

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi.  
Faculté des sciences exactes et science de la Nature et de la Vie  
Département : Sciences de la Matière

N=° d'ordre :

Série :

## THÈSE

Présentée pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en sciences

Filière: Physique

Option : Physique des matériaux

## THÈME :

**« Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes  
métalliques destinées à des applications optoélectroniques et/ou  
piézoélectriques.»**

Présentée par :

*ABDELMALEK Nadjate*

Date de soutenance 14/12/2017

Devant le jury composé de :

|              |                         |                                      |
|--------------|-------------------------|--------------------------------------|
| Président    | Pr. NOURI Abdelkader    | Université d'Oum-El-Bouaghi          |
| Rapporteur   | Pr. HADJERIS Lazhar     | Université d'Oum-El-Bouaghi          |
| Examineurs : | Pr. RAHMANE Saâd        | Université de Biskra                 |
|              | Pr. ATTAFF Nadir        | Université Mentouri. Constantine1    |
|              | Pr. DJELLOUL Abdelkader | Université Abbès Laghrour. Khenchela |
| Invité       | Pr. ABENE Abderrahmane  | Université de Valenciennes. France   |

Année universitaire 2017/2018

# Remerciement à Dieu

*Louange à dieu pour m'avoir éclairée et guidé sur la voie de la rectitude pour l'élaboration de mon projet de thèse de doctorat en sciences :*

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ " رَبِّّ أَوْزَعْنِي ~ أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ  
عَلَيَّ وَ عَلَيَّ وَالِدِي وَ أَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ وَ أَدْخِلْنِي بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ  
الصَّالِحِينَ " **سورة الزمل - 19 -**

صدق الله العظيم.

## REMERCIEMENTS

Je remercie vivement monsieur le professeur **HADJERIS Lazher** de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, qui m'a guidé tout le long de ce travail. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour tous les précieux conseils qu'il m'a prodigués ainsi que pour son aide généreuse.

Je remercie le professeur **NOUIRI Abdelkader** de l'université de LARBI BEN M'HIDI-Oum el Bouaghi d'avoir accepté de présider ce jury et évaluer ce modeste travail.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance au Pr. **RAHMANE Saâd** à l'université de BISKRA pour sa gentillesse, sa disponibilité. Je le remercie d'avoir accepté de juger ce travail et faire parti du jury. Je vous remercie beaucoup pour votre aide quant à l'utilisation de l'appareil de diffraction des rayons X pour notre couche de ma thèse.

Je tiens également à remercier le Pr. **ATTAF Nadir** de l'Université Constantine 1 pour son acceptation de juger ce travail et de participer à ce jury.

Je remercie ainsi le Pr. **DJELLOUL Abdelkader** à l'université de Khenchela pour son acceptation de juger ce travail et de participer à ce jury.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur **ABENE Abederrahmane**, professeur à l'Université de Valenciennes, France, qui a accepté de m'inviter.

Je tiens à remercier chaleureusement l'inspecteur de français Pr. **ZRARA Abdallah** pour vous aider à corriger les erreurs linguistiques de ma thèse de doctorat.

J'adresse une profonde gratitude à Dr. **FARH Hichem**, **BORDJI Bchir** et **HAFID Abdelaali**.

Je voudrais exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de cette thèse, que ce soit scientifiquement ou par leurs encouragements ou affection. Je remercie également tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, tant matériellement que moralement.

Je voudrais exprimer notre gratitude au Professeur **Jamal BOUGDIRA** Directeur de l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine (France) ainsi que tous les membres de l'IJL qui m'ont aidée de près ou de loin, en particulier, **Ghouti MEDJAHDI**, **Thomas EASWARAKHANTHAN**, **Hervé RINNERI**, **Damien GENEVE**...

*Je remercie tous les membres du Laboratoire de Rayons X de l'Université Mohamed Khider de Biskra, en particulier, Pr. Saâd RAHMANE et Dr. Brahim GASMI qui m'ont apportée leur aide tout en leur exprimant ma gratitude.*

*Je suis sincèrement reconnaissante au Dr. N. BOUTAOUI directeur du Laboratoire d'étude des Matériaux (LEM) de l'Université de Jijel, ainsi qu'à Mr. Mohamed RAWNA, pour la réalisation des mesures électriques par la technique des quatre pointes.*

*Je voudrais remercier tous mes amis et mes proches. Vous avez toujours été présents et je tiens à vous témoigner toute ma reconnaissance et un grand merci à vous tous.*

*Je remercie chaleureusement **ma proche famille** pour m'avoir encouragée et aidée durant mes études, sans cela n'aurait été possible.*

*Nadjate ABDELMALEK*

# *Dédicace*

Je dédie mon travail  
À toute la famille

*Mon père Noui*

*Ma mère Hania*

*Mes sœurs : Djohra, Fatma, Naima et Aziza*

*Mes frères Lakhdar et aziz.*

*Et ma petite fille aya*

A tous ceux et celles qui me sont cher (e)s.



# *Table des matières*

**Table des matières**

|                                    |            |
|------------------------------------|------------|
| <b>Table des matières.....</b>     | <b>i</b>   |
| <b>Liste des figures .....</b>     | <b>vii</b> |
| <b>Liste des tableaux .....</b>    | <b>xi</b>  |
| <b>Introduction générale .....</b> | <b>1</b>   |

**Chapitre I :****Étude bibliographique sur les couches minces, techniques des dépôts, TCO, DMS.**

|   |    |
|---|----|
| I-1. Préambule .....  | 5  |
| I-2. Définition des couches minces: .....   | 6  |
| I-3. Principe de dépôt de couches minces .....  | 6  |
| I-4. Techniques de dépôt.....   | 7  |
| I-5. Définition des Oxydes transparents conducteurs TCO .....                                       | 8  |
| I-6. Les propriétés de semiconducteur type TCO .....  | 8  |
| I-6-1. Propriétés optiques .....  | 8  |
| I-6-2. Propriétés électriques .....   | 10 |
| I-7. Dopages des semiconducteurs (TCO) .....  | 10 |
| I-7-1. Dopage de type N .....   | 11 |
| I-7-2. Dopage de type P .....   | 12 |
| I-8. Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) .....  | 12 |
| I-8-1. Familles des semi-conducteurs magnétiques .....  | 12 |
| I-8-1-1. Semi-conducteurs avec éléments magnétiques formant un réseau périodique .....              | 12 |
| I-8-1-2. Semi-conducteurs avec éléments magnétiques substituant aléatoirement les cations (DMS).... | 13 |
| I-8-1-3. Avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI .....                         | 14 |
| I-9. Conclusion.....  | 15 |

**Chapitre II :****Propriétés Physico-chimies d'Oxyde de Zinc et Leurs applications**

|                            |    |
|----------------------------|----|
| II-1. Préambule .....      | 17 |
| II-2. . Choix de ZnO ..... | 18 |



|  |    |
|--|----|
| II-3. Propriétés d'oxyde de zinc .....                           | 18 |
| II-3-1. Propriétés structurales .....                            | 18 |
| II-3-2. Propriétés électroniques de ZnO .....                    | 20 |
| II-3-3. Propriétés optiques .....                                | 22 |
| II-3-3-1. Structure électronique de bande .....                  | 23 |
| II-3-3-2. Modification de la structure en bandes d'énergie ..... | 23 |
| II-3-4. Propriétés magnétiques de ZnO .....                      | 24 |
| II-3-5. Propriétés piézoélectriques .....                        | 24 |
| II-3-6. Propriétés chimiques et catalytiques .....               | 25 |
| II-3-7. Synthèse du ZnO en couche mince .....                    | 25 |
| II-4. Intérêts des couches minces de ZnO .....                   | 26 |
| II-4-1. Avantages de l'oxyde de zinc .....                       | 27 |
| II-4-2. Différents types de défauts dans l'oxyde de zinc .....   | 27 |
| II-5. Applications des couches minces d'oxydes de zinc .....     | 27 |
| II-5-1. Utilisation de poudres de ZnO .....                      | 27 |
| II-5-2. Application aux photopiles solaires .....                | 28 |
| II-5-3. Hétérojonction ZnO/Si .....                              | 29 |
| II-5-4. Électrodes transparents .....                            | 30 |
| II-5-5. Applications piézoélectriques .....                      | 30 |
| II-5-6. Applications optoélectroniques .....                     | 31 |
| II-6. Problématique de la thèse .....                            | 32 |

### Chapitre III :

#### Élaborations et méthodes de caractérisations des couches minces de ZnO

|   |    |
|---|----|
| III-1. Préambule .....  | 34 |
| III-2. Élaboration des couches minces .....                                 | 35 |
| III-2-1. Les propriétés physiques et chimiques des matériaux utilisés ..... | 35 |
| III-2-2. Technique de spray pyrolyse .....                                  | 36 |
| III-2-2-1. Spray pyrolyses .....  | 36 |
| III-2-2-2. Montage expérimental utilisé .....                               | 37 |
| III-2-3. Le choix des substrats .....                                       | 38 |



|  |    |
|--|----|
| III-2-3-1. Le verre .....  | 39 |
| III-2-3-2. Nettoyages des substrats .....  | 39 |
| III-2-4. Préparation de la solution .....  | 40 |
| III-3. Méthode de caractérisations .....   | 42 |
| III-3-1. Propriétés optiques .....   | 42 |
| III-3-1-1. Spectrophotométrie UV-Visible .....   | 42 |
| III-3-1-1-1. Principe .....  | 43 |
| III-3-1-2. Mesure des propriétés optiques .....  | 44 |
| III-3-1-3. Détermination du coefficient d'absorption et d'extinction .....                                       | 44 |
| III-3-1-4. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.....                       | 45 |
| III-3-1-5. Spectromètre Photoluminescence .....  | 46 |
| III-3-2. Propriétés électriques .....  | 48 |
| III-3-2-1. Quatre pointes .....  | 48 |
| III-3-2-1-1. Principe .....  | 48 |
| III-3-2-2. Détermination de la conductivité électrique .....   | 50 |
| III-3-3. Propriétés structurales .....   | 50 |
| III-3-3-1. La diffraction des rayons X .....   | 50 |
| III-3-3-1-1. Principe d'analyse .....  | 50 |
| III-3-3-2. Détermination des propriétés structurelles .....  | 52 |
| III-3-3-2-1. Détermination de la distance inter-réticulaire $d_{hkl}$ et paramètres de maille .....              | 52 |
| III-3-3-2-2. Détermination de la taille de graine D .....  | 53 |
| III-3-3-2-3. Détermination des contraintes $\sigma$ .....  | 54 |
| III-3-3-2-4. la densité de dislocation $\delta$ , le nombre de cristallites N et la déformation $\epsilon$ ..... | 55 |
| III-4. Conclusion .....  | 56 |

## Chapitre IV:

### Résultats et Discussions

|  |           |
|--|-----------|
| IV-1. Préambule .....  | 58        |
| <b>IV-2. Études des films minces de ZnO non dopé .....</b>           | <b>59</b> |
| IV-2-1. Propriétés optiques .....                                    | 59        |
| IV-2-1-1. Spectre des transmittances .....                           | 59        |
| IV-2-1-2. Détermination des épaisseurs des films minces de ZnO ..... | 61        |



|   |           |
|---|-----------|
| IV-2-1-3. Vitesse de croissance .....   | 62        |
| IV-2-1-4. Énergie de gap optique .....  | 64        |
| IV-2-1-5. Énergie d'Urbach .....  | 66        |
| IV-2-2. Propriétés structurales .....   | 67        |
| IV-2-2-1. Analyse de Diffraction des rayons X .....   | 68        |
| IV-2-2-2. Études des contraintes .....  | 69        |
| IV-2-2-3. Paramètre des mailles .....   | 70        |
| IV-2-2-5. Tailles des grains .....  | 74        |
| IV-2-2-6. La Densité de dislocation $\delta$ , nombre de cristallites N et déformation $\epsilon$ .....       | 76        |
| IV-2-3. Propriétés électriques .....  | 78        |
| IV-2-3. Propriétés piézoélectrique .....  | 79        |
| <b>IV-3. études des films minces de ZnO :Fe.</b> .....  | <b>80</b> |
| IV-3-1. Propriétés optiques .....   | 80        |
| IV-3-1-1. Spectre des transmittances .....  | 80        |
| IV-3-1-2. Détermination des épaisseurs des films minces de ZnO : Fe.....                                      | 82        |
| IV-3-1-3. Vitesse de croissance .....   | 83        |
| IV-3-1-4. Énergie de gap optique .....  | 84        |
| IV-3-1-5. Énergie d'Urbach .....  | 86        |
| IV-3-2. Propriétés structurales .....   | 87        |
| IV-3-2-1. Diffraction des rayons X des films ZnO : Fe.....  | 87        |
| IV-3-2-2. Études des contraintes .....  | 89        |
| IV-3-2-3. Paramètre des mailles .....   | 90        |
| IV-3-2-4. Taille des grains .....   | 91        |
| IV-3-2-5. La densité de dislocation $\delta$ , le nombre de cristallites N et la déformation $\epsilon$ ..... | 93        |
| IV-3-3. Propriétés électriques .....  | 95        |
| IV-3-3. Propriétés piézoélectrique .....  | 96        |
| <b>IV-4. Études des films minces de ZnO :Al</b> .....   | <b>97</b> |
| IV-4-1. Propriétés optiques .....   | 97        |
| IV-4-1-1. Spectre des transmittances .....  | 97        |
| IV-4-1-2. Détermination des épaisseurs des films minces de ZnO :Al .....                                      | 99        |
| IV-4-1-3. Vitesse de croissance .....   | 100       |
| IV-4-1-4. Énergie de gap optique .....  | 101       |
| IV-4-1-5. Énergie d'Urbach .....  | 102       |



|  |     |
|--|-----|
| IV-4-1-6. Spectre Photoluminescence .....  | 103 |
| IV-4-2. Propriétés structurales .....  | 105 |
| IV -4-2-1. Diffraction des rayons X .....  | 105 |
| IV-4-2-2. Études des contraintes .....   | 106 |
| IV-4-2-3. Paramètres de maille .....   | 107 |
| IV-4-2-4. Tailles des grains .....   | 109 |
| IV-4-2-5. Densité de dislocation $\delta$ , nombre de cristallites N et déformation $\epsilon$ ..... | 111 |
| IV-4-3. Propriétés électriques .....   | 113 |
| IV-4-3. Propriétés piézoélectrique .....   | 114 |
| <br>   |     |
| Conclusion générale .....  | 116 |
| Référence .....  | 120 |
| Annexe .....   | 134 |
| I-    projets de recherche.....  | 134 |
| II-   publications .....   | 134 |
| III-  communications .....   | 134 |
| <br>   |     |
| Les articles   |     |
| Résumé   |     |

# *Liste des figures*

**Liste des figures :**

|  |    |
|--|----|
| <b>Fig. (I.1):</b> Techniques de dépôt qui seront utilisées pour déposer des couches minces .....  | 7  |
| <b>Fig. (I.2):</b> Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO <sub>2</sub> :F de 1.14 μm d'épaisseur .....  | 9  |
| <b>Fig. (I.3):</b> Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés.....  | 11 |
| <b>Fig. (I.4):</b> présente trois types des semiconducteurs DMS .....  | 14 |
| <b>Fig. (II.1):</b> Structure cristalline du ZnO (Wurtzite.) .....   | 18 |
| <b>Fig. (II.2):</b> Représentation les structures de ZnO .....   | 19 |
| <b>Fig. (II.3):</b> Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopées .....  | 22 |
| <b>Fig. (II.4):</b> Structure des bandes d'énergie de ZnO .....  | 23 |
| <b>Fig. (II.5):</b> représentation du niveau énergétique de l'élément dopant.....  | 24 |
| <b>Fig. (II.6):</b> Coupe de la cellule CuInSe <sub>2</sub> (R <sub>2</sub> /R <sub>1</sub> )/CdS (mince)/ZnO/I.T.O/Pyrex.....   | 29 |
| <b>Fig. (II.7):</b> Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique (ZnO, LiNbO <sub>3</sub> ) sur un film de diamant CVD polycristalline déposé sur un substrat de silicium .....                 | 30 |
| <b>Fig.(III.1):</b> Montage expérimental du système de dépôt de couches minces de ZnO par spray pyrolyses.....   | 38 |
| <b>Fig. (III.2):</b> Spectre de transmission d'oxyde d'étain dopé avec 1% de fluor.....  | 43 |
| <b>Fig. (III.3):</b> Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....   | 43 |
| <b>Fig. (III.4):</b> Graphique de $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique, la courbe en pointillé rouge représente l'extrapolation linéaire pour en déduire la valeur de $E_g$ ..... | 45 |
| <b>Fig. (III.5):</b> Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO. ....   | 46 |
| <b>Fig. (III.6):</b> Expérience typique d'une mesure de spectre de photoluminescence.....  | 47 |
| <b>Fig. (III.7):</b> expérience de mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes.....   | 48 |
| <b>Fig. (III.8):</b> Équipotentiellles forment des demi-sphères dans le cas d'un échantillon massif .....  | 50 |
| <b>Fig. (III.9):</b> Principe d'une diffraction à deux cercles .....   | 51 |
| <b>Fig. (III.10):</b> Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) de couche mince de ZnO.....  | 51 |
| <b>Fig. (III.11):</b> Famille de plans cristallins en condition de Bragg .....   | 52 |
| <b>Fig. (III.12):</b> Méthode de calculer $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....   | 53 |
| <b>Fig. (IV.1.a):</b> Spectre de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) des films ZnO pour différente molarité.....  | 60 |
| <b>Fig. (IV.1.b):</b> Spectre du transmittance optique en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) des films ZnO pour différente   | 61 |



|   |    |
|---|----|
| température de substrat ( $T_s$ ).....  | 62 |
| <b>Fig. (IV.2):</b> simulation pour calculer l'épaisseur.....   | 62 |
| <b>Fig. (IV.3):</b> vitesse de croissance en fonction de la molarité et la température de substrat ( $T_s$ ). ....  | 63 |
| <b>Fig. (IV.4):</b> Dépendance de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) de (ZnO).....   | 64 |
| <b>Fig. (IV.5):</b> La variation de l'énergie de gap à différente température et différente molarité.....   | 66 |
| <b>Fig. (IV.6):</b> La dépendance de $(\ln \alpha)$ en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) pour les films de (ZnO) préparés à différente température et différente molarité..... | 66 |
| <b>Fig. (IV.7):</b> La variation de l'énergie d'urbach à différente température et différente molarité.....   | 67 |
| <b>Fig. (IV.8.a):</b> Spectres de diffraction des rayons X de ZnO non dopé à différentes molarités.....   | 68 |
| <b>Fig. (IV.8.b):</b> Spectres de diffraction des rayons X de ZnO non dopé à différentes températures.....  | 68 |
| <b>Fig. (IV.9):</b> variation des contraintes en fonction de la molarité et la Température de substrat. ....  | 69 |
| <b>Fig. (IV.10.a):</b> Paramètre de maille « a » en fonction de la molarité et la température de substrat.....  | 71 |
| <b>Fig. (IV.10.b):</b> Paramètre de maille « c » en fonction de la molarité et la température de substrat.....  | 71 |
| <b>Fig. (IV.11):</b> fiche ASTM des couches minces de ZnO.....  | 73 |
| <b>Fig. (IV.12):</b> La taille des grains en fonction de la molarité et la température de substrat.....   | 76 |
| <b>Fig. (IV.13):</b> Conductivité électrique en fonction de la molarité et la température des films ZnO.....  | 78 |
| <b>Fig. (IV.14.a):</b> Transmittance optique en fonction de la longueur d'onde pour différentes molarité des films ZnO:Fe (3%).....   | 81 |
| <b>Fig. (IV. 14.b):</b> Transmittance optique en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures des films ZnO:Fe (3%).....  | 81 |
| <b>Fig. (IV.14.c):</b> Transmittance optique en fonction de la longueur d'onde de ZnO :Fe pour différentes taux de dopages.....   | 82 |
| <b>Fig. (IV.15.a):</b> vitesse de croissance en fonction de la molarité et la température de substrat ( $T_s$ ) pour les films ZnO : Fe.....  | 83 |
| <b>Fig. (IV.15.b):</b> Vitesse de croissance en fonction du pourcentage de dopant pour les films ZnO : Fe.....  | 84 |
| <b>Fig. (IV.16.a):</b> énergie de gap en fonction de la molarité et la température des films ZnO : Fe.....  | 85 |
| <b>Fig. (IV.16.b):</b> énergie de gap optique en fonction du taux de pourcentage des films ZnO : Fe.....  | 85 |
| <b>Fig. (IV.17.a):</b> énergie d'Urbach en fonction de la molarité et la température des films ZnO : Fe.....  | 86 |
| <b>Fig. (IV.17.b):</b> énergie d'Urbach en fonction du taux de pourcentage des films ZnO : Fe.....  | 87 |
| <b>Fig. (IV.18.a):</b> Diagrammes de diffraction de rayon X de couches minces de ZnO : Fe (3%) pour différentes températures.....   | 88 |



|  |     |
|--|-----|
| <b>Fig. (IV.18.b):</b> Diagrammes de diffraction de rayon X de couches minces de ZnO : Fe pour une température et concentration fixe.....  | 88  |
| <b>Fig. (IV.19):</b> variation des contraintes en fonction du taux de dopage et la Température de substrat.....                            | 89  |
| <b>Fig.(IV.20):</b> variation de la taille de grain en fonction de la température et le taux de dopage.....                                | 93  |
| <b>Fig. (IV.21.a):</b> Conductivité électrique en fonction de la température et/ou la molarité pour les films ZnO : Fe. ....               | 95  |
| <b>Fig. (IV.21.b):</b> Conductivité électrique en fonction du pourcentage de dopant pour les films ZnO:Fe.....                             | 95  |
| <b>Fig. (IV.22.a):</b> spectre de transmittance des films ZnO : Al pour différentes molarité.....  | 98  |
| <b>Fig. (IV.22.b):</b> spectre de transmittance des films ZnO : Al pour différentes température.....                                       | 98  |
| <b>Fig. (IV.22.c):</b> spectre de transmittance des films ZnO : Al pour différentes pourcentages.....                                      | 98  |
| <b>Fig. (IV.23.a):</b> Vitesse de croissance des films ZnO : Al en fonction de la molarité et la température.....                          | 100 |
| <b>Fig. (IV.23.b):</b> Vitesse de croissance des films minces en fonction du pourcentage de dopant (Al).....                               | 100 |
| <b>Fig. (IV.24.a):</b> énergie de gap optique en fonction de la molarité et la température des films ZnO:Al.....                           | 101 |
| <b>Fig. (IV.24.b):</b> énergie de gap optique en fonction du pourcentage de dopant des films ZnO : Al.....                                 | 102 |
| <b>Fig. (IV.25.a):</b> énergie d'Urbach en fonction de la molarité et la température des films ZnO : Al.....                               | 102 |
| <b>Fig. (IV.25.b):</b> énergie d'Urbach en fonction du pourcentage de dopant des films ZnO : Al.....                                       | 103 |
| <b>Fig. (IV.26.a):</b> spectre de photoluminescence des films ZnO : Al en fonction de la longueur d'onde pour différente molarité .....    | 104 |
| <b>Fig. (IV.26.b):</b> spectre de photoluminescence des films ZnO : Al en fonction de la longueur d'onde pour différente température. .... | 104 |
| <b>Fig. (IV.27.a):</b> Diagrammes de diffraction de rayon X des films ZnO : Al pour différentes molarités.....                             | 105 |
| <b>Fig. (IV.27.b):</b> Diagrammes de DRX des films ZnO : Al pour différentes températures.....   | 105 |
| <b>Fig. (IV.27.c):</b> Diagrammes de DRX des films ZnO : Al pour différentes taux de dopant.....   | 106 |
| <b>Fig. (IV.28.a):</b> variation des contraintes en fonction de la molarité et la Température de substrat.....                             | 107 |
| <b>Fig. (IV.28.b):</b> variation des contraintes en fonction du pourcentage de dopant des films ZnO :Al .....                              | 107 |
| <b>Fig.(IV.29.a):</b> Taille de grain en fonction de la température et la molarité pour ZnO :Al (3%).....                                  | 109 |
| <b>Fig.(IV.29.b):</b> Taille de grain en fonction du pourcentage de dopage pour ZnO :Al.....   | 109 |
| <b>Fig. (IV.30.a):</b> variation de la conductivité en fonction de la température et ou la molarité pour les films ZnO : Al.....           | 113 |
| <b>Fig. (IV.30.b):</b> Conductivité électrique en fonction du pourcentage de dopant pour les films ZnO:Al.....                             | 114 |

# *Liste des tableaux*



## Liste des tableaux :

|  |            |
|--|------------|
| <i>Tableau (II.1): Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de Zinc .....</i>                             | <b>20</b>  |
| <i>Tableau (II.2): quelques propriétés électriques d'oxyde de Zinc.....</i>                                    | <b>21</b>  |
| <i>Tableau (II.3): Comparaison des principales propriétés des composés semi-conducteurs.....</i>               | <b>31</b>  |
| <i>Tableau (III.1): propriétés physiques et chimiques des matériaux initiaux.....</i>                          | <b>35</b>  |
| <i>Tableau (III.2): précurseur utilisées pour le dépôt en couches minces de ZnO par spray.....</i>             | <b>40</b>  |
| <i>Tableau (III.3): les conditions expérimentales de préparation des couches minces.....</i>                   | <b>41</b>  |
| <i>Tableau (III.4): Valeurs des constants élastiques de ZnO .....</i>  | <b>54</b>  |
| <i>Tableau (IV.1): Deux séries de ZnO élaboré par spray pyrolyses.....</i>                                     | <b>59</b>  |
| <i>Tableau (IV.2): Épaisseurs et vitesses des ZnO non dopé pour différentes températures et molarités.....</i> | <b>63</b>  |
| <i>Tableau (IV.3): Paramètres des mailles et le coefficient de texture (TC (hkl)) pour ZnO non dopé.....</i>   | <b>74</b>  |
| <i>Tableau (IV.4): Les valeurs de Dhkl des films ZnO non dopé .....</i>  | <b>75</b>  |
| <i>Tableau (IV.5.a): représente les différents paramètres structuraux des films ZnO non dopé.....</i>          | <b>76</b>  |
| <i>Tableau (IV.5.b): représente la déformation (ε) des films ZnO non dopé.....</i>                             | <b>77</b>  |
| <i>Tableau (IV.6): trois séries de ZnO :Fe élaboré par spray pyrolyses.....</i>                                | <b>80</b>  |
| <i>Tableau (IV.7): Épaisseurs et vitesses des ZnO non dopé pour différentes températures.....</i>              | <b>83</b>  |
| <i>Tableau (IV.8): Paramètres des mailles et le coefficient de texture (TC (hkl)) pour ZnO : Fe.....</i>       | <b>91</b>  |
| <i>Tableau (IV.9): la taille des grains pour les films ZnO : Fe.....</i>                                       | <b>92</b>  |
| <i>Tableau (IV.10.a): représente les différents paramètres structuraux des films ZnO : Fe .....</i>            | <b>94</b>  |
| <i>Tableau (IV.10.b): représente la déformation (ε) des films ZnO : Fe .....</i>                               | <b>94</b>  |
| <i>Tableau (IV.11): les trois séries préparés des ZnO :Al par la technique spray pyrolyses.....</i>            | <b>97</b>  |
| <i>Tableau (IV.12): épaisseurs des ZnO :Al pour les trois séries.....</i>                                      | <b>99</b>  |
| <i>Tableau (IV.13): Paramètres des mailles et le coefficient de texture (TC (hkl)) pour ZnO : Al.....</i>      | <b>108</b> |
| <i>Tableau (IV.14): Les valeurs de Dhkl des nos échantillons.....</i>  | <b>110</b> |
| <i>Tableau (IV.15.a): Différents paramètres structuraux des couches minces de ZnO : Al.....</i>                | <b>111</b> |
| <i>Tableau (IV.15.b): déformation des couches minces de ZnO : Al.....</i>                                      | <b>112</b> |

# *Introduction Générale*



## Introduction Générale :

L'objectif de notre travail de thèse de doctorat est l'élaboration par la technique de spray pyrolyse et la caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques et/ou piézoélectriques. L'intérêt de ces matériaux à étudier est qu'ils ont la propriété remarquable d'être à la fois transparents et conducteurs. La méthode utilisée pour le dépôt a les avantages d'être simple, économique et facile à mettre en œuvre.

La recherche sur les oxydes transparents et conducteurs (OCT) est d'actualité et connaît un grand développement. Les semiconducteurs binaires II-VI de type n sont connus depuis longtemps [1, 2, 3, 4] et se présentent comme des candidats idéaux pour des applications optoélectroniques et piézoélectriques du fait de leur conductivité électrique élevée et de leur transparence dans la région du visible [5, 6]. Des recherches sur les TCO se sont concentrées durant les années 2000 sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs autres que binaires tels que les oxydes ternaires de zinc-étain ZTO [7, 8] et de cadmium-indium Cd-In-O et l'oxyde quaternaire de gallium-indium-étain-(Ga-In-Sn)-O [8, 9] etc.

Lorsqu'on substitue aux atomes d'un semi-conducteur hôte une certaine quantité d'atomes magnétiques on obtient un semiconducteur magnétique dilué (DMS). La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques et électroniques.<sup>[10]</sup>

Parmi les matériaux étudiés, le choix a été orienté vers l'étude approfondie de l'oxyde de zinc (ZnO) à cause des nombreux avantages connus tels que la non-toxicité, l'abondance sur terre, le faible prix de revient, son grand gap optique (3,37 eV) et la propriété piézoélectrique. L'influence du dopage sur les films de ZnO par les métaux de transitions (Fe, Mn, Co.....) et les autres éléments (In, Al, Sn...) conduit à des matériaux avec des propriétés intéressantes [11, 12, 13, 14, 15, 16].



On peut ainsi espérer atteindre notre objectif grâce à un choix approprié de dopants. C'est ainsi que nous avons été conduits à élaborer et étudier des couches minces de ZnO:Al et ZnO:Fe.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Electromécaniques et leur Fiabilité (LMSSEF) de l'Université d'Oum El Bouaghi. Les couches minces ont été déposées sur des substrats en verre chauffés à différentes températures. L'acétate de zinc, le chlorure de fer (III) et le chlorure d'Aluminium ont été utilisés comme précurseurs dissouts dans l'eau pour préparer la solution de départ. En réalisant différentes caractérisations, une étude systématique de l'influence des paramètres de dépôt sur la qualité des couches a été effectuée afin de trouver les conditions optimales pour ces paramètres. Les propriétés physiques des films ont été étudiées en fonction de la température du substrat ( $T_S$ ), le pourcentage de dopants et la concentration de la solution (molarité). Nous avons étudié les propriétés structurales, optiques et électriques de nos films en effectuant des caractérisations par la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie UV-Visible-NIR, la photoluminescence et par la technique des quatre pointes.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre traite quelques techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces ou massives d'oxydes métalliques telles que les méthodes physiques et chimiques, et contient aussi une définition des oxydes conducteurs transparents (TCO) et des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) ainsi qu'une présentation générale sur les propriétés des ces films.

Dans le deuxième chapitre nous exposerons quelques propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de zinc et des applications optoélectroniques et piézoélectriques. Afin de préciser la problématique de la thèse, on évoquera aussi l'intérêt des couches minces d'oxyde de zinc et pourquoi nous avons choisi cet oxyde.

Le troisième chapitre mettra en évidence la méthode expérimentale utilisée pour la réalisation des couches minces d'oxyde de zinc dopé et non dopé, en l'occurrence la technique de spray pyrolyse, ainsi que les différentes techniques expérimentales pour caractériser nos couches. On



présentera les matériaux fondamentaux utilisés pour préparer les solutions de précurseurs et les substrats de dépôt.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus et leur interprétation.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui résume les différentes étapes et les différents résultats de ce travail.

*Chapitre I :*  
*Étude bibliographique sur les*  
*couches minces, techniques de*  
*dépôt, TCO et DMS*



### I-1. Préambule:

Les oxydes métalliques sous forme de couches minces possèdent des propriétés physiques (structurales, optiques, électriques et piézoélectriques ...). Ces propriétés sont fortement liées aux paramètres et la technique de dépôt. Ces dernières seront utilisées pour déposer toutes les couches minces d'oxydes métalliques (isolant, semi-conducteur et conducteurs...).

Pour notre travail nous choisirons les semiconducteurs II-VI (les oxydes transparents conducteurs (TCO), les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)).

Depuis 1907, Baedeker a réalisé le premier rapport sur l'oxyde de cadmium <sup>[1]</sup>.

Les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux intéressants : l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), ces trois oxydes transparents conducteurs sont les plus étudiés car ils ont montré les meilleures propriétés. Mais dernièrement, on remarque que l'oxyde de zinc dopé ou non dopé est le plus étudié récemment parmi les trois oxydes transparents, alors que l'oxyde de zinc est utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques et piézoélectroniques.

L'oxyde de Zinc dopé par les métaux de transitions (Fe, Mn, Co ....) est un semi-conducteur magnétique dilué (DMS). La combinaison de propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif de fonctionnalités structurales, optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin. <sup>[2]</sup>



## I-2. Définition des couches minces:

Les couches minces peuvent être élaborées comme d'un simple matériau ou comme des composants. Ces couches possèdent des propriétés physiques (structurales, optiques, électriques et piézoélectroniques ...), qui dépendent de leur microstructure qui est fortement liée aux paramètres de dépôt. La structure des matériaux déposés peut être nano ou multicouches, avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelque Å), à plusieurs centaines de micromètres <sup>[3]</sup>

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet bidimensionnel sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, elle est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou monocristallin de silicium <sup>[4]</sup>.

## I-3. Principe de dépôt de couches minces :

Il n'existe pas une méthode standard pour former une couche mince sur une surface solide qui peut être utilisée dans différentes applications.

La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion. Pour caractériser les différents processus de dépôt il faut spécifier les paramètres suivants :

- 1- le milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide).
- 2- La nature des particules de revêtement (atomes, molécules, ions).
- 3- La méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation, réaction sur une des électrodes).
- 4- La nature de la réaction sur la surface de substrat (condensation, réaction chimique, implantation).



### I-4. Techniques de dépôt :

Les techniques de dépôt qui seront utilisées pour déposer les oxydes métalliques en couches minces (isolant, semi-conducteur et oxydes....) peuvent être classées en deux groupes (Fig. (I.1)).

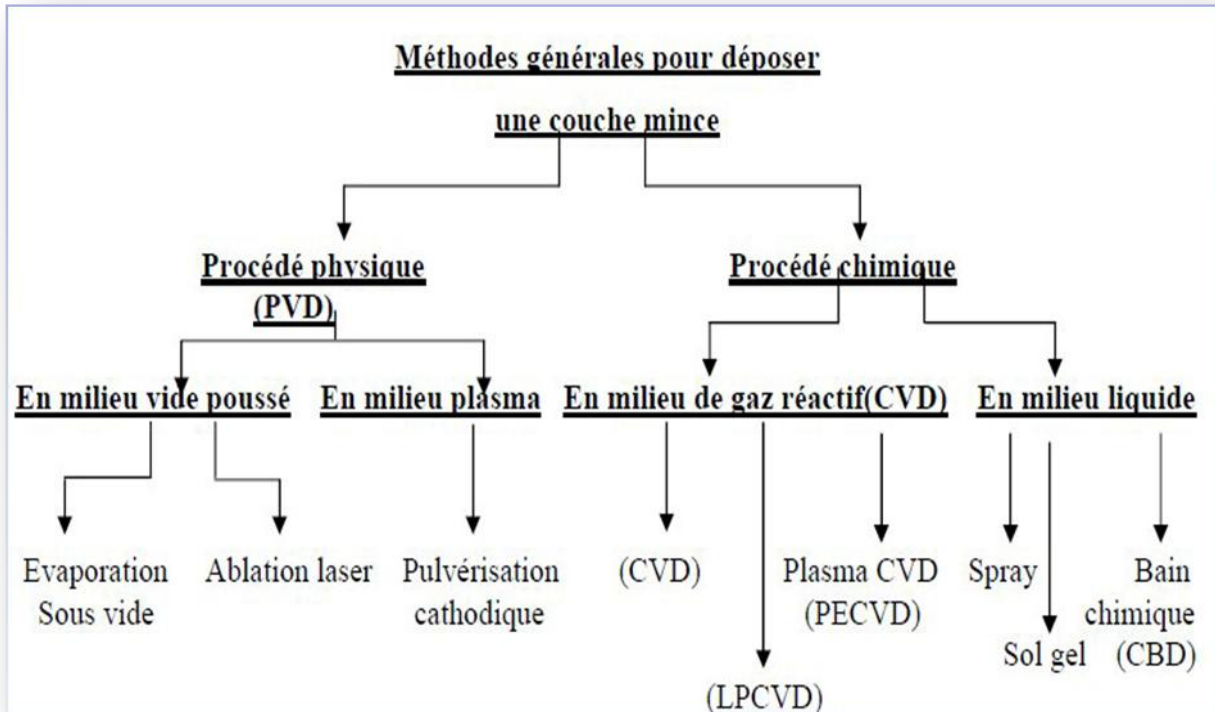


Fig. (I.1) : Techniques de dépôt qui seront utilisées pour déposer des couches minces.

Le premier groupe contient les techniques de dépôts physiques qui se basent soit sur un processus d'évaporation sous vide [5, 6], soit sur un processus d'éjection de la matière par pulvérisation [7, 8, 9]. Les techniques de dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapour Deposition (PVD)) sont parmi les applications les plus utilisées pour réaliser des couches minces à température inférieure (800°C) [10].

Le second groupe contient les techniques de dépôt chimique, cette méthode comporte; les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide.les méthodes sont le dépôt à vapeur chimique (Chemicals Vapour Diposition (CVD)), PECVD [11, 12], Sol gel [13] et spray pyrolyses [14, 15] ...etc.



### I-5. Définition des Oxydes transparents conducteurs TCO :

Les oxydes transparents conducteurs sont des semiconducteurs qui ont des largeurs de bandes interdites inférieures ou égales 4eV, qui séparent la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) communément appelée gap et notée  $E_g$ . Pour passer les électrons de la BV vers la BC, il faut qu'ils acquièrent de l'énergie, comme ces matériaux possèdent un large gap, sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Les oxydes métalliques sont des oxydes transparents possédant tous leurs propres propriétés. Ainsi l'oxyde de vanadium possède une transition métal-semiconducteur dépendant de la température. A la température de 68°C le matériau change de structure et son comportement passe de semiconducteur à métallique [16, 17, 18].

L'existence des matériaux montrant simultanément une transparence optique et une bonne conductivité électrique exige un gap d'énergie large ( $\geq 3$  eV). Ces matériaux peuvent être dopés (intentionnellement ou involontairement) afin de moduler la position du niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction (valence) en introduisant les électrons mobiles (trous). En raison des mobilités relativement faibles ces matériaux, conducteurs transparents ont été utilisés dans des applications passives tout en les dopant afin de maximiser leur conductivité. Récemment, tous les conducteurs transparents connus étaient de type n. En 1997, les chercheurs travaillent la première conductivité transparente type p ( $\text{CuAlO}_2$ ) [19].

Le fait de noter le rapport des matériaux transparents conducteurs par type de conductivité est tout à fait raisonnable. Dans ces matériaux la conductivité bipolaire est rare. Seulement dans deux semi-conducteurs transparents, en l'occurrence, il a été rapporté GaN [20] et  $\text{CuInO}_2$  [21], qu'il a montré une conductivité bipolaire.

### I-6. Les propriétés de semiconducteur type TCO :

En 1956, Thelen et al. [22] démontrent cette bivalence de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis la découverte des propriétés connues d'ITO d'aujourd'hui.

En 1957, on a observé le premier rapport d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible sur les couches minces d'oxyde de cadmium  $\text{CdO}$  [23].

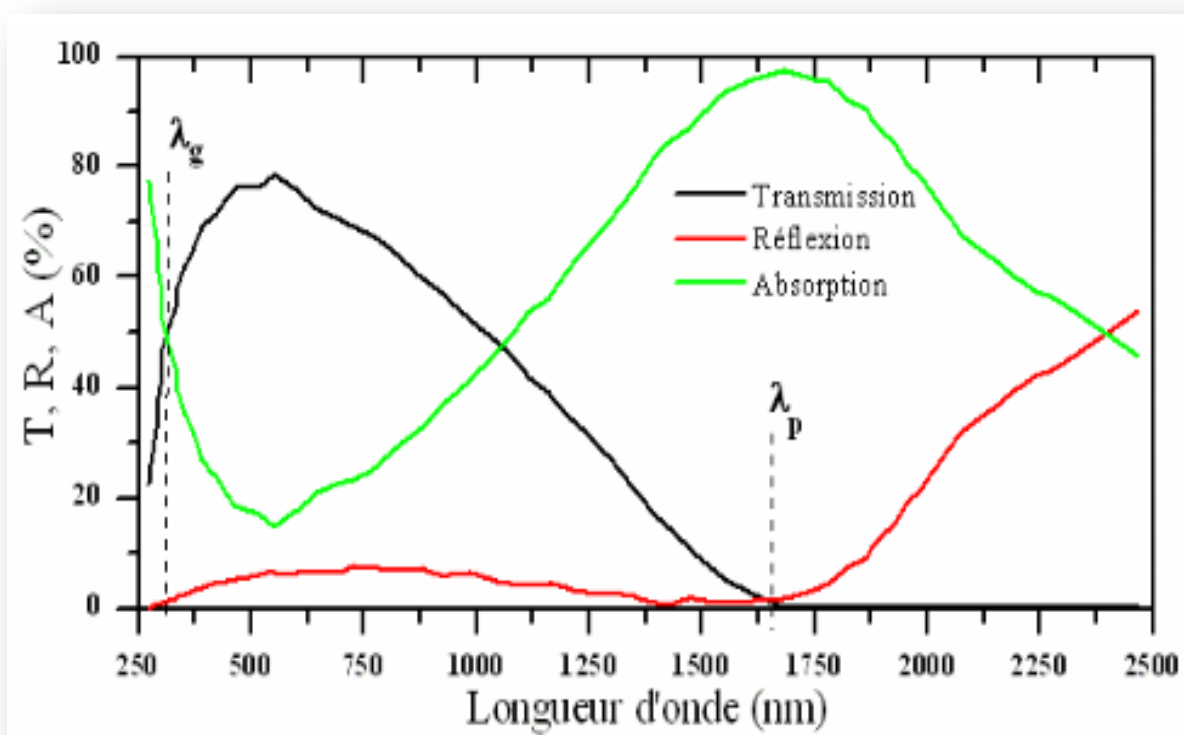
#### I-6-1. Propriétés optiques

Les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux existant dans une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible. La transmittance est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers les couches minces



considérées. Elangovan et al. <sup>[24]</sup> présentent le spectre d'absorption qui a été déduit des spectres de transmission et de réflexion (fig. (I.2)). Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) ou des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à  $\lambda_p$ , qui est dû à l'absorption des électrons libres.

