34 eV pour 1 %, puis a diminué à 3,27 eV pour 6 % de NiO. Le film mince déposé avec 3 % NiO a la plus faible valeur de l'énergie d'Urbach 0,091 eV.
- L'énergie de bande interdite varie de 3,26 à 3,34 eV et qui est dans la gamme des valeurs données dans la littérature.
- La conductivité électrique des échantillons augmente et atteint sa valeur maximale de $1,08795 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour un taux de dopage de 3 % de NiO (semi-conducteur de type p), à partir de ce point la conductivité diminue avec l'augmentation de taux de dopage.

En perspective, nous allons focaliser notre étude sur l'effet de taux de dopage de nickel sur les propriétés des couches minces de ZnO (afin de couvrir une gamme plus large) et d'autres paramètres modulables, par le chauffage solaire.

Bibliographie

- [1] K. Ellmer. J. App. Phys, 33 (2000) 17--32.
- [2] J.J Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur, traitement de surface M5, 4(1989)16551660.
- [3] F-Josef Haug, Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [4] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, T. Komiya, K. Okuyama and N. 1660Tohge, Jpn. J. Appl. Phys, (1998) 288– 290.
- [5] J. Whao, K. H. Dahmen, H. Omarcy, L. M. Tonge, T. J. Marks, B. W. Wessels, C. r. kannewurf, Appl.Phys.Lett 53, (1988) 1750.
- [6] M. Guilloux-Viry, Thèse de doctorat, Université de Rennes I, (1991).
- [7] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, J. Cryst. Growth, 226 (2001) 123.
- [8] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, J. Cryst. Growth, 243 (2002) 151.
- [9] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Mater.Lett, 57 (2002) 573.
- [10] R.Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, J. Cryst, Growth, 247 (2003)497.
- [11] J. W. Elam, Z.A. Sechrist, S.M. George, Thin Solid Films, 43 (2002) 414.
- [12] E.B. Yousfi, J. Fouache, D. Lincot, Appl. Surf. Sci., 153 (2000) 223.
- [13] K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang, M. Konaga Solar Energy Materials and Solar Cells., 49 (1997) 187-193.
- [14] J. Lu, Z. Ye, J. H. huang, L. Wang, B. Zhao, Appl. Surf. Sci., (2003) 207.
- [15] E. Stauffer, Science & Justice 43(2003)29-40.
- [16] F. Cauillaud, A.Smith & J-F.Baumard, Jour.Of Europ.Ceram.Societ.9 (1992) 477-452.
- [17] I.Wuled Lenggoro, T. Hata, F. Iskander, M. M. Lunden and K.Okuyama, Journal of Material Research, 15 (3), (2000) 733-743.

- [18] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512; (2003).
- [19] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [20] M. Robles, J.Taguena-Martinez, J.A.del Rio, Thin solid films 293 (1977) 320-326 [21] J.C Viguié et J.Spitz, J. Electrochem.Soc., 122(1975)585.
- [22] J.C.Viguié, London1972. Edité par B.N.Chapman and J.C.Anderson. Pergamon Press. London-New York, p-169.
- [23] M. Gaid, Thèse de doctorat, UMR 568 CNRS- ENSPG (1977).
- [24] A Mosbah, Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2009).
- [25] K. Okuyama, I. Wuled Lenggorro, Chemical Engineering Science 58(2003)537-547
- [26] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, (2001).
- [27] A.Bougrine, A.El Hichou, M.Addou, J.Ebothé, A.Kachouna, M.Troyon, Materials chemistry and Physics, 80(2003)438-445.
- [28] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, Applied Surface Science. 167 (2000) 243-246.
- [29] J.L.Van Heerden, R.Swanepoel, Thin Solid Films 299(1997)72-77.
- [30] J. Song, I-Jun PARK and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society, Vol.29, No.2, (1996) 219-224.
- [31] O.Milosevic, V.Gagié, J.Vodnik, A.Mitrovic, L.Karanovic, B.Stojanovic, L.Zivkovic, Thin Solid Films 296 (1997) 44-48.
- [32] S. Roy and S. Basu, Bull. Mater. Sci., Vol, 25. No.6, (2002)513–515.
- [33] B.Correa-Lozano, CH.Comninellis, A.De Battisti, Journal Of Applied Electrochemistry 26(1996)83-89.
- [34] H.HAfify, S.A.Naser, and S.E Demian, J.Mater.Sci: Materials in Electronics, 2(3), (1991)152.
- [35] S.Mirzapour, S.M.Rozati, M.G.Takwale, B.R.Marathe, and V.G. Bhide, J.Mater.Sci, 29 (3), (1994) 700.
- [36] C.H.Chen, E.M.Kelder and J.Schoonman, J.Eur.Ceram.Soc, 18, (1998)1439.
- [37] H.Gourari, H.Lambreras, R.Van. Landschoot and J. Shoonman, Sensors and Actuators, B 47 (1-3) (1998)189.
- [38] H.Gourari, .H.Lambreras, R.Van. Landschoot and J. Shoonman, Sensors and Actuators, B 48 (1-3) (1998)365.
- [39] F.Cauillau, A.Smith, and J.F.Baumard. J.Amer. ceram. Soc., 76 (4), (1993) 998.
- [40] H.Pin, L. Tretinger, and L.Vite, Jpn. J. Appl. Phys., 19 (3), (1980)513.
- [41] V.Vasu and A.Subrahmanyam, Thin Solid, Films, (193)(1-2), (1990) 973.

- [42] S. Kim, K.H. Choi, J.H. Eun, H.J. Kim, and C.S. Hwang, *Thin Solid Films*, 377, (2000) 694.
- [43] A. A. Rizkalla and A.H. Lefebvre, *J. Eng. Power*, 97 (2), (1975) 173.
- [44] C.M. Lampkin, *Prog. Cryst. Growth charact. Mater.*, 1(4), (1979) 405.
- [45] R. Rajan, and A.B. Pandit, *Ultrasonics*, 39 (4), (2001) 235.
- [46] A.M. Ganan-Calvo, J. Davila, and A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 28 (2), (1997) 249.
- [47] C. Pantano, A.M. Ganan-Calvo, and A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 25 (6), (1997) 1065.
- [48] F. R.S. Rayleigh, *Phil. Mag*, 14, (1882) 184.
- [49] J. Zeleny, *Phys. Rev*, 3 (2), (1914) 69.
- [50] J.M. Grace and J.C.M. Marijnissen, *J. Aerosol Sci.*, 25 (6), (1994) 1005.
- [51] M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, *J. Electrostatics*, 25(2), (1990) 165.
- [52] W.M. Sears and M.A. Gee, *Thin Solid Films*, 165(1), (1988) 265.
- [53] H. F. Yu and W. H. Liao, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 41(8-9), (1998) 933.
- [54] E. K. Oh and S.G. Kim, *J. Aerosol Sci.*, 27(8), (1996) 1143.
- [55] C.H. Chen, E.M. Kelder, P.J.J.M. Vander Put, and J. Schoonman, *J. Mater. Chem.*, 6(5) (1996) 765.
- [56] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103* (2003) 9-15.
- [57] I. Ozerov, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, *Applied Surface Science* 212–213 (2003) 349–352.
- [58] De la torre Y Ramos J. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [59] M. Bender, E. Gagaoudakis, E. Douloufakis, E. Natsakou, N. Katsarakis, V. Cimalla, G. Kiriakidis, E. Fortunato, P. Nunes, A. Marques, R. Martins, *Thin Solid Films* 418 (2002) 45-50.
- [60] Quan-Bao Ma, Zhi-Zhen Ye, Hai-Ping He, Shao-Hua Hu, Jing-Rui Wang, Li-Ping Zhu, Yin-Zhu Zhang, Bing-Hui Zhao, *Journal of Crystal Growth* 304 (2007) 64–686.
- [61] S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103* (2003) 16-25.
- [62] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 3469 (1992) 72.
- [63] M. Banetoa, A. Enesca, Y. Lare, K. Jondoa, K. Napoa, *A Duta Ceramics International* 40 (2014) 8397–8404.
- [64] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.