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. A faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ( $\lambda < \lambda_g$ ), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettra d'aller dans la bande de conduction. A haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ( $\lambda > \lambda_p$ ), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau.  $\lambda_p$  est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude <sup>[25]</sup>.



**Fig. (I.2) :** Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO<sub>2</sub>:F de 1.14  $\mu$ m d'épaisseur <sup>[24]</sup>

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident.



Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance  $\omega_p$ , correspondant à la longueur d'onde  $\lambda_p$  selon la relation suivante (I-1) :

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \dots\dots\dots (I-1)$$

Où :  $c$  : est la vitesse de lumière.

A cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité <sup>[26]</sup>. Les TCO ont un comportement similaire aux diélectriques dans cette région et sont transparents pour  $\omega > \omega_p$ . Dans cette fenêtre optique, le film est très peu absorbant ( $k^2 \ll n^2$ ).

### **I-6-2. Propriétés électriques :**

Les oxydes conducteurs transparents sont des semi-conducteurs, et les semi-conducteurs sont des solides cristallins dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal <sup>[27]</sup>.

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon). La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron volt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée  $n$ , celle des trous  $p$ . alors le grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type  $n$ .

### **I-7. Dopages des semiconducteurs (TCO) :**

Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous :  $n = p = ni$  ;  $ni$  est la concentration intrinsèque. Tout dopage sert à modifier

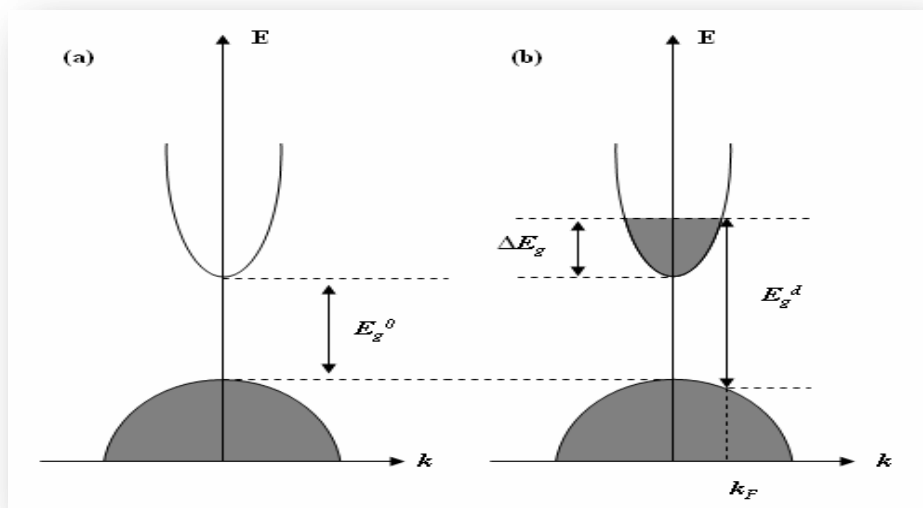


cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs. La fig. (I.3) présente un semiconducteur type TCO non dopée et dopé.

On a toujours la loi d'action de masse (I-2):

$$\bar{p}\bar{n} = ni^2 \dots\dots\dots (I-2)$$

Il existe deux types de dopage pour un semiconducteur intrinsèque assimilé par le dopage de type N et type P.



*Fig. (I.3): Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés [28].*

**I-7-1. Dopage de type N :**

Il existe de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO [28]. Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor, est l'un des meilleurs dopants pour SnO<sub>2</sub> [29]. Pour ZnO, des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore [30] ou encore au lithium [31]. Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCO semi-conducteurs.

En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.



### **I-7-2. Dopage de type P :**

Les semiconducteurs de type P sont également des semiconducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage P est de créer un excès de trous.

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le SnO<sub>2</sub> ou le ZnO sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique réalisé par Zhang et al. Confirme cette tendance <sup>[32]</sup>. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages : ZnO:N <sup>[33]</sup>, ZnO:Al-N <sup>[34]</sup>, SnO<sub>2</sub>:Sb <sup>[35]</sup> etc. L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut être celle des TCO comme CuAlO<sub>2</sub> <sup>[36]</sup>, une découverte de l'équipe d'Hosono <sup>[37]</sup>.

### **I-8. Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) :**

Un semi-conducteur magnétique dilué (DMS) est un semi-conducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est substitué par des atomes portant une propriété magnétique. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin <sup>[2]</sup>.

#### **I-8-1. Familles des semi-conducteurs magnétiques**

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes : les semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semiconducteurs magnétiques dilués dans lesquels les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire. <sup>[2]</sup>

##### **I-8-1-1. Semi-conducteurs avec éléments magnétiques formant un réseau périodique**

Ces films sont constitués de matériaux semi-conducteurs dans lesquels une grande quantité des métaux de transitions ou terres rares (ces dopants sont des éléments magnétiques) est introduite de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (fig. (I.4.a)) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures (CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> <sup>[38, 39]</sup>, FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> <sup>[40]</sup>, EuO <sup>[41]</sup>) et certains manganites. Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente des



semiconducteurs «traditionnels», ce qui rend leur intérêt d'intégration dans les filières existantes de la microélectronique (Si, GaAs) limité [2].

### **I-8-1-2. Semi-conducteurs avec éléments magnétiques substituant aléatoirement les cations (DMS) :**

Pour les semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (DMS) nous distinguerons plusieurs types de DMS (Fig. (I.4.c)) à la matrice semi-conductrice hôte:

1. type III-V où l'on trouve entre autre le GaMnAs et l'InMnAs.
2. type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe.
3. type IV-VI comme le  $Pb_{1-x}Sn_xMn_yTe$ .
4. type II-VI comme le ZnTMO et le CdTMTe (TM=ion de la série des métaux de transition).
5. Les oxydes semi-conducteurs tels que le  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  et  $HfO_2$ .

Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et sélénure dopés au manganèse ( $A_{1-x}^{II}TM_xB^{VI}$  où  $A^{II} = Zn, Cd, Hg$  et  $B^{VI} = O, Se, Te$ ), ont été intensivement étudiés au cours des années 70 et 80 [42, 2]. Les propriétés magnétiques de ces matériaux sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [43, 44]. Actuellement les études se concentrent prioritairement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro-structures et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ) [45, 46]. Dans les DMS IIVI ( $CdTe$ ,  $ZnO$ , ...), les ions magnétiques sont isoélectriques. Donc, ils ne changent pas les propriétés électriques du semi-conducteur. Par conséquent, les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés.

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font l'objet de nombreux travaux. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. en 1989, Ohno a reporté l'existence d'une phase homogène d' $In_{1-x}Mn_xAs$  ferromagnétique [47], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [48]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  qui fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques depuis 1996 [49]. Mais la température de Curie est la limitation majeure de ces DMS. En effet, la



température observée la plus élevée qui est celle du GaMnAs élaboré par épitaxie par jet moléculaire (MBE) n'est que de l'ordre de 173 K <sup>[50]</sup>.

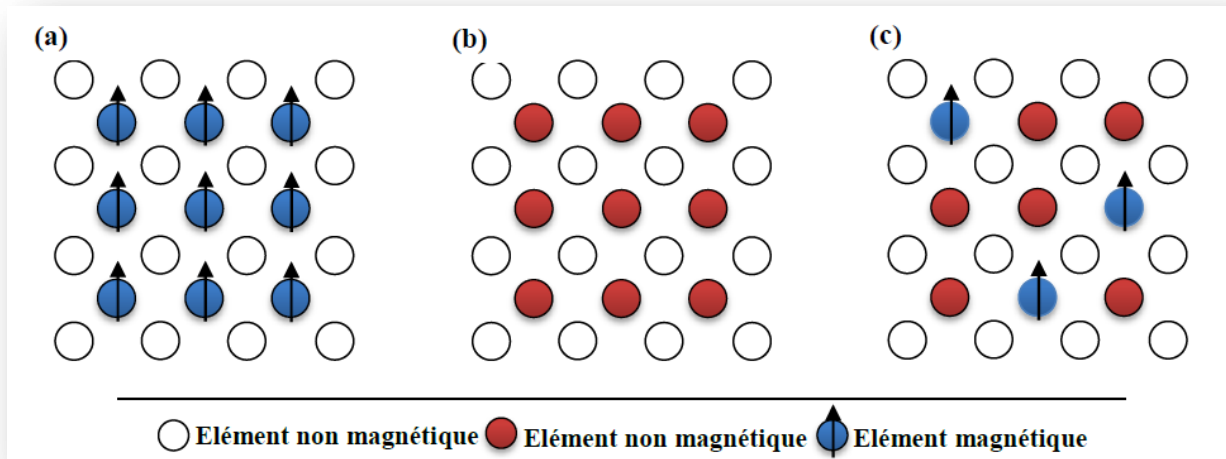


Fig. (I.4): présente trois types des semiconducteurs DMS <sup>[2]</sup>:

(a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques. (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents  $Mn^{2+}$  sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs est dominant. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui constitue un inconvénient pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

### I-8-1-3. Avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI <sup>[2]</sup>

Les matériaux (DMSs) à base de semi-conducteurs III-V et II-VI sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car ils possèdent quelques avantages intrinsèques :

1. grands temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres.
2. forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins.
3. localisation des porteurs au sein d'hétéro-structures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques.
4. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins.



### **I-9. Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu sur les techniques les plus importantes d'élaboration des couches minces. A notre travail, on utilise la technique de spray pyrolyse. La description complète de cette manip est consultable au chapitre III.

Les oxydes conducteurs transparents TCO et les Semiconducteurs magnétiques dilués DMS sont des matériaux plus intéressants. Ces matériaux sont des semiconducteurs qui ont des bandes inférieures ou égales  $4\text{eV}$  qui séparent la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) communément appelée gap et notée  $E_g$ .

Dans notre travail, nous avons étudié l'oxyde de zinc non dopé et dopé par Al (TCO) et Fe (DMS). La description complète des études des nos couches est consultable au chapitre IV.

*Chapitre II :*  
*Propriétés Physico-chimiques*  
*d'Oxyde de Zinc et Leurs*  
*applications*



## II-1. Préambule :

Ces dernières années, l'oxyde de zinc est devenu un sujet de recherche intéressant. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semiconducteur de large gap par conséquent, transparent <sup>[1, 2]</sup>. Une discussion assez détaillée des propriétés importantes d'oxyde de Zinc est donnée dans ce chapitre. ZnO présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications: varistances (dispositifs électroniques en céramique polycristalline avec des caractéristiques courant-tensions non linéaires) sont employées pour limiter de grandes coupures de tension <sup>[3]</sup>. ZnO peut également trouver de applications en optoélectronique <sup>[4]</sup>, photoluminescence <sup>[5,6]</sup>, électroluminescence <sup>[7]</sup>; comme sonde de produit chimique dans la couche mince <sup>[8]</sup>; et comme matériel piézoélectrique <sup>[9]</sup>. L'oxyde de Zinc (ZnO) montre un grand degré de photoconductivité <sup>[10]</sup>.

L'oxyde de zinc possède aussi une bonne stabilité mécanique et thermique, non toxique, peu chère et abondante sur la terre. Alors, pour ses propriétés, il est devenu un candidat prometteur pour diverses applications telles que : les écrans d'affichages, les détecteurs de gaz, les diodes lase, les cellules solaires photovoltaïques et les optique non linéaire.



## II-2. Choix de ZnO :

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques, et très abondants sur la Terre. C'est un avantage indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

De plus, l'oxyde de Zinc (ZnO), lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO<sub>2</sub> et l'ITO, dans la transmission optique est dégradée par ce plasma [11,12]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

## II-3. Propriétés d'oxyde de zinc :

### II-3-1. Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6mm, Il se cristallise en un réseau hexagonal de type wurtzite, dans lequel les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (fig. II.1).

En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique. Au lieu de cela, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Chaque atome de Zinc entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa.

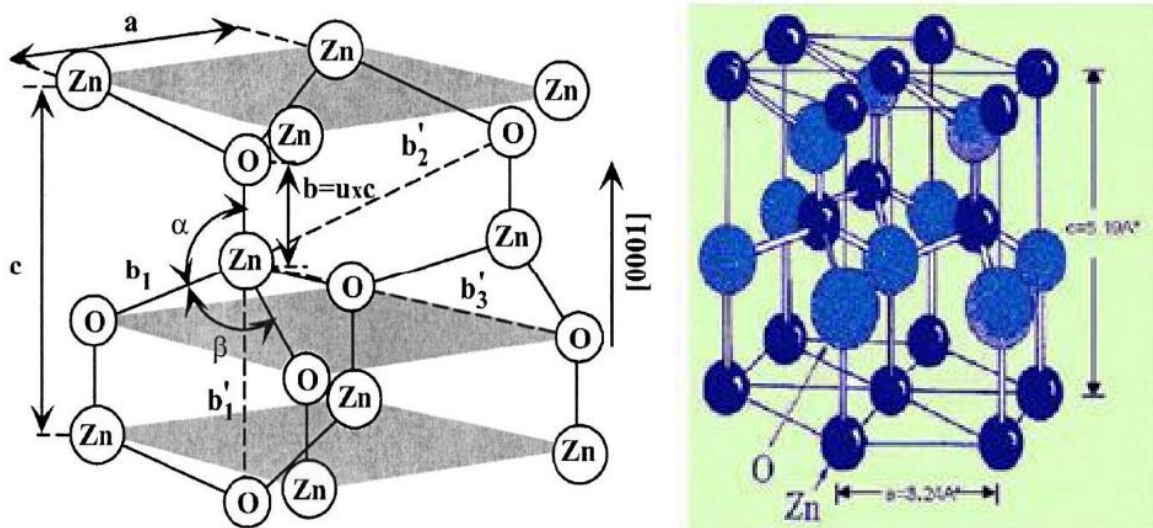
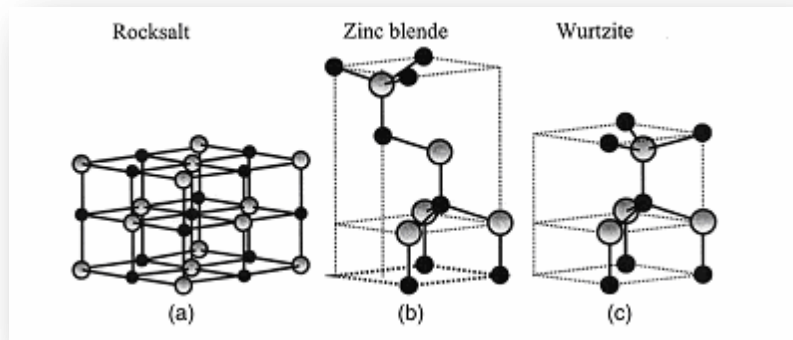


Fig. (II.1): Structure cristalline du ZnO (Wurtzite) [13, 14]



La structure cristalline associée, qui appartient au système cristallin hexagonal, est appelée wurtzite. Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique (blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15Gpa) au ZnO de structure wurtzite, les transforme en phase Rocksalt qui est métastable.

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. 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 dû des liaisons Zn-O<sup>[15]</sup>. La fig. (II.2) présente les trois structures cristallines de ZnO.



**Fig. (II.2):** Représentation les structures de ZnO :

(a) cubique Rocksalt, (b) cubique zinc Blende et (c) hexagonal Wurtzite<sup>[16]</sup>.

Toutefois, les cristaux de ZnO se cristallisent généralement dans la structure Wurtzite avec le groupe d'espace P6<sub>3</sub>mc<sup>[17]</sup>. Cette structure est constituée d'une interpénétration de mailles hexagonales séparées le long de l'axe C par la coordonnée u définie par (II-1) :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c_2}{3a_2} \dots \dots \dots \text{(II-1)}$$

La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont : O<sup>2-</sup> : (0, 0,0) ; (2/3,1/3,1/2) et Zn<sup>+2</sup> : (0, 0,3/8) ; (2/3,1/3,7/8).

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation (II-2) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots \text{(II-2)}$$



Le tableau (II.1) regroupe les caractéristiques cristallographiques du semi-conducteur ZnO. D'autre part le ZnO appartient à la classe cristalline 6mm et vu la disposition alternée des atomes, la structure wurtzite de ZnO présente une polarité cristallographique le long de l'axe c.

L'orientation préférentielle des couches minces d'oxyde de zinc dépend de plusieurs conditions tel que : la technique de dépôt, type de substrat, température de dépôt, taux de dopage ainsi que les éléments utilisés comme dopant. L'orientation préférentielle d'oxyde de Zinc non dopés est suivant la direction (002).

En effet, l'augmentation du taux de dopage des couches minces de ZnO dégrade la cristallinité de ces dernières. Mais, plusieurs études présentent l'influence du taux de dopage par l'aluminium à couche mince d'oxyde de Zinc (ZnO) obtenu par spray pyrolyse. Lorsque la concentration de l'aluminium augmente la cristallinité des couches se transforme de l'orientation préférentielle (002) vers des orientations aléatoires.

**Tableau (II.1) :** Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de Zinc <sup>[18]</sup>

| Réseau  |                   | Hexagonal, Wurtzite                                   |                          |
|---|-------------------|---|--------------------------|
| Paramètre de maille   |                   | a= 3,2499 Å<br>c/a = 1,6019<br>c=5,2060 Å             |                          |
| Distance entre O <sup>2-</sup> et Zn <sup>2+</sup> , les plus proches voisins |                   | Suivant l'axe c<br>Pour les trois autres              | d= 1,96<br>d= 1,98       |
| Rayon Ionique pour une coordination tétraédrique                              | Liaison covalente | Zn neutre = 1,31 Å    O neutre = 0.66 Å               |                          |
|   | Liaison ionique   | Zn <sup>2+</sup> = 0,60 Å                             | O <sup>2-</sup> = 1.38 Å |
| Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique                           |                   | Zn <sup>2+</sup> = 0,74 Å<br>O <sup>2-</sup> = 1.24 Å |                          |

### II-3-2. Propriétés électroniques de ZnO :

L'oxyde de zinc stœchiométrique se comporte comme un isolant mais lorsque celui-ci dérive de stœchiométrie, il devient semiconducteur du groupe A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> de type n. toujours les conditions et la méthode de préparation sont influencées aux propriétés électroniques de ZnO. Le tableau (II.2) donne quelques propriétés électriques de ZnO.



La résistivité des couches minces d'oxydes de zinc diminue lorsque la température de dépôt augmente. Alors la cristallinité de ces couches est améliorée, qui présente un grand exciton d'énergie d'environ 60meV à température ambiante, avec un bande interdite d'environ 3.3 eV, ce qui permet de la classer comme un semiconducteur à large bande interdite, cette valeur de bande peut varier suivant la technique d'élaboration et le taux de dopage :

✓ Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle ou par création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons)

✓ Soit un substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valences différentes (ions III, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>.....)

*Tableau (II.2): quelques propriétés électriques d'oxyde de Zinc*

|                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| Nature de la bande                    | Direct                                  |
| Largeur de la bande interdite à 4.2°K | 3.4 eV                                  |
| Largeur de la bande interdite à 300°K | 3.34± 0.02 eV                           |
| Type de conductivité                  | n et p                                  |
| Mobilités maximale des électrons      | 200 cm <sup>2</sup> / V.S               |
| Masse effective des électrons         | 0.028 m <sub>0</sub>                    |
| Masse effective des trous             | 0.6 m <sub>0</sub>                      |
| Densité d'état dans BC                | 3.71* 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> |
| Densité d'état dans BV                | 1.16 * 10 <sup>19</sup>                 |
| Vitesse thermique des électrons       | 2.2 * 10 <sup>7</sup>                   |
| Vitesse thermique des trous           | 1.5 * 10 <sup>7</sup>                   |
| Résistivité maximale                  | 10 <sup>9</sup>                         |
| Résistivité minimale                  | 10 <sup>-1</sup>                        |

Il est intéressant de signaler que le dopage de ZnO avec l'Al fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, en réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du zinc. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'absorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent. En pratique, on obtient uniquement par dopage un semiconducteur de type n. les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés, de l'ordre de 10<sup>20</sup> atomes/cm<sup>3</sup>, permettant d'atteindre des résistivités très faibles, de l'ordre de 10<sup>-4</sup>Ω.cm, alors la conductivité de ces couches est très élevée >5.10<sup>3</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>.



### II-3-3. Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine de visible grâce à son large gap, ce qui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO) lorsqu'il est dopé. Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration de dopant.

L'oxyde de zinc fait partie de la famille des oxydes semiconducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets. L'indice de réfraction d'oxyde de zinc varie entre 1.9 à 2.2 pour les couches minces, pour cela l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. Nous donnons une énergie de gap optique d'oxyde de zinc d'environ 3.3eV.

En ce qui concerne la transmittance des films minces de ZnO, elle est en moyenne supérieure à 75% dans le visible et sensiblement indépendante de l'épaisseur. Par ailleurs, à partir de la transmittance nous avons calculé l'énergie interdite. Dans le cadre de l'exemple précédant et pour la même concentration de dopage en Al il y a apparition d'une large bande verte à 500 nm dans le spectre de la photoluminescence qui est due, selon M. Salah et al <sup>[19]</sup> aux défauts provoqués dans la structure de ZnO par l'incorporation de l'aluminium.

Les mesures de transmission montrent qu'elle est élevée dans la région visible avec une limite d'absorption abrupte à 375 nm <sup>[20]</sup>. L'augmentation du nombre de couches (Fig. (II.3)) révèle une diminution de la transmission et un décalage du gap optique vers les grandes longueurs d'onde.

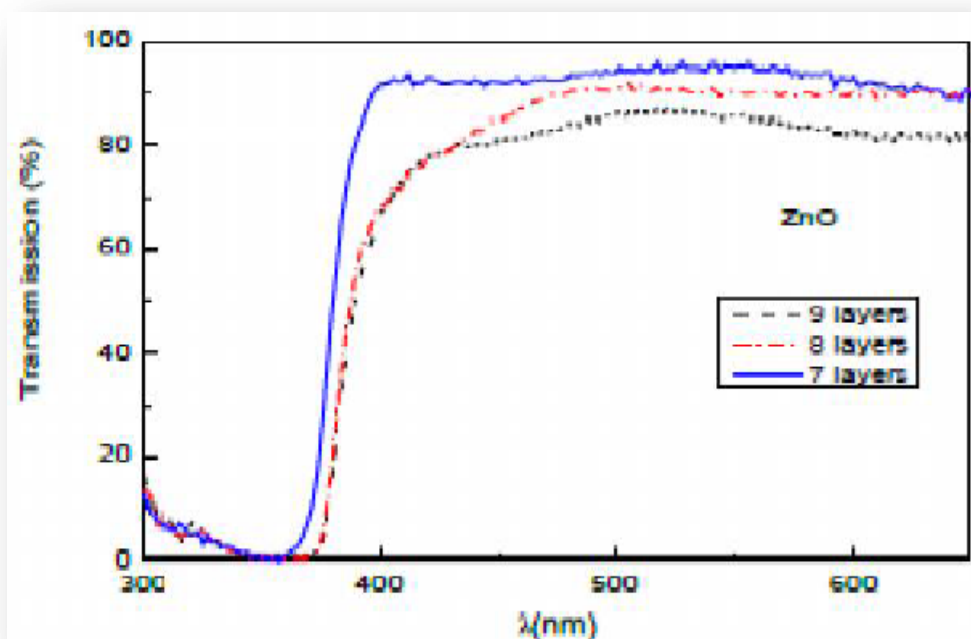
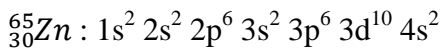
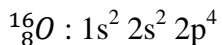


Fig. (II.3): Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopées <sup>[21]</sup>.



### II-3-3-1. Structure électronique de bande :

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



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

La fig. (II.4) explique bien l'allure de la structure de bande de ZnO [22, 23]. Il existe en réalité six bande  $\Gamma$  résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zn.

La structure électronique des bandes montre que l'oxyde de zinc est un semiconducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de bande interdite est de l'ordre de 3.3eV [24].

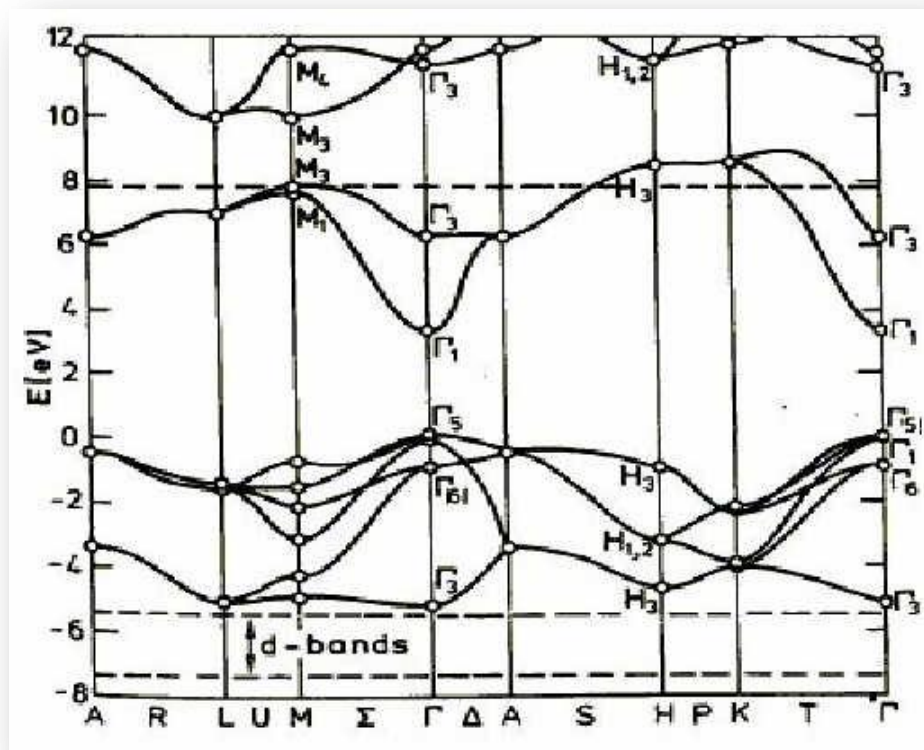


Fig. (II.4): Structure des bandes d'énergie de ZnO [22]

### II-3-3-2. Modification de la structure en bandes d'énergie :

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande



de conduction et la bande de valence. Lors d'un dopage N (Fig. (II.5.a)), l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque. Lors d'un dopage P (Fig. (II.5.b)), l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence. L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence.

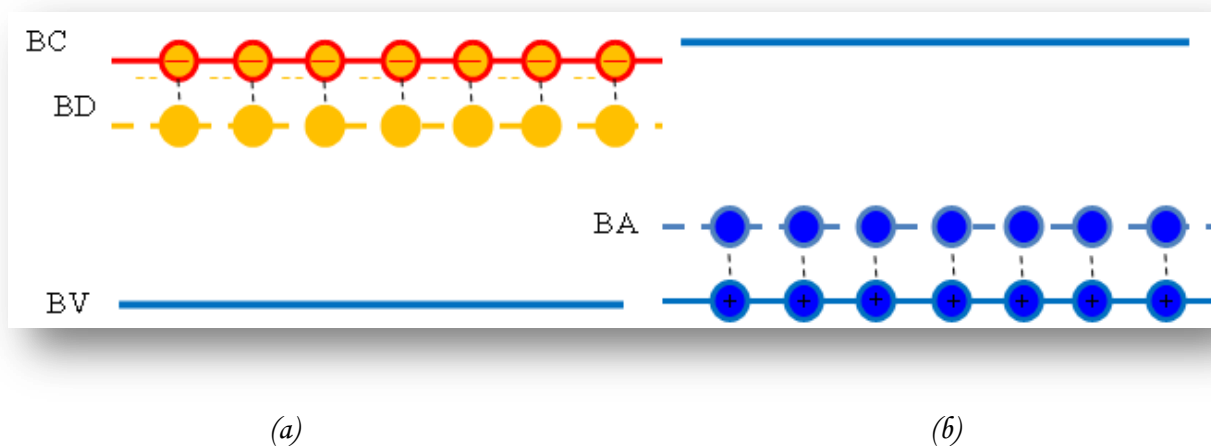


Fig. (II.5): représentation du niveau énergétique de l'élément dopant :

(a) Dopage de type n ; (b) Dopage de type p.

#### II-3-4. Propriétés magnétiques de ZnO :

Il y a des métaux de transition (Fe, Mn, Mg, Co.....), dans ce cas les couches minces d'oxyde de zinc ZnO dopées par ces métaux sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) <sup>[25]</sup>. En particulier l'objectif est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de curie supérieure à l'ambiante. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO et ce avec des teneurs importantes (5 à 40% suivant l'ion à insérer) <sup>[26]</sup>

#### II-3-5. Propriétés piézoélectriques:

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semiconducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75) <sup>[27]</sup>. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non



Centro-Symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité du ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique <sup>[28]</sup>.

### II-3-6. Propriétés chimiques et catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) <sup>[29]</sup>. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) <sup>[30, 31]</sup>. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène <sup>[32]</sup>, ou encore l'oxydation des phénols <sup>[33]</sup>. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre <sup>[34]</sup>. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de  $Zn(OH)_2$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $NH_3$  et  $Zn(OH)_2$  par activation ultrasonique en milieu aqueux <sup>[35]</sup>.

### II-3-7. Synthèse du ZnO en couche mince :

L'oxyde de zinc est un grand matériau intéressant dans les applications industrielles et joue un rôle de plus en plus important dans notre vie quotidienne. L'étude de ce matériau est nécessaire pour bien maîtriser ses propriétés liées aux modes de réparation.

On appelle couche mince, un matériau dont l'épaisseur est très petite devant les deux autres dimensions (largeur et longueur). En pratique, une couche est considérée mince lorsque son épaisseur est inférieure à quelques 100nm. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne des modifications des propriétés physiques selon cette dimension. Selon la nature



du processus, les techniques utilisées pour la synthèse de couches minces de ZnO peuvent être divisées en deux groupes : les processus chimiques et les processus physiques.

#### II-4. Intérêts des couches minces de ZnO :

De nos jours, l'utilisation de ZnO sous forme de couches minces est devenue fréquente dans le domaine technologique : Que se soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique. Le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix, dans ce qui suit nous citons quelques unes de ces principales applications :

1. Les films minces de ZnO sont utilisés comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin ainsi ils peuvent être utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques <sup>[36, 37]</sup>.

2. De plus, ils sont utilisés dans les varistors et dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs et les filtres. Ils sont également utilisés en télécommunications dans les résonateurs, (pour les communications radio), et dans les traitements d'images ainsi que dans les dispositifs à onde acoustique de surface <sup>[38]</sup>.

3. Les propriétés optiques de ZnO en couche mince sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut être également utilisé pour la fabrication de photo-détecteur ultraviolet. Dans ce cas précis les couches sont souvent dopées à l'aluminium et lors de l'illumination par une lumière monochromatique adéquate (350 nm) un photo-courant est généré.

4. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteur de pression.

5. Leurs propriétés chimiques leur confèrent la particularité de détection de gaz <sup>[39]</sup>, nous citons l'exemple du gaz de méthane qui est très volatil lorsqu'il est mélangé à l'air, il peut même exploser suite à son inflammabilité. Il est 20 fois plus néfaste que le CO<sub>2</sub>. C'est pourquoi des recherches récentes sont en cours pour détecter sa présence dans notre environnement et dans notre atmosphère. P. Bhattacharyya et al <sup>[40]</sup> ont démontré que le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection de ce gaz néfaste.

L'oxyde de zinc (ZnO) présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la



protection des surfaces. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes mais ils relèvent tous des procédés décrits précédemment.

#### II-4-1. Les avantages de l'oxyde de zinc :

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants :

- ✚ Non toxique
- ✚ Effet piézoélectrique élevé parmi le plus haut de tous les semiconducteurs.
- ✚ Conductivité thermique plus élevée de  $0.54 \text{w.cm}^{-1}/\text{c}^{-1}$  comparée à 0.5 pour la GaAs.
- ✚ La plus grande énergie de liaison d'excitations des semiconducteurs 60 meV.
- ✚ Module de cisaillement très grand  $\approx 45.5 \text{ Gpa}$ , ce qui indique la stabilité de cristal, par exemple: 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.
- ✚ Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.

#### II-4-2. Différents types de défauts dans l'oxyde de zinc :

Les défauts présents dans l'oxyde de zinc (ZnO) dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de matériau.

On pourra énumérer les défauts suivants :

- 1- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étranges)
- 2- Défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains)
- 3- Défauts plans (macles, joints de grains)

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (phonon) ou électrique (électrons, trous et excitons....)

#### II-5. Applications des couches minces d'oxydes de zinc :

Il y a plusieurs nombreuses applications faisant appel au ZnO dans de nombreux domaines, parmi lesquelles on citera. De nos jours, l'utilisation de ZnO sous forme de couche mince et devenue fréquente dans le domaine technologie : que se soit en électronique, en optique, en chimique ou en mécanique. L'oxyde de zinc en couche mince occupe désormais une place de choix, dans ce qui suit ; nous rappelons quelques unes de ces principales applications.

##### II-5-1. Utilisation de poudres de ZnO :

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une



plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension <sup>[41]</sup>. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension <sup>[42]</sup>.

### II-5-2. Application aux photopiles solaires :

Les progrès réalisés durant les dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base d'oxyde de zinc sont remarquables. La structure de base d'une telle cellule est donnée par la Fig. (II.6). Cette cellule solaire est composée d'un empilement des couches déposé suivant :

- Une électrode transparente et conductrice d'ITO est déposée sur une lame de pyrex est utilisé comme contact arrière.
- Ensuite une couche d'oxyde de zinc non dopée ou dopée (Al, In, ..... ) est déposée sur la couche d'ITO.

Pour former la jonction, on dépose le CuInSe<sub>2</sub> en deux étapes :

- ✓ Une première couche R<sub>1</sub> de grande résistivité ( $\rho=10 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $d=1 \text{ à } 1.5\mu\text{m}$ ) forme l'hétérojonction avec CdS comme couche mince.
- ✓ Une deuxième couche de faible résistivité ( $\rho=10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$ ,  $d= 0.8 \text{ à } 1\mu\text{m}$ ) permettant la prise de contact et jouant le rôle de miroir pour les porteurs minoritaires.

Par rapport à la photopile type CdS/CuInSe<sub>2</sub>, l'introduction de ZnO permet un élargissement de la fenêtre. Ceci va permettre un accroissement du courant de court circuit.

L'augmentation du photo-courant provient du fait que :

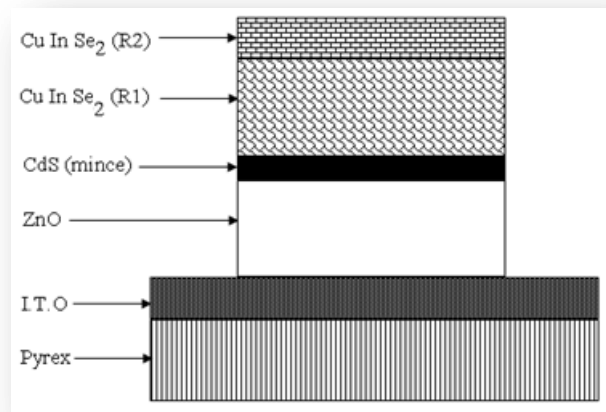
1. ZnO transmet les photons dont les longueurs d'ondes sont supérieures à 380 nm.
2. ZnO réduit les pertes par réflexion au delà du spectre visible.

Plusieurs facteurs limitent le photo-courant (réflexions optiques, dans la couche frontale l'absorption optique non désirée, l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante, la collecte incomplète des porteurs minoritaire). Pour y remédier, il faudrait :



- ✓ améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO, afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma.
- ✓ Réduire l'épaisseur de la couche absorbante de  $\text{CuInSe}_2$
- ✓ Utiliser un réflecteur arrière ce qui susciterait l'absorption des photons dans la région active du composant.

Améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs pour les porteurs minoritaires, ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes.



**Fig. (II.6) :** Coupe de la cellule  $\text{CuInSe}_2$  (R2/R1)/CdS (mince)/ZnO/I.T.O/Pyrex<sup>[43]</sup>.

### II-5-3. Hétérojonction ZnO/Si :

Au cours de ces dernières années, beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude de l'hétérojonction ZnO/Si.

La conversion de l'énergie solaire est le résultat de l'absorption de photons donnant lieu à la création de paires électrons-trous. Un champ électrique permanent au sein de la structure, permet la séparation rapide de ces porteurs pour éviter les phénomènes de recombinaison.

Dans les cellules solaires conventionnelles, ce champ électrique est nécessaire pour la séparation des porteurs de charges. Il est créé par une jonction pn réalisée généralement par diffusion du phosphore sur un même substrat de silicium monocristallin. Or, le coût de mise en œuvre de telles cellules est élevé ; De plus à cause de la réflectivité élevée du silicium dans la gamme de visible, presque 30%. D'autres alternatives sont nécessaires. Parmi celles-ci, on retrouve les hétérojonctions TCOs/Si. A ce jour, elles ont été étudiées telles que ITO/Si<sup>[44]</sup>,  $\text{SnO}_2/\text{Si}$ <sup>[45]</sup>,  $\text{ZnO}/\text{Si}$ <sup>[46, 47]</sup>. Dans ces types de cellules, la couche de TCO sert d'une part comme couche antireflet



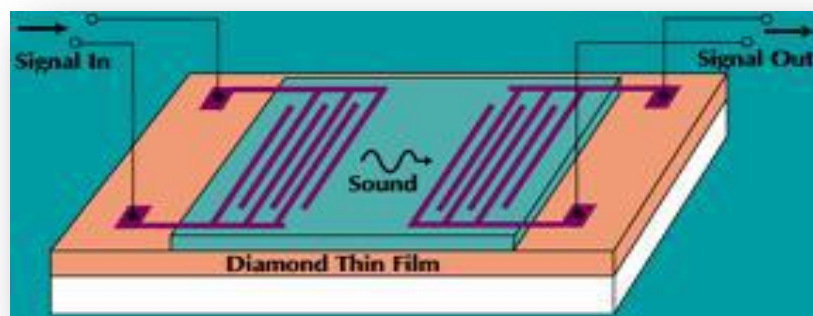
par optimisation de son épaisseur optique. (nd) et d'autre part pour la formation de la zone de déplétion à l'interface entre celle-ci et le substrat de silicium (Si).

#### II-5-4. Electrodes transparents :

En pratique, les TCOs en couches minces utilisés tant qu'électrodes transparents sont polycristallines ou amorphes, ils possèdent une résistivité électrique de l'ordre de  $10^{-3}\Omega\text{cm}$  ou inférieure et transmission de 80% ou supérieure dans la gamme de visible. De plus, ces TCO doivent avoir une concentration en électron libre de l'ordre de  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  ou supérieure et un gap optique de 3 à 4 eV [48]. Les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme contact transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires en couches minces.

#### II-5-5. Applications piézoélectriques :

Les matériaux piézoélectriques sont des matériaux particulièrement intéressants en électronique, notamment dans les filtres à ondes acoustique de surface SAW (Surface Acoustic Wave). Des filtres ont été développés avec des matériaux conventionnels, le schéma de principe d'un tel filtre est présenté sur la Fig. (II.7).



*Fig. (II.7): Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ) sur un film de diamant CVD polycristalline déposé sur un substrat de silicium [49]*

Le signal électrique d'entrée génère une déformation qui devient une onde progressive dans un matériau piézoélectrique recouvert avec des électrodes inter-digitées et lithographiées en surface. Cette onde de déformation se propage à la vitesse du son vers l'extrémité opposée et engendre, par effet piézoélectrique inverse, une tension qui est la réplique de la tension entrée. L'effet filtre apparait dans le fait que seuls sont propages les signaux ayant une fréquence dans une bande de fréquence. Elle est centrée sur une fréquence moyenne  $F=V/\lambda$ , où  $V$  représente la vitesse du son dans le matériau piézoélectrique et  $\lambda$  la distance inter-digit de l'entrée.



Avec les matériaux conventionnels tels que le quartz, le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) ou l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), la vitesse du son varie de 2500 à 4500 m/s. La fréquence centrale  $F$  du filtre est de l'ordre de 2,5 GHz. Pour aller au-delà, les chercheurs ont imaginé de générer l'onde acoustique de déformation dans un matériau piézoélectrique et la faire propager dans le diamant qui présente une vitesse de propagation du son deux à trois fois plus élevée que dans les matériaux piézoélectriques conventionnels. En utilisant du  $\text{ZnO}$  ou du  $\text{LiNbO}_3$  sur du diamant CVD, la vitesse du son équivalente est de l'ordre de 10000 m/s. L'énergie transmise dépend fortement du couplage à l'interface entre les deux couches actives. La dimension d'un tel filtre est de l'ordre de quelques centaines de microns [49, 50]

### II-5-6. Applications optoélectroniques :

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semiconducteurs à large bande interdite tel que l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  en optoélectroniques. Les principaux objectifs sont la réalisation des détecteurs ultraviolets (UV) et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en émetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de  $\text{ZnO}$  peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres parts, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de têtes de lecteurs capables de lire les données stockées en grande densité.

L'énorme potentiel pour l'usage de  $\text{ZnO}$  dans les applications optoélectroniques peut être expliqué dans le tableau (II.3)

*Tableau (II.3) : Comparaison des principales propriétés des composés semi-conducteurs.*

| Matériau | Structure cristalline | paramètres de la maille |        | Energie de cohésion (eV) | Energie de fusion (eV) | Energie d'excitons (eV) |     |
|----------|-----------------------|-------------------------|--------|--------------------------|------------------------|-------------------------|-----|
|          |                       | A (Å)                   | C (Å)  |                          |                        |                         |     |
| ZnO      | Wurtzite              | 3.25                    | 5.207  | 3.37                     | 1.89                   | 2248                    | 60  |
| ZnS      | Wurtzite              | 3.82                    | 6.261  | 3.8                      | 1.59                   | 2103                    | 30  |
| ZnSe     | Zinc blende           | 5.66                    |        | 2.7                      | 1.29                   | 1793                    | 20  |
| GaAs     | Zinc blende           | 5.65                    |        | 1.43                     | -                      | -                       | 4.2 |
| GaN      | Wurtzite              | 3.19                    | 5.185  | 3.39                     | 2.24                   | 1973                    | 21  |
| 6H-SiC   | Wurtzite              | 3.18                    | 15.117 | 2.86                     | 3.17                   | >2100                   | -   |



## II-6. Problématique de la thèse :

L'objectif de ce travail consiste à considérer les dépôts de couches minces d'oxydes métalliques transparents et conducteurs par une technique innovante de Spray pyrolyse pour une application optoélectronique et/ou piezoelectronique. Cette technique de dépôt emploie des substrats chauffants en tant que source de chaleur. Une attention particulière sera portée à la résolution de notre problématique par des méthodes de dépôts simples et économiques.

*Chapitre III :*  
*Élaboration et méthodes de*  
*caractérisation des couches*  
*minces de ZnO*



### III-1. Préambule :

Depuis ces vingt dernières années les couches minces d'oxyde de zinc ont connu un intérêt croissant dans de nombreuses recherches en raison de ses multiples applications potentielles.

L'oxyde de zinc est un semiconducteur d'état solide cristallin dont les propriétés de conduction sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières :

D'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal <sup>[1]</sup>.

L'oxyde de zinc est un matériau binaire de type (II-VI), non toxique en comparaison avec le CdS.

Les films d'oxyde de zinc ont montré une bonne stabilité chimique contre le plasma d'hydrogène <sup>[2]</sup> ce qui est important dans la fabrication des cellules solaires basés sur le Si-H. les couches minces d'oxyde de zinc peuvent tout aussi bien être employées en tant que fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires <sup>[2-3]</sup> en plus de leur utilisation dans les varistances <sup>[4]</sup> et les sondes de gaz <sup>[5]</sup>.

De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces de ZnO, telles que l'ablation laser <sup>[6]</sup>, RF magnétron Sputtering <sup>[7]</sup>, la déposition en phase vapeur <sup>[8]</sup>, le Spray pyrolyses <sup>[9]</sup> et le processus sol-gel <sup>[10]</sup> ...etc.

Dans ce chapitre sont donnés les matériaux utilisés pour préparer des couches minces d'oxyde de zinc dopé par le Fer et l'Aluminium et ont été préparés par la technique de spray pyrolyse.

Ces dernières années, la technique de spray pyrolyse est très utilisée pour l'élaboration de nombreux matériaux, tels que les TCOs et les DMSs utilisés dans la conservation photovoltaïque. Ceci est pour le faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre ainsi que pour les importants taux de dépôt enregistrés par cette technique. Les précurseurs utilisés pour la réalisation de couches minces de ZnO par cette technique sont nombreux, ils consistent en des sels (chlorures, acétates) dissous dans des solutions constituées de l'eau distillée, qui ralentissent la vitesse de dépôt dans le cas d'utilisation de certains précurseurs.

**III-2. Élaboration des couches minces :****III-2-1. Les propriétés physiques et chimiques des matériaux utilisés :****Tableau (III-1) : propriétés physiques et chimiques des matériaux initiaux.**

| Nom de matériau              | Acétate de Zinc <sup>[11]</sup>                                       | Chlorure d'aluminium déhydrate <sup>[12]</sup> | Chlorure de fer III hexa-hydraté <sup>[13]</sup> |
|------------------------------|---|--|--|
| Utilisation dans la solution | Source  | dopant   | dopant   |
| Formule moléculaire          | Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O | AlCl <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O          | FeCl <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O            |
| Apparence                    | Cristallin  | cristaux                                       | cristaux   |
| Odeur                        | faible odeur d'acide acétique   | odeur légère de chlorure d'hydrogène           | chlorée  |
| Masse moléculaire            | 219.49 g/mol  | 241.43 g/mol                                   | 270.32 g/mol                                     |
| Masse volumique              | 1.735 g/cm <sup>3</sup>   | 800 g/cm <sup>3</sup>                          | à 20°C ≈ 600 à 1200 Kg/m <sup>3</sup>            |
| Solubilité                   | 430 g/l à 20°C  | 1.33*10 <sup>3</sup> g/l à 20°C                | à 20°C : 920 g/l                                 |
| Point de fusion/ congélation | 237 °C  | 100°C  | 37°C   |
| État                         | solide  | solide   | solide   |
| Couleur                      | blanc   | incolores ou blancs                            |  |
| PH                           | 6-7 (20°C- 50g/l).  | 2.5–3.5 (5% ; solution aqueuse)                | à 20°C ≈ 1.8                                     |
| Distance relative            | 1.718 g/cm <sup>3</sup> à 20 °C                                       |  |  |
| Indice de réfraction         | 1.492 à 25°C pour 589 nm  |  |  |
| Température de décomposition | 200°C   | 100°C  | > 160°C  |



### III-2-2. Technique de spray pyrolyse :

Spray pyrolyse est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxydes semiconducteurs dans les cellules solaires photovoltaïques. Parce que c'est une méthode qui possède des avantages importants, qui est de faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre. Cette technique utilisée par des nombreux auteurs pour préparer des couches minces de ZnO. Elle consiste en la pulvérisation d'une solution ionique, qui contient les éléments du matériau à déposer sur un substrat de verre porté à une température appropriée. La solution (acétate de Zinc + le dopant + l'eau distillée) arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche.

#### III-2-2-1. Spray pyrolyses :

La technique spray est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces, elle a été proposée pour la première fois par Chamberlin et Skarman en 1963 et utilisée avec succès pour le dépôt des films de CdS <sup>[14]</sup>. Elle a été adaptée pour l'élaboration de plusieurs matériaux tels que (Cd,Zn)Sn, CuInS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>... <sup>[15]</sup> ainsi que pour l'obtention des films minces d'oxydes transparents et conducteurs (SnO<sub>2</sub>, ZnO,...).

#### **Spray pyrolyse :**

C'est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de deux mots : spray et pyrolyse.

#### **Spray :**

C'est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

#### **Pyrolyse :** (pyrolytique)

C'est la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

Cette méthode possède de nombreux avantages:

- 1- Sa rapidité et sa simplicité de mise en œuvre.
- 2- Elle permet bien de contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- 3- On peut utiliser plusieurs produits à la fois, pour faire le spray le cas de dopage.
- 4- La haute qualité des couches minces préparées par cette technique.
- 5- Technique non coûteuse et économique, c'est une technique industrielle.
- 6- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- 7- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.



8- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.

9- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

10- Par cette méthode, on peut obtenir des couches minces sur de surface importante comme celle des cellules solaires ou d'écrans plats.

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

Cette méthode basée sur le transfert de chaleur et de masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs.

### III-2-2-2. Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire (LMSSEF) de l'universitaire Larbi ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi. Les couches minces de ZnO ont été déposées par la méthode Pulvérisation Pyrolytique ou Spray Pyrolyse. Nous avons développé un système de dépôt en utilisant des dispositifs simples. Notre objectif est d'optimiser ce système pour obtenir un matériau avec de bonnes qualités. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons utilisé est montré sur la Fig. (III.1).

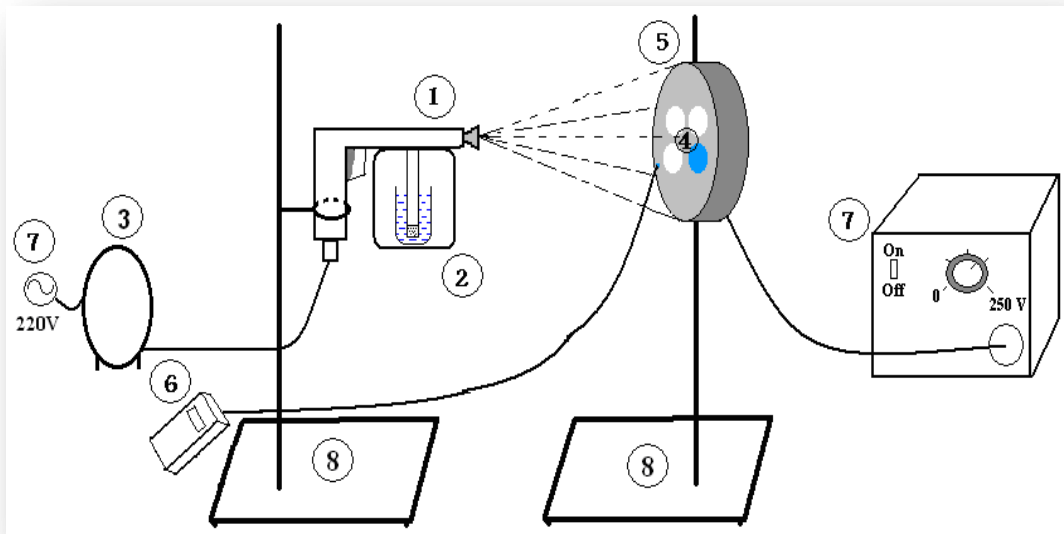
La Fig. (III.1) donne une représentation schématique de cette technique. Les parties les plus importantes d'un tel système sont le pistolet charge de l'aspersion par jet et le chauffe substrat.

Les principaux éléments du montage sont :

1. **Pistolet a peinture (GROWN)** : qui permet de pulvériser la solution enfermée dans une enceinte en verre de forme cylindrique.
2. **Enceinte en verre** : ayant une capacité de 250 ml, l'emploi d'une enceinte en verre permet une meilleure utilisation de la solution de précurseurs en évitant sa contamination.
3. **Compresseur a air (JUN-AIR)** : qui permet d'assurer un jet d'air sous pression réglable qui assure l'agitation aux solutions liquides utilisées pour la pulvérisation qui remonte jusqu'au bec, une vanne est reliée au compresseur pour contrôler les débits de l'air (la pression utilisée).



4. **Substrats** : nous avons utilisé des substrats en verre.
5. **Porte-substrats sur résistance de chauffage** : un plateau de diamètre de 25 cm est en contact avec une résistance électrique alimentée par une source de tension réglable de 0 à 250 V.
6. **Thermocouple digital Ni-Cr (BBC-M 4012)** : ce thermocouple est constitué d'une soudure de deux fils de Konstantin (55 % cuivre, 45 % nickel)  $x = 0.7$  mm et Chrom-Nickel  $x = 0.8$  mm. Sa pointe est placée au centre de la plaque chauffante, il permet de relever la température pour donner la lecture directe de la température du substrat est contrôlée durant le dépôt à l'aide d'un afficheur numérique.
7. **Alimentation électrique.**
8. **Supports.**



*Fig. (III.1): Montage expérimental du système de dépôt des films de ZnO par spray pyrolyses [16].*

### III-2-3. Le choix des substrats :

Le choix des substrats est dicté par :

1. L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
2. La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits
3. Les propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde,



il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec le recuit effectué.

Pour notre étude nous avons utilisés des substrats de verre comme porte des couches déposées.

### III-2-3-1. Le verre :

C'est un matériau amorphe très utilisé dans le domaine optique, mais dans le domaine de la haute technologie ces emplois sont variés.

Le verre est un substrat de dépôt, il a été adopté en raison du bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec l'oxyde de zinc ( $\alpha_{\text{verre}} = 8.5 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) de manière à minimiser les contraintes à l'interface (couche/substrat), et pour la caractérisation optique des couches dans le visible et aussi pour des raisons économiques.

### III-2-3-2. Nettoyages des substrats :

Les substrats que nous avons utilisés pour le dépôt des couches minces d'oxydes de zinc (ZnO) non dopé et dopé par Al et Fe, sont des plaquettes de verre amorphe avec des dimensions suivante (1\*2\*0.1) cm. La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état du substrat. Le nettoyage des substrats est une étape très importante pour obtenir des couches de bonne qualité car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées.

Les substrats utilisés ont été nettoyés comme suite :

1. 1<sup>er</sup> les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
2. Puis on lave les substrats par l'eau bi-distillée.
3. Puis mettre les substrats dans un bain de l'éthanol, pour le nettoyage et le dégraissage pendant 5 mn.
4. Puis dans un bain d'eau bi-distillée, pour éviter la contamination des baignoires les uns par les autres.
5. Après tout ça, nous mettons les substrats dans un bain de l'acétone pour le nettoyage et le dégraissage pendant 5 mn.
6. Puis dans un bain d'eau bi-distillée.

De chaque bain, on remonte le substrat sans touches sa surface en évitant toute contamination puis on la sèche à l'aide d'un papier doux.

**III-2-4. Préparation de la solution :**

Les précurseurs (par exemple : acétates, nitrates ou chlorures du métal .... Etc) sont dissous dans de l'eau bi-distillée comme dissolvant selon le rapport molaire désiré.

Dans le tableau (III.2) on a donné les différents matériaux de départ ainsi que les solvants les plus utilisés pour le dépôt des couches minces d'oxyde de zinc (dopé ou non dopé) par spray. Pour le dépôt des couches minces de ZnO à partir de l'acétate de zinc, une petite quantité de l'acide acétique est rajoutée à la solution obtenue. Son rôle est d'empêcher la formation du complexe Zn(OH) ce qui garantit que l'acétate de zinc est l'espèce plus dominante dans la solution <sup>[17, 18]</sup>.

Pour le dopage des couches minces déposées, on rajoute dans la solution l'élément dopant sous forme de chlorures tel que : AlCl<sub>3</sub> pour le dopage à l'aluminium <sup>[19]</sup>, d'acétate ou d'acétylacétonate tel que : Acétylacétonate d'indium pour le dopage à l'indium. Pour le dopage au fluore on rajoute une quantité appropriée de HF ou NH<sub>4</sub>F dans la solution <sup>[18, 20]</sup>.

Les paramètres qui influent sur les propriétés des couches déposées sont la température du substrat, le flux de la solution, la distance substrat- orifice de jet et la concentration de l'élément dopant dans la solution et la concentration de zinc (Zn) dans la solution. Certains auteurs ont rapporté aussi l'influence de la durée au bout de laquelle la solution est préparée avant le dépôt <sup>[17]</sup>

**Tableau (III.2) :** précurseur utilisé pour le dépôt en couches minces de ZnO par spray.

| Matériau de départ                                     | Solvants  | Éléments dopants   | Réf.                |
|--|---|--|---------------------|
| Acétate de Zinc<br>Zn(CH <sub>3</sub> OO) <sub>2</sub> | Eau désionisée. L'acide acétique. Méthanol.             | HF, NH <sub>4</sub> F  | <sup>[20, 21]</sup> |
| Acétate de Zinc dihydraté                              | Méthanol : C= 0.2 mol/l.<br>Acétylacétonate :C=0.3mol/l | Acétylacétonate d'indium.<br>Chlorure de lithium.<br>Chlorure de nickel. | <sup>[22, 23]</sup> |
| Acétylacétonate de Zinc                                | Eau désionisée. Éthanol.<br>L'acide acétique            | Nitrate d'indium   | <sup>[24]</sup>     |

Pour notre travail, nous avons préparé la solution de la manière suivante :

L'acétate de zinc (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn, 2H<sub>2</sub>O) : on a comme matériau source que nous avons dissous dans de l'eau bi-distillée avec des concentrations variables. En plus de la couche mince de ZnO non dopée ; nous avons préparé quatre séries de couches minces de ZnO dopée en Aluminium et deux séries de ZnO dopée par le Fer.



Le but de notre travail est d'étudier l'effet de dopant (Al et Fe) sur les propriétés physiques des couches minces d'oxyde de Zinc.

Le taux de dopage est varié pour chaque dopant, la source de dopage des atomes d'Al est le chlorure d'Aluminium déshydraté ( $\text{AlCl}_3, 9 \text{ H}_2\text{O}$ ), et la source des dopants de Fe est le chlorure de Fer déshydraté ( $\text{FeCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$ ).

La solution se compose d'une masse de l'acétate de zinc déhydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) diluée dans 250ml d'eau bi-distillé de manière à obtenir une solution de concentration (0.025, 0.05, 0.1 mol/l) et on a additionné un pourcentage de dopant. Donc la masse des produits utilisés dans la solution est calculé par la relation (III-1) :

$$m = C * V * M * P \dots \dots \dots (III-1)$$

Où : m : la masse des produit utilisé, C : la concentration de solution, V : le volume solvant, M : la masse molaire de matériau, P : le taux de dopant.

Les conditions expérimentales de préparation des ces couches minces sont présentées dans le tableau (III-2). Après la préparation de solution soigneusement et des substrats utilisés, on place le substrat sur la plaquette chauffante (Fig. (III.1)) sans touche les surfaces du celui-ci.

On branche le thermocouple proche du substrat pour détecter la température de substrat. Après le substrat est chauffé jusqu'à la température choisie pour le dépôt (tableau (III.3)). Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le pistolet à 50 cm de la plaque chauffante, les gouttelettes de solution sont pulvérisées sur le substrat chauffé, qui provoque par pyrolyse les réactions chimiques donnant lieu à la formation des couches désirées.

Les matériaux composés par la pulvérisation pour former nos couches sont : ZnO : Al/ Fe sont : l'acétate de Zinc, chlorure d'aluminium et chlorure de fer, et on utilise HCl pour le rinçage de pistolet après le dépôt. Enfin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser le verre.

**Tableau (III.3) : les conditions expérimentales de préparation des couches minces.**

| Nom de la source | Acétate de Zinc      |       |     |                     |   |     |                 |     |     |   |       |      |     |
|------------------|----------------------|-------|-----|---------------------|---|-----|-----------------|-----|-----|---|-------|------|-----|
| Atomes utilisés  | Zn et O              |       |     |                     |   |     |                 |     |     |   |       |      |     |
| Dopant           | Chlorure d'Aluminium |       |     | Chlorure de Fer III |   |     | Acétate de Zinc |     |     |   |       |      |     |
| T (°C)           | 450                  |       | 400 | 350                 |   | 450 |                 | 400 | 350 |   |       |      |     |
| P (%)            | 2                    | 3     | 4   | 3                   | 3 | 2   | 3               | 4   | 3   | 3 |       |      |     |
| M (mol/l)        | 0.1                  | 0.1   | 0.1 |                     |   | 0.1 | 0.1             | 0.1 |     |   | 0.025 | 0.05 | 0.1 |
|                  |                      | 0.05  |     |                     |   |     | 0.05            |     |     |   |       |      |     |
|                  |                      | 0.025 |     |                     |   |     | 0.025           |     |     |   |       |      |     |



### III-3. Méthode de caractérisations :

ZnO est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser un banc de dépôt, aussi sophistiqué soit-il, pour être certain d'obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques. Un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique (statistique) des propriétés optiques et électriques du matériau élaboré.

Donc pour l'étude de ZnO, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, pour optimiser et observer l'influence de nos paramètres de dépôts qui sont entre autres: L'influence des sources du dopant (aluminium, Fer, taux de dopage et concentration de la solution). C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux.

La caractérisation des couches ZnO s'appuie sur des méthodes fortes variées :

1. La spectrophotométrie UV- VIS -NIR pour l'étude de la transmittance.
2. La spectrophotométrie photoluminescence.
3. La diffraction de rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale.
4. La technique de quatre pointes pour les mesures électriques.

Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

#### III-3-1. Propriétés optiques

##### III-3-1-1. Spectrophotométrie UV-Visible :

Les spectres de transmission ont été réalisés avec un spectromètre UV-Vis-NIR. Il est constitué de lampes comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteurs. Ce spectromètre est équipé d'un double faisceau sur la gamme de longueurs d'onde 190 à 1100 nm avec une résolution de 1nm, qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission de la seule couche étudiée. Le graphique de la Fig. (III.2) donne l'exemple d'un spectre de transmission pour un dépôt d'oxyde d'étain dopé avec 1% de fluor. On définit  $T_{moy}$  comme la valeur de la moyenne de la transmission dans le domaine du visible, *i.e.* de 400 nm à 800 nm. Dans notre exemple,  $T_{moy}$  égale à 90 % [25].

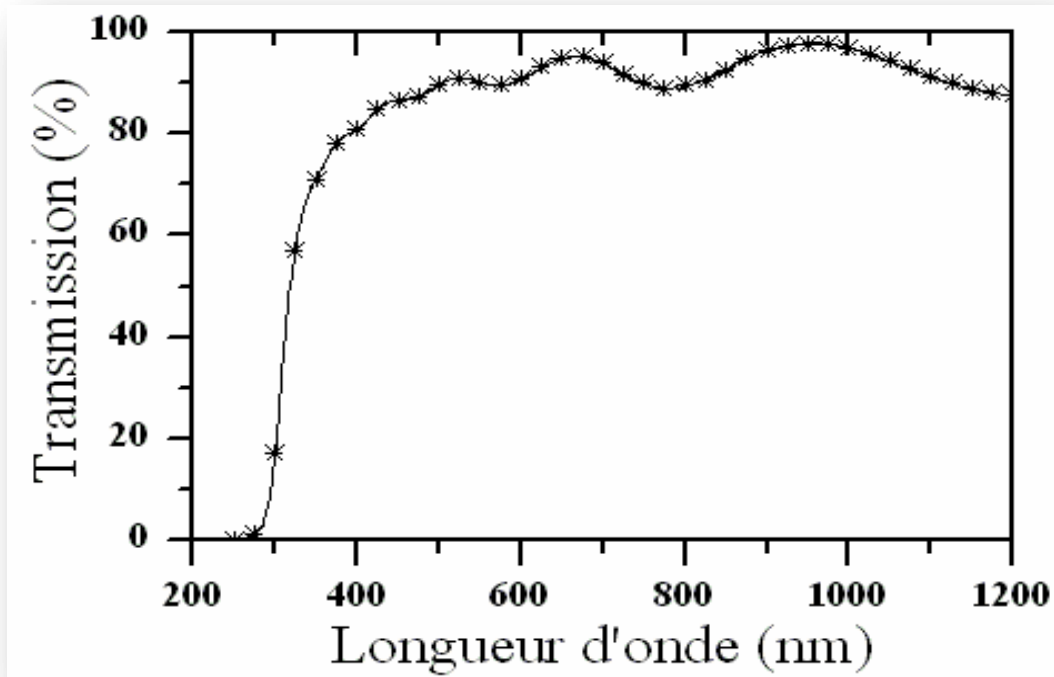


Fig. (III.2): Spectre de transmission d'oxyde d'étain dopé avec 1% de fluor [25].

### III-3-1-1-1. Principe :

Le principe de cette technique de caractérisation est représenté sur la Fig. (III.3). Il consiste à mesurer l'intensité ( $I$ ) transmise à travers la couche mince pour toute une gamme de longueurs d'onde  $\lambda$  (190 nm – 1100 nm).

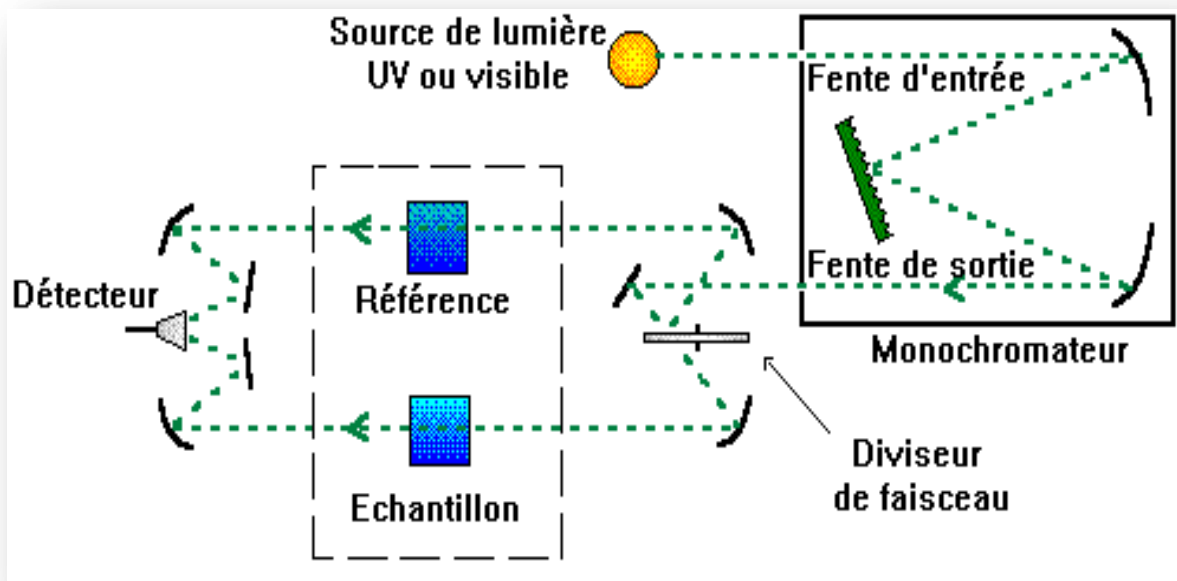


Fig. (III.3): Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [25].



Plusieurs lampes spectrales émettant dans l'UV, le visible et le proche IR sont placées successivement à l'entrée d'un monochromateur dont le but est de sélectionner une longueur d'onde. La sortie du monochromateur, l'échantillon est éclairé par cette longueur d'onde et  $I(\lambda)$  est mesuré après l'échantillon. En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [25].

### III-3-1-2. Mesure des propriétés optiques :

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) présentent des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications, en particulier pour les revêtements photoprotecteurs. La caractérisation optique consiste donc à la détermination des principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach [26].

Nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceaux, l'un pour la référence (le verre : parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche mince de TCO); la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda = 190$  à  $1100$  nm avec une résolution de  $1$  nm.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance  $T(\%)$  de la couche en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm). La technique permet de quantifier la transparence des échantillons dans le visible et la forte décroissance de la transmission aux courtes longueurs d'onde est associée aux transitions entre la bande de valence et la bande de conduction dans les semi-conducteurs.

Les informations essentielles qu'il est possible d'obtenir sont d'une part la valeur du gap pour un semi-conducteur et d'autre part de savoir si le bas de la bande de conduction est en coïncidence avec le haut de la bande de valence (gap direct) ou non (gap indirect). Par ailleurs, les oscillations présentes dans le visible et proche IR sont reliées à l'épaisseur du film, mais ne se voient que lorsque le film est relativement épais (plusieurs centaines de nanomètres) [27, 28].

### III-3-1-3. Détermination du coefficient d'absorption et d'extinction :

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  et le coefficient d'extinction  $k$  du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer (relation (III-2) [26, 29, 30, 31].

$$T = e^{-\alpha d} \dots \dots \dots (III-2)$$



Si on exprime la transmittance  $T$ , en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par (III-3) et (III-4) :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \dots\dots\dots(III-3)$$

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(III-4)$$

Où :  $d$  : est l'épaisseur du revêtement,  $T$  : la transmittance,  $\lambda$  : longueur d'onde.

### III-3-1-4. Détermination de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach :

Le coefficient d'absorption est dépendant de la longueur d'onde mais dans le domaine du visible (de 400 nm à 800 nm) il reste sensiblement constant. On définit alors un coefficient moyen noté  $\alpha_{moy}$ . Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, la formule (III-5) relie l'énergie de la bande interdite  $E_g$  au coefficient d'absorption  $\alpha$  :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots(III-5)$$

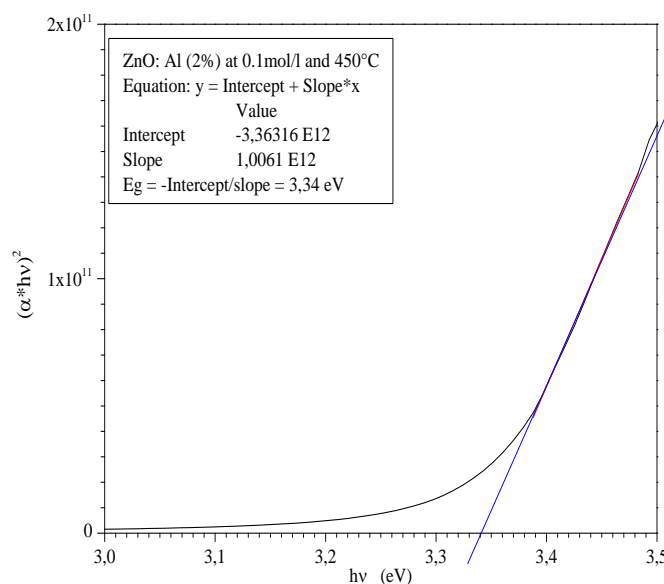
où :

$h\nu$ : énergie des photons incidents (eV).

$A$  : constante dépendant de la mobilité électron-trou [32, 33, 34]

$E_g$  : énergie du gap optique (eV),.

En extrapolant la courbe pour  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ , droite en pointillé sur le graphique de la Fig. (III.4), nous en déduisons la valeur de  $E_g$  [26, 35, 36, 37].



**Fig. (III.4):** Graphique de  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique, la courbe en pointillé rouge représente l'extrapolation linéaire pour en déduire la valeur de  $E_g$ .

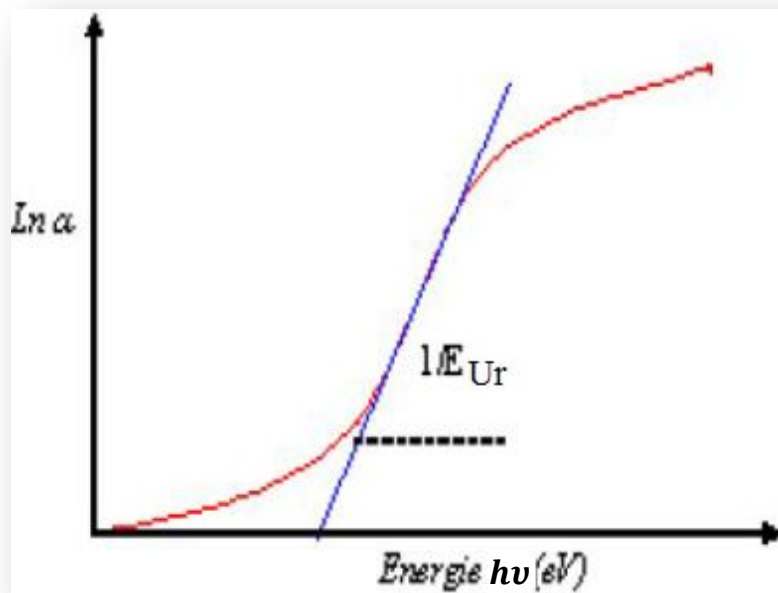


La Fig. (III.5) permet la détermination d'un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme suivante (III-6) [26, 29]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{Ur}}\right) \dots \dots \dots (III-6)$$

La valeur de 'E<sub>Ur</sub>' est estimée par la variation du logarithme 'α(hν)' avec 'hν' comme la relation suivante (III-7)

$$\ln\alpha(h\nu) = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{Ur}} \dots \dots \dots (III-7)$$



*Fig. (III.5): Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de ln α en fonction de hν pour une couche mince de ZnO.*

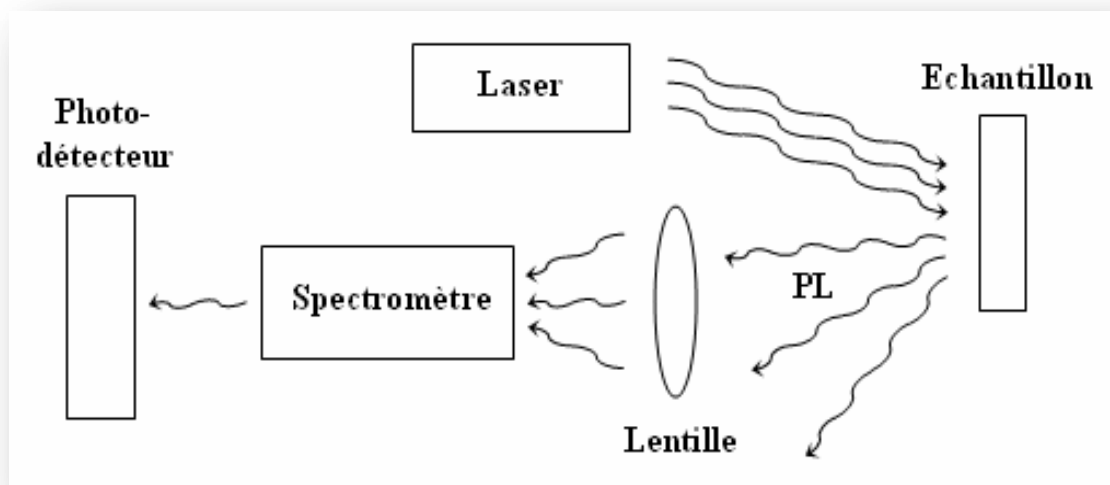
### III-3-1-5. Spectromètre Photoluminescence :

La photoluminescence (PL) est une technique optique permettant de caractériser les semi-conducteurs et les matériaux isolants. Son principe est basé sur l'excitation des électrons par une source radiative monochromatique de faible longueur d'onde de type laser. Le spectre émis en retour par cette excitation radiative est appelé phénomène de photoluminescence [38, 39].

L'énergie émise par le matériau étudié est toujours plus faible que la source excitatrice. En général, l'émission pour un solide est très faible, d'où l'utilisation de laser et d'un système de détection performant. La photoluminescence peut être utilisée pour étudier la structure de bande ou les niveaux des impuretés dans un semi-conducteur [38].



D'autres phénomènes de luminescence utilisant d'autres sources excitatrices existent, comme ce qui suit. L'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique, la catho-luminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons, la triboluminescence est due à une excitation mécanique tandis que la chimiluminescence fait suite à une réaction chimique. Dans la spectroscopie de photoluminescence, les photons sont dirigés sur la surface du semi-conducteur avec une énergie plus élevée que l'énergie du gap du matériau étudié. Les photons incidents monochromatiques de la source laser, sont soit réfléchis, soit absorbés ou encore transmis par le matériau. Les photons ainsi absorbés créent des paires électrons-trous dans le semi-conducteur. En effet, l'électron absorbant le photon incident passe de la bande de valence à la bande de conduction.



*Fig. (III.6): Expérience typique d'une mesure de spectre de photoluminescence<sup>[38]</sup>.*

Quand l'électron perd son énergie par recombinaisons radiatives et se recombine avec le trou, les photons émis composent le spectre de photoluminescence. Les différentes longueurs d'onde composant ce spectre reflètent les différents niveaux d'énergie de transitions autorisées dans le matériau. Par conséquent, le spectre PL donne des informations sur la nature des défauts comme des atomes interstitiels ou des impuretés dans le réseau. Pour les TCO ayant des bandes interdites de plus de 3 eV, un laser du type He – Cd est utilisé avec une longueur d'onde de 325 nm ( $E = 3.82$  eV). Le schéma de la Fig. (III.6) ci-dessous illustre un dispositif d'acquisition de spectre PL.



### III-3-2. Propriétés électriques :

#### III-3-2-1. Quatre pointes :

La méthode des quatre pointes est une méthode expérimentale utilisée pour mesurer la résistance carrée et/ ou la résistivité d'un matériau conducteur ou semi-conducteur massif ou mince.

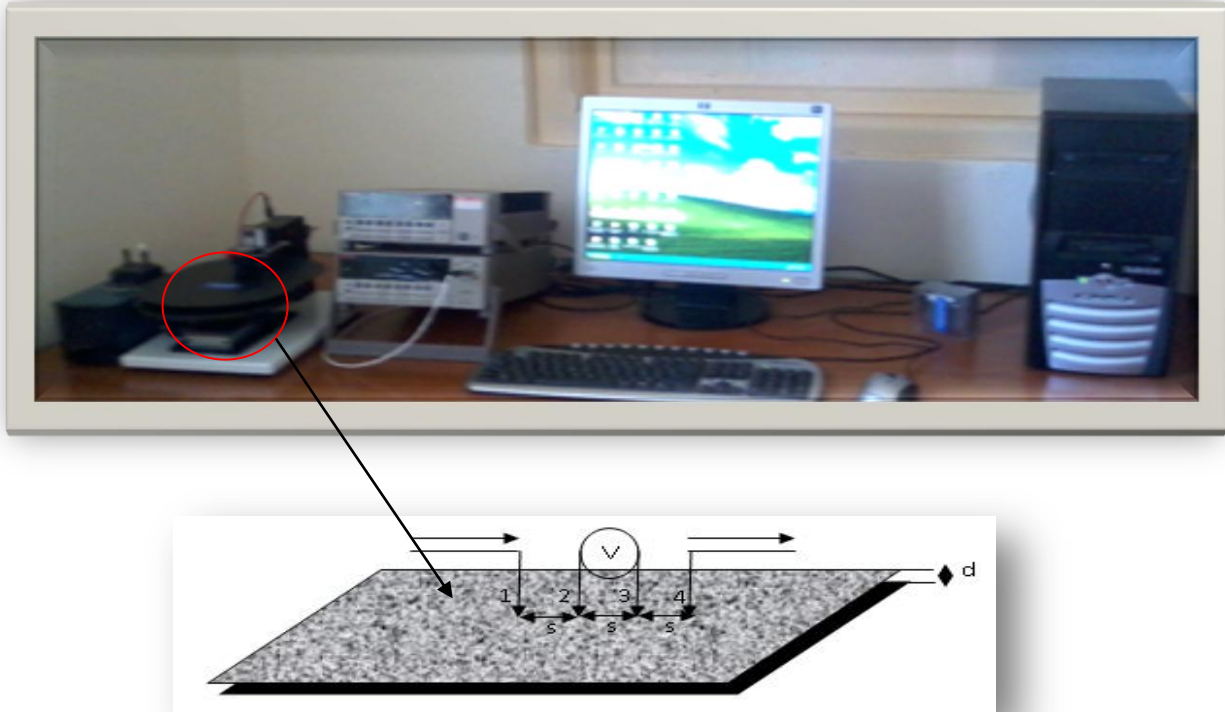


Fig. (III.7): Quatre pointes et expérience de mesure de la résistance carrée par cette méthode.

Elle consiste en quatre pointes alignées (Fig. (III.7)), équidistantes d'une distance  $s$  petite par rapport aux dimensions de l'échantillon, et qui appuient sur la surface de la couche on envoie un courant  $I$  entre la pointe 1 et la quatre pointes et on mesure la différence de potentiel  $V$  entre les pointes 2 et 3, le rapport  $\frac{V}{I}$  est lié à la résistivité en fonction des dimensions et la profondeur de l'échantillon.

#### III-3-2-1-1. Principe :

Cette technique de mesure permet de déterminer la valeur de la résistance 'R' du film mince à partir de la pente de la courbe linéaire  $I(V)$  en utilisant la formule suivante (III-8):

$$V=R*I \dots \dots \dots (III-8)$$

Où :  $V$  : La différence de potentiel appliquée entre les quatre pointes,  $I$  : Le courant qui circule entre les quatre pointes mesuré.



Dans le cas d'un échantillon massif les équipotentielles des demi sphères et la résistance mesurée entre la pointe 2 et 3 est calculée en intégrant des résistances infinitésimales compris dans le quart de la couronne de sphère comprise entre les pointes en question et centrées à la pointe 1, les parties de l'échantillon à l'extérieur de cette portion ne peuvent intéresser la chute de potentiel entre 2 et 3. L'air de cette couronne en partant de la pointe 1 et pour un rayon  $r$  et  $r^2$ , ce qui donne :

$$dR = \frac{1}{\sigma \pi r^2} dr \Rightarrow R = \frac{1}{\sigma \pi} \int_s^{2s} \frac{dr}{r^2} = -\frac{1}{\sigma \pi} \left[ \frac{1}{r} \right]_s^{2s} = \frac{1}{\sigma \pi} \frac{1}{2s} \dots \dots \dots (III-9)$$

et :

$$R = \frac{V}{I} \dots \dots \dots (III-10)$$

Donc :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi s} \frac{I}{V} \dots \dots \dots (III-11)$$

Dans le cas des couches minces de profondeur  $d$ , les équipotentielles sont de forme cylindrique. On calcule la résistance entre les pointes 2 et 3 en ne considérant que la moitié de la couronne cylindrique située dans le sens du passage du courant, on a :

$$dR = \frac{1}{\sigma \pi r d} dr \Rightarrow R = \frac{1}{\sigma \pi d} \int_s^{2s} \frac{dr}{r} \Rightarrow R = \frac{1}{\sigma \pi d} \ln 2, R = \frac{V}{I}, \frac{1}{\sigma} = \frac{\pi d V}{\ln 2 I}$$

Alors :

$$R_{\square} = \frac{1}{\sigma d} \dots \dots \dots (III-12)$$

Donc :

$$R_{\square} = \frac{\pi V}{\ln 2 I} \Rightarrow R_{\square} = 4.53 \frac{V}{I} \dots \dots \dots (III-13)$$

Le coefficient 4.53 est un coefficient correcteur qui n'est valable que si la distance entre les pointes est très petite par rapport à la longueur et la largeur de la couche. Lorsque ces dimensions deviennent plus proches de  $s$  le coefficient correcteur diminue.

Notons enfin que les mesures de résistivité sont effectuées en se basant sur les hypothèses suivantes :

- Les diamètres de contact des pointes sur l'échantillon est petit devant  $s$ .
- L'épaisseur  $d$  de la couche est très inférieure à la distance entre la pointe  $s$ .
- La vitesse de recombinaison à l'interface pointes- échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés s'y recombinent et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau.

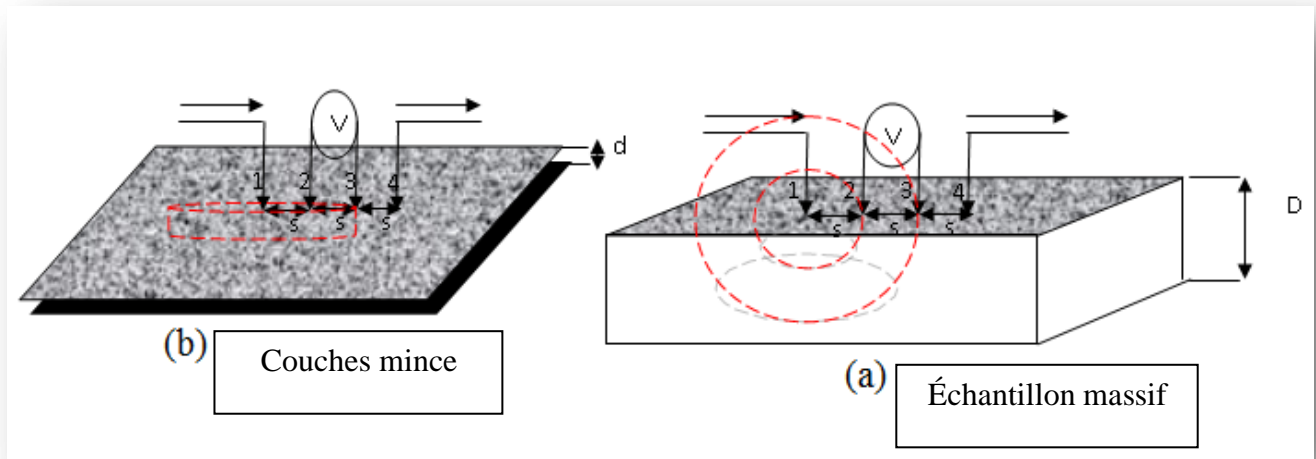


Fig. (III.8): Équipotentiellles forment des demi-sphères

### III-3-2-2. Détermination de la conductivité électrique :

Les mesures électriques permettent la détermination de la conductivité électrique  $\sigma_e$  des films. Les valeurs de la conductivité électrique dépendent de la résistance électrique 'R' de la couche, ainsi que des paramètres géométriques tels que la distance inter-électrodes 'L', l'épaisseur 'd' et la section de la couche conductrice 'W', voir la Fig. (III.11). La conductivité ' $\sigma_e$ ' est reliée à ces paramètres par la relation (III-14) :

$$\sigma_e = \left(\frac{L}{W.d}\right) \left(\frac{1}{R}\right) \dots \dots \dots (III-14)$$

### III-3-3. Propriétés structurales :

Cette étude faite par la diffractomètre de rayon X (DRX) pour but d'identifier les cristallines ou de préciser la structure des couches minces, de mesure les paramètres des mailles et taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts.

#### III-3-3-1. La diffraction des rayons X :

##### III-3-3-1-1. Principe d'analyse

Les structures cristallines de différentes couches minces d'oxydes métalliques sont caractérisées par diffraction de rayon X (XRD) obtenue à partir d'un diffractomètre de type **Bruker-axs type D8**. Le schéma de l'appareillage est présenté dans la Fig. (III.9).

Le diffractomètre utilisé, a été constitué d'un goniomètre ( **$\theta$ - $2\theta$** ) totalement automatisé et commandé par logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. En d'autres termes, un balayage de l'angle



de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire  $\theta$ , tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de  $2\theta$ . Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , ayant une longueur d'onde de  $1.541838 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de  $40\text{KV}$  et un courant de  $40\text{mA}$ .

Les conditions initiales utilisées dans le diffractomètre pour caractériser nos échantillons sont :  $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $80^\circ$ ,  $V=40\text{KV}$ ,  $I=40\text{mA}$  et le pas entre  $0.02$ ,  $0.03$  et  $0.24$  ( $^\circ/\text{S}$ ).

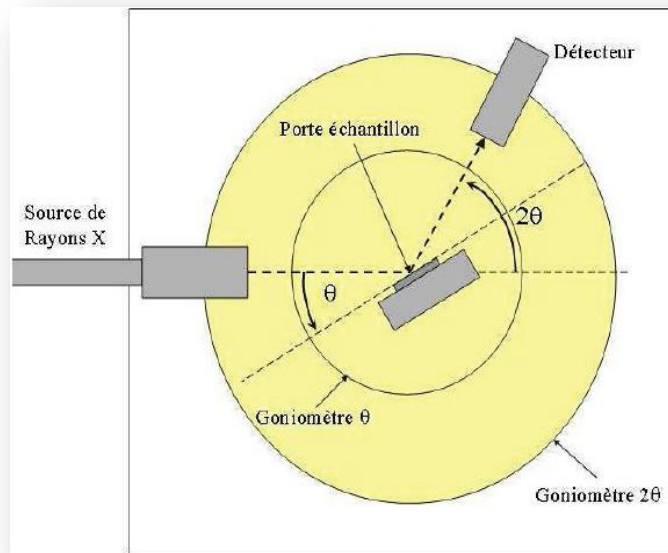


Fig. (III.9): Principe d'une diffraction à deux cercles [40]

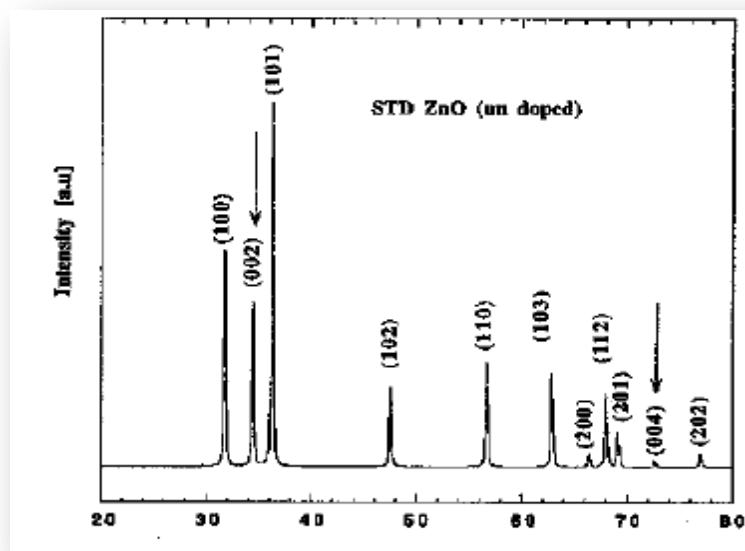


Fig. (III.10): Spectre de diffraction des rayons-X (XRD) de couche mince de ZnO [41].



Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présenté sur la Fig. (III.10) <sup>[41]</sup>. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO sur lequel nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

### III-3-3-2. Détermination des propriétés structurales :

La courbe de diffraction de rayons X permet de déterminer plusieurs paramètres tel que : la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , la taille de graine  $D$ , les contraintes  $\sigma$ , La densité de dislocation  $\delta$ , la déformation  $\epsilon$  et le nombre de cristallites  $N$  par unité de surface.

#### III-3-3-2-1. Détermination de la distance inter-réticulaire et paramètres de maille:

L'analyse des couches minces par la diffraction des rayons X par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Fig. (III.11)). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation (III-15) de Bragg est vérifiée :

$$2. d_{(hkl)} \sin \theta = n. \lambda \dots\dots\dots(III-15)$$

avec :

$d_{(hkl)}$ : Distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$ : Ordre de la réflexion où  $n = 1, 2, 3, \dots\dots$

$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

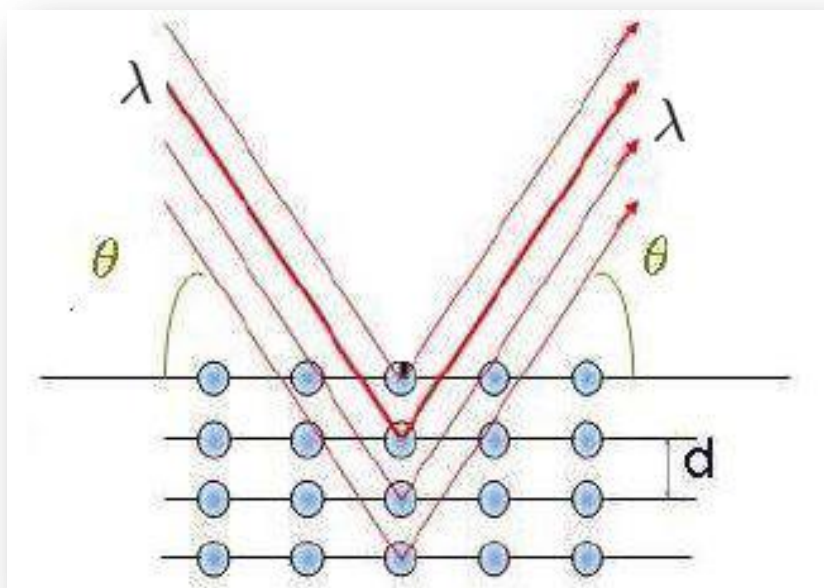


Fig. (III.11): Famille de plans cristallins en condition de Bragg <sup>[40]</sup>



La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches ASTM permet la détermination des paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances inter-réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante (III-16) :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \dots \dots \dots (III-16)$$

### III-3-3-2.2. Détermination de la taille de graine D :

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains de films de ZnO. En utilisant la formule de Scherrer (III-17) [37, 42] :

$$D = \frac{0,9*\lambda}{\beta*cos(\theta_{hkl})} \dots \dots \dots (III-17)$$

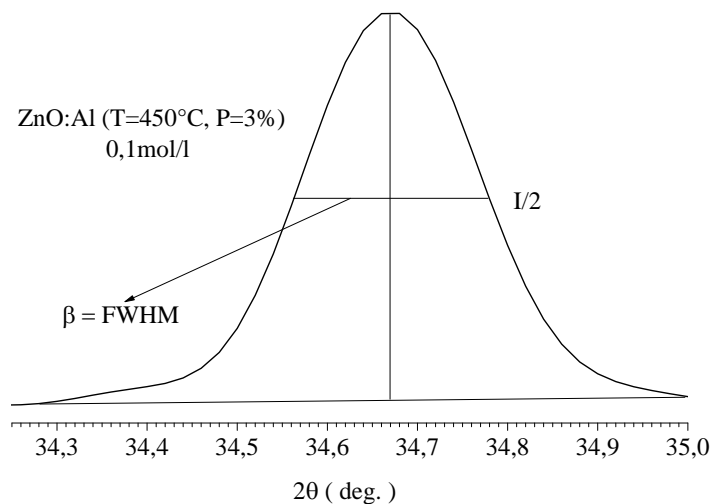
On peut extraire ces paramètres de diffractogrammes des RX, où :

$D$  : est la taille moyenne des cristallites ( $[D] = \text{nm}$ ).

$\lambda$  : Longueur d'onde des RX utilisés.

$\beta$  : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle  $2\theta$  (Fig. (III.12)); en anglais FWHM (Full width half maximum).

$\theta_{hkl}$  : La position du pic de diffraction considéré.



**Fig. (III.12):** Méthode de calculer  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés.

**III-3-3-2-3. Détermination des contraintes  $\sigma$  :**

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-réticulaires  $d_{hkl}$ , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections <sup>[43]</sup>.

La relation (III-18) qui relie les contraintes ( $\sigma_{ij}$  en Pa), les déformations ( $\varepsilon_{kl}$  en Pa) et les constantes d'élasticité ( $C_{ijkl}$ ) est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} * \varepsilon_{kl} \dots\dots\dots(III-18)$$

Les constantes d'élasticité de certains matériaux (de SnO<sub>2</sub>, ZnO et d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) n'est pas disponible dans la littérature et comme les déformations varient d'une manière proportionnelle avec les contraintes; nous avons utilisé les déformations pour expliquer la variation des contraintes dans nos films TCO.

Pour les films de ZnO, on peut déterminer la contrainte ' $\sigma$ ' (en Gpa) en utilisant les expressions (III-19) (III-20) et (III-21):

$$\sigma = \left( 2C_{13} - \frac{(C_{11}+C_{12}) * C_{33}^{film}}{C_{13}} \right) * e_{zz} \dots\dots\dots(III-19)$$

Où :

$$C_{33}^{film} = \frac{0.99 * C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \dots\dots\dots(III-20)$$

Et

$$e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0} \dots\dots\dots(III-21)$$

$c_0$  est le paramètre de maille de ZnO extrait de la fiche standard ASTM 36-1451,  $c_0=5.20661$  Å.

Le tableau (III.4) : donne les valeurs des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{33}^{cristal}$ .

**Tableau (III.4) : Valeurs des constants élastiques de ZnO <sup>[44]</sup>**

| Constant      | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{33}^{cristal}$ |
|---------------|----------|----------|----------|--------------------|
| Valeurs (Gpa) | 209.7    | 121.1    | 105.1    | 210.9              |



**III-3-3-2-4. Détermination de la densité de dislocation  $\delta$ , le nombre de cristallites N et la déformation  $\varepsilon$  :**

La densité de dislocation  $\delta$ , le nombre de cristallites N par unité de surface et la déformation  $\varepsilon$  ont été calculés par les formules suivantes, respectivement <sup>[45]</sup> :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots\dots\dots (III-22)$$

$$N = \frac{d}{D^3} \dots\dots\dots (III-23)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos\theta}{4} \dots\dots\dots (III-24)$$

Où : d : est l'épaisseur du film, D : est la taille des grains.



#### **III-4. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de préparation de nos couches en détaillant les différentes conditions d'élaboration, pour obtenir des films minces d'oxyde de Zinc non dopé et dopé par Al ou Fe de bonne propriétés. À partir de l'équipement du Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Électromécaniques et leur Fiabilité, Université Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi, en utilisant la technique de spray pyrolyses, qui sera l'outil principal pour préparer les films étudiés dans ce travail de thèse.

D'autres part, nous avons discuté les principes théoriques motionnées, puis expliqués en détail les dispositifs expérimentaux nous permettrons de déterminer les propriétés structurelles, optiques et électriques de nos couches.

*Chapitre IV:*

*Résultats*

*Et*

*Discussions.*



#### IV-1. Préambule :

Dans ce chapitre, nous avons étudié les couches minces d'oxydes métalliques et nous avons choisi l'oxyde de zinc non dopé et dopé par Fe et Al pour obtenir des films TCO et DMS. Ces films sont déposés avec différents paramètres comme : la concentration de la solution, le taux des dopants et la température. Ces couches minces ont été élaborées par la technique spray pyrolyse. Nous avons analysé nos couches par différentes méthodes de caractérisations qui sont :

- **La spectrophotométrie UV-visible** : pour mesurer la transmittance et déduire à partir de ses variations certains paramètres optiques tels que l'épaisseur, l'énergie d'Urbach, l'énergie du gap optique et les indices.
- **Spectromètre Photoluminescence** : pour identifier que les films déposés sont des semi-conducteurs ou des matériaux isolants. Le spectre PL donne aussi les informations sur la nature des défauts dans le réseau.
- **La diffraction des rayons X** : pour déterminer la structure des couches et en déduire la taille des cristallites, les contraintes et les paramètres des mailles (c et a).
- **La technique de quatre pointes** : pour étudier les propriétés électriques (conductivité, résistivité, ...)

Les caractéristiques structurales vont nous permettre de vérifier la présence d'éventuelles phases secondaires à partir des pics dans les diagrammes des rayons X. Les spectres de transmittance sont présentée la transparence des nos couches. Les mesures électriques vont nous informer sur la nature isolante ou conductrice des films élaborés et les confronter aux nombreuses valeurs sur les propriétés de ces matériaux dans la littérature.

Nous expliquons dans notre étude l'influence des conditions d'élaboration des films ZnO, ZnO:Fe et ZnO:Al sur des substrats de verre chauffés à différentes températures, différentes molarités des solutions précurseurs utilisées et du taux de dopage sur les propriétés physiques de ces films. Les influences des conditions d'élaboration sur les films vont être discutées.

**IV-2. Oxyde de Zinc non dopé (ZnO) :**

Deux séries de couches minces de ZnO non dopées ont été déposées par la technique de spray pyrolyse en fixant la distance bec-substrat  $d_{b-s}=50$  cm<sup>[1]</sup> et le temps de dépôt  $t_D=600$  s et en faisant varier la molarité et en fixant la température à 450°C pour la première série. Pour la deuxième série en faisant varier la température et en fixant la molarité à 0.1M, comme indiqué dans le tableau (IV.1) :

*Tableau (IV.1) : Deux séries de ZnO élaboré par spray pyrolyses.*

|          | Ts (°C) |     |     | M (mol/l) |      |       |
|----------|---------|-----|-----|-----------|------|-------|
| Série I  | 450     |     |     | 0.1       | 0.05 | 0.025 |
| Série II | 350     | 400 | 450 | 0.1       |      |       |

**IV-2-1. Propriétés optiques :**

L'oxyde de zinc « ZnO » est un semiconducteur. Ces films minces de ZnO possèdent des propriétés optiques, ont été largement étudiés pour diverses applications, telles que : les photo-détecteurs, le revêtement antireflet, les cellules solaires, LEDs et les batteries au lithium-ion [2, 3, 4, 5, 6] et grâce à son gap (3.3 eV) [7] mais cette valeur peut varier entre 3.17 eV et 3.445 eV, selon le mode de préparation [8, 9, 10, 11, 12] et son énergie de liaison élevée (60 meV) [13, 14]. La méthode spray pyrolyse [15] a été utilisée pour synthétiser des films minces de ZnO. Enfin, les films minces de ZnO non dopés sont réalisés à différentes conditions de dépôt (température et molarité) pour améliorer la qualité du film sur des dispositifs optoélectroniques et piézoélectriques.

**IV-2-1-1. La spectrophotométrie UV-Visible :**

Les mesures optiques des couches minces d'oxyde de Zinc ont été effectuées à la température ambiante en utilisant (UV-VIS-NIR 3150 de Shimadzu) le spectrophotomètre dans la gamme de longueurs d'onde de 190 à 1200 nm ou 190nm à 800nm. Les échantillons de ZnO déposés par la technique de spray pyrolyse pour les deux séries (Tableau (IV.1)) sont transparents dans le visible et leurs transparences varient avec la molarité et la température [16].

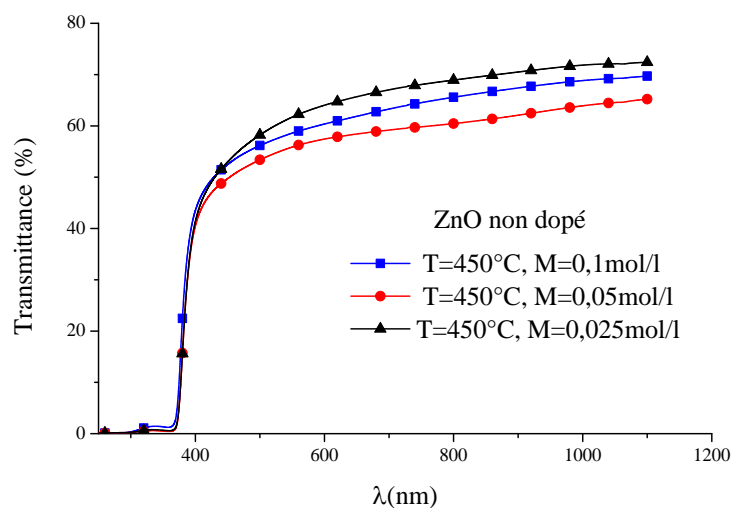
Les spectres obtenus (Fig. (IV.1)) donnent la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ). La transmittance optique est un paramètre très important pour déterminer la la



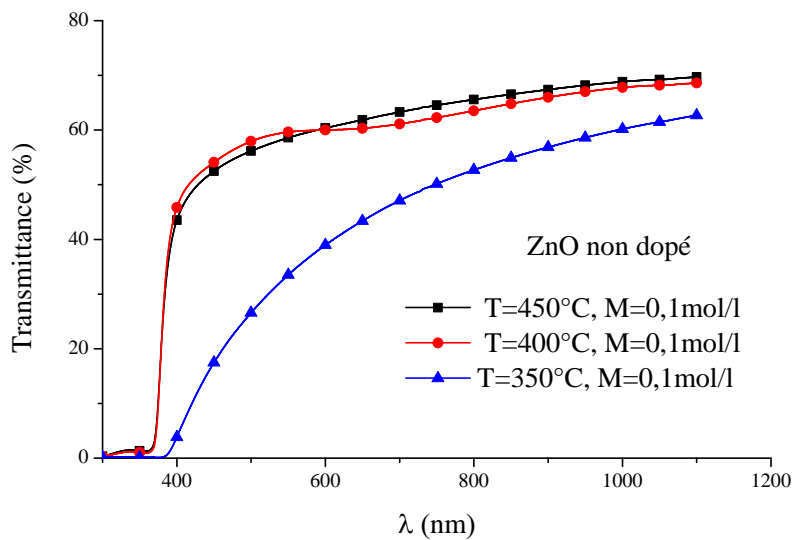
bande interdite de chaque film. On observe que, la transmittance de ces films de ZnO non dopé déposé par le technique spray pyrolyse change avec les conditions de dépôt.

À partir des spectres de transmittance, on a trouvé que le film plus transparent se dépose à haute température  $450^{\circ}\text{C}$  et faible molarité  $0.025\text{mol/l}$  (Fig. (IV.1)). Nagarani Nagayasamy et al. [17] ont rapporté que l'intensité de transmission diminue avec l'augmentation de la concentration en zinc, La diminution de la transmittance peut être due à l'augmentation de la dispersion optique provoquée par les frontières de grain et à l'augmentation de l'épaisseur de film. On observe aussi que, la transmittance pour  $T_s = 450^{\circ}\text{C}$  et  $M = 0.1\text{ mol/l}$  est plus intense par rapport aux autres courbes (Fig. (IV.1.b)) [18]. A partir des spectres de transmittance, il est possible de déterminer : l'épaisseur moyenne du film déposé, le coefficient d'absorption, la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap optique), le paramètre d'Urbach, l'indice de réfraction [19].

Pour les deux conditions de préparation (différentes températures et différentes molarités), les échantillons de ZnO se sont avérés bien transparents dans la région visible avec une transmittance d'environ 62 – 76%, qui sont caractéristiques pour des films de ZnO de bonne qualité. Celui-ci a été aussi observé par plusieurs auteurs [20, 21, 22]. On peut dire que les films de ZnO non dopé possèdent dans la région de visible une transparence identique à celle observé par G. Kenanakis et al. [23]. Dans les transmittances des couches on n'observe pas les franges d'interférence. La même observation est citée dans plusieurs articles [24, 25]. À partir de ces résultats on peut dire que l'épaisseur n'est pas uniforme (Tableau (IV-1)) et que leur surface libre est rugueuse, comme observe par L. Hadjeris et al. [20].



**Fig. (IV.1.a):** Spectre de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) des films ZnO pour différentes molarités.



**Fig. (IV.1.6) :** Spectre de transmittance optique en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) des films ZnO pour différentes températures de substrat ( $T_s$ ).

Pour la région de  $\lambda < 400$  nm, on observe, une chute du spectre de transmittance. Cette région est exploitée pour la détermination de l'énergie du gap optique ( $E_g$ ), du paramètre d'Urbach ( $E_{Urb}$ ), ainsi que d'autres paramètres optiques tels que : l'indice de réfraction ( $n$ ), le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), etc.

#### IV-2-1-2. Détermination des épaisseurs des films minces de ZnO :

Pour calculer la vitesse de croissance des films déposés de ZnO pure, il faut, premièrement, déterminer leurs épaisseurs. Les épaisseurs ( $d$ ) de ces couches ont été déterminées à partir des spectres de transmittance par une méthode d'ajustement basée sur un modèle proposé par Swanepoel [26, 27] qui permet de déduire un certain nombre de paramètres optiques (épaisseur, indices optiques .... etc.).

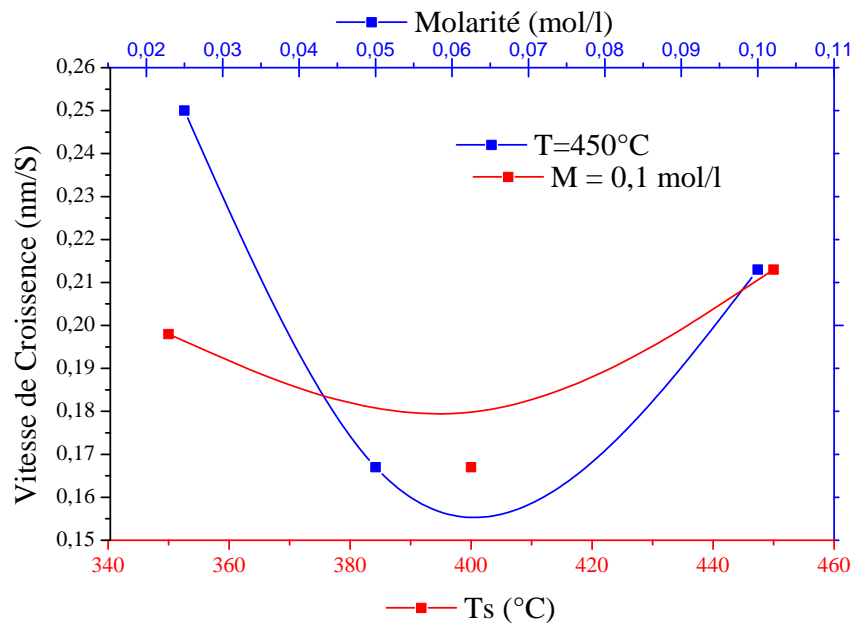
La méthode de Swanepoel a été utilisée pour évaluer les constantes optiques telles que l'indice de réfraction  $n$ , le coefficient  $k$  d'extinction, et le coefficient d'absorption  $\alpha$  à partir des spectres de transmittance [26]. On note que l'épaisseur de la couche mince de ZnO peut être aussi déterminée à partir des franges d'interférence quand la surface de film est réfléchissante sans beaucoup d'absorption [28]. Mais dans les spectres, on n'observe aucune frange d'interférence. Par contre, il y a des superpositions entre les deux courbes (courbe expérimental et courbe de simulation).



**Tableau (IV.2) :** Épaisseurs et vitesses des ZnO non dopé pour différentes paramètres de dépôts.

| Solution              | Acétate de Zinc + H <sub>2</sub> O |       |       |
|-----------------------|------------------------------------|-------|-------|
| Ts (°C)               | 450                                |       |       |
| M (mol/l)             | 0.025                              | 0.05  | 0.1   |
| Temps (S)             | 600                                | 600   | 600   |
| d (nm)                | 150                                | 100   | 128   |
| V <sub>D</sub> (nm/s) | 0.250                              | 0.167 | 0.213 |
| M (mol/l)             | 0.1                                |       |       |
| Ts (°C)               | 450                                | 400   | 350   |
| d (nm)                | 128                                | 100   | 119   |
| V <sub>D</sub> (nm/s) | 0.213                              | 0.167 | 0.198 |

Dans cette partie on étudie l'estimation de la vitesse de croissance des couches minces d'oxyde de zinc non dopé avec la variation des conditions du dépôt.

**Fig. (IV.3) :** vitesse de croissance en fonction de la molarité et la température de substrat (Ts).



La première série des couches minces déposées, montre que, la vitesse de croissance des couches minces d'oxyde de Zinc non dopé est variée en fonction de la molarité (Fig. (IV.3)). On observe une diminution de la valeur de la vitesse (0.25 nm/S pour la molarité 0.025 mol/l) vers la valeur 0.167 nm/S pour la molarité 0.05 mol/l, puis une augmentation des valeurs de la vitesse de croissance vers la molarité 0.1 mol/l qu'elle est égale 0.213 nm/S.

Il en résulte que, les résultats obtenus sont différents. Cette différence peut être expliquée par plusieurs conditions telle que : la méthode de dépôt qui peut provoquer de grandes différences de niveau, pour récupérer la même température demande des fois un temps plus long (des fois 15 min), la position de substrat sur la plaque chauffante, parfois, les gouttes de la solution tombent sur le substrat avec l'absence de décomposition et d'autre part les substrats utilisés de verre sont amorphes. Par conséquent, des précautions sont nécessaires lorsqu'on veut utiliser une méthode qui donne une marche nette après le dépôt par attaque chimique. Il est bien connu que, dans un procédé de spray pyrolyses, le mécanisme de croissance est déterminé par la nucléation dont les centres sont créés puis l'influencés de la présence d'impuretés adsorbées de l'air (la préparation a été à l'air) <sup>[31]</sup>.

La deuxième série d'échantillons a été déposée sur des substrats de verre en faisant varier la température de dépôt  $T_s$ . Il est bien connu que la vitesse de croissance varie en fonction de la température de dépôt  $T_s$  <sup>[32, 33]</sup>. La même figure (Fig. (IV.3)) présente une variation de la vitesse de croissance pour des couches minces d'oxyde de zinc non dopé avec différentes température (350°C, 400°C et 450°C) pour la molarité 0.1 mol/l. Notons également que, la vitesse de croissance des films minces est diminuée vers la vitesse de la température 400°C puis augmentée à une valeur plus grande (pour 450°C); pour la première valeur de vitesse (pour 350°C). Cette variation est toujours par les mêmes raisons mentionnées ci-dessus. Les résultats obtenus montrent que la méthode de calcul de l'épaisseur n'est pas très précise.

#### IV-2-1-4. Énergie du gap optique :

L'énergie du gap optique nous informe sur la structure électronique des couches déposées. Il exprime les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction. On distingue deux types de semi-conducteurs : à gap direct et à gap indirect <sup>[34]</sup>. On parle de semi-conducteurs à gap direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à valeur voisine du vecteur d'onde. Inversement, on parle de semi-conducteur à gap indirect lorsque le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde  $k$  <sup>[35]</sup>. Lors de notre travail, nous avons étudié les



films TCOs, généralement ces semi-conducteurs possèdent un gap optique direct. Il peut être déduit par extrapolation à partir de la relation (III-5) [36].

À partir de la trace (Fig. (IV.4))  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons incidents on peut calculer l'énergie de gap optique direct ( $E_g$ ) pour nos couches minces de ZnO déposées sur des substrats en verre à différentes températures et différentes molarités. Dans cette figure, On a trouve une partie qui varie linéairement avec l'énergie ( $h\nu$ ), on détermine la valeur d'énergie de gap pour  $h\nu = E_g$  lorsque  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  [37, 38, 39].

Les énergies du gap optique des structures des couches minces non dopées sont présentées dans la Fig. (IV.5). Ces valeurs sont variées en fonction de la température et la molarité. Cette figure montre qu'une augmentation de l'énergie de gap de 3.13 à 3.29 eV où la température du substrat augmente de 350 à 450°C, même observation pour l'augmentation de la molarité de 0.025 à 0.1 mol/l. Ces résultats sont en accord avec les valeurs annoncées par d'autres auteurs [40, 41, 42, 43] et restent proches de celle de ZnO massif (3,3 eV). Il ne faut pas oublier que la taille des cristaux et les contraintes dans ces films peuvent être également la source d'une augmentation du gap optique ( $E_g$ ) [44]. On remarque qu'une variation du gap optique, pour différentes molarités, presque linéaire (Fig. (IV.5)).

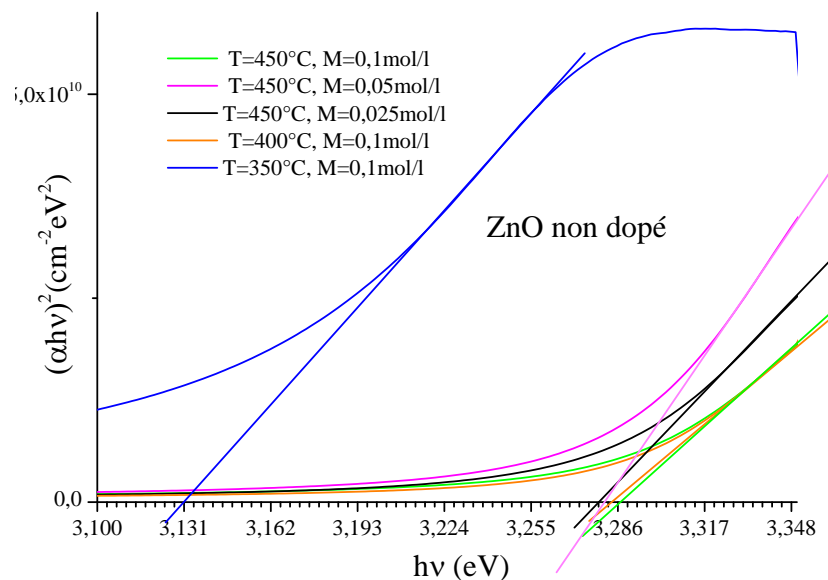


Fig. (IV.4): Dépendance de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) de (ZnO).

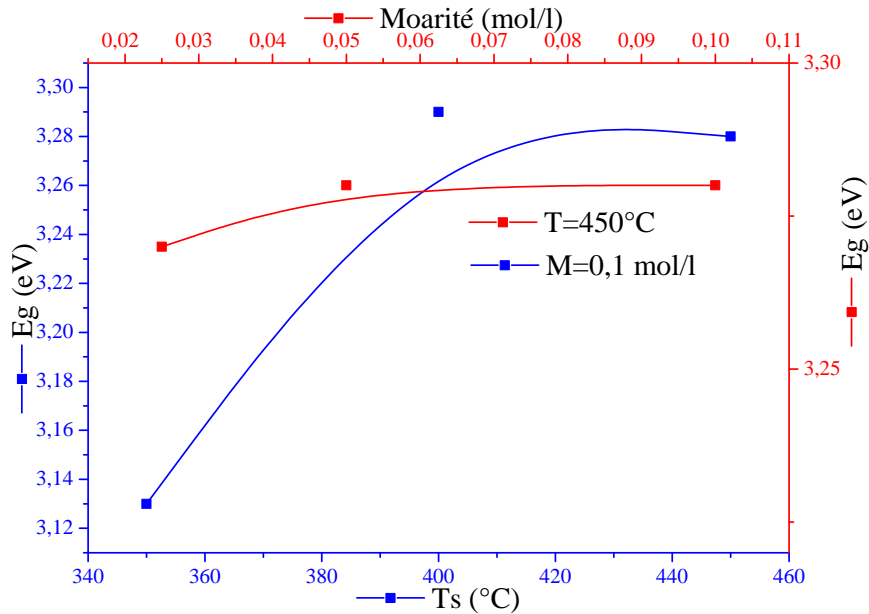


Fig. (IV.5) : La variation de l'énergie de gap à différentes températures et différentes molarités.

#### IV-2-1-5. Énergie d'Urbach :

La variation de  $(\ln \alpha)$  en fonction de l'énergie des photons incidents (Fig. (IV-6)) on peut calculer l'énergie d'urbach ( $E_{urb}$ ) pour nos couches minces de ZnO déposées à différentes températures et différente molarité. Dans cette figure, On a trouve une partie qui varie linéairement avec l'énergie ( $h\nu$ ), on détermine la valeur d'énergie d'urbach, c'est égale l'inverse de la pente.

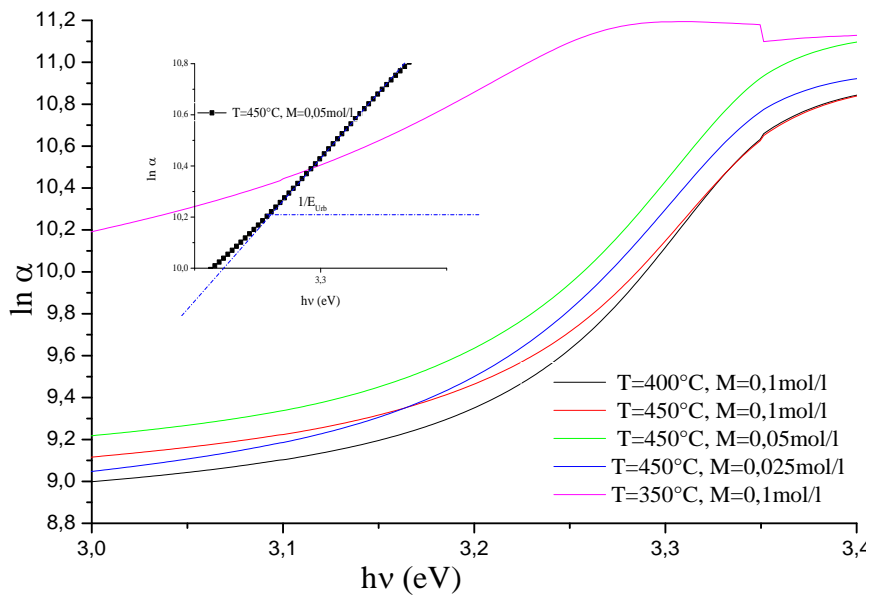


Fig. (IV.6) : La dépendance de  $(\ln \alpha)$  en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) pour les films de (ZnO) préparés à différentes températures et différentes molarités.



La Fig. (IV.7) montre la diminution d'énergie d'urbach pour les températures 350°C et 400°C, avec une augmentation très petite à la température 450°C. La grande valeur d' $E_{\text{Urb}}$  d'environ 209 meV obtenue à basses températures (350°C) indique qu'il existe beaucoup de défauts et de désordres dans les couches déposées dans ces conditions. Il en résulte que, à haute température les couches minces déposées ont des valeurs de ' $E_{\text{Urb}}$ ' un peu plus faibles en comparaison avec les précédentes d'environ 101 meV. Par contre, pour les différentes molarités on remarque que la variation d'énergie d'Urbach presque linéaire et pour une valeur faible d'environ 96 meV. Cette conséquence peut traduire une diminution des défauts et des impuretés pour obtenir des films bien cristallines pour une haute température malgré que la molarité varie.

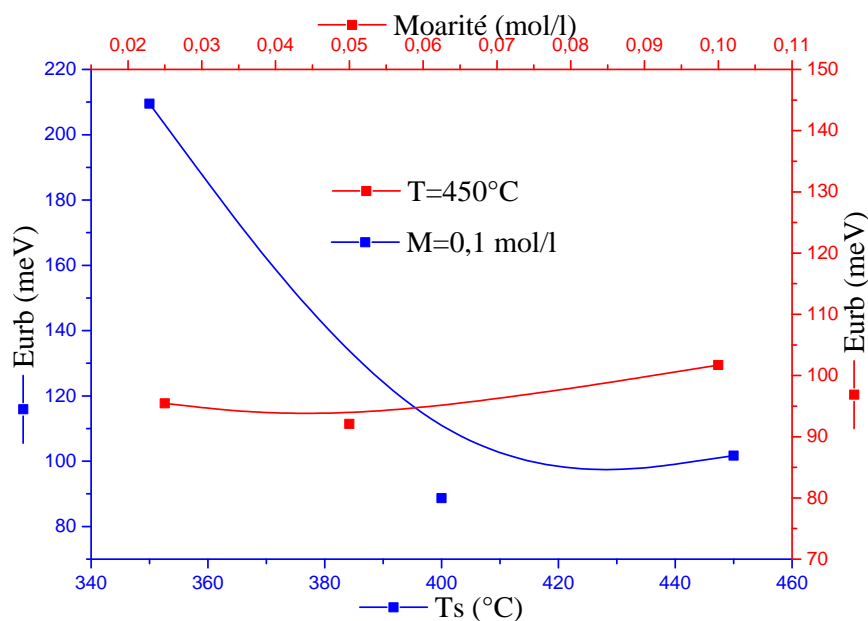


Fig. (IV.7): La variation de l'énergie d'urbach à différentes températures et différentes molarités.

#### IV-2-2. Propriétés structurales :

Dans notre travail, les spectres de diffraction des échantillons sont obtenus par un diffractomètre des rayons X au « laboratoire 'Rayons X' de l'Université Mohamed Khider de Biskra » en utilisant la raie ' $k_\alpha$ ' du Cuivre de longueur d'onde 1,5406 Å. A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de ZnO non dopées déposés sur verre avec différentes conditions. Les diagrammes des RX et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, poly-cristallines ou bien amorphe. Pour les films d'oxyde de Zinc bien cristalline, il faut présenter une orientation préférentielle selon l'axe c de direction (002),



ceci certifie que la structure des films sont des structures de Wurtzite, la taille moyenne des grains, les paramètres de maille, et les contraintes internes des couches minces d'oxyde de zinc non dopé.

#### IV-2-2-1. Analyse de diffraction de rayons X :

Les caractéristiques structurales ont été étudiées sur les couches minces de ZnO non dopées (Fig. (IV.8)) et montrent que, (d'après la fiche ASTM 36-1451) on peut identifier plus de trois pics, ces pics trouvés indiquent que tous les films obtenus sont formés d'oxyde de zinc (ZnO) dans une phase de structure hexagonale compact de type "Wurtzite"<sup>[45]</sup>. La majorité des films n'ont pas d'orientation préférentielle et montrent un maximum d'intensité pour les pics [100], [002] et [101].

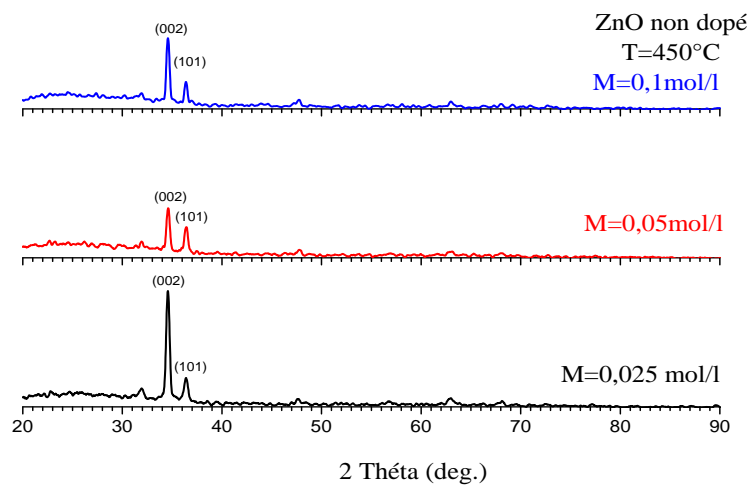


Fig. (IV.8.a): Spectres de diffraction des rayons X de ZnO non dopé à différentes molarités.

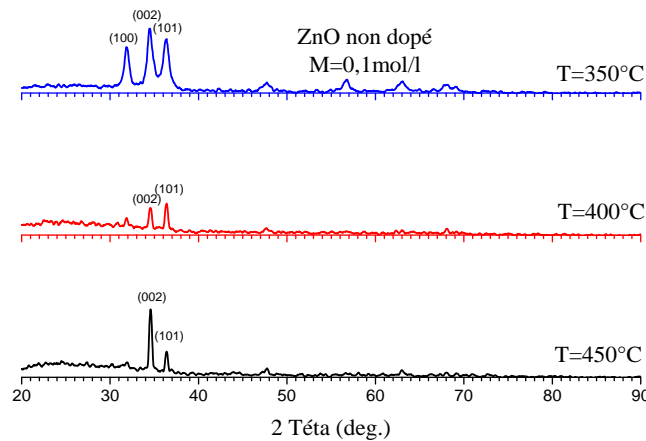


Fig. (IV.8.b): Spectres de diffraction des rayons X de ZnO non dopé à différentes températures.

Pour le diagramme (Fig. (IV.8.a)) on observe que le pic (002) augmente plus pour la molarité 0.025mol/l. On peut noter aussi que le pic (002) augmente avec la température de dépôt Ts (Fig.



(IV.8.b). Ceci a été également observé par M. Liu et al. [46] qui ont montré que l'amplitude du pic (002) dépend principalement du nombre de cristallites qui suivent une orientation selon l'axe c. Lorsque la température de dépôt augmente, les cristallites s'orientent plus facilement selon l'axe c et l'amplitude du pic (002) augmente.

#### IV-2-2-2. Étude des contraintes :

Généralement, les conditions de dépôt et le travail à l'air en présence des impuretés sont des facteurs très efficaces pour produire des contraintes internes dans les matériaux élaborés sous forme de couches minces [47]. Par contre, le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ( $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), pour minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat.

La position du pic (002) pour ZnO en poudre est donnée par une valeur de  $2\theta$  égale à  $34,42^\circ$  [48]. En comparant à cette valeur, nous pouvons observer un décalage du pic (002) par rapport à celles marquées pour nos échantillons, une valeur de  $2\theta$  à environ  $34,6^\circ$  est élevée. Cette différence peut s'expliquer par une contrainte subie par le ZnO dans les couches fabriquées lors du dépôt. Pour les autres couches déposées à  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$ , nous trouvons des valeurs de  $2\theta$  égales à  $34,45^\circ$ ,  $34,51^\circ$  et  $34,6^\circ$  respectivement. Cela signifie que ces couches ont subi une contrainte de compression parallèle à l'axe c.

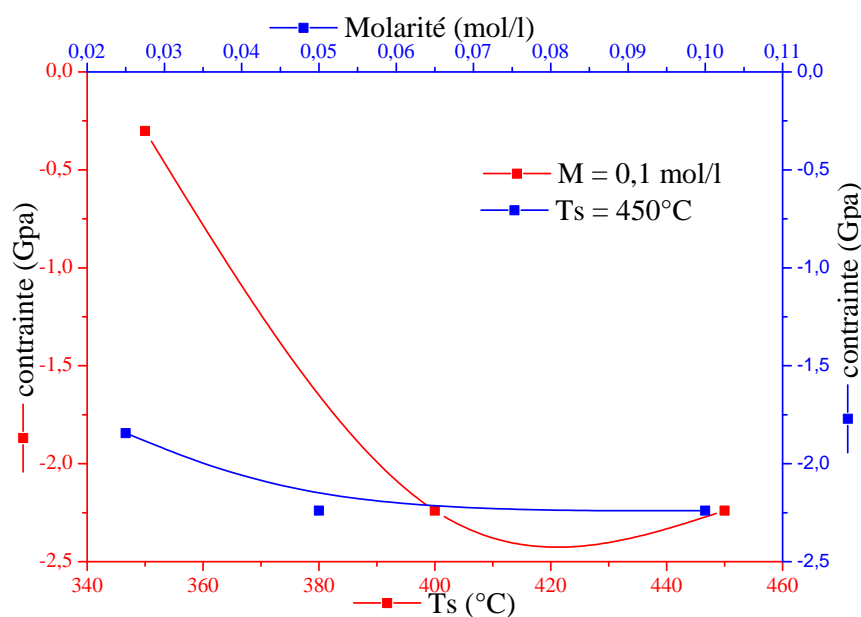


Fig. (IV.9): variation des contraintes en fonction de la molarité et la Température de substrat.



En fait, l'existence du pic relatif au plan (002) à une position différente à celle du pic de référence indique la présence de contraintes de compression qui sont dues à la possible insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin.

Les valeurs des contraintes trouvées dans les couches (Fig. (IV.9)) pour nos paramètres de dépôt, sont situées entre -0.30154 GPa à -2.2397 GPa. La présence des contraintes est probablement due à l'insertion d'éléments étrangers dans le réseau cristallin. On observe que, les valeurs de «  $\sigma$  » sont négatives pour toutes les températures et les molarités de dépôt. La variation des contraintes montre que, les valeurs sont augmentées avec l'augmentation de la température et la molarité. La diminution des contraintes dans une couche mince de ZnO est à l'origine de l'augmentation de la cristallinité et de la taille des cristaux des couches <sup>[49]</sup>.

#### IV-2-2-4. Paramètres des mailles :

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale on s'intéresse à deux paramètres : la distance entre deux atomes de zinc adjacents dans un plan horizontal (a) et la distance plus grande entre deux atomes de zinc dans deux plans adjacents c. Selon la loi de Bragg (III-15) on peut déterminer les paramètres des mailles de nos couches :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{100}} \dots \dots \dots (IV-2)$$

$$a = \frac{2\lambda}{\sqrt{3(4\sin^2 \theta_{101} - \sin^2 \theta_{002})}} \dots \dots \dots (IV-3)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}} \dots \dots \dots (IV-4)$$

Où :  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde de la radiation utilisée ( $\lambda=0,15406$  nm) et  $\theta$  à l'angle de Bragg du pic (100) et (002) pour a et c respectivement <sup>[50]</sup>.

Les paramètres structuraux calculés à partir des analyses DRX sont présentés dans la Fig. (IV.10). Lorsque la température de dépôt augmente, nous constatons une augmentation de la position  $2\theta$  du pic (002) et une diminution de sa largeur à mi-hauteur. On observe que, la valeur trouvée du paramètre de maille « c » est égale 0,51806 nm inférieure à la valeur  $c_0$  de 0,520661 nm pour une couche sans contrainte, nous montre également que la couche a subi une contrainte de compression selon l'axe c. on observe aussi que le paramètre de maille « a » de nos couches est égal 0.3238 nm inférieur à la valeur  $a_0$  de 0. 324982 nm <sup>[51]</sup>. Ce résultat est également confirmé par le



paramètre  $c$  et  $a$  qui montre cette fois des valeurs inférieures à celle de la couche sans contrainte : «  $c = 0,52025$  nm et  $0,51806$  nm,  $a = 0,3238$  nm et  $0,3245$  » pour les couches déposées à  $350$  °C,  $400$  °C et  $450$  °C respectivement pour différente molarité ( $0,025$  mol/l à  $0,1$  mol/l).

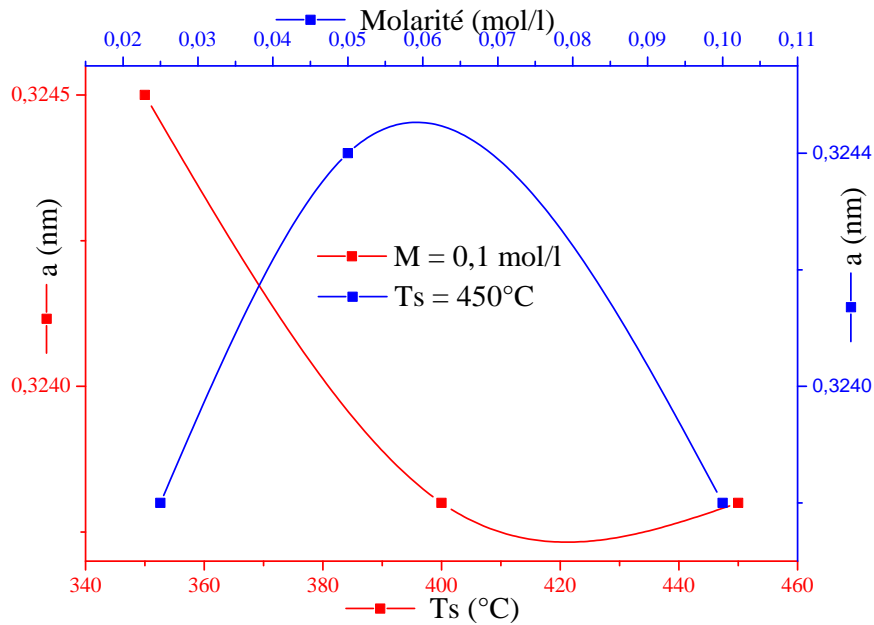


Fig. (IV.10.a) : Paramètre de maille «  $a$  » en fonction de la molarité et la température de substrat.

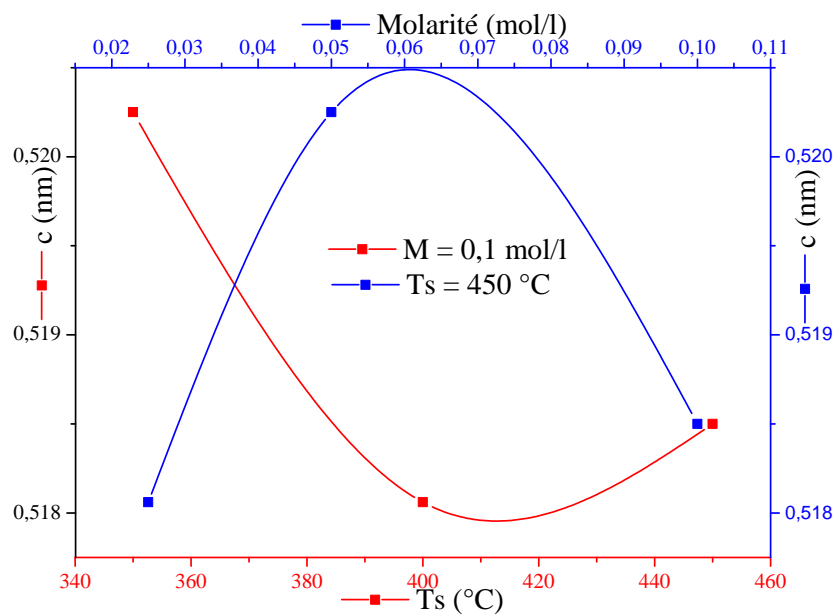


Fig. (IV.10.b) : Paramètre de maille «  $c$  » en fonction de la molarité et la température de substrat.



Cette différence est significative, elle peut être due à plusieurs facteurs <sup>[52, 53]</sup>. Ces facteurs peuvent être à l'origine de la déformation de la structure de ZnO. La principale raison étant la présence de contraintes à l'intérieur du dépôt c'est la méthode de fabrication, comme observe par Descremps et al. <sup>[54]</sup>.

Selon les valeurs de TC, nous pouvons déterminer l'orientation préférentielle de la couche :

- 1- Quand  $0 < TC(hkl) < 1$  : absence de l'orientation préférentielle de la couche suivant la direction (hkl).
- 2- Quand  $TC = 1$  : la couche est polycristalline avec absence de son orientation préférentielle.
- 3- Quand  $TC(hkl) > 1$  : la couche est polycristalline avec une orientation préférentielle suivant le plan (hkl).

Les valeurs de  $TC(hkl)$  de nos films présentent dans le tableau (IV.3), en utilisant la relation (IV-5) pour calculer le coefficient de texture <sup>[55]</sup> :

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [I_i(hkl)/I_{0i}(hkl)]} \dots\dots\dots (IV-5)$$

Où :  $I(hkl)$  : l'intensité de pics de nos couches.

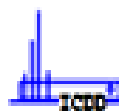
$I_0(hkl)$  : l'intensité standard du pic (hkl) donnée dans la fiche ASTM de ZnO (Fig. (V.11)).

$n$  : le nombre de pics dans le spectre de diffraction des rayons X.

Cependant, la variation des paramètres de dépôt change l'orientation préférentielle dans les couches minces de ZnO non dopé. Nous avons calculé le coefficient de texture  $TC(hkl)$ , ces valeurs de  $TC(hkl)$  de nos films présentent dans le tableau (IV.3). On observe que tous diagrammes de DRX donnent la même orientation préférentielle le long de la direction [002], cette orientation montre que l'axe « c » perpendiculaire au substrat. Les valeurs de  $TC(hkl)$  pour la couche mince de ZnO non dopé pour la molarité 0.05mol/l et température de substrat 450°C possède une plus grande valeur de  $TC(002)$ .



| 36-1451   |            | Wavelength= 1.54184 |   |   |   |  |
|---|------------|---------------------|---|---|---|--|
| ZnO   | 2 $\theta$ | Int                 | h | k | l |  |
| Zinc Oxide  | 31.796     | 57                  | 1 | 0 | 0 |  |
|   | 34.451     | 44                  | 0 | 0 | 2 |  |
|   | 36.283     | 100                 | 1 | 0 | 1 |  |
| Zincite, syn  | 47.580     | 23                  | 1 | 0 | 2 |  |
| Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.  | 56.653     | 32                  | 1 | 1 | 0 |  |
| Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/Cor.:   | 62.921     | 29                  | 1 | 0 | 3 |  |
| Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)   | 66.441     | 4                   | 2 | 0 | 0 |  |
|   | 68.025     | 23                  | 1 | 1 | 2 |  |
|   | 69.164     | 11                  | 2 | 0 | 1 |  |
|   | 72.630     | 2                   | 0 | 0 | 4 |  |
|   | 77.028     | 4                   | 2 | 0 | 2 |  |
| Sys.: Hexagonal S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186)  | 81.450     | 1                   | 1 | 0 | 4 |  |
| a: 3.24982(9) b: c: 5.20861(15) A: C: 1.6021  | 89.699     | 7                   | 2 | 0 | 3 |  |
| $\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 2 mp:  | 92.881     | 3                   | 2 | 1 | 0 |  |
| Ref: Ibid.  | 95.405     | 6                   | 2 | 1 | 1 |  |
|   | 98.720     | 4                   | 1 | 1 | 4 |  |
|   | 103.062    | 2                   | 2 | 1 | 2 |  |
|   | 104.253    | 5                   | 1 | 0 | 5 |  |
| Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F <sub>27</sub> = 131(.0071 , 29)   | 107.556    | 1                   | 2 | 0 | 4 |  |
|   | 110.525    | 3                   | 3 | 0 | 0 |  |
| $\omega$ : $\eta$ $\omega$ : 2.013 $\omega$ : 2.029 Sign: + 2V:   | 116.428    | 8                   | 2 | 1 | 3 |  |
| Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504   | 121.737    | 4                   | 3 | 0 | 2 |  |
|   | 125.367    | 1                   | 0 | 0 | 6 |  |
|   | 134.150    | 3                   | 2 | 0 | 5 |  |
|   | 136.752    | 1                   | 1 | 0 | 6 |  |
| Color: Colorless  | 138.758    | 2                   | 2 | 1 | 4 |  |
| Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.01$ . A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62. | 143.195    | 3                   | 2 | 2 | 0 |  |



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 1.30

Fig. (IV.11): fiche ASTM des couches minces de ZnO

**Tableau (IV.3) :** Paramètres des mailles et le coefficient de texture (TC (hkl)) pour ZnO non dopé.

| M (mol/l) | Ts(C°) | [hkl] | 2θ    | I(u.a) | I <sub>0</sub> (%) | I/I <sub>0</sub> | TC (hkl) | a (nm)  | c (nm)  |
|-----------|--------|-------|-------|--------|--------------------|------------------|----------|---------|---------|
| 0.025     | 450    | [100] | /     | /      | /                  |                  |          | 0.3238  | 0.51806 |
|           |        | [002] | 34.60 | 171    | 44                 | 3.89             | 1.78     |         |         |
|           |        | [101] | 36.46 | 48     | 100                | 0.48             | 0.22     |         |         |
| 0.05      |        | [100] | 31.96 | 35     | 57                 | 0.61             | 0.58     | 0.3244  | 0.51850 |
|           |        | [002] | 34.57 | 85     | 44                 | 1.93             | 1.84     |         |         |
|           |        | [101] | 36.34 | 61     | 100                | 0.61             | 0.58     |         |         |
| 0.1       |        | [100] | /     | /      | /                  | /                |          | 0.3238  | 0.51806 |
|           |        | [002] | 34,60 | 120    | 44                 | 2.73             | 1.68     |         |         |
|           |        | [101] | 36,43 | 52     | 100                | 0.52             | 0.32     |         |         |
| 0.1       | 400    | [100] | /     | /      | /                  | /                |          | 0.32382 | 0.51806 |
|           |        | [002] | 34,51 | 49     | 44                 | 1.11             | 1.28     |         |         |
|           |        | [101] | 36,31 | 62     | 100                | 0.62             | 0.72     |         |         |
| 0.1       | 350    | [100] | 31.91 | 80     | 57                 | 1.40             | 0.91     | 0.3245  | 052025  |
|           |        | [002] | 34,45 | 106    | 44                 | 2.41             | 1.56     |         |         |
|           |        | [101] | 36,40 | 83     | 100                | 0.83             | 0.54     |         |         |

**IV-2-2-5. Taille des cristallites :**

À partir de la formule de Scherrer (équation (III- 17)) <sup>[56, 57, 58]</sup> on peut calculer la taille de cristallite ( $D_{hkl}$ ) de nos échantillons (Tableau (IV.4)). Les tailles moyennes des grains de l'oxyde de zinc ( $D_{ZnO}$ ) ont été calculées à partir des équations (IV-6) suivantes :

$$D_{moyen} = \frac{D_{100} + D_{002} + D_{101}}{3} \text{ ou } D_{moyen} = \frac{D_{002} + D_{101}}{2} \dots\dots\dots (IV-6)$$

A noter que la taille de cristallite « D » peut être différent de les conditions de dépôt. Ceci peut être expliqué par le rassemblement de cristallites pour former des particules. En effet, à partir de la mesure de DRX, la taille des grains est mesurée directement dans un volume du cristal qui diffracte les rayons X de manière homogène <sup>[59, 60]</sup>.

Tableau (IV.4): Les valeurs de  $D_{hkl}$  des films ZnO non dopé.

| M (mol/l) | Ts(C°) | [hkl] | 2 $\theta$ | $\beta$ (°) | $D_{hkl}$ (nm) | $D_{moy}$ (nm) |
|-----------|--------|-------|------------|-------------|----------------|----------------|
| 0.025     | 450    | [100] | /          | /           | /              | 25.19          |
|           |        | [002] | 34.60      | 0.34838     | 23.88          |                |
|           |        | [101] | 36.46      | 0.31568     | 26.49          |                |
| 0.05      |        | [100] | 31.90      | 0.21614     | 38.25          | 35.55          |
|           |        | [002] | 34.57      | 0.27728     | 30.00          |                |
|           |        | [101] | 36.34      | 0.21756     | 38.40          |                |
| 0.1       |        | [100] | /          | /           | /              | 35.11          |
|           |        | [002] | 34.60      | 0.24742     | 33.62          |                |
|           |        | [101] | 36.43      | 0.23036     | 36.31          |                |
|           | 400    | [100] | /          | /           | /              | 38.85          |
|           |        | [002] | 34.51      | 0.26164     | 31.84          |                |
|           |        | [101] | 36.31      | 0.18201     | 45.89          |                |
|           | 350    | [100] | 31.91      | 0.39815     | 20.75          | 17.36          |
|           |        | [002] | 34.45      | 0.49485     | 16.82          |                |
|           |        | [101] | 36.40      | 0.57590     | 14.52          |                |

On observe que (Fig. (IV.12)), la taille des cristallites « D » augmente de 17 nm à 38 nm environ lorsque la température de dépôt augmente de 350°C à 450°C et la molarité augmente de 0.025 mol/l à 0.1 mol/l <sup>[61]</sup>.

Il est bien connu que lorsque la température de dépôt Ts augmente de 400 °C à 450 °C, la taille des cristallites diminue de 38 nm à 35 nm. Cette diminution est probablement liée à la préparation du matériau. Par contre, avec l'augmentation de la molarité de 0.025 mol/l à 0.1 mol/l, la taille de cristallite est augmentée. Cette augmentation est peut-être liée avec les gouttelettes des solutions qui tombent sur le substrat sans subir de décomposition quand la concentration augmente.

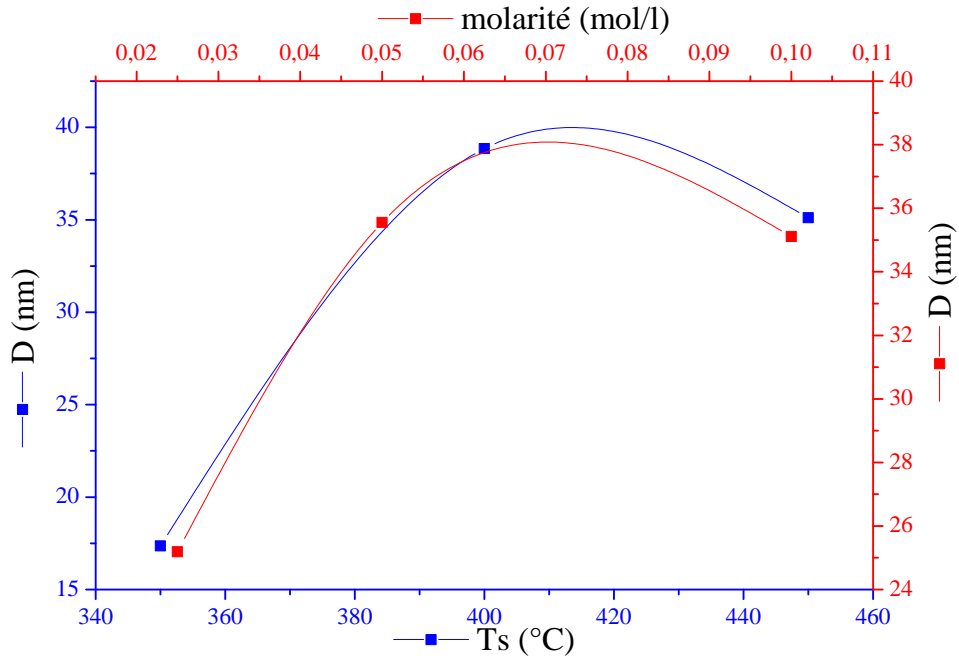


Fig. (IV.12): La taille des cristallites en fonction de la molarité et la température de substrat.

#### IV-2-2-6. La Densité de dislocation $\delta$ , nombre de cristallites $N$ et déformation $\epsilon$ :

Dans le tableau (IV.5) représentent les autres paramètres structuraux des nos films ZnO non dopé pour les deux séries, nous avons utilisé les relations (III-22), (III-23) et (III-24) [62] pour calculer la densité de dislocation ( $\delta$ ), le nombre de cristallites ( $N$ ) par unité de surface et la déformation ( $\epsilon$ ).

Tableau (IV.5.a): représente les différents paramètres structuraux des films ZnO non dopé.

| Ts (°C) | M (mol/l) | d (nm) | $\delta_{\text{moy}}$ ( $10^{14}/\text{m}^2$ ) | $N_{\text{moy}}$ ( $10^{14}/\text{m}^2$ ) | $\epsilon_{\text{moy}}$ ( $10^{-4}$ ) |
|---------|-----------|--------|--|---|---------------------------------------|
| 450     | 0.025     | 150    | 15.80  | 93.9                                      | 13.8                                  |
|         | 0.05      | 100    | 7.91   | 22.3                                      | 9.75                                  |
| 400     | 0.1       | 123    | 8.11   | 28.4                                      | 9.87                                  |
|         |           | 100    | 6.63   | 17.1                                      | 8.92                                  |
| 350     | 0.1       | 119    | 33.20  | 227.5                                     | 20                                    |

$\epsilon_{\text{moy}}$  : la déformation moyenne est calculée par la taille de cristallite moyenne  $D_{\text{moy}}$



À partir du tableau (IV.5), on remarque que la densité de dislocation est plus grande pour la couche ZnO de température de substrat ( $T_s = 350^\circ\text{C}$ ) et la molarité de 0.1 mol/l, est plus faible pour la couche ZnO non dopée à température de substrat  $400^\circ\text{C}$  et molarité 0.1 mol/l; par ailleurs, le nombre des cristaux par l'unité de surface varie avec le changement des conditions d'élaboration (Tableau (IV.1)). Nous avons observé que la couche mince de ZnO non dopée contient un petit nombre des cristaux par unité de surface pour la même couche ( $T_s = 400^\circ\text{C}$  et  $M=0.1$  mol/l).

**Tableau (IV.5.6):** représente la déformation ( $\epsilon_{hkl}$ ) des films ZnO non dopé.

| M (mol/l) | $T_s(\text{C}^\circ)$ | [hkl] | $2\theta$ | $\epsilon_{hkl} (10^{-4})$ |      |
|-----------|-----------------------|-------|-----------|----------------------------|------|
| 0.025     | 450                   | [002] | 34.60     | 14.5                       |      |
|           |                       | [101] | 36.46     | 13.1                       |      |
| 0.05      |                       | [100] | 31.90     | 9.06                       |      |
|           |                       | [002] | 34.57     | 11.6                       |      |
|           |                       | [101] | 36.34     | 9.04                       |      |
| 0.1       |                       | 450   | [002]     | 34.60                      | 10.3 |
|           |                       |       | [101]     | 36.43                      | 9.55 |
|           |                       | 400   | [002]     | 34.51                      | 10.9 |
|           | [101]                 |       | 36.31     | 7.55                       |      |
|           | 350                   | [100] | 31.91     | 16.7                       |      |
|           |                       | [002] | 34.45     | 20.6                       |      |
| [101]     |                       | 36.40 | 23.9      |                            |      |

Mais pour ZnO le paramètre ( $T_s = 350^\circ\text{C}$  et  $M = 0.1$  mol/l) contient plusieurs cristaux d'environ  $227.5 \cdot 10^{14}$  cristaux /  $\text{m}^2$  par rapport aux autres couches. On remarque que les résultats pour la déformation sont les mêmes plus faible pour les conditions de dépôt ( $T_s = 400^\circ\text{C}$  et  $M = 0.1$  mol/l), et plus grands pour ( $T_s = 350^\circ\text{C}$  et  $M = 0.1$  mol/l).

$\epsilon_{hkl}$  : la déformation est calculée par la taille de cristallite  $D_{hkl}$



### IV-2-3. Propriétés électriques :

Généralement, Les semi-conducteurs sont des films minces cristallins dont la conductivité électrique varie en fonction de plusieurs paramètres tels que la température de substrat, la molarité de la solution de départ. Les métaux sont de bons conducteurs électriques mais quand la température augmente la résistivité augmente. Contrairement aux matériaux semiconducteurs, la température augmente la résistivité électrique diminue. À température ambiante, la résistivité des semi-conducteurs se situe entre  $10^{-2}$  et  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , valeurs intermédiaires situées entre celles des bons conducteurs électriques ( $\sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) et celles des matériaux isolants ( $\sim 10^{14}$  à  $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ ).

À travers notre travail, nous étudions les couches minces d'oxyde de zinc. L'étude de la conductivité électrique du ZnO consiste en la mesure du courant en fonction de la tension appliquée par la technique de quatre pointes sur des couches déposées sur les substrats en verre pour différents paramètres d'élaborations (température de substrat et la molarité). La conductivité électrique de ces films a été déduite des mesures de la résistance calculées à partir de les relations (III-12) et (III-13).

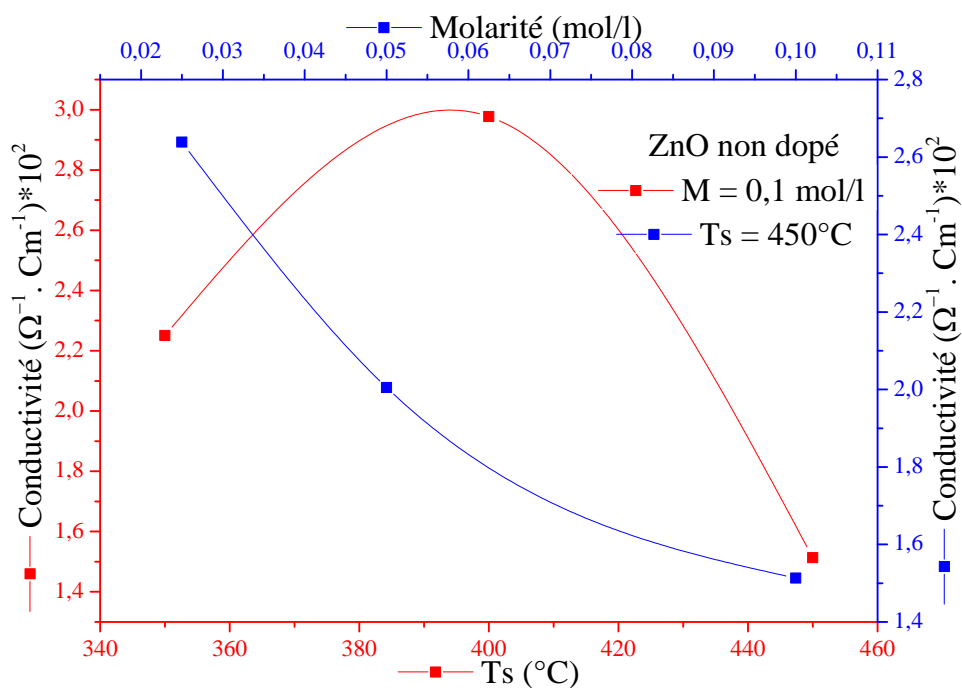


Fig. (IV.13): Conductivité électrique en fonction de la molarité et la température des films ZnO

La Fig. (IV.13) représente la variation de la conductivité électrique en fonction de la molarité et la température pour les films de ZnO déposés par la technique spray pyrolyses. Ces valeurs sont de l'ordre de  $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  sont comparables à celles trouvées par Studenikin et autres



[63, 64, 65]. La grande valeur de la conductivité pour la température 450°C et molarité 0.025 mol/l, et faible valeur pour les paramètres de dépôt  $T_s = 450^\circ\text{C}$  et  $M = 0.1$  mol/l mais à même molarité et basse température la conductivité est plus grande parce que l'épaisseur est plus grande d'environ 123 nm.

#### IV- 2-4. Propriétés piézoélectriques :

Les couches minces de structure zinc-blende (III-V) et de structure wurtzite (II-VI) sont des semi-conducteurs, qui possèdent également le caractère piézoélectrique [66]. En 1960, la préparation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) donnent les premiers résultats des propriétés piézoélectriques [67]; On montre que, les couches minces de ZnO ont des très bonnes propriétés piézoélectriques qui leur permettent d'être utilisées dans les dispositifs SAW [68, 69, 70], des capteurs et micro capteurs à couplage thermomécaniques.

À partir des diagrammes (Fig. (IV.8)) de diffraction des rayons X, tous les films élaborés sont de structure Wurtzite. L'avantage de cette structure est l'absence de centre de symétrie et de polarité des surfaces. Par conséquent, la surface de ZnO peut être décrite par l'alternance de plans composés d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  le long de l'axe C. on peut noter par cette création, l'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement (0001) de Zn et négativement (000 $\bar{1}$ ) de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe C [71]. Les pics de DRX des couches minces de ZnO sont décalés par rapport au fiche ASTM. On observe que, l'orientation préférentielle des échantillons suivant le pic [002] qui est liée au caractère piézoélectrique de ces films. Quand le pic [002] plus intense la couche mince a une très bonne propriété piézoélectrique. Pour les films de ZnO non dopé on observe que le pic le plus intense se trouve pour la haute température (450°C) et la molarité 0.05 mol/l, qui possède une bonne propriété piézoélectrique.



### IV-3. Oxyde de Zinc dopé par Fer

trois séries de couches minces de ZnO :Fe ont été déposées par la technique de spray pyrolyses en fixant toujours la distance bec-substrat  $d_{b-s}=50$  cm<sup>[1]</sup> et le temps de dépôt  $t_D = 600$ s et en faisant varier la molarité pour la première série avec une température de 450°C et taux de dopage de 3% pour Fe et en faisant varier la température pour la deuxième série avec une molarité 0.1mol/l et aussi le même pourcentage de dopant (Fe (3%)), mais la troisième série en faisant varier le pourcentage de dopant avec une molarité et température fixes, comme indiqué dans le tableau (IV.6) :

*Tableau (IV.6): trois séries de ZnO : Fe élaboré par spray pyrolyses.*

|           | Ts (°C) |     |     | M (mol/l) |      |       | P (%) |   |   |   |
|-----------|---------|-----|-----|-----------|------|-------|-------|---|---|---|
| Série I   | 450     |     |     | 0.1       | 0.05 | 0.025 | 3     |   |   |   |
| Série II  | 350     | 400 | 450 | 0.1       |      |       | 3     |   |   |   |
| Série III | 450     |     |     | 0.1       |      |       | 0     | 2 | 3 | 4 |

#### IV-3-1. Propriétés optiques :

Les spectres de transmittance optique des couches minces ont été obtenus en utilisant toujours le spectrophotomètre de Shimadzu-3101 PC UV-Vis-NIR.

##### IV-3-1-1. Spectre de transmittance des ZnO : Fe :

Les spectres de transmittance des films ZnO : Fe sont montrés sur les Fig. (IV.14). Les valeurs trouvées pour la transmittance sont environ 45 à 70%, puisque le dopage par les atomes de fer diminue la transparence des couches minces de ZnO. La transmittance dépend aussi fortement de la température de substrat, la concentration de la solution et du taux de dopant. Comme mentionné ci-dessus, au bas taux de dopant (2%), la transmittance des couches est relativement haute pour les longueurs d'onde plus hautes que 500 nm. Cependant, il y a beaucoup de causes pour la transparence des couches minces déposées telles que : la longueur d'onde, la température de substrat, la concentration de la solution et la réaction de la décomposition des gouttelettes sur le substrat. Mais, la transmittance est plus basse par rapport à la transmittance d'oxyde de zinc pure, parce que les atomes de fer dopé sur les couches déposées varient la couleur de la couche.

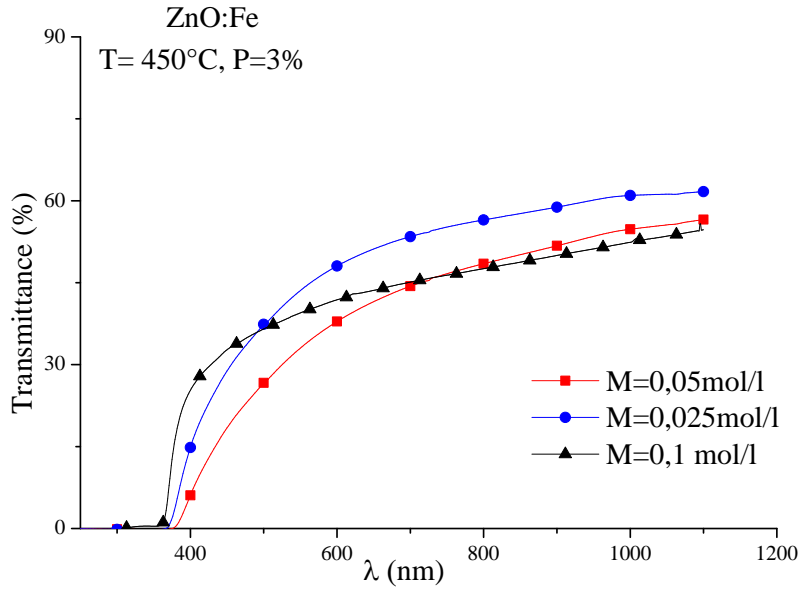


Fig. (IV.14.a) : Transmittance optique en fonction de la longueur d'onde pour différentes molarité des films ZnO:Fe (3%).

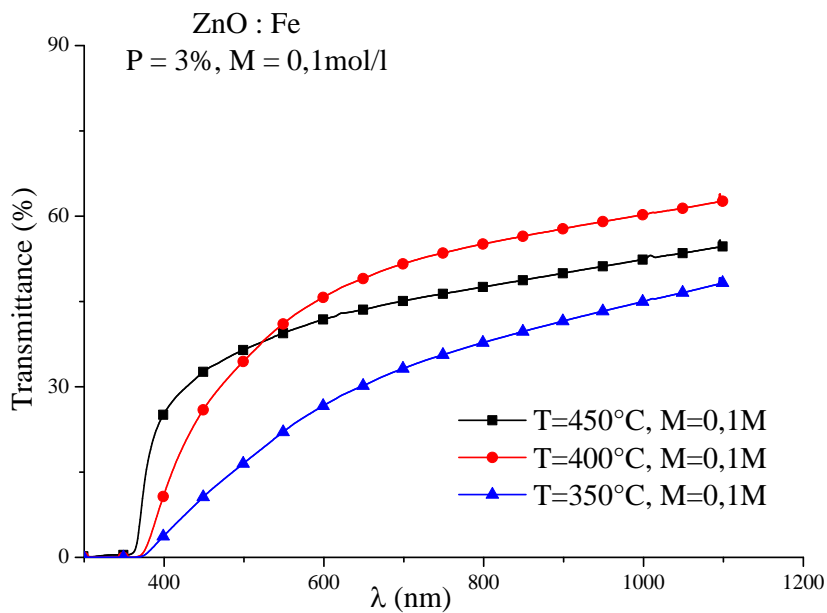
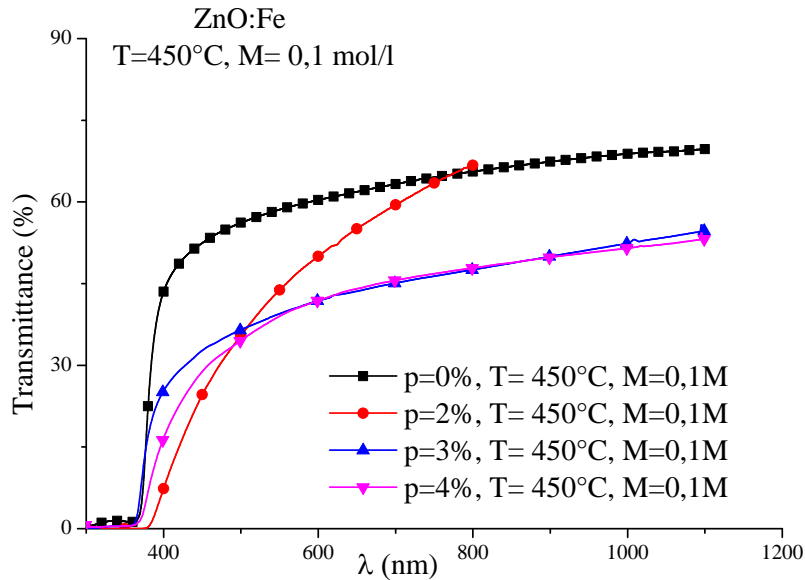


Fig. (IV.14.b) : Transmittance optique en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures des films ZnO:Fe (3%).



*Fig. (IV.14.c): Transmittance optique en fonction de la longueur d'onde de ZnO :Fe pour différentes taux de dopages.*

D'autre part, à température de 400°C pour le dopage de 3%, et la transmittance est augmentée et dépend légèrement de la molarité et du taux de dopant. Ceci indique une décomposition thermique complète des gouttelettes impliquant la formation d'un matériau proche de la stoechiométrie, qui mène aux couches d'épaisseurs inférieures. C'est en bon accord avec les résultats de Zaouk et al. [43] qui ont démontré que dans les températures élevées, il y a assez d'énergie disponible pour la décomposition thermique, le dissolvant s'évapore avant que les gouttelettes n'atteignent le substrat et seulement le précurseur plein atteint le substrat où la décomposition thermique se produit. En conséquence, la croissance des couches est épaisse et les films obtenus sont relativement minces. C'est également une conséquence de la disparition des impuretés après la volatilisation, à température élevée, des produits secondaires de réaction.

#### **IV-3-1-2. Détermination des épaisseurs des films minces de ZnO : Fe :**

Pour calculer la vitesse de croissance des films déposés de ZnO : Fe, il faut premièrement déterminer toujours les épaisseurs de ces films. La méthode utilisée pour évaluer l'épaisseur et les autres constantes optiques de ces films est la simulation avec les spectres de transmittance [26]. Dans notre travail, on observe qu'un superposé entre la courbe expérimentale et la courbe de



simulation. À partir de là des mesures optiques de transmission ont été effectuées pour déterminer l'épaisseur de film et les constantes optiques par la méthode de Swanepoel <sup>[29]</sup>.

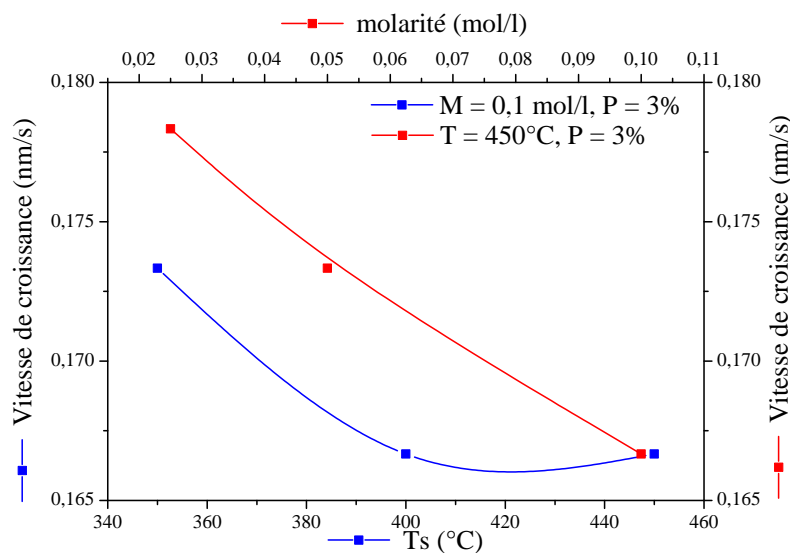
Après les mesure nous avons déterminé les épaisseurs des couches minces de ZnO :Fe dans le tableau (IV.7). Ces résultats de calculs montrent que les épaisseurs variant de 100 à 131 nm, l'épaisseur de cette couche n'est pas uniforme.

#### IV-3-1-3. Vitesse de croissance :

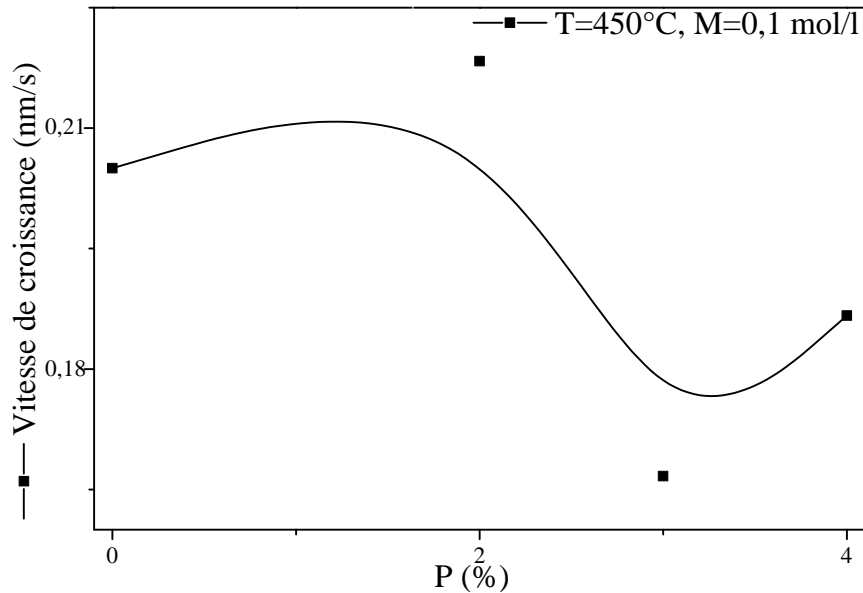
La vitesse de dépôt ( $V_D$ ) est déterminée par la relation (IV-7). La vitesse de croissance varie en fonction de la température du substrat, la molarité et le pourcentage de dopant.

*Tableau (IV.7) : Épaisseurs et vitesses des ZnO non dopé pour différentes températures et molarités.*

|              | ZnO : Fe |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ts (°C)      | 450      |       |       |       |       |       | 400   | 350   |
| M (mol/l)    | 0.025    | 0.05  | 0.1   |       |       |       | 0.1   | 0.1   |
| P (%)        | 3        | 3     | 0     | 2     | 3     | 4     | 3     | 3     |
| Temps (S)    | 600      |       |       |       |       |       |       |       |
| d (nm)       | 107      | 104   | 123   | 131   | 100   | 112   | 100   | 104   |
| $V_D$ (nm/s) | 0.178    | 0.173 | 0.205 | 0.218 | 0.167 | 0.187 | 0.167 | 0.173 |



*Fig. (IV.15.a) : vitesse de croissance en fonction de la molarité et la température de substrat ( $T_s$ ) pour les films ZnO : Fe.*



**Fig. (IV.15.b):** Vitesse de croissance en fonction du pourcentage de dopant pour les films ZnO : Fe.

La vitesse de croissance des couches minces d'oxyde de Zinc dopée par Fe est variée en fonction de la molarité et la température (Fig. (IV.15.a)) pour la première et la deuxième série. On observe que, dans le diagramme, une diminution presque linéaire de la vitesse de croissance de la couche élaborée par la technique de spray pyrolyses. Il en résulte que, les résultats obtenus sont différents. Cette différence peut être expliquée par plusieurs conditions : les paramètres d'élaborations et le dopant utilisé.

Pour la troisième série d'échantillons, la vitesse de croissance varie en fonction du pourcentage de dopant (Fig. (IV.15.b)). On remarque que, la vitesse de croissance des films minces dopés par Fe est augmentée que le taux de dopage augmente jusqu'à 2% puis on observe une diminution vers la vitesse au pourcentage 3% pour la même température 450°C puis augmente légèrement vers la valeur de taux de dopage 4%. Cette variation est toujours par les mêmes raisons mentionnées ci-dessus. Les résultats obtenus montrent que le dopage par les métaux de transition donne aux films une vitesse de croissance qui varie légèrement.

#### IV-3-1-4. Énergie de gap optique :

Le gap optique des films minces de ZnO : Fe déposées sur substrat de verre et préparées par la technique spray pyrolyses a été déterminé à partir des spectres de transmission, pour la chute du spectre de transmittance. On remarque que, l'énergie du gap optique des films ZnO : Fe varie entre 3.22 à 3.32 eV. Tandis que, cette énergie diminue à 3.220 eV pour la couche de ZnO dopé 3% Fe,



cette diminution est attribuée à l'apparition des défauts électroniques dans la bande interdite suite au dopage par le fer.

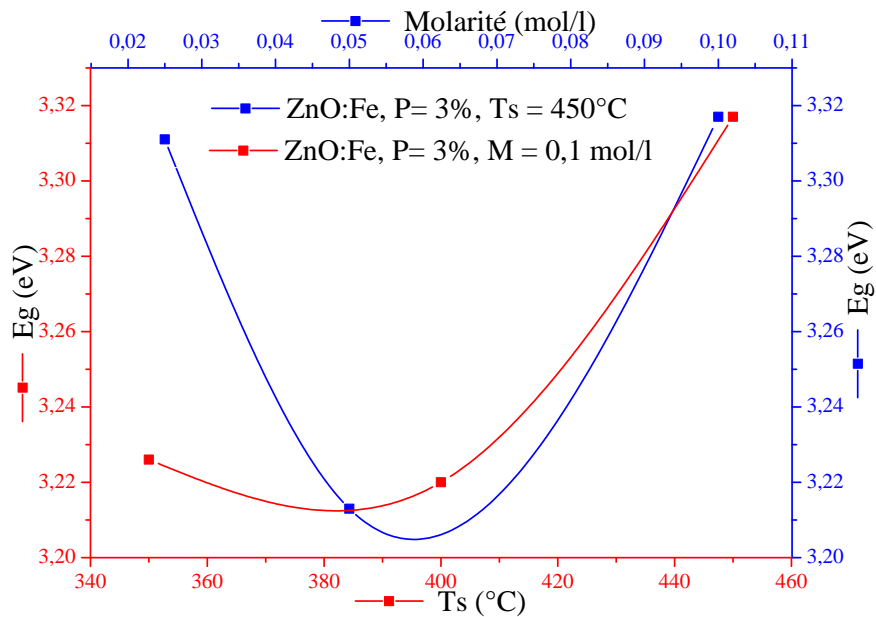


Fig. (IV.16.a) : énergie de gap en fonction de la molarité et la température des films ZnO : Fe.

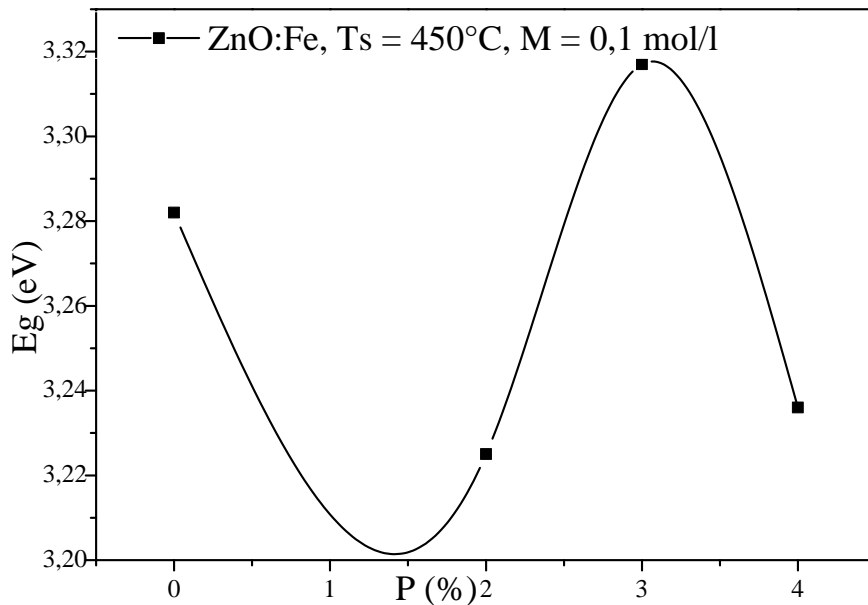


Fig. (IV.16.b) : énergie de gap optique en fonction du taux de pourcentage des films ZnO : Fe.

La variation de la bande interdite en fonction de la température est montrée en Fig. (IV.16). Les valeurs sont évaluées à 3.226, 3.220 et 3.317 eV pour les films déposés respectivement à 350°C, 400°C et 450°C; On observe aussi que l'énergie de gap varie en fonction de la molarité ces valeurs



sont comprise entre 3.311, 3.213 et 3.317 eV pour les concentrations 0.025, 0.05 et 0.1 mol/l respectivement. Elles sont en fait très similaires à celles rapportées par d'autres auteurs [43, 72, 73, 74].

Les échantillons déposés à haute température et grande molarité ont le plus grand gap. Cette augmentation de la bande interdite est susceptible d'être attribuée à la diminution de la taille des cristallites et à la modification de la configuration des grains au cours de la croissance. On observe, une variation de l'énergie du gap en fonction du pourcentage de dopage par Fe (Fig. (IV.16.b)). On remarque la grande valeur de l'énergie de gap pour le taux 3% de Fe

#### IV-3-1-5. Énergie d'urbach :

On a trouvé une partie qui varie linéairement de la variation de  $(\ln \alpha)$  en fonction de l'énergie des photons incidenter permet de calculer les valeurs d'énergie d'urbach ( $E_{urb}$ ) pour nos films de ZnO dopé par Fer pour différents paramètres d'élaboration. Où l'énergie d'Urbach égale l'inverse de la pente.

On remarque une diminution d'énergie d'Urbach avec l'augmentation de la température ou la molarité. Par contre, pour l'augmentation de pourcentage de dopage de Fe, on note une augmentation de l'énergie d'Urbach. La grande valeur d' $E_{Urb}$  d'environ 245 meV obtenus à basses températures (350°C) indique qu'il existe beaucoup de défauts et de désordres dans les couches déposés dans ces conditions.

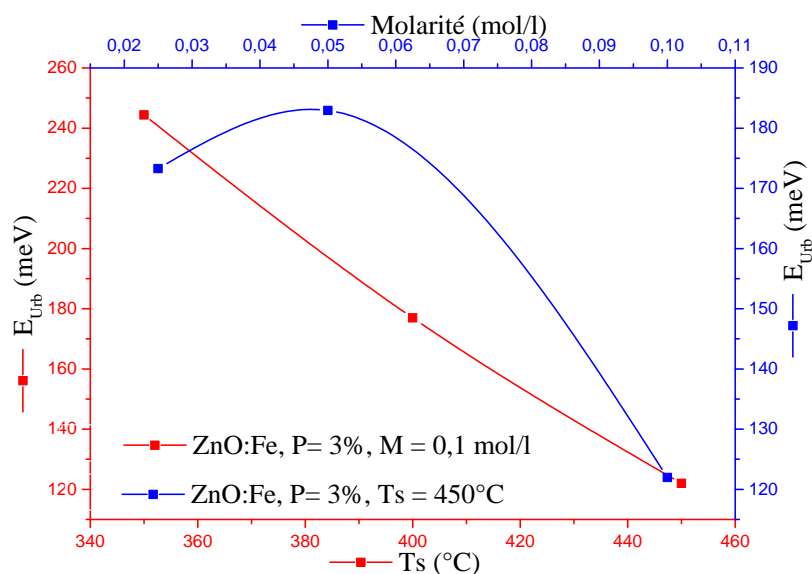


Fig. (IV.17.a) : énergie d'Urbach en fonction de la molarité et la température des films ZnO : Fe.

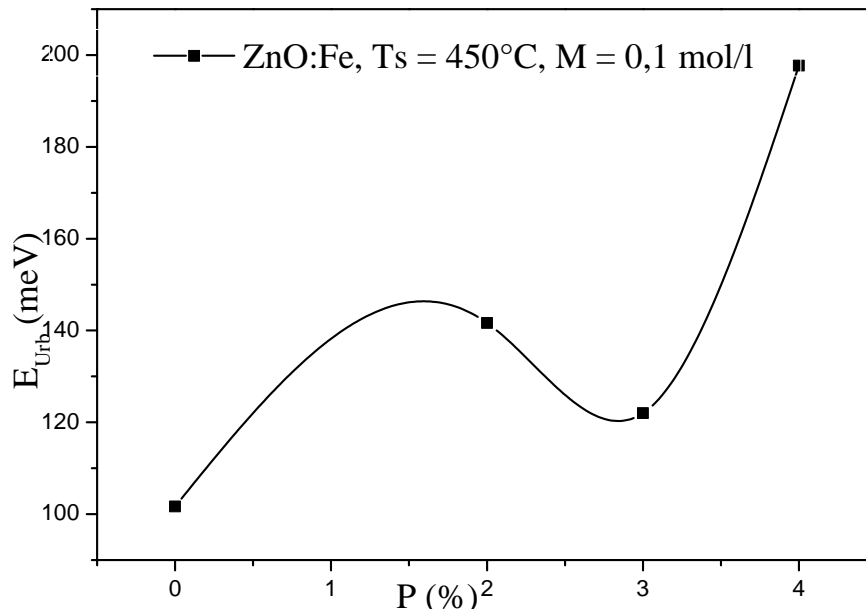


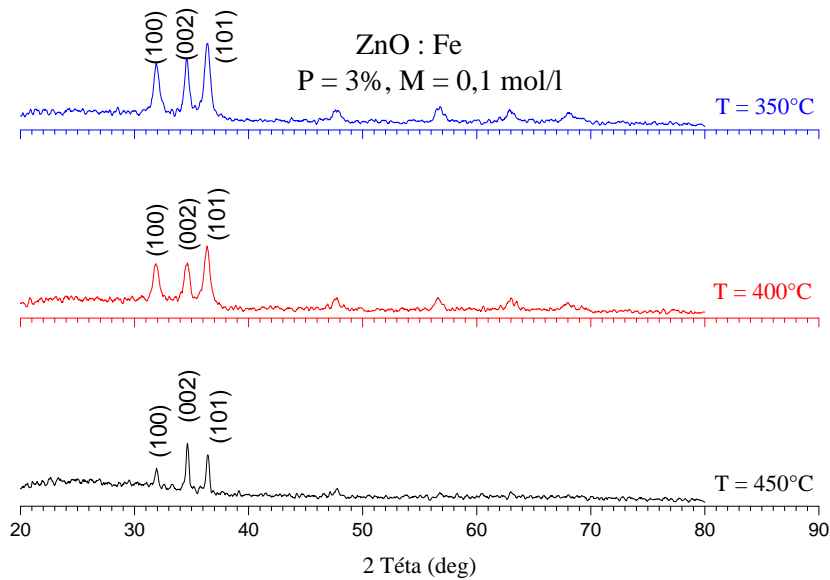
Fig. (IV.17.b) : énergie d'Urbach en fonction du taux de pourcentage des films ZnO : Fe.

En conséquence, pour faible taux de dopage et haute température à grande molarité les couches minces déposées ont des valeurs de ' $E_{Urb}$ ' un peu plus faibles en comparaison avec les précédentes d'environ 100 meV. Cette conséquence peut traduire une diminution des défauts et des impuretés pour obtenir des films bien cristallite pour une haute température et faible pourcentage de dopage.

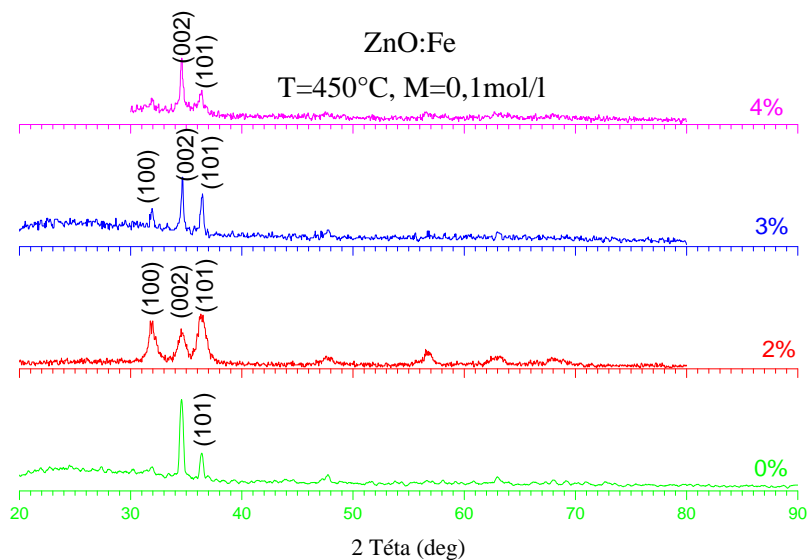
### IV-3-2. Propriété structurales :

#### IV-3-2-1. Diffraction des rayons X des films ZnO : Fe :

pour notre travail nous avons étudié les films ZnO :Fe. Ces couches minces sont préparées par la technique spray pyrolyses. Cette technique de préparation est montrée par Lazhar Hadjeris et al. <sup>[20]</sup>. Nos couches déposées à partir d'une solution de molarité fixe ( $M=0.1\text{mol/l}$ ), cette solution mélangée à deux matériaux avec des pourcentages différents. Les matériaux sont l'acétate de zinc dihydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CVOO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) et le chlorure de fer hexa-hydrate ( $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ) ces matériaux dissolvent par l'eau bi-distillée, les couches sont déposées sur des substrats de verre avec différents taux de dopages ( $P=0, 2, 3$  et  $4\%$ ) et une température de substrat variant entre  $350^\circ\text{C}$ -  $450^\circ\text{C}$ . Cette température est mesurée par un thermocouple de chromel-alumel.



**Fig. (IV.18.a):** Diagrammes de diffraction de rayon X de couches minces de ZnO : Fe (3%) pour différentes températures.



**Fig. (IV.18.b):** Diagrammes de diffraction de rayon X de couches minces de ZnO : Fe pour une température et concentration fixe.

A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer la cristallinité des films minces ZnO : Fe déposés sur substrats de verre avec différentes conditions à partir des diffractogrammes des rayons X. Ces dernières, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, poly-cristallines ou bien amorphe. Les films ZnO : Fe bien cristalline révèlent une orientation préférentielle selon l'axe c de direction (002), ceci certifie que l'oxyde de Zinc dopé par



les atomes de Fer possède une structure hexagonale de type Wurtzite. Pour notre étude, on présente l'influence du pourcentage de dopage des différents dopants ( $\text{FeCl}_3$ ) sur les spectres de diffraction des rayons X de nos couches minces ZnO : Fe aux évolutions des pics qui caractérisent les orientations dans le réseau. Les indices de Miller concernant la position des pics sont indiqués pour chaque diffractogramme.

Les Fig. (IV.18) présentent les diffractogrammes de DRX des couches minces des oxydes de zinc : Fe déposées par divers taux de dopant de Fer (0%, 2%, 3% et 4%). À partir des pics observés dans les diagrammes de DRX on peut dire que les couches préparées sont classées sur la structure standard d'oxyde de zinc hexagonale de wurtzite, et on ne peut identifier aucune phase des pics secondaires d'impureté qui démontre que le dopant est bien intégré dans les emplacements des mailles pendant le processus des synthèses.

On a observé un petit décalage des pics à des angles plus élevés avec l'augmentation du dopant de Fer comparé à ceux de l'oxyde de zinc non dopé. Le décalage maximal mineur est habituellement assigné à l'incorporation réussie de dopant du Fer dans les couches <sup>[75]</sup>.

#### IV-3-2-2. Études des contraintes :

Le choix du substrat a été préféré en raison du bon accord du coefficient de dilatation thermique, les substrats de verre réduit les contraintes a l'interface couche-substrat.

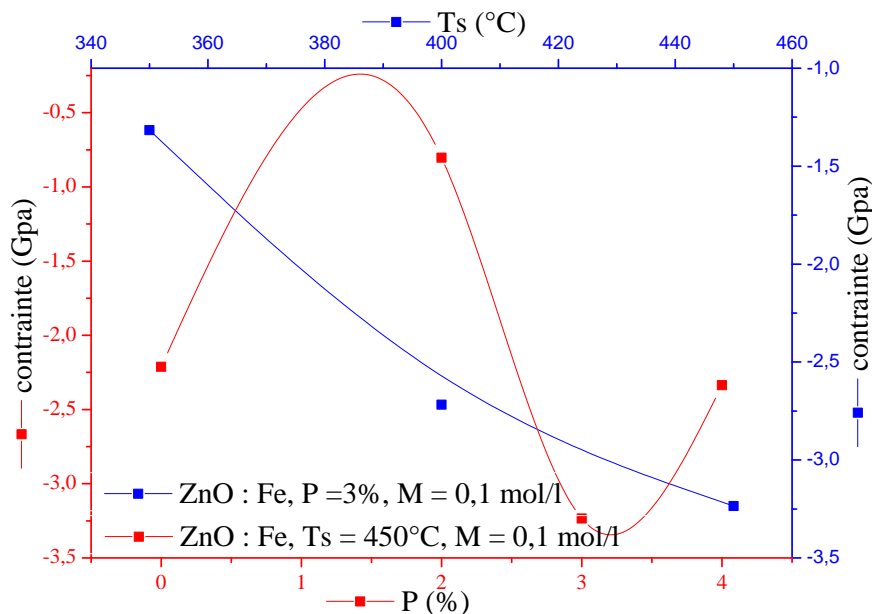


Fig. (IV.19) : variation des contraintes en fonction du taux de dopage et la température de substrat.



Le décalage de la position des pics peut s'interpréter par la présence des contraintes en parallèles à l'axe c. dans notre étude, nous pouvons observer un décalage du pic (002) pour nos échantillons par rapport aux valeurs de ZnO en poudre <sup>[48]</sup>. Les valeurs de  $2\theta$  des pics trouvées aux diagrammes de DRX (Fig. (IV.18)) sont présentées au tableau (IV.8). En fait, l'existence du pic relatif au plan (002) à une position différente à celle du pic de référence indique la présence de contraintes de compression qui sont dues à la possible insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin.

La Fig. (V.19) présente la variation des valeurs des contraintes en fonctions du taux de dopages par les atomes de Fer et la température de substrat. Ces valeurs sont situées entre -3.49 GPa à -0.68 GPa. La présence des contraintes est peut-être due à l'insertion d'éléments étrangers dans le réseau cristallin. On observe que, les valeurs de «  $\sigma$  » sont négatives pour toutes les températures et les taux de dopages. La variation des contraintes montre que, les valeurs sont diminuées avec l'augmentation de la température. La faible valeur de contrainte pour le taux 3% de Fer. On peut noter que le dopage par 3% de Fe à 450°C donne une couche bien cristallite par rapport à les toutes couches élaboré. La diminution des contraintes dans une couche mince de ZnO est à l'origine de l'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains des couches <sup>[49]</sup>.

#### IV-3-2-3. Paramètre des mailles :

Les constants de maille de l'oxyde de zinc dopé par Fer se sont avérés légèrement plus grands que ceux de l'oxyde de Zinc pure (voire le tableau (IV.8)), cette observation est semblable au cas en métal de transition (Mn, Cu et Ni) dopée à l'oxyde de Zinc étudié par Ekambaram et al. <sup>[76]</sup>.

Après les calculs des coefficients de texture TC(hkl), on remarque que le coefficient supérieur à un pour le pic [002] pour tous les diagrammes de DRX. Cette observation montre que les cristaux de ZnO : Fe possèdent l'orientation préférentielle le long de la direction [002] où l'axe « c » perpendiculaire au substrat. La grande valeur de TC(002) présente pour la couche mince de ZnO dopé par Fe (3%) pour la molarité 0.1mol/l et température de substrat 450°C.

**Tableau (IV.8) :** Paramètres des mailles et le coefficient de texture (TC (hkl)) pour ZnO : Fe.

| Fe(%) | M(mol/l) | Ts(C°) | [hkl] | 2θ    | I(u.a) | I <sub>0</sub> (%) | I/I <sub>0</sub> | TC(hkl) | a (nm)  | c (nm)  |
|-------|----------|--------|-------|-------|--------|--------------------|------------------|---------|---------|---------|
| 0     | 0.1      | 450    | [100] | /     | /      | /                  | /                | /       | 0.32385 | 0.51850 |
|       |          |        | [002] | 34.60 | 93.69  | 44                 | 2.13             | 1.69    |         |         |
|       |          |        | [101] | 36.43 | 38.75  | 100                | 0.39             | 0.31    |         |         |
| 2     |          |        | [100] | 31.91 | 49.82  | 57                 | 0.87             | 1.10    | 0.32358 | 0.51967 |
|       |          |        | [002] | 34.49 | 41.17  | 44                 | 0.94             | 1.19    |         |         |
|       |          |        | [101] | 36.43 | 56.31  | 100                | 0.56             | 0.71    |         |         |
| 3     |          |        | [100] | 31.98 | 39.62  | 57                 | 0.70             | 0.73    | 0.32289 | 0.51691 |
|       |          |        | [002] | 34.68 | 71.54  | 44                 | 1.63             | 1.70    |         |         |
|       |          |        | [101] | 36.47 | 54.15  | 100                | 0.54             | 0.56    |         |         |
| 4     |          | [100]  | 31.95 | 27.51 | 57     | 0.48               | 0.61             | 0.32319 | 0.51792 |         |
|       |          | [002]  | 34.61 | 68.25 | 44     | 1.55               | 1.95             |         |         |         |
|       |          | [101]  | 36.43 | 35.29 | 100    | 0.35               | 0.44             |         |         |         |
| 3     | 400      | [100]  | 31.87 | 55.93 | 57     | 0.98               | 0.97             | 0.32398 | 0.51749 |         |
|       |          | [002]  | 34.64 | 57.44 | 44     | 1.31               | 1.30             |         |         |         |
|       |          | [101]  | 36.39 | 74.07 | 100    | 0.74               | 0.73             |         |         |         |
|       | 350      | [100]  | 31.87 | 68.41 | 57     | 1.20               | 0.96             | 0.32398 | 0.51908 |         |
|       |          | [002]  | 34.53 | 72.94 | 44     | 1.66               | 1.33             |         |         |         |
|       |          | [101]  | 36.39 | 88.06 | 100    | 0.88               | 0.71             |         |         |         |

**IV-3-2-4. Taille des cristallites :**

La variation de la taille de cristallite estimée avec la température et le taux de pourcentage sont représentés dans la Fig. (IV.20). La taille de grain augmente de 10 nm à 35 nm quand le pourcentage de dopant change de 0% à 4% avec un changement de température entre 350°C à 450°C mais la concentration est constante pour les deux variants. Cette évaluation est normale parce que l'augmentation du pourcentage de dopant ou de traitement est toujours accompagnée d'une augmentation de la taille de cristallite qui celui que la technique de la croissance a employé <sup>[21]</sup>.

**Tableau (IV.9) :** la taille des cristallites pour les films ZnO : Fe.

| Fe (%) | M (mol/l) | Ts(C°) | [hkl] | 2θ    | β (°) | D <sub>hkl</sub> (nm) | D <sub>moy</sub> (nm) |
|--------|-----------|--------|-------|-------|-------|-----------------------|-----------------------|
| 0      | 0.1       | 450    | [100] | /     | /     | /                     | 35.46                 |
|        |           |        | [002] | 34.60 | 0.243 | 34.25                 |                       |
|        |           |        | [101] | 36.43 | 0.228 | 36.67                 |                       |
| 2      |           |        | [100] | 31.91 | 0.489 | 16.91                 | 12.61                 |
|        |           |        | [002] | 34.49 | 0.711 | 10.68                 |                       |
|        |           |        | [101] | 36.43 | 0.818 | 10.23                 |                       |
| 3      |           |        | [100] | 31.98 | 0.342 | 24.16                 | 25.26                 |
|        |           |        | [002] | 34.68 | 0.299 | 25.35                 |                       |
|        |           |        | [101] | 36.47 | 0.319 | 26.26                 |                       |
| 4      |           | [100]  | 31.95 | 0.253 | 35.17 | 31.31                 |                       |
|        |           | [002]  | 34.61 | 0.511 | 33.16 |                       |                       |
|        |           | [101]  | 36.43 | 0.327 | 25.61 |                       |                       |
| 3      | 350       | [100]  | 31.87 | 0.540 | 15.31 | 16.33                 |                       |
|        |           | [002]  | 34.64 | 0.427 | 19.5  |                       |                       |
|        |           | [101]  | 36.39 | 0.590 | 14.18 |                       |                       |
|        | 400       | [100]  | 31.87 | 0.589 | 14.04 | 14.64                 |                       |
|        |           | [002]  | 34.53 | 0.569 | 14.62 |                       |                       |
|        |           | [101]  | 36.39 | 0.548 | 15.27 |                       |                       |

Les couches déposées à température élevée se développent plus lentement, ce qui est équivalente à un recuit de la couche dans la formation comportant une augmentation de la taille de cristallites.

Les résultats obtenus ici sont bien conformes aux travaux de Chopra et Roth et al. <sup>[77, 78, 79]</sup> qui ont prouvé que la taille de grain augmente avec l'épaisseur de film.

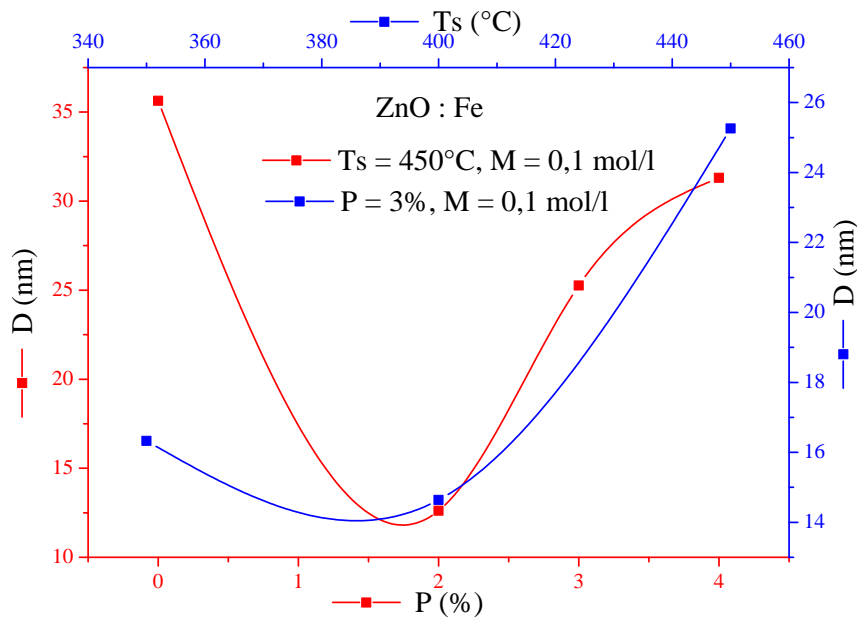


Fig.(IV.20) : variation de la taille de cristallite en fonction de la température et le taux de dopage.

#### IV-3-2-5. La densité de dislocation $\delta$ , le nombre de cristallites N et la déformation $\epsilon$ :

Dans le tableau (IV.10) sont représentés les paramètres structuraux suivantes la densité de dislocation  $\delta$ , le nombre de cristallites N et la déformation  $\epsilon$  des nos films ZnO : Fe pour les trois séries, nous avons utilisé les relations (III-22) et (III-23) <sup>[80]</sup> pour calculer la densité de dislocation ( $\delta$ ), le nombre de cristallites (N) par unité de surface et la déformation ( $\epsilon$ ). On remarque que la densité de dislocation est plus grande pour la couche ZnO : Fe (2%), et plus faible pour la couche ZnO : Fe (4%) à haute température de substrat et grande molarité.

Par ailleurs, le nombre des cristaux par unité de surface varie avec le changement des conditions d'élaboration. Nous avons observé que la couche mince de ZnO : Fe qui contient un petit nombre de cristaux par unité de surface qui dopé par 3% à la température du substrat 400°C, par contre, la couche mince de ZnO dopé par 2% de Fe possède un grand nombre des cristaux d'environ  $653.32 \cdot 10^{14}$  cristaux / m<sup>2</sup> par rapport aux autres couches.

On remarque que la déformation des films (Tableau (IV.10.b) est plus grande pour le dopage par 2% de Fe pour le pic [002], mais pour le même pic la plus faible déformation observé pour le dopage par 3% de Fe à haute température de substrat.

**Tableau (IV.10.a) :** Différents paramètres structuraux des couches minces de ZnO : Fe.

| Fe (%) | Ts (°C) | M (mol/l) | d (nm) | $\delta_{\text{moy}}$ ( $10^{14}/\text{m}^2$ ) | $N_{\text{moy}}$ ( $10^{14}/\text{m}^2$ ) |
|--------|---------|-----------|--------|--|---|
| 0      | 450     | 0.1       | 123    | 7.95   | 27.58                                     |
| 2      |         |           | 131    | 62.88  | 653.32                                    |
| 3      |         |           | 100    | 15.67  | 62.04                                     |
| 4      |         |           | 112    | 10.23  | 36.48                                     |
| 3      | 400     |           | 100    | 46.65  | 31.86                                     |
|        | 350     |           | 104    | 37.49  | 238.82                                    |

**Tableau (IV.10.b) :** déformation des couches minces de ZnO : Fe.

| Fe (%) | M (mol/l) | Ts(°C) | [hkl] | $2\theta$ | $\beta$ (°) | $\epsilon_{\text{hkl}}$ ( $10^{-4}$ ) |
|--------|-----------|--------|-------|-----------|-------------|---------------------------------------|
| 0      | 0.1       | 450    | [100] | /         | /           | /                                     |
|        |           |        | [002] | 34.60     | 0.243       | 10.11                                 |
|        |           |        | [101] | 36.43     | 0.228       | 9.44                                  |
| 2      |           |        | [100] | 31.91     | 0.489       | 20.50                                 |
|        |           |        | [002] | 34.49     | 0.711       | 29.61                                 |
|        |           |        | [101] | 36.43     | 0.818       | 33.88                                 |
| 3      |           |        | [100] | 31.98     | 0.342       | 14.33                                 |
|        |           |        | [002] | 34.68     | 0.299       | 12.44                                 |
|        |           |        | [101] | 36.47     | 0.319       | 13.21                                 |
| 4      |           |        | [100] | 31.95     | 0.253       | 10.60                                 |
|        |           |        | [002] | 34.61     | 0.511       | 21.27                                 |
|        |           |        | [101] | 36.43     | 0.327       | 13.54                                 |
| 3      | 350       | [100]  | 31.87 | 0.540     | 22.64       |                                       |
|        |           | [002]  | 34.64 | 0.427     | 17.77       |                                       |
|        |           | [101]  | 36.39 | 0.590     | 24.44       |                                       |
|        | 400       | [100]  | 31.87 | 0.589     | 24.96       |                                       |
|        |           | [002]  | 34.53 | 0.569     | 23.69       |                                       |
|        |           | [101]  | 36.39 | 0.548     | 22.70       |                                       |



### IV-3-3. Propriétés électriques :

La variation de la conductivité est en fonction du taux de dopage, de la température et de la molarité pour les films de ZnO : Fe présentés dans la Fig. (IV.21). Les propriétés électriques des couches minces de ZnO: Fe sont très importantes pour les applications photovoltaïques.

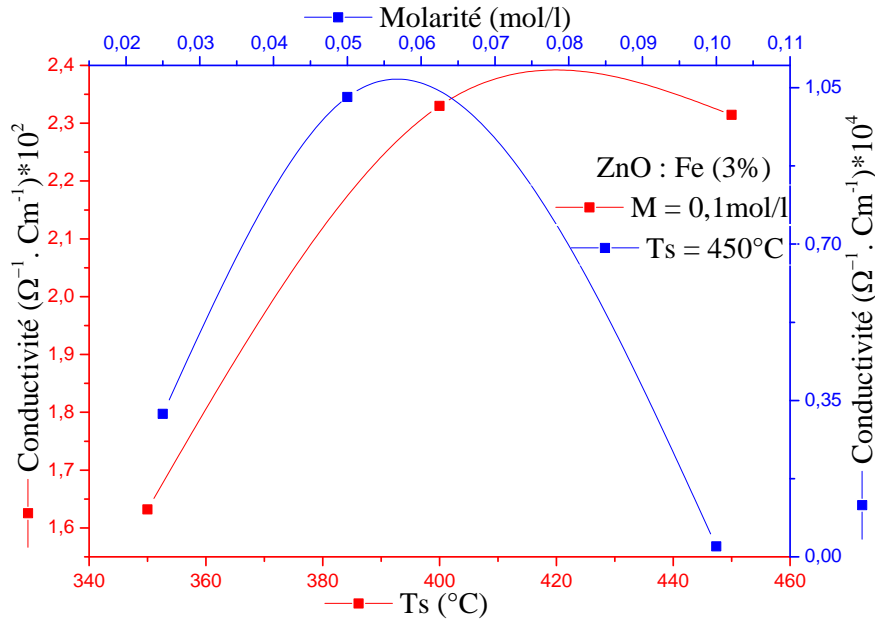


Fig. (IV.21.a) : Conductivité électrique en fonction de la température et la molarité pour les films ZnO : Fe.

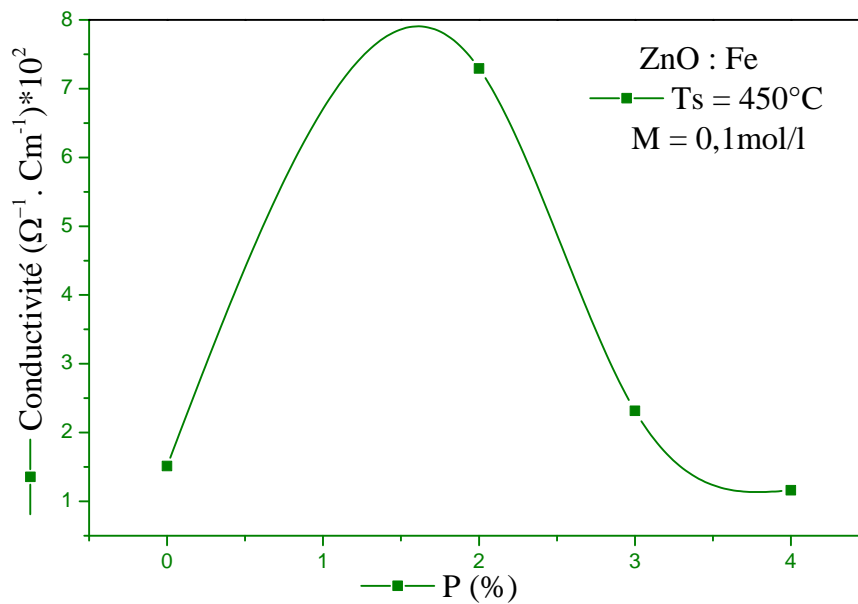


Fig. (IV.21.b) : Conductivité électrique en fonction du pourcentage de dopant pour les films ZnO:Fe.



Les mesures électriques ont été effectuées sur nos films minces par la technique des quatre pointes. La conductivité électrique de ces films a été déduite pour calculer à partir des relations (III-12) et (III-13). Elle est de l'ordre  $10^2$  à  $10^4$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Ces résultats similaires ont été obtenus par plusieurs littérateurs [81, 82, 83, 84]. L'oxyde de zinc a des propriétés électriques très intéressantes dans le domaine microélectronique comme indiqué par de nombreux littérateurs [85, 86, 87].

Les oxydes métalliques sont dopés par un métal. Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) de groupe II-VI comme CdTe, ZnSe ..... etc, dopés par métaux de transition sont matériaux isoélectriques. Ces dopants ne changent pas les propriétés électriques du semiconducteur. Les propriétés électriques dépendent fortement de la technique de dépôt et des conditions de préparation [88]. La conductivité électrique c'est l'équivalente de la diminution des grains.

#### IV- 3-4. Propriétés piézoélectriques :

À partir des diagrammes (Fig. (IV.18)) de diffraction des rayons X, tous les oxydes de zinc dopés par Fe possèdent la structure Wurtzite. Les pics de DRX des couches minces de ZnO : Fe sont décalés par rapport au fiche ASTM. À partir de tableau (IV.8) le coefficient de texture TC(hkl) présente que l'orientation préférentielle des couches minces déposées sur des substrats de verre suivant le pic [002] qui est liée au caractère piézoélectrique de ces films. Quand le pic [002] est plus intense la couche mince a une très bonne propriété piézoélectrique. Pour les films de ZnO dopé par Fe, on observe que le pic plus intense trouvé pour haute température et la molarité et pour le taux de dopage de Fe 3% possède une bonne propriété piézoélectrique.



#### IV-4. Oxyde de ZnO dopé par l'Aluminium (ZnO : Al)

Lors de notre travail, nous montrons en détails l'influence des conditions d'élaboration des nos couches de ZnO : Al sur les propriétés structurales, optiques et électriques. L'effort porte essentiellement sur l'influence de paramètres comme la température du substrat ( $T_s$ ), la concentration de la solution (M), le taux de dopage (P). Le tableau (IV.11) présent les trois séries déposées par la technique de spray pyrolyse, avec une distance bec-substrat fixe  $d_{b-s} = 50 \text{ cm}$  <sup>[1]</sup>, et toujours le temps de dépôt  $t_D = 600 \text{ S}$ .

*Tableau (IV.11): les trois séries préparés des ZnO :Al par la technique spray pyrolyses.*

|           | Ts (°C) |     |     | M (mol/l) |       |      | P (%) |   |   |   |
|-----------|---------|-----|-----|-----------|-------|------|-------|---|---|---|
|           | Série I | 450 |     |           | 0.025 | 0.05 | 0.1   | 3 |   |   |
| Série II  | 450     |     |     | 0.1       |       |      | 0     | 2 | 3 | 4 |
| Série III | 350     | 400 | 450 | 0.1       |       |      | 3     |   |   |   |

#### IV-4-1. Propriétés optiques :

##### IV-4-1-1. La spectrophotométrie UV-Visible :

La Fig. (IV.22) présente les spectres de transmission optique de nos films minces de ZnO : Al; ces couches sont déposées par la technique de spray pyrolyses à différentes conditions d'élaborations sur des substrats de verre. Ces spectres ont été enregistrés en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 190-1100 nm. Nous avons remarqué à partir des figures des spectres de transmittance que tous les films dans la région visible sont des couches transparentes, où la valeur de la transmittance a changé de 40% à 83%, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par les mesures d'Arii et al. <sup>[89]</sup>. Nous concluons que les résultats obtenus pour certaines des conditions de la préparation sont très importantes afin d'atteindre le but recherché et d'obtenir des films transparents et conducteurs pour les applications optoélectroniques. De plus, la transparence est également fortement affectée par la molarité et le pourcentage de dopants. Pour la molarité 0.025 mol/l nous constatons qu'il y a une grande transparence par rapport aux autres films, où la transparence diminue lorsque la molarité augmente, En conséquence, la solution non désintégration quand les gouttes touchent le substrat.

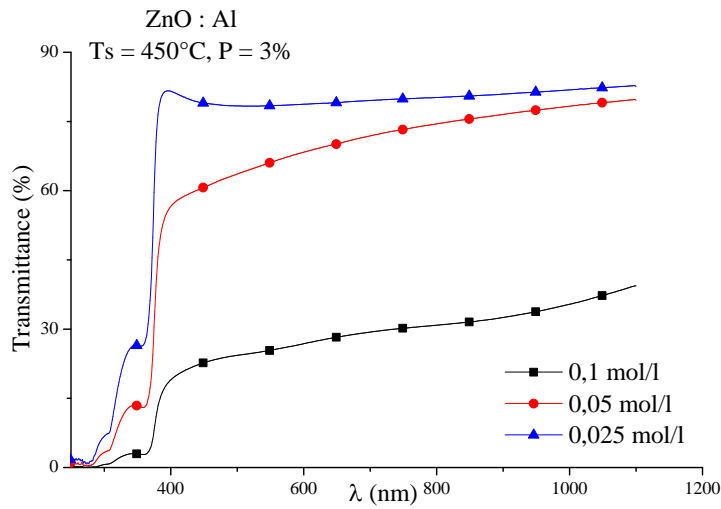


Fig. (IV.22.a) : spectre de transmittance des films ZnO : Al pour différentes molarité.

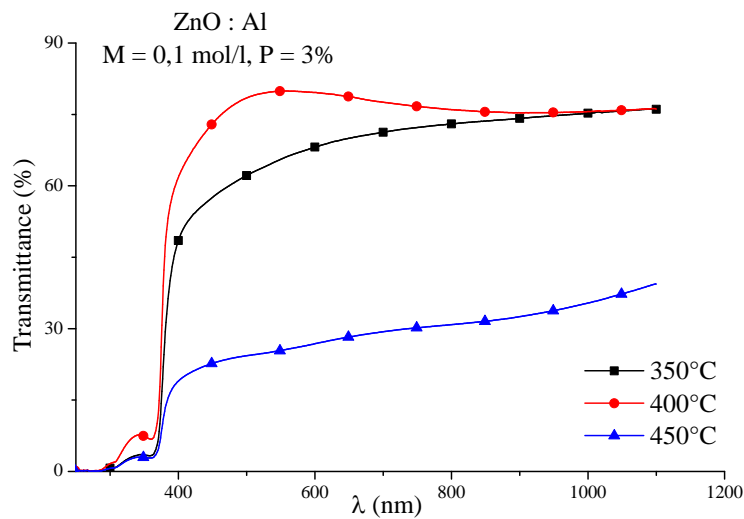


Fig. (IV.22.b) : spectre de transmittance des films ZnO : Al pour différentes température.

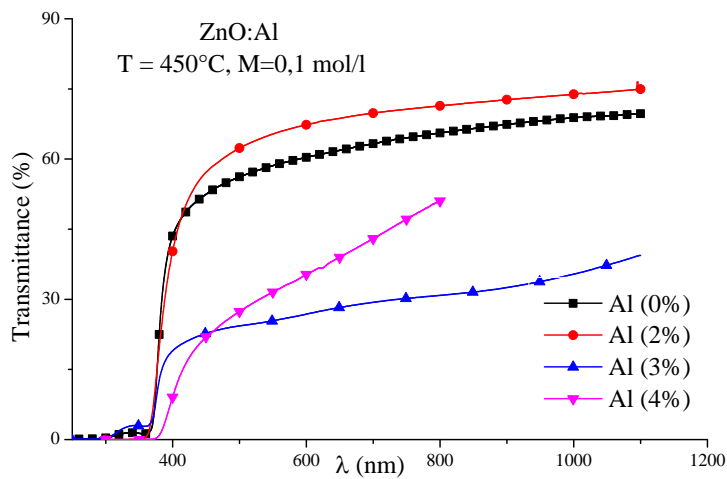


Fig. (IV.22.c) : spectre de transmittance des films ZnO : Al pour différentes pourcentages.



Par ailleurs, le film dopé par 2% d'Al possède une transparence très élevée par rapport aux autres pourcentages. En outre, la transmittance des films ZnO : Al varie aussi avec la température du substrat, mais la grande transmittance pour la température 400°C parce que à la température 450°C l'épaisseur plus grande à cause de les gouttes a été tombé sur le substrat sans décomposition.

#### IV-4-1-2. Détermination des épaisseurs des films minces de ZnO :Al :

Dans notre travail, plusieurs couches ont été préparées avec différentes conditions (Tableau (IV.11)). Les épaisseurs de nos couches sont déterminées par la méthode de la simulation par les spectres de transmittance des ces films.

Les épaisseurs qui ont été calculées par la simulation pour les films de ZnO : Al sont indiquées dans le tableau (IV.12). À travers ces résultats, nous avons constaté que l'épaisseur de ces films varie de 100 à 182 nm. Nous notons que l'épaisseur des ces couches n'est pas égale, et la raison de ceci est dû à la variation des conditions des préparations des films alors que le temps de dépôt est le même.

*Tableau (IV.12): épaisseurs des ZnO :Al pour les trois séries.*

|           | Ts (°C) | M (mol/l) | P (%) | d (nm) |
|-----------|---------|-----------|-------|--------|
| Série I   | 450     | 0.025     | 3     | 100    |
|           |         | 0.05      |       | 110    |
|           |         | 0.1       |       | 177    |
| Série II  | 450     | 0.1       | 0     | 123    |
|           |         |           | 2     | 100    |
|           |         |           | 3     | 177    |
|           |         |           | 4     | 182    |
| Série III | 350     | 0.1       | 3     | 119    |
|           | 400     |           |       | 133    |
|           | 450     |           |       | 142    |



### IV-4-1-3. Vitesse de croissance :

La vitesse de croissance est déterminée à partir de l'épaisseur ( $d$ ) de la couche préparée et le temps de dépôt ( $t_D$ ).

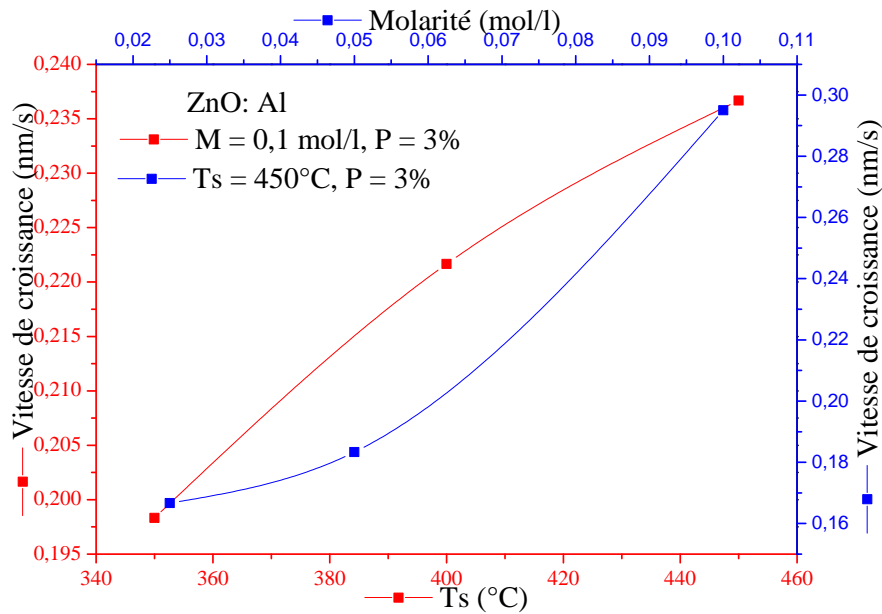


Fig. (IV.23.a) : Vitesse de croissance des films ZnO : Al en fonction de la molarité et la température.

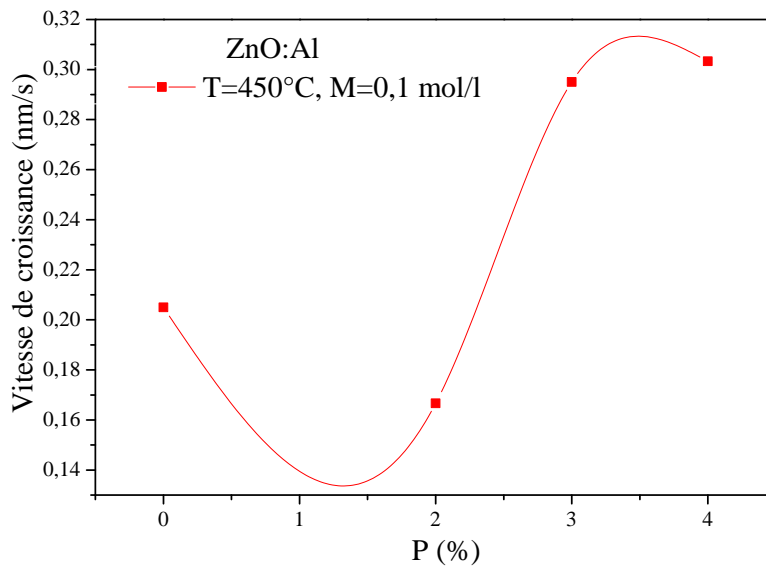


Fig. (IV.23.b) : Vitesse de croissance des films minces en fonction du pourcentage de dopant (Al).

La Fig. (IV.23) présente la variation de la vitesse de croissance des couches minces d'oxyde de Zinc dopé par l'Aluminium pour les trois séries, Comme résultat, nous avons atteint une augmentation de la vitesse de croissance comme un quasi-linéaire. Par contre, pour la Fig. (IV.23.b) pour la troisième série des films ZnO : Al. On dépose nos couches à la température de



substrat de 450°C, on utilisant l'acétate de zinc pour une molarité fixe 0.1 mol/l. Ceci explique qu'au taux de 0% on observe une diminution puis une augmentation à ces valeurs de la vitesse de croissance. D'après les trois figures on remarque que la vitesse de croissance est très sensible aux taux de dopages, la température et la concentration comme observé par H. L. Hartnagel et al. <sup>[90]</sup> sur l'effet du dopage de ZnO par (Sn) et (In). Par conséquent, le contrôle de la vitesse de croissance par la dissociation du précurseur s'effectue à des températures plus grandes, par contre pour notre étude on note qu'à haute température la vitesse de croissance est plus grande en raison du temps nécessaire pour revenir de la même température de préparation. La température du substrat peut influencer grandement sur la vitesse de croissance comme noté par K. Ellmer et al. <sup>[91]</sup>. Ces résultats montrent que le phénomène de dissociation de l'acétate de zinc et son impact sur la cinétique de croissance se fait apparaître à des températures de dépôt plus basses que pour les autres précurseurs.

#### IV-4-1-4. Énergie de gap optique :

La Fig. (IV.24) montre la variation du gap optique des couches minces ZnO : Al en fonction de la température du substrat, la concentration de la solution et le taux de dopage par les atomes d'Aluminium. À partir de cette figure, nous pouvons constater une augmentation légère du gap optique de 3.278 à 3.288 eV quand la température du substrat augmente de 350 à 400°C.

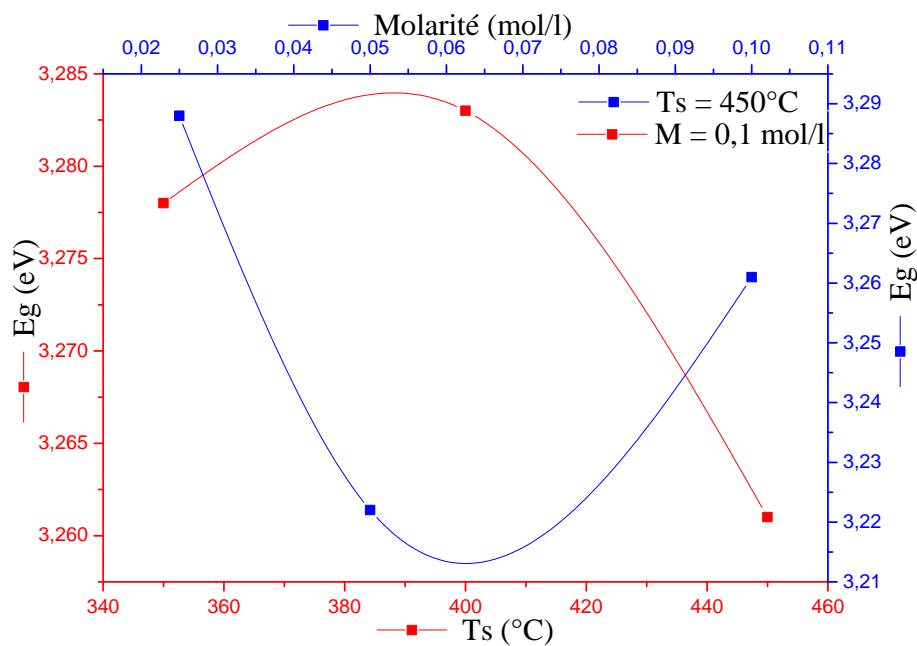


Fig. (IV.24.a): énergie de gap optique en fonction de la molarité et la température des films ZnO:Al.

On note aussi que, à faible taux de dopage d'Al la valeur de l'énergie de gap augmente de 3.28 jusqu'à 3.346 eV. Cette augmentation est principalement provoquée par l'effet de Burstein-Moss



[92, 93]. Par contre, on observe pour la haute température et dans l'intervalle 3% à 4% une diminution de gap optique, ce résultat peut s'interpréter par l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant (Al) car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO [94].

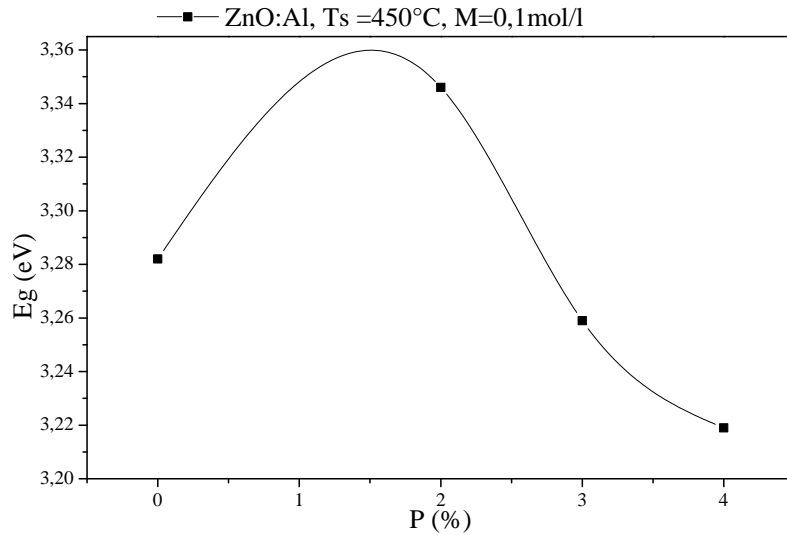


Fig. (IV.24.6) : énergie de gap optique en fonction du pourcentage de dopant des films ZnO : Al.

#### IV-4-1-5. Énergie d'Urbach :

L'influence des paramètres d'élaboration sur l'énergie d'Urbach ( $E_{Urb}$ ) est présentée sur la Fig (IV.25).

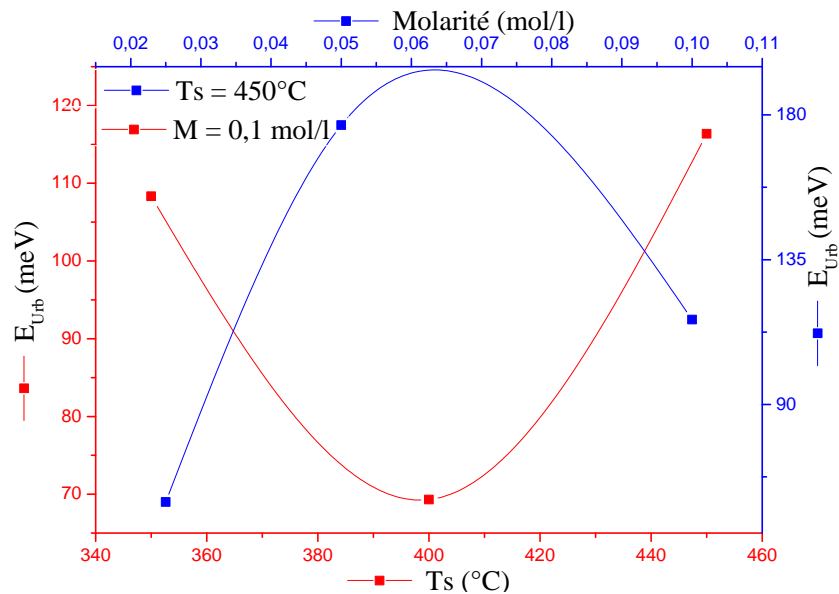


Fig. (IV.25.a) : énergie d'Urbach en fonction de la molarité et la température des films ZnO : Al.



L'énergie d'Urbach de Nos films de ZnO : Al calculée varie de 59 à 202 meV comme observé par les résultats obtenus aux travaux de Bourguine et al <sup>[95]</sup>. La valeur minimale de l'énergie d'Urbach à faible molarité et 3% de concentration du dopant réaffirme la stabilité des dépôts. Par contre, à haute température pour une molarité plus grande (0.1 mol/l) on remarque une augmentation de l'énergie d'Urbach avec l'augmentation de taux du dopage qui est très logique et assure aussi l'incorporation des atomes de l'Al dans la couche de ZnO; cette augmentation est notée par B.N.Pawar et al <sup>[96]</sup> et interprétée par les niveaux donneurs des atomes interstitiels de Zinc <sup>[91, 97]</sup>.

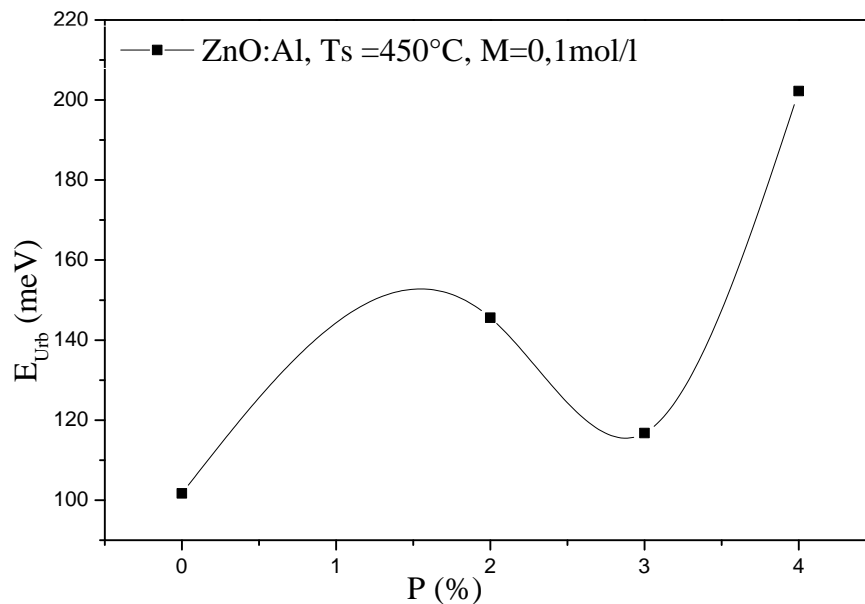


Fig. (IV.25.6) : énergie d'Urbach en fonction du pourcentage de dopant des films ZnO : Al.

#### IV-4-1-6. Spectre de Photoluminescence :

La photoluminescence (PL) est l'une des méthodes expérimentales les plus largement utilisées pour étudier les défauts et détecter que les matériaux sont des semi-conducteurs ou isolants, particulièrement la largeur de la bande interdite des matériaux <sup>[98]</sup>. Les mesures des spectres de PL à la température ambiante sont utiles pour étudier la qualité des films. La photoluminescence a été détectée dans tous nos échantillons de ZnO : Al et la forme des spectres dépendent des conditions du dépôt (la molarité et la température) (Fig. (IV.26)). Les études de spectroscopie PL ont notamment démontré que les dépôts des films ZnO : Al produits par la méthode spray pyrolyses sont de bons candidats pour les applications d'émission dans l'ultraviolet avec la présence de quatre pics d'émission pour différentes longueurs d'onde 397 nm, 429 nm, 538 nm et 568 nm (Fig.



(IV.26)). Le principal pic à 397 nm correspond à la bande de gap. Le second ordre de ce pic est observé à 429 nm. Entre les deux pics 538 nm et 568 nm les lacunes d'oxygène, les interstitiels de zinc et les impuretés sont les candidats les plus probables [99]. On remarque que la faible intensité de pic de PL trouvé à 3% Al pour 0.025 mol/l et 450°C, ce qui est attribuée à la diminution des défauts dans cette couche.

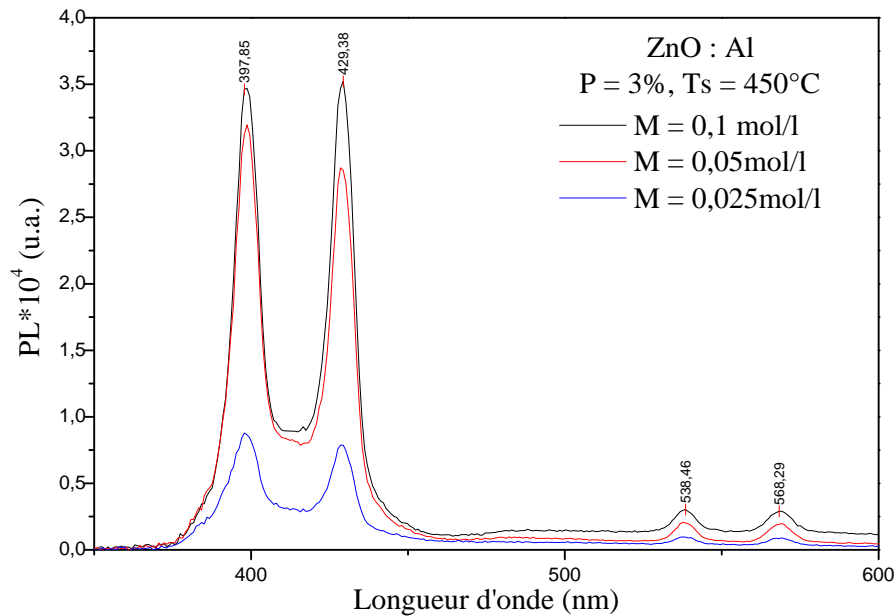


Fig. (IV.26.a) : spectre de photoluminescence des films ZnO : Al en fonction de la longueur d'onde pour différente molarité

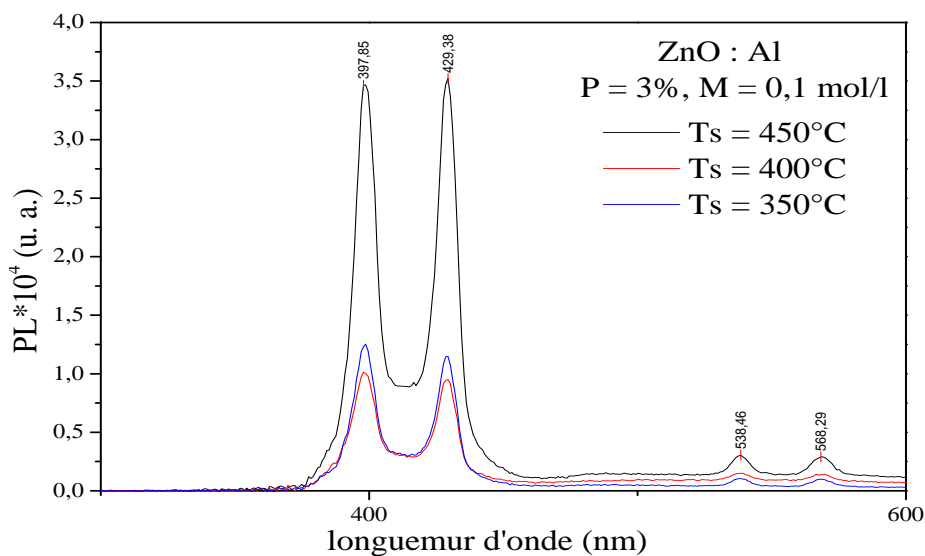


Fig. (IV.26.b) : spectre de photoluminescence des films ZnO : Al en fonction de la longueur d'onde pour différente température.



### IV-4-2. Propriétés structurales

#### IV-4-2-1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de Diffraction des rayons X des couches minces d'oxyde de zinc dopé par

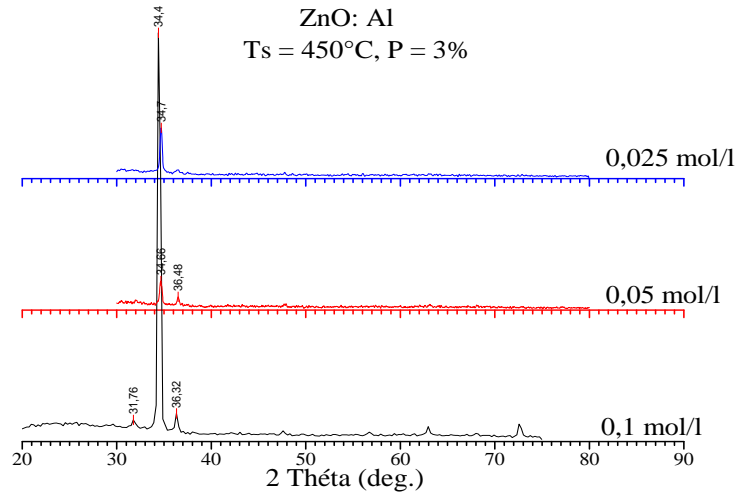


Fig. (IV.27.a) : Diagrammes de diffraction de rayon X des films ZnO : Al pour différentes molarités.

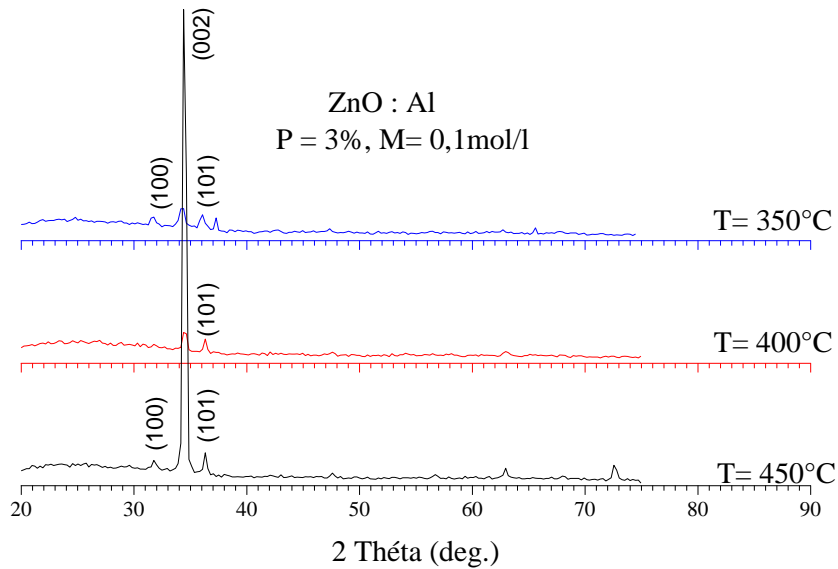
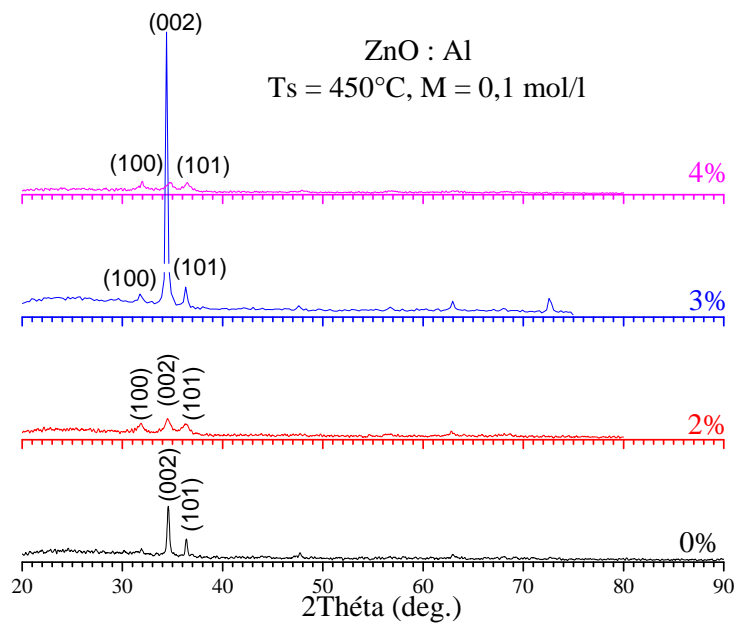


Fig. (IV.27.b) : Diagrammes de DRX des films ZnO : Al pour différentes températures.



**Fig. (IV.27.c):** Diagrammes de DRX des films ZnO : Al pour différentes taux de dopant.

différents pourcentages d'aluminium, différentes molarités et différentes température sont représentés dans La Fig. (IV.27). On remarque que les spectres présentent trois pics [100], [002] et [101], tous les pics correspondent à la structure hexagonale de type Würtzite de ZnO pure. Mais il ya un décalage pour les angles de chaque pic (Tableau (IV.13)).

#### IV-4-2-2. Études des contraintes :

Généralement, la préparation des couches minces sans vide avec les impuretés sont des facteurs pour présenter les contraintes dans nos films déposés avec différents paramètres d'élaboration, mais le dopage par les atomes d'Aluminium et le choix de verre comme substrat sont des causes pour diminuer les contraintes dans les films déposés.

Les valeurs de contraintes sont présentées dans la Fig. (IV.28). Les valeurs des contraintes sont situées entre -3.755 GPa à 0.334 GPa, on observe un décalage des angles des pics par rapport aux angles de la position du pic pour ZnO en poudre <sup>[48]</sup>. On remarque que, pour une faible molarité et 3% d'Al à 450°C la valeur de contrainte est plus faible. Lorsque le taux de dopage augmente les contraintes diminuent. Cette diminution montre que les films sont bien cristallites <sup>[49]</sup>.

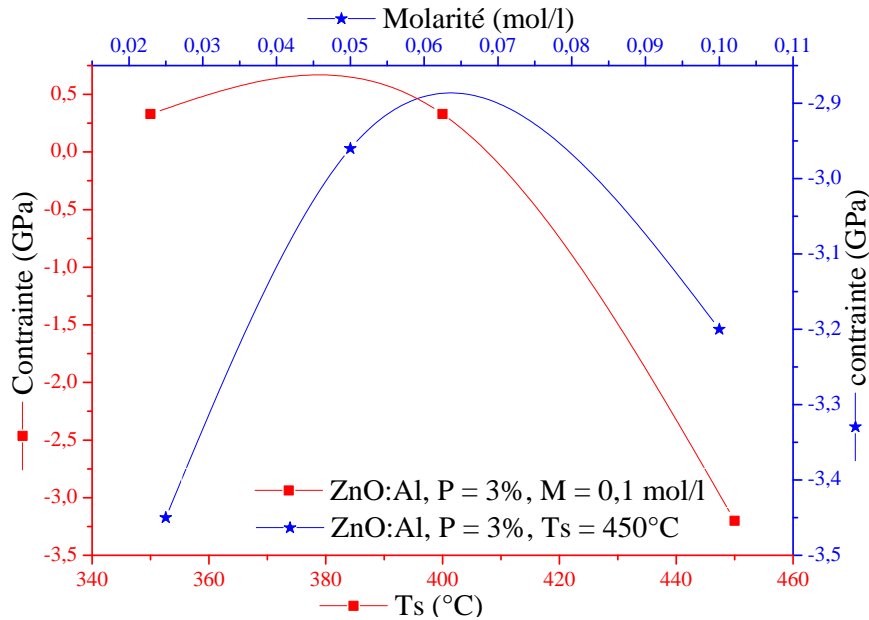


Fig. (IV.28.a) : variation des contraintes en fonction de la molarité et la Température de substrat.

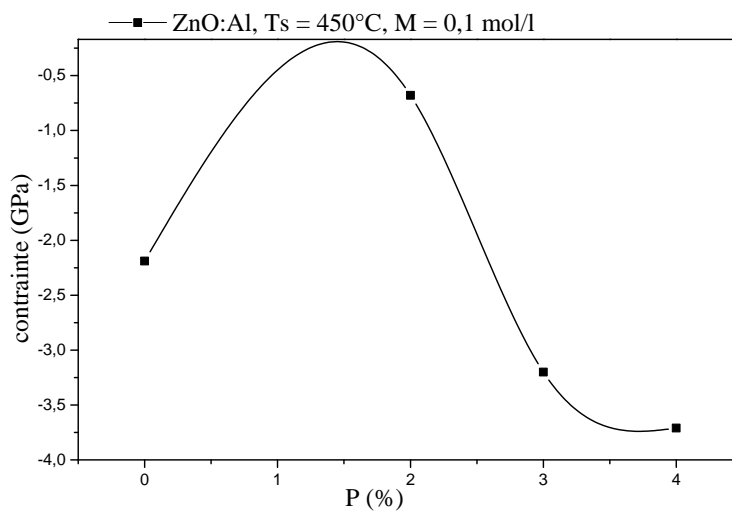


Fig. (IV.28.b) : variation des contraintes en fonction du pourcentage de dopant des films ZnO :Al.

#### IV-4-2-3. Paramètres de maille :

Les mailles des couches minces ZnO : Al possèdent des paramètres de maille  $a$  et  $c$  est varient très légèrement en comparaison avec les paramètres de maille sans défauts structuraux ( $c = 0.5206$  nm,  $a = 0.3249$  nm) (Tableau (IV.13)), ceci montre que l'incorporation d'Al en substituant le Zn dans la matrice de ZnO n'affecte pas la structure. Mais il ya des contraintes qui font une variation entre nos films et les films sans défauts suivant l'axe  $c$ . Cependant, la croissance du pourcentage d'Al change l'orientation préférentielle dans les couches minces de ZnO : Al. L'étude de ce changement se fait par l'analyse des intensités en utilisant le coefficient de texture  $TC(hkl)$ .

**Tableau (IV.13) :** Paramètres des mailles et le coefficient de texture (TC (hkl)) pour ZnO : Al.

| Al(%) | M (mol/l) | Ts(°C) | [hkl] | 2θ    | I(u.a) | I <sub>0</sub> (%) | I/I <sub>0</sub> | TC(hkl) | a(nm)   | c(nm)   |
|-------|-----------|--------|-------|-------|--------|--------------------|------------------|---------|---------|---------|
| 0     | 0.1       | 450    | [100] | /     | /      | /                  |                  |         | 0.3238  | 0.51806 |
|       |           |        | [002] | 34.60 | 120    | 44                 | 2.73             | 1.69    |         |         |
|       |           |        | [101] | 36.43 | 50     | 100                | 0.50             | 0.31    |         |         |
| 2     | 0.1       |        | [100] | 31.84 | 46     | 57                 | 0.81             | 0.79    | 0.32473 | 0.51981 |
|       |           |        | [002] | 34.48 | 73     | 44                 | 1.66             | 1.62    |         |         |
|       |           |        | [101] | 36.40 | 60     | 100                | 0.6              | 0.59    |         |         |
| 3     | 0.025     |        | [100] | /     | /      | /                  |                  |         | 0.32298 | 0.51662 |
|       |           |        | [002] | 34.70 | 145    | 44                 | 3.30             | 1.82    |         |         |
|       |           |        | [101] | 36.50 | 32     | 100                | 0.32             | 0.18    |         |         |
|       | 0.05      | [100]  | /     | /     | /      |                    |                  | 0.32287 | 0.51719 |         |
|       |           | [002]  | 34.66 | 88    | 44     | 2.00               | 1.70             |         |         |         |
|       |           | [101]  | 36.50 | 35    | 100    | 0.35               | 0.30             |         |         |         |
|       | 0.1       | [100]  | 32.02 | 36    | 57     | 0.36               | 0.09             | 0.32249 | 0.51691 |         |
|       |           | [002]  | 34.68 | 482   | 44     | 10.96              | 2.78             |         |         |         |
|       |           | [101]  | 36.52 | 52    | 100    | 0.52               | 0.13             |         |         |         |
| 4     | 0.1       | [100]  | 31.98 | 32    | 57     | 0.56               | 1.08             | 0.32289 | 0.51633 |         |
|       |           | [002]  | 34.72 | 30    | 44     | 0.68               | 1.31             |         |         |         |
|       |           | [101]  | 36.48 | 32    | 100    | 0.32               | 0.62             |         |         |         |
| 3     | 0.1       | 350    | [100] | 31.76 | 49     | 57                 | 0.86             | 0.89    | 0.32507 | 0.52099 |
|       |           |        | [002] | 34.40 | 66     | 44                 | 1.5              | 1.55    |         |         |
|       |           |        | [101] | 36.08 | 55     | 100                | 0.55             | 0.57    |         |         |
|       |           | 400    | [100] | /     | /      | /                  |                  |         | 0.32418 | 0.52099 |
|       |           |        | [002] | 34.40 | 63     | 44                 | 1.43             | 1.49    |         |         |
|       |           |        | [101] | 36.32 | 49     | 100                | 0.49             | 0.51    |         |         |

Les valeurs de TC(hkl) de nos films sont présentés dans le tableau (V.13). On signale que tous les spectres de diffraction des rayons X présentent la même orientation préférentielle le long de la direction [002], ce qui explique que l'axe cristallographique « c » perpendiculaire au substrat, est



celui de la croissance des couches minces de ZnO : Al. On observe après les calculs de coefficient de texture pour la couche mince de ZnO : Al (3%) pour la molarité 0.1mol/l et température de substrat 450°C possède une plus grande valeur de TC(002). L'augmentation de l'orientation préférentielle le long du plan (002) est associée à l'augmentation du nombre de grains le long de ce plan.

#### IV-4-2-4. Taille des cristallites :

Pour déterminer la taille des cristallites ( $D_{hkl}$ ) du chaque films on utilise la relation de Scherrer (III-17).

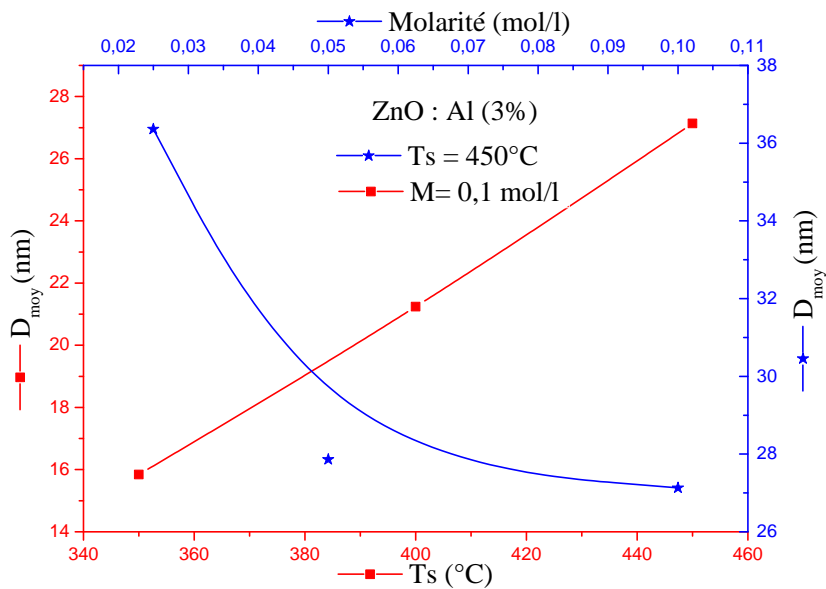


Fig.(IV.29.a) : Taille de cristallite en fonction de la température et la molarité pour ZnO :Al (3%).

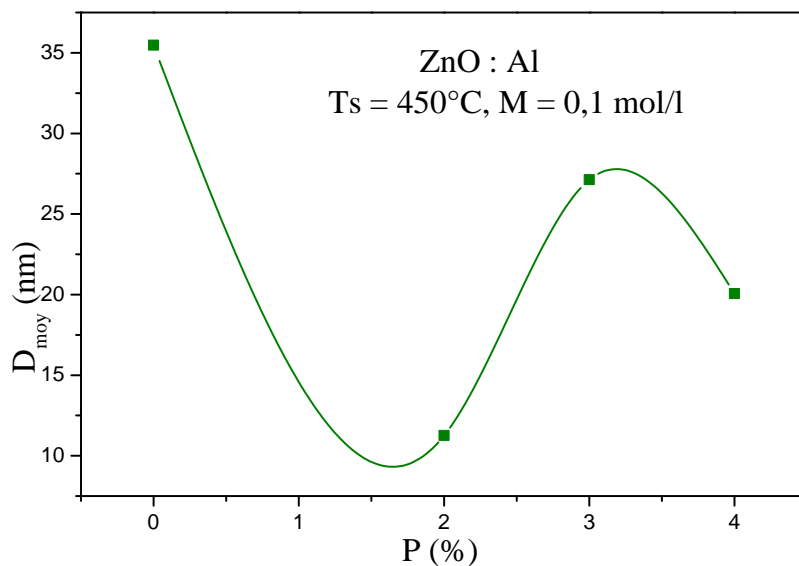


Fig.(IV.29.b) : Taille de grain en fonction du pourcentage de dopage pour ZnO :Al.

Tableau (IV.14) : Les valeurs de  $D_{hkl}$  des nos échantillons.

| Al (%) | M (mol/l) | Ts(C°) | [hkl] | $2\theta$ | $\beta$ (°) | $D_{hkl}$ (nm) | $D_{moy}$ (nm) |
|--------|-----------|--------|-------|-----------|-------------|----------------|----------------|
| 0      | 0.1       | 450    | [100] | /         | /           | /              | 35.48          |
|        |           |        | [002] | 34.60     | 0.243       | 34.26          |                |
|        |           |        | [101] | 36.43     | 0.228       | 36.70          |                |
| 2      | 0.1       |        | [100] | 31.84     | 0.826       | 10,00          | 11.26          |
|        |           |        | [002] | 34.48     | 0.588       | 14.16          |                |
|        |           |        | [101] | 36.40     | 0.868       | 9.64           |                |
| 3      | 0.025     |        | [100] | /         | /           | /              | 36.36          |
|        |           |        | [002] | 34.70     | 0.229       | 36.36          |                |
|        |           |        | [101] | /         | /           | /              |                |
|        | 0.05      | [100]  | /     | /         | /           | 27.86          |                |
|        |           | [002]  | 34.64 | 0.320     | 26.02       |                |                |
|        |           | [101]  | 36.50 | 0.282     | 29.68       |                |                |
| 0.1    | [100]     | 31.76  | 0.413 | 20,00     | 27.13       |                |                |
|        | [002]     | 34.40  | 0.235 | 35.40     |             |                |                |
|        | [101]     | 36.32  | 0.316 | 26.48     |             |                |                |
| 4      | 0.1       | [100]  | 31.98 | 0.267     | 30.96       | 20.06          |                |
|        |           | [002]  | 34.72 | 0.654     | 12.74       |                |                |
|        |           | [101]  | 36.48 | 0.508     | 16.48       |                |                |
| 3      | 0.1       | 350    | [100] | 31.76     | 0.538       | 15.36          | 15.84          |
|        |           |        | [002] | 34.40     | 0.580       | 14.34          |                |
|        |           |        | [101] | 36.08     | 0.469       | 17.82          |                |
|        |           | 400    | [100] | /         | /           | /              | 21.24          |
|        |           |        | [002] | 34.40     | 0.510       | 16.32          |                |
|        |           |        | [101] | 36.32     | 0.320       | 26.14          |                |

La taille moyenne des grains est déterminée dans le tableau (IV.14) pour chaque couche de ZnO : Al, ces valeurs sont déterminées par la formule (IV-5). On peut noter que la valeur la plus élevée de



$D_{\text{moy}}$  est obtenue pour la couche mince de ZnO dopé par 3% d'Al en accord avec la valeur maximale de TC(002) (voir le tableau (IV.13)). Ceci indique que 3% Al correspond à un pourcentage idéal d'aluminium <sup>[100]</sup>. Au-dessus ou au-dessous de ce dopage, la texture et la taille des grains diminuent.

#### IV-4-2-5. La densité de dislocation $\delta$ , le nombre de cristallites N et la déformation $\epsilon$ :

Dans le tableau (IV.15) sont représentés les autres paramètres structuraux des nos films ZnO : Al pour les trois séries, nous avons utilisé les relations (III-22) et (III-23) <sup>[80]</sup> pour calculer la densité de dislocation ( $\delta$ ), le nombre de cristallites (N) par unité de surface et la déformation ( $\epsilon$ ). On remarque que la densité de dislocation est plus grande pour la couche ZnO : Al (2%), et plus faible pour la couche ZnO : Al (3%) à température de substrat 450°C et molarité 0.025 mol/l.

*Tableau (IV.15.a): Différents paramètres structuraux des couches minces de ZnO : Al.*

| Al (%) | Ts (°C) | M (mol/l) | d (nm) | $\delta$ ( $10^{14}/\text{m}^2$ ) | N ( $10^{14}/\text{m}^2$ ) |       |
|--------|---------|-----------|--------|-----------------------------------|----------------------------|-------|
| 0      | 450     | 0.1       | 123    | 7.95                              | 27.5                       |       |
| 2      |         |           | 100    | 78.9                              | 700.5                      |       |
| 3      |         |           | 176    | 13.6                              | 88.1                       |       |
| 4      |         |           | 182    | 24.9                              | 225.5                      |       |
| 3      |         | 0.025     | 100    | 7.56                              | 20.8                       |       |
|        |         | 0.05      | 110    | 12.9                              | 50.9                       |       |
|        |         | 400       | 0.1    | 133                               | 22.2                       | 138.8 |
|        |         | 350       |        | 119                               | 39.9                       | 299.4 |

Par ailleurs, le nombre des cristaux par unité de surface varie avec le changement des conditions d'élaboration (Tableau (IV.11)). Nous avons observé que la couche mince de ZnO : Al qui contient un petit nombre de cristaux par unité de surface qui dopé par 3% à faible molarité et grande température, mais pour ZnO dopé par 2% d'Al contient plusieurs cristaux d'environ  $700.5 \cdot 10^{14}$  cristaux /  $\text{m}^2$  par rapport aux autres couches.

On remarque que pour le pic [002], la déformation est plus grande pour la couche ZnO:Al (4%), et plus faible pour la couche ZnO : Al (3%) à température de substrat 450°C et molarité 0.025 mol/l. Nous avons évoqué toujours pour le pic [002] parce que c'est le pic plus intéressant dans les



études des couches minces des oxydes métalliques. Les autres orientations sont suivies pour faire une comparaison avec le pic [002] et détermine le pic plus intense dans le spectre de DRX.

*Tableau (IV.15.6): déformation des couches minces de ZnO : Al.*

| Al (%) | M (mol/l) | Ts(C°) | [hkl] | 2θ    | ε (10 <sup>-4</sup> ) |
|--------|-----------|--------|-------|-------|-----------------------|
| 0      | 0.1       | 450    | [100] | /     | /                     |
|        |           |        | [002] | 34.60 | 20.2                  |
|        |           |        | [101] | 36.43 | 18.9                  |
| 2      | 0.1       |        | [100] | 31.84 | 69.3                  |
|        |           |        | [002] | 34.48 | 49                    |
|        |           |        | [101] | 36.40 | 71.9                  |
| 3      | 0.025     |        | [100] | /     | /                     |
|        |           |        | [002] | 34.70 | 19.1                  |
|        |           |        | [101] | /     | /                     |
|        | 0.05      |        | [100] | /     | /                     |
|        |           |        | [002] | 34.64 | 26.6                  |
|        |           |        | [101] | 36.50 | 23.4                  |
| 0.1    | [100]     | 31.76  | 34.6  |       |                       |
|        | [002]     | 34.40  | 19.6  |       |                       |
|        | [101]     | 36.32  | 26.2  |       |                       |
| 4      | 0.1       | [100]  | 31.98 | 22.4  |                       |
|        |           | [002]  | 34.72 | 54.4  |                       |
|        |           | [101]  | 36.48 | 42.1  |                       |
| 3      | 0.1       | 350    | [100] | 31.76 | 45.1                  |
|        |           |        | [002] | 34.40 | 48.3                  |
|        |           |        | [101] | 36.08 | 38.9                  |
|        |           | 400    | [100] | /     | /                     |
|        |           |        | [002] | 34.40 | 42.5                  |
|        |           |        | [101] | 36.32 | 26.5                  |

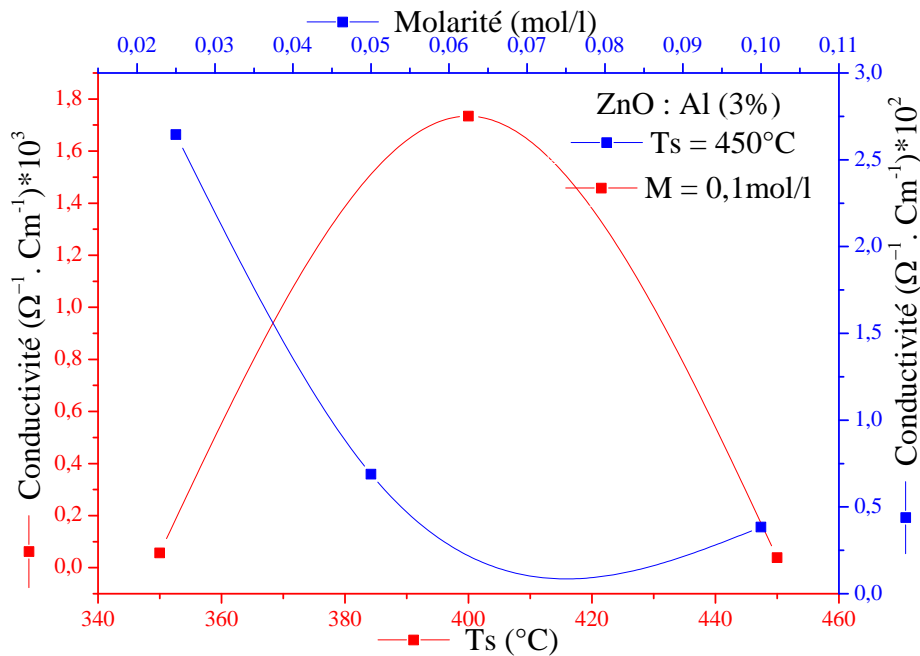


### IV-4-3. Propriétés électriques :

Les propriétés électriques d'oxyde de zinc dépendent de la technique de dépôt et des paramètres d'élaboration (molarité, type du substrat, température de substrat, taux de dopage...).

La technique utilisée pour étudier les propriétés électriques de nos films de ZnO : Al est la technique de quatre pointes à température ambiante dans le laboratoire d'étude des matériaux (LEM) Université de Jijel. Cette méthode a montré qu'elle est capable de donner des couches minces de ZnO : Al avec des propriétés électriques de même ordre de grandeur que celles obtenues en utilisant d'autres techniques. Dans le cas de ZnO : Al, la conductivité électrique est de type n. d'autre part, les études théoriques ont montré que les lacunes d'oxygène et le zinc interstitiel sont des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type n <sup>[101]</sup>.

Pour les couches minces de ZnO dopé Al, les ions  $Al^{3+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de  $Zn^{2+}$  <sup>[102]</sup> peuvent contribuer à l'augmentation de la densité des porteurs de charges libres dans la couche de ZnO.

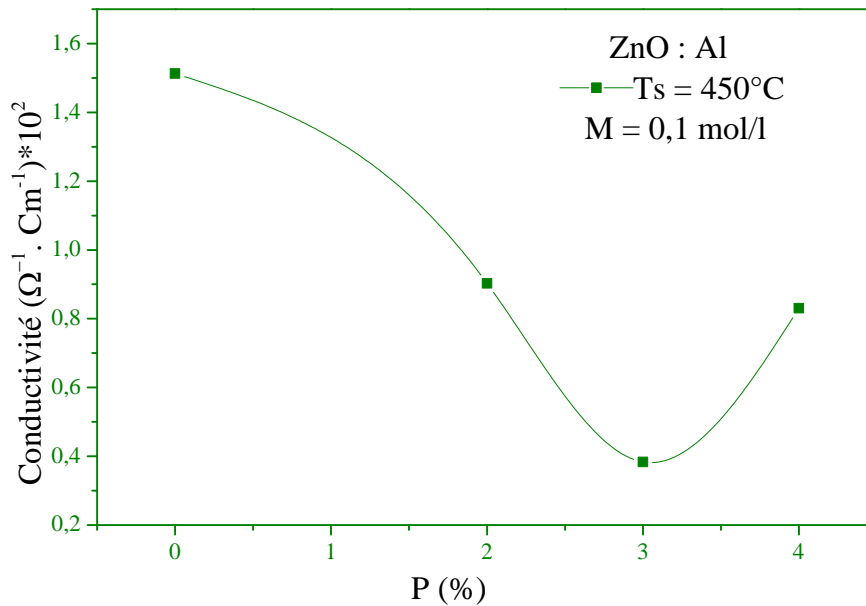


**Fig. (IV.30.a) :** variation de la conductivité en fonction de la température et ou la molarité pour les films ZnO :Al.

La Fig. (IV.30) présente la variation de la conductivité électrique pour les couches minces de ZnO : Al déposées sur substrat de verre. La valeur maximale de la conductivité électrique est obtenue pour la couche mince de ZnO dopé 3% Al à haute température (450°C) et faible molarité (0,025mol/l). Cette valeur est limitée par une faible mobilité due aux différents mécanismes de



diffusion. Il est intéressant de noter que la meilleure valeur de conductivité électrique obtenue dans notre travail est plus grande que celle obtenue par spray ultrasonique <sup>[103]</sup> ( $25 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et proche à celle obtenue par sol-gel <sup>[104]</sup> ( $1.25 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).



*Fig. (IV.30.6) : Conductivité électrique en fonction du pourcentage de dopant pour les films ZnO : Al.*

#### IV- 4-4. Propriétés piézoélectriques :

À partir des diagrammes (Fig. (IV.27)) de diffraction des rayons X, pour différents paramètres de dépôt la structure obtenue dans tous les films sont de structure Wurtzite. Les pics de DRX de ces couches minces de ZnO : Al sont orientés avec la même orientation suivant le pic [002] qui est lié au caractère piézoélectrique de ces films. La couche de ZnO : Al (3%) pour 0.1 mol/l et 450°C possède une bonne propriété piézoélectrique parce que le pic [002] est plus intense par rapport aux autres couches.

# *Conclusion générale*

**Conclusion générale :**

L'objectif de notre travail consiste à considérer les dépôts de couches minces d'oxydes métalliques transparents et conducteurs par une technique innovante de Spray Pyrolyse pour une application optoélectroniques et/ ou piézoélectriques.

Dans ce contexte, nous avons fait des études bibliographiques sur les méthodes de dépôts, les oxydes conducteurs transparentes, les semiconducteurs magnétiques délutés, l'oxyde de zinc et ses propriétés physiques et les applications optoélectroniques et piézoélectroniques.

Pour notre travail, nous avons élaboré des couches minces de ZnO non dopées et dopées par Fer et Aluminium par la méthode spray pyrolyses sur des substrats de verre avec différents paramètres d'élaboration pour les sept séries de dépôt des films, différentes températures, différentes molarités et différents pourcentages des dopants. Ces films ont été analysés par la diffraction des rayons X pour les propriétés structurales pour montrer que les couches cristallines ou polycristallines, les propriétés optiques déterminées par le spectromètre UV-Visible pour montrer la transparence des ces films et le spectromètre de photoluminescence pour déterminer le type de la couche étudiée, les propriétés électriques déterminées par la technique de quatre pointes pour calculer la conductivité électrique de nos couches minces de ZnO, ZnO : Al et ZnO : Fe. Lors de notre étude nous présentons l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés physiques de nos films et l'influence sur la vitesse de croissance.

Les propriétés optiques des ces films étudiés sur la gamme de 190 à 1100 nm, ces spectres de transmittance montrent que la transparence des films élaborés par la technique de spray pyrolyses est de l'ordre de 40 à 83 % dans la région visible. On observe que la transparence des films ZnO : Fe diminué quant la concentration et le taux de dopant (Fe) augmentent. Par contre, pour les films de ZnO dopé par l'Aluminium, quand, la concentration et le taux de dopant d'Aluminium augmentent la transparence augmente.

Pour la région de  $\lambda < 400$  nm, on observe, une chute du spectre de transmittance. Cette région profite pour la détermination de l'énergie du gap optique ( $E_g$ ), du paramètre d'Urbach ( $E_{Urb}$ ), aussi, on peut calculer d'autres paramètres optiques tels que : l'indice de réfraction ( $n$ ), le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), etc. La vitesse de croissance des films varie, ces valeurs sont déterminées par une simulation avec les spectres de transmittance. Les valeurs des énergies de bande interdite sont variées entre 3.13 à 3.29 eV pour les différents paramètres d'élaboration pour les couches minces de ZnO déposées non dopé. Pour les films ZnO : Fe, l'énergie de gap varie entre 3.22 à 3.32 eV et 3.21 à 3.35 eV pour les couches ZnO : Al. Une augmentation de cette énergie a été observée lorsqu'on augmente la concentration du dopant, ce qui peut être du aux impuretés électroniques dans la



matrice de ZnO, aussi on étudie l'énergie d'Urbach. Elle varie entre 100 à 245 meV pour tous les films de ZnO non dopés et dopé par Fe et Al.

La photoluminescence (PL) est l'une des méthodes expérimentales les plus largement utilisées pour étudier les défauts et détecter que les matériaux sont des semi-conducteurs ou isolants, particulièrement la largeur de la bande interdite de nos films de ZnO : Al. Les mesures des spectres de PL à la température ambiante sont utiles pour étudier la qualité des films.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de nos films déposés ZnO non dopé et dopé par les deux dopants (Fe et Al) montre que les couches minces se cristallisent dans la structure hexagonale de type wurtzite. On remarque que les pics observés dans les diagrammes de DRX ([100], [002] et [101]) possèdent une intensité qui varie avec la variation des paramètres de dépôts. Nous constatons aussi que l'intensité des pics de diffractions augmente avec le dopage pour les concentrations de 3 % du dopant Al et 3 % du dopant Fe. Ce résultat montre clairement que les dopants incorporés dans les cristaux de ZnO élaboré par méthode spray pyrolyses sans séparation de phases se produit dans la préparation de ces films. La caractérisation par DRX montre que toutes les couches minces de ZnO, ZnO : Al et ZnO : Fe sont orientées selon l'axe-c.

Les paramètres des mailles et la taille des grains sont calculés en utilisant la formule de Debye- Scherrer. Le paramètre c varie pour tous les films entre 0.51662 à 0.52099nm, mais la taille des grains varie de 17 à 39 nm pour les films de ZnO, de 12 à 36 nm pour les films de ZnO :Fe et de 11 à 36 nm pour les films de ZnO : Al.

La couche mince de ZnO pure présente la taille des grains la plus grande, ce qui certifie une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées par l'Aluminium et le Fer. Le coefficient de texture présente pour tous les films possédant la même orientation préférentielle le long du plan (002) et est associée à l'augmentation du nombre de grains le long de ce plan.

Les mesures électriques de quatre pointes ont montré que les couches minces de ZnO non dopées et dopées présentent une conductivité électrique de type n. Les meilleures valeurs de la conductivité électrique sont de l'ordre de  $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$ ,  $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$  et  $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$  obtenues respectivement dans les couches de ZnO non dopé, ZnO dopé à 3 % Al (0.025 mol/l) et ZnO dopé à 3 % Fe (0.1 mol/l, 450°C).

Par ailleurs, les couches minces de ZnO ont présenté une conductivité minimale de l'ordre de  $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$  pour le taux de 3 % d'Al (0.1 mol/l, 450°C), en très bon accord avec ce qui a été écrit auparavant.



Ces résultats constituent des performances intéressantes pour des films élaborés par la technique de spray pyrolyse qui à l'avantage d'être une méthode simple et économique et pourront être utilisés dans divers dispositifs optoélectroniques et piézoélectroniques.

# *Les références*



## I. Références

### I-1. Références de l'introduction générale :

- [1] K. Badeker Ann. Phys. (Leipzig), vol. 22, p. 749, 1907.
- [2] G. Gordon/ MRS Bulletin/ 25(2000) 52-57.
- [3] Y. Saadeddin/ thèse université Bordeaux I, 2009
- [4] M. Matsuoka/ Japanese Journal of Applied Physics, 10 (1971) 736-746
- [5] E. G. Bylander, J. Appl. Phys., vol. 49, pp. 1188–1195, Mar. 1978.
- [6] B. T. Khuri-Yakub and G. S. Kino, Appl. Phys. Lett., vol. 25, pp. 188–190, Aug. 1974.
- [7] P.T. Erslev et al/ Journal of Non-Crystalline solids, 354 (2008) 2801-2804
- [8] M.G. MacDowell et al, Applied Physics Letters, 92(2008) 1-3
- [9] A.J. Freeman et al/ MRS Bulletin/25 (2000), 45-51
- [10] Soumia LARDJANE, Thèse de DOCTORAT, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (2014).
- [11] Jérôme Garnier, thèse de doctorat, école nationale supérieure d'Arts et Métiers (2009)
- [12] H. Nanto, T. Minami, and S. Takata, Phys. Stat. Sol. (a), vol. 65, pp. K131–K134, 1981.
- [13] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, J. Appl. Phys., vol. 84, pp. 2287–2294, Aug. 1998.
- [14] S. Takata, T. Minami, and H. Nanto, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 20, no. 9, pp. 1759–1760, 1981.
- [15] J. Muller and S. Weibenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., vol. 349, pp. 380–384, 1994.
- [16] Randy L. Hoffman « Development, Fabrication, and Characterization of Transparent Electronic Devices », degree of Master of Science, Oregon State University.(2003).

### I-2. Références de premier chapitre :

- [1] K. Badeker Ann. Phys. (Leipzig), vol. 22, p. 749, 1907.
- [2] Soumia LARDJANE, Thèse de DOCTORAT, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (2014).
- [3] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohammed V (2013).
- [4] A. Mosbah, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc », Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2009).
- [5] KENIGSBURG N. L. et CHERNETS A. N. Preparation and properties of thin films of ZnO, Sov. Phys. Solid State 10 (1969) 2235.
- [6] watanabe H., The influence of ambient oxygen on the electrical conductivity of ZnO thin films Jpn. J. Appl. Phys. 9 (1970) 418.
- [7] B. Amrani, S. Hamzaoui, dépôt des films minces de ZnO par pulvérisation cathodique RF mode réactif. Com. Sci. & Tec. N°2 (2003).
- [8] N. Chubachi, M. Minakata, Y. Kikuchi. Jpn. J. Appl. Phys. 2, (1974), P737.
- [9] G. D. Hilman, H. J. Seguin, J. Appl. Phys. Vol44, 11 (1973) P5053.
- [10] J. Bian, X. Li. L. Chen, qin yao, Chemical Physics Letters 393 (2004) 256-259.



- [11] K. Haga, M. Kamidaira, Y. Kashiwaba, *J. Cryst. Growth* 77 (2000) 217
- [12] DC. Fujita, S. Park, *Phys. Status Solid, A. Appl. Res.* 176 (1999) 579.
- [13] A. E. Gimenez Gonzales, J. A. Soto uruta, R. Surez Para, *J. Cryst. Growth* 192 (1998)430.
- [14]M.M. Bagheri- Mohagheghi, M. Chokooh- sarmi, *Thin solid films* 441 (2003) 238.
- [15] B. J. Lokhande, M. D. Uplane, *Appl. Surf. Sci.* 167 (2000) 243.
- [16] K. Daoudi, *Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard–Lyon1 (2003).
- [17] A. Zylbersztein and N.F. Mott, *Metal-insulator transition in vanadium dioxide*, *Physical Review B*, 1975, 11(11), p. 4383-4395.
- [18] D. Vaufrey, « *Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques* », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [19] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature*, vol. 389, pp. 939–942, Oct. 1997.
- [20] H. Morko, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, *J. Appl. Phys.*, vol. 76, pp. 1363–1399, Aug. 1994.
- [21] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, pp. 1583–1585, Mar. 2001.
- [22] A. Thelen, H König, *Elektrische Leitfähigkeit und Struktur aufgestäubter Indiumoxydschichten*, *Naturwissenschaften*, 43, 297, (1956)
- [23] K. Badeker, *Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds*, *Ann. Phys.* 22, 749 (1907)
- [24] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films*, *Applied Surface Science*, 2005, 249, p. 183–196.
- [25] P. Drude, *Ann. Phys.*, 1900, 3, p. 369.
- [26] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, *Characterization of transparent conducting oxides*, *MRS Bulletin*, 2000, 25(8), p. 58-65.
- [27] H.Q. Chiang, *Development of oxide semiconductors: materials, devices, and integration*, Thèse de doctorat, Oregon State University (2007).
- [28] M. Jiang, X. Liu, *Applied Surface Science*, 255, p. 3175–3178, (2008).
- [29] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H.A. Ramazaniyan, *Journal of Applied Physics*, 83(2), p. 1049-1057, (1998).
- [30] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, and M.G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(10), p. 1779-1782, (2005).
- [31] A. Ortiz, C. Falcony, J.A. Hernandez, M. Garcia, and J.C. Alonso, *Thin Solid Films*, 293(1-2), p. 103-107, (1997).



- [32] S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(7), p. 0752051-0752057, (2001).
- [33] T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, *Applied Physics Letters*, 86(11), p.1-3, (2005).
- [34] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 85(15), p. 31–34, (2004).
- [35] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, *Acta Materialia*, 57(1), p. 278-285, (2009).
- [36] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A.W. Sleight, *International Journal of Inorganic Materials*, 3(3), p. 265-270, (2001).
- [37] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature*, 389, p. 939–942, (1997).
- [38] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, B.T. Jonker, “Epitaxial growth of an n-type ferromagnetic semiconductor CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> on GaAs (001) and GaP (001)”, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), 1471-1473.
- [39] R. Goswami, G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, B.T. Jonker, G. Spanos, “Interfacial phase formation during growth of ferromagnetic CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> on AlGaAs and ZnSe/AlGaAs”, *ActaMaterialia* 55 (2007), 4625-4634.
- [40] V. Zestrea, V.Y. Kodash, V. Felea, P. Petrenco, D.V. Quach, Joanna R. Groza ,Vladimir Tsurkan, “Structural and magnetic properties of FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> spinel prepared by field-activated sintering and conventional solid-state synthesis”, *J Mater Sci* 43 (2008), 660-664
- [41] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.J. Huang, “Exchange Splitting and Charge Carrier Spin Polarization in EuO ” *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), 047201-047204.
- [42] J. Kossut, W. Dobrowolski, “Diluted Magnetic Semiconductors”, *Handbook of MagneticMaterials* 7 (1993), 231-305
- [43] A. Hauray, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y.M. D’aubigne, S. Tatarenko, “Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells”, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), 511-514.
- [44] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgonon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, “Carrier-induced ferromagnetism in p-Zn<sub>1-x</sub> Mn<sub>x</sub>Te”, *Phys. Rev. B* 63 (2001), 085201-085213.
- [45] D. Soundararajan, D.Mangalaraj, D.Nataraj, L.Dorosinskii, J.Santoyo-Salazar, M.J.Riley, “Magnetic andmagneto-optical studies on Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te (x =0.05) films grown on glass substrate”, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 4108-4114.
- [46] Yu-hong Huang, Wan-qi Jie, Gang-qiang Zha “First principle study on the electronic and magnetic properties in Zn<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>M (M=S, Se, Te) semiconductors”, *J. Alloys. Compd.* 539 (2012), 271-275.
- [47] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki, "Diluted magnetic III-V semiconductors”, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), 1849-1852.



- [48] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L.L. Chang, "Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), 2664- 2667.
- [49] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, "(Ga,Mn)As : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs", *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), 363-365.
- [50] T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Masek, K.W. Edmonds, Jurgen Konig, Jairo Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, "Prospects for high temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)As semiconductors", *Phys. Rev. B* 72 (2005), 165204-165216.

### I-3. Références de deuxième chapitre :

- [1] A.Moustaghfir « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).
- [2] D. S. Ginley and C. Bright, *MRS Bulletin*, pp. 15–18, Aug. 2000.
- [3] G. D. Mahan, *J. Appl. Phys.*, vol. 54, pp. 3825–3832, July 1983.
- [4] E. G. Bylander, *J. Appl. Phys.*, vol. 49, pp. 1188–1195, Mar. 1978.
- [5] H. Nanto, T. Minami, and S. Takata, *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 65, pp. K131–K134, 1981.
- [6] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.*, vol. 84, pp. 2287–2294, Aug. 1998.
- [7] S. Takata, T. Minami, and H. Nanto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 20, no. 9, pp. 1759–1760, 1981.
- [8] J. Muller and S. Weibenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 349, pp. 380–384, 1994.
- [9] B. T. Khuri-Yakub and G. S. Kino, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, pp. 188–190, Aug. 1974.
- [10] Randy L. Hoffman « Development, Fabrication, and Characterization of Transparent Electronic Devices », degree of Master of Science, Oregon State University.(2003).
- [11] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2001).
- [12] J. Tauc, A.Menth, *J. Non-Cryst. Sol.*, 8-10 (1972)569
- [13] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, *Thin Solid Films* 1983, 102-105.
- [14] A. Fouchet, thèse de doctorat, Université de Caen, novembre 2006
- [15] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002)
- [16] Ozgur, U and all; A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, 98(4), pp.041301–103, (2005).
- [17] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J. L. Gardette, *Euro. Polym. J.* Vol. 38 (2002) 1349.
- [18] S.Uthanna, T.K.Subramanyam, B. Srinivasulu and G.M. Rao; *optical mater.* 19 p. 461-469 (2002).
- [19] S. Y Kuo, W. Chun Chen, C. P Cheng, *Superlattices and microstructures* 39, 162-170(2006).
- [20] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films* 348, 165 (1999).
- [21] S. Y Kuo, W. Chun Chen, C. P Cheng, *Superlattices and microstructures* 39, 162-170(2006).
- [22] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [23] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell.*



- [24] V.A. Coleman, C. Jagadish. Zinc Oxide Bulk Thin Films and Nanostructures Processing Properties and Applications Gainesville. FL, USA, 2006, p. 1–20.
- [25] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, Superlattices and Microstructures. Vol. 42 (2007) 246–250.
- [26] Y. Zheng, J.C. Bouilliard, D. Demaille, Y. Bernard, J.F. Petroff, J. Cryst. Growth 274 (2005) 156.
- [27] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan. Journal of Crystal Growth. Vol. 285 (2005) 30.
- [28] M. Link , Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2006).
- [29] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford) (2002).
- [30] J.M. Davidson, C.H. Lawrie, K. Sohail. Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 2981–2985.
- [31] G. Gordillo, and C. Calderon, Adv. Mat. Sci & Tech. 70 (1997) 2230–2234.
- [32] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevin, J. Am. Chem. 57 (1953) 2850–2854.
- [33] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 820–823.
- [34] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 428–432.
- [35] Y. Iida, AIST Today 3 (2003) 14–17.
- [36] J.B. Yoo, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, J. Appl. Phys. 68 (1990) 4694–4699. [37] J. B. Baxter, E.S. Aydil, Sol. Energ. Mat. Sol. C. 90 (2006) 607–610.
- [38] W. Water, S. Y. Chu, Y. D. Juang, S. J. Wu, Mater. Lett. 57 (2002) 998–1003.
- [39] H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li, M. Jiang, Sensor. Actuat. Chem. B 114 (2006) 114–118.
- [40] P. Bhattacharyya, P. K. Basu, H. Saha, S. Basu, Sensors and Actuators B 221 (2007) 121–128.
- [41] B. Corea-Lozano, Ch. Comninellis, A. De battisti, Journal of applied electrochemistry (1996),83-89.
- [42] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2000).
- [43] Z. Sofiani, contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, thèse de doctorat univ. D'Ibn Tofail, Maroc (2007).
- [44] J. Lu, Z. Ye, L. Wang, J. Huang, and B. Zhao ; materials Science in semiconductor processing 5 (2003) 491-4965.
- [45] S. H. Jeong, S. Kho, S. B. LEE and J. H. Boo ; surface and coating technology 174-175 (2003) 187-192.
- [46] Z. Zhao, M. Vinson, T. Neumuller, J. E. Mcentyre, F. Fortunato, A . T. Hunt and G. Ganguly ; 0-7803-7471-1/02/1700(2002) IEEE.
- [47] A. Tiburcio-Silver, J. C. Joubert et M. Labeau; J. Phys. III France 2(1992) 127-1303.
- [48] Tadatsugu Minami ; semicond. Sci. Technol. 20 (2005)S35-S44.
- [49] N. Kiyoshi, H. Tanoaka, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, pp. 2333-2336(1993).
- [50] S. Yasutaka, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, pp. 2183-2187 (1993).

#### **I-4. Références de troisième chapitre :**

- [1] J.L. Santailier «Journée thématique INP Grenoble - Minatec ».
- [2] M.L. de la Olvera, R. Asomoza, Sens. Actuators 45, 49(1997).
- [3] J.A. Sans, A. Segura, M. Mollar and B. Mar; Thin Solid Films 453-454, 251 (2004).



- [4] Y. Kashiwaba, and all ; J. Crystal Growth 221, 431 (2000).
- [5] F. Paraguay, D. W.Estrada, L.D.R. Acosta, N.E. Andrade, M. Miki-Yoshida; Thin Solid Films 350, 192(1999).
- [6] M.N. Kamalasanan, S. Chandra; Thin Solid Films 288, 112(1996).
- [7] M. de la Olvera, A. Madonado, R. Asomoza, M. Melendez-Lira ; Sol. Energy Mater and Solar Cells 41, 61-71 (2002).
- [8] S.Kuo, W. Chen, F.Lai, C. Cheng, H. Kuo, S. Wang, W. Hsieh; J. Crystal Growth 287,78(2006).
- [9] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat. Lyon, (2005).
- [10] C. H. Lee, L. Y. Lin, Thin Solid films, App. Surf .Sci. 92, 163-166 (1996).
- [11] Zinc acetate dihydrate .99 %, Ph.Eur., N°: **X893**, Version: **2.0 fr**, Remplace la version de: 12.05.2015, Version: (1.0), 0.1.09.2016
- [12] CHLORURE D'ALUMINIUM, FDS / P 1485 / 07.02.2003 / CH / Version 1 / Edition 28.06.2000
- [13] Xuege Ling, Yan Xiong, Ruofeng Hung, Xiaohui Zhang, Shuting Zhang, and Changguo Chen, "synthesis of benzidine derivatives via FeCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O-promoted oxidative coupling of anilines", china
- [14] R.R.Chamberlin, J.S.Skarman, J. electrochem. Soc. 113 (1966) 86-89.
- [15] K.L.Copra, S.Major, and D.K.Pandya, thin solid films 102 (1983)1-46
- [16] HERISSI Labidi, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques , univ. Oum elbouaghi, Algérie, 2016
- [17] S. ROY and S. BASU ; Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 6, November 2002, PP. 513-515. Indian Academic of Sciences.
- [18] A. Tiburcio-Silver, J. C. Joubert et M. Labeau; J. Phys. III France 2 (1992) 127-1303
- [19] B. J. Lokhande, M. D. Uplane, Applied Surface science 167-2000. 243-246.
- [20] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F. J. Garcia ; CH2953-8/91/0000-1156\$1.00©1991 IEEE
- [21] Junichi Nishino, Yoshio Nasaka ; J. Crist. Grow. 268 (2004) 174-177.
- [22] MU SHIANG WU, ATSUSHI AZUMA, TADASHI SHIOSAKI AND AKIRA KAWABATA; 0885-3010/89/0700-044\$01.00 –(1989) IEEE
- [23] J. D. YE, S.L.GU, S.M.ZHU et all; J. Crist. Grow. 283 (2005) 279-285.
- [24] A. Mldoado, M. de la Luzolvera, S. Tirado, R. Asomoza, Solar Energy materials & solar cells 82 (2004) 75-84.
- [25] G. Huertas « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium », Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).].



- [26] A.Moustaghfir «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).]
- [27] Sylvain TRICOT – Thèse de doctorat. UNIVERSITÉ D'ORLÉANS 2008,
- [28] G. Srinivasan, J. Kumar - Optical and structural characterization of zinc oxide thin films prepared by sol-gel process. *CRYST. RES. TECHNOL.* 41, NO. 9, 893 – 896 (2006).
- [29] L. HADJERIS, A. Djalloul, M.S. Aida and N. Attaf. Preparation and characterization of transparent semiconducting thin films of ZnO by spray pyrolysis. *SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTRICAL SYSTEMS – 2<sup>nd</sup> ICES'06: 8-10 MAY 2006 – OUM EL BOUAGUI (ALGERIA);*
- [30] M. R. Islam and J. Podder - Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor. *CRYST. RES. TECHNOL.* 44, NO. 3, 286 – 292 (2009)
- [31] P. Prathap, Y.P.V. Subbaiah, M. Devika, et K.T. Ramakrishna Reddy - Optical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by spray pyrolysis. *MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS* 100 (2006) 375–379
- [32] P.K. Nayak, J. Yang, J. Kim, S. Chung, J. Jeong, C. Lee, Y. Hong, Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 035102–6.,
- [33] R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, F. Martín, The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1942–1949.,
- [34] G.G. Valle, P. Hammer, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (6) (2004) 1009–1013.
- [35] B. J. Lokande, M. D. Uplane. Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films. *APPLIED SURFACE SCIENCE* 164 (2000) 243-246;
- [36] S.H. Jeong, J. W. Lee et J.H. BOO. Deposition of aluminium-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties. *Thin solid films* 435 (2003) 78-82;
- [37] Khedija Bouzid, Abdelkader Djalloul, Nourddine Bouzid, and Jamal Bougdira. Electrical resistivity and photoluminescence of zinc oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *PHYS. STAUS SOLIDI A* 206, No. 1, 106-115 (2009).
- [38] A. Douayar, Contribution à l'études des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxydes de Zinc (ZnO) dopé (Fluor, Indium, Aluminium et nitrogène, thèse de doctorat, Univ. Mohamed V (2013)
- [39] S. Hariech, élaboration et caractérisation des films minces chalcogénures à base de cadmium et de cuivre pour des applications photovoltaïques, thèse de doctorat, univ. Constantine 1, 2013
- [40] A. Fouchet, « Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé », Thèse de doctorat, université de Caen, (2006).]
- [41] J. Jacque Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5*, 4, 1655-1660, (1989).]



[42] Chanipat Euvananont, Supattra Pakdeesathaporn, Pawilas Pratoomwan, Visittapong Yodsri1, Yot Boontongkong, Chanchana Thanachayanont, et Chris Boothroyd - A Microstructural Investigation of Al-doped ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis. *JOURNAL OF MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND* 2008, 22: 26-29

[43] Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, (2007).

[44] A. Mosbah, A. Moustaghfir, S. Abed, N. Bouhrissa, M. S. Aida, E. Tomasella, M. Jacquet. Comparison of the structural and optical properties of zinc oxide thin films deposited by d.c. and r.f. sputtering and spray pyrolysis. *SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY* 200 (2005) 293-296.

[45] S. Prabakar, M. Dhanam, *Journal of Crystal growth* 285, 41-48, (2005).

### **I-5. Références de quatrième chapitre :**

[1] Nadjate Abdelmalek, Lazhar Hadjeris, Dalila Allouane, Labidi Herissi, Saâd Rahmane and Hassiba Moualkia, "Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO:Fe Thin Films Grown by Spray Pyrolysis", *JNTM* Vol. 04, N°02 (2014)47-50

[2] S. M. Hatch, J. Briscoe, A. Sapelkin et al., "Influence of anneal atmosphere on ZnO-nanorod photoluminescent and morphological properties with self-powered photodetector performance," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 20, Article ID 204501, 2013.

[3] Y. Lu, X. Zhang, J. Huang et al., "Investigation on antireflection coatings for Al:ZnO in silicon thin-film solar cells," *Optik*, vol. 124, no. 18, pp. 3392–3395, 2013.

[4] M. Bär, J.-P. Theisen, R. G. Wilks et al., "Lateral inhomogeneity of the Mg/(Zn+Mg) composition at the (Zn,Mg)O/CuIn(S,Se)<sub>2</sub> thin-film solar cell interface revealed by photoemission electron microscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 19, Article ID 193709, 2013.

[5] R. Juday, E. M. Silva, J. Y. Huang, P. G. Caldas, R. Prioli, and F. A. Ponce, "Strain-related optical properties of ZnO crystals due to nanoindentation on various surface orientations," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 18, Article ID 183511, 2013.

[6] S. M. Abbas, S. T. Hussain, S. Ali, N. Ahmad, N. Ali, and S. Abbas, "Structure and electrochemical performance of ZnO/CNT composite as anode material for lithium-ion batteries," *Journal of Materials Science*, vol. 48, no. 16, pp. 5429–5436, 2013.

[7] M. Maache, *Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel*, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2014).

[8] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *J. Appl. Phys.* 83 (10) (1998) 5447–5451,

[9] J. Garnier, *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2009).

[10] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *App. Phys. Lett.* 80 (2002) 3518–3520.



- [11] S. Abed, Elaboration et étude des propriétés optiques non linéaires des couches minces de ZnO dopées par nickel, fer et bismuth, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2012),.
- [12] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) L71-L72.
- [13] S. M. Hatch, J. Briscoe, A. Sapelkin et al., "Influence of anneal atmosphere on ZnO-nanorod photoluminescent and morphological properties with self-powered photodetector performance," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 20, Article ID 204501, 2013.
- [14] Z. Zeng, C. S. Garoufalis, A. F. Terzis, and S. Baskoutas, "Linear and nonlinear optical properties of ZnO/ZnS and ZnS/ZnO core shell quantum dots: effects of shell thickness, impurity, and dielectric environment," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 2, Article ID 023510, 2013.
- [15] S. S. Shinde, A. P. Korade, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure, "Influence of tin doping onto structural, morphological, optoelectronic and impedance properties of sprayed ZnO thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 551, pp. 688–693, 2013.
- [16] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2009).
- [17] Nagarani Nagayamy, Saroja Gandhimathination, Vasu Veerasamy, The Effect of ZnO Thin Film and Its Structural and Optical Properties Prepared by Sol-Gel Spin Coating Method, *Open Journal of Metal*, 2013, 3, 8-11
- [18] F.E. Ghodsi and H. Absalan, Comparative Study of ZnO Thin Films Prepared by Different Sol-Gel Route, *ACTA PHYSICA POLONICA A Vol. 118 N°4* (2010).
- [19] O. Daranféd, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de  $Cu_2ZnSnS_4$ , Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2013).
- [20] L. Hadjeris, L. Herissi, M.B. Assouar, T. Easwarakhanthan, J. Bougdira, N. Attaf, M.S. Aida, Transparent and conducting ZnO films grown by spray pyrolysis, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 035006–6.,
- [21] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004),.
- [22] T. P. Rao, M. C.S. Kumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S.R. Barman, C. Sanjeeviraja, Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis, *Phys. B* 405 (2010) 2226–2231.
- [23] G. Kenanakis, N. Katsarakis, E. Koudoumas Influence of precursor type, deposition time and doping concentration on the morphological, electrical and optical properties of ZnO and ZnO:Al thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 555 (2014) 62–67
- [24] M.R. Islam, J. Podder, Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor, *Cryst. Res. Technol.* 44 (3) (2009) 286–292.



- [25] S.S. Shinde, Prakash S. Patil, R.S. Gaikwad, R.S. Mane, B.N. Pawar, K.Y. Rajpure, Influences in high quality zinc oxide films and their photoelectrochemical performance, *J. Alloy. Compd.* 503 (2010) 416–421.
- [26] R Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214–1222.
- [27] E.R. Shaaban, I.S. Yahia, and E.G. El-Metwally, Validity of Swanepoel's method for calculating the optical constants of thick films, *Acta Phys. Polonica A*, 121 (2012) 628–635.
- [28] GEORGE J., JOSEPH K.S., PRADEEP B., PALSON T.I., *phys. status solidi (a)*, 106 (1988), 123.
- [29] J. Sanchez-Gonzalez, A. Diaz-Parralejo, A.L. Ortiz \*, F. Guiberteau., Determination of optical properties in nanostructured thin films using the Swanepoel method, *Applied Surface Science* 252 (2006) 6013–6017.
- [30] M.R. Johan, M.S.M. Suan, N.L. Hawari, H.A. Ching, Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 6094–6104.
- [31] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, Properties of fluorine-doped ZnO deposited onto glass by spray pyrolysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52 (1998) 301–311.
- [32] S.H. Bae, S.Y. Lee, B.J. Jin, S. Im, Pulsed laser deposition of ZnO thin films for applications of light emission, *Appl. Surf. Sci.* 154-155 (2000) pp. 458-461.
- [33] T. Yamada, A. Miyake, S. Kishimoto, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto, Effects of substrate temperature on crystallinity and electrical properties of Ga-doped ZnO films prepared on glass substrate by ion-plating method using DC arc discharge, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) pp. 973-976.
- [34] Y. U. Zhinong, X. Jin, X. We, L. Xia, L. Jinwei, *Proc. Of SPIE* 6624 (2008) 662410.
- [35] P. Banerjee, W. J. Lee, K. R. Bae, S. B. Lee, G. W. Rubloff, *Journal of applied physics* 108 (2010) 043504.
- [36] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Solids* 8–10 (1972) 569.
- [37] S.H. Jeong, J. W. Lee et J.H. BOO. Deposition of aluminium-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties. *Thin solid films* 435 (2003) 78-82
- [38] C. Messaoudi, S. Abd-lefdil, D. Sayah, et M. Cadene - ZnO layers prepared by spray pyrolysis. *EUR. PHYS. J. AP* 1, 181{184 (1998)
- [39] B. J. Lokande, M. D. Uplane. Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films. *APPLIED SURFACE SCIENCE* 164 (2000) 243-246
- [40] Arnaud FOUCHET - Thèse de doctorat. UNIVERSITE DE CAEN / BASSE-NORMANDIE 2006 ,
- [41] L. HADJERIS, A. Djalloul, M.S. Aida and N. Attaf. Preparation and characterization of transparent semiconducting thin films of ZnO by spary