- [65] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995).
- [66] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58 (2004) 938.
- [67] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris (1962).
- [68] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [69] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 765.
- [70] V. M. Goldshmidt, *Chem. Ber.*, 60 (1927) 1263.
- [71] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1974) 751.
- [72] A.M.P. Santos, Edval J. P. Santos, *materials letters*. Vol. 61 (2007) 3432-3435.
- [73] L. Znaidi, G. J. A. A. Soler-Illia, R. Le Guennic, A. Kanaev, C. Sanchez, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* Vol. 26 (2003) 817.
- [74] Y. Morinaga, R. Sakuragi, N. Fujimura, T. Ito, *Journal of crystal Growth*. Vol. 174 (2007) 691-695.
- [75] S. Suwanboon, *Naresuan university journal*.Vol. 16 (2) (2008)173- 180.
- [76] Y.G. Wang, S.P. Lau, X.H. Zhang, H.H. Hng, H.W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, *Journal of Crystal Growth*.Vol. 259 (2003) 335–342.
- [77] J-P. Lin and J-M. Wu, *Scripta Materialia*.Vol. 60 (2009) 313-316.
- [78] R. Kaur, A.V. Singh, R.M. Mehra, *Journal of Non-Crystalline Solids*.Vol. 352(2006)2335 2338.
- [79] F. Yakuphanoglua, Saliha Ilicanb, Mujdat Caglar, Yasemin Caglar, *Superlattices and Microstructures* 47 (2010) 732- 743.
- [80] M. Ghasemi Varnamkhasti, Hamid Reza Fallah , Mehdi Zadsar, *Vacuum* 86 (2012) 871-875
- [81] X.Q. Gu, L.P. Zhu, L. Cao, Z.Z. Ye, H.P. He, Paul K. Chu, *Materials Science Semiconductor Processing* 14 (2011) 48–51.
- [82] M. Purica, E. Budianu , E. Rusu , M. Danila , R. Gavrilă , *Thin Solid Films* 403 –404 (2002) 485–488.
- [83] Yu-Zen Tsai, Na-Fu Wang, Chun-Lung Tsai, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4955–4959.
- [84] S.S. Shinde, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, *Journal of Molecular Structure* 1021 (2012) 123– 129.
- [85] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [86] F.K. Shan, Y.S. Yu, *journal of the European Ceramic Society* (2003).

- [87] M. Johan . Carlsson,. Thesis for the degree of Doctor, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Sweden (2002).
- [88] G. K. Bhaumik, A. K. Nath, S. Basu, Materials Science and Engineering B52 (1998) 25- 31.
- [89] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, J.Phys.D Appl.Phy; 31(1998)L71.
- [90] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. and Coat. Techn. 151-152 (2002) 110-113.
- [91] T. Minami, H.Sato, H. Nanto, and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: Lett., 24 (1985) L781.
- [92] T. Minami, H.Sato, H. Nanto, and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: Lett., 25 (1986) L776.
- [93] J. Hu and R.G. Gordon, Sol. Cells 30 (1991) 437.
- [94] T.Minami, MRS Bulletain, August (2000), 38-44.
- [95] M.de la L. Olevra, A. Maldonado, R. Asomoza, Solar Energy Materials & Solar Cells 73 (2002) 425-433.
- [96] F. Paraguay D., J. Morales, W. Estrada L.,E. Andrade, M. Miki-Yoshida, Thin Solid Films 366 (2000) 16-27.
- [97] Ü.Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V.Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, Journal of applied physics 98, (2005) 041301.
- [98] N.R.Aghamalyan,E.KH.Goulanian,R.K.Hovsepyan,E.S.Vardanyan,andA.F.Zerrouk, phys.stat.sol.(a)199,No.3,425-430(2003)/DOI10.1002/pass.200306678.
- [99] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, and Y.Tagu, Applied physics Letters 87, (2005) 232104.
- [100] Jinzhong Wang, Vincent Sallet, François Journal,And M.Botelho do Rego,Elangovan Elamurugu,Rodrigo Martins, Elvira Fortunato ,Thin Solid Films 515 (2007)8785-8788.
- [101] T. L. Chu, S. S. Chu, Solid-State Electronics, 38(1995)5.
- [102] Z. Sekkal, Atomeset liaison chimique, edition OPU(1988).
- [103] W. Li. D. Mao, F. Zhang, X.Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl.Instrum Methods.Phys.Res., B169 (2000)59.
- [104] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [105] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell.
- [106] F. Zahedi, R.S. Dariani, S.M. Rozati, Mater. Sci. in Semi. Process., 16 (2013) 245 - 249

- [107] S. Benramache, Boubaker Benhaoua, Superlattices and Microstructures 52 (2012) 807– 815.
- [108] R. Swapnaa, M. Ashoka, G. Muralidharanb, M.C. Santhosh Kumar, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 102 (2013) 68–75.
- [109] Yasemin Caglar, Müjdat Caglar, Saliha Ilican, Current Applied Physics 12 (2012) 963 968.
- [110] X.Q. Gu, L.P. Zhu, L. Cao, Z.Z. Ye, H.P. He, Paul K. Chu, Materials Science in Semiconductor Processing 14 (2011) 48–51.
- [111] L.P. Peng, L. Fang, X.F. Yang, H.B. Ruan, Y.J. Li, Q.L. Huang, C.Y. Kong, Physica E 41 (2009) 1819–1823.
- [112] T.Miyata, S.Ida, T.Minami, J.Vac.Sci. Technol., A 21(4) (2003)1404.
- [113] K. Ellmer, R. Mientus, Thin Solid Films. Vol. 516 (2008) 4620–4627.
- [114] D. Kim, H. Kim, Proc. of SPIE 7603 (2010) pp. 76030G-1-76030G-8.
- [115] Y. Lu, N. W. Emanetoglu, Y. Cheng, ed. by C. Jagadish, S.J. Pearton (2006) 443 489.
- [116] B. Drafts, Sensors 17 (October), (2000)68.
- [117] J. W. Grate, S. J. Martin, R.W. White, Analyt Chem. 65 (1993)987.
- [118] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 48 1 (2001) 249.
- [119] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, Applied Surface Science, 242 (2005) 212.
- [120] J. Muller, S. Weissenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., 349 (1994) 380.
- [121] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, J. Mater. Sc., 29 (1994) 6529.
- [122] Pavel Ivanoff Reyes, Chieh-Jen Ku, Ziqing Duan, Yicheng Lu, Aniruddh Solanki and Ki-Bum Lee2, APPLIED PHYSICS LETTERS 98 (2011) 173702.
- [123] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (1999) 418.
- [124] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng., B75 190 (2000).
- [125] I. Satoh, T. Kobayashi, K. Katayama, T. Okada, T. Itoh, Appl. Phys. A 79 (2004) 1445.
- [126] Lilia Baghrich, Elaboration et caractérisation des couches minces D'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray Ultrasonique, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri, Constantine, 2015.
- [127] P. Scherrer, Göttinger Nachr, 2(1918).
- [128] B. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., Addison-Wiley Publishing Company, Reading MA, (1978).

- [129] N.Benrguira, S.Bessaid, A. Akroune, A. Gue Chrian-Laidoudi ; INT. Cong. Mater. Sci Eng. USTHB (1999)27.
- [130] G. Fang, D.Li, B. Yao, Vacuum, 68(2003) 363.
- [131] W.Walter, S. Chu, Materials Letter, 55 (2002) 67.
- [132] T.B. Bateman, Applied Phisics, 33 (11) (1962) 3309.
- [133] C. Barret, T.B. Massalski, Structure of Metals, Pergamon, Oxford, (1980).
- [134] S. Liebus. Thèse de doctorat, université Bernard - Lyon 1, (2000).
- [135] Charles, S. Williams and Orvillia. Bechlund, A Short Course for Engineers and Scientists, John Wiley et Sons (1972).
- [136] D. Menganaglia, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI (1987).
- [137] T. Gungor, H. Tolunay, J. Non- Cryst. Solids. 282. (2001) 197- 202.
- [138] T. Gungor, Ph. D. Thesis, Department of Physics Engeneering, Hacettepe University (2001).
- [139] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., 8-10 (1972) 569.
- [140] A. Moustaghfir, Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).
- [141] F. Urbach, Phys. Rev., 92 (1953) 1324.
- [142] F. Basharata, U. A. Ranab, M. Shahida, and
- [143] K. H. Young, L. Wang, S. Yan, X. Liao, T. Meng,H. Shen, and W. M. Ser-war, RSC Adv. 5, 86713 (2015). C. Mays, Batteries 3, 6 (2017).
- [144] G. S. Kumar, L. Xuejin, Y. Du, Y. Geng, and X. Hong,J. Alloys Compd. 798, 467 (2019).
- [145] K. Kandpal and N. Gupta, J. Mater. Sci.: Mater. Elec-tron.28, 16013 (2017).
- [146] M. R. Islam, M. Rahman, S. F. U. Farhad, and J. Pod-der, Surf. Interfaces 16, 120 (2019).
- [147] Y. P. Santos, E. Valença, R. Machado, and M. A. Ma-cêdo, Mater. Sci. Semicond. Proc. 86, 43 (2018).
- [148] S. Benramache, B. Benhaoua, N. Khechai, and F. Cha-bane, Mater.Tech. 100, 573 (2012).
- [149] Y. Aoun, M. Marrakchi, S. Benramache, B. Benhaoua,S. Lakel, and A. Cheraf, Mater. Res. 2, e20170681 (2018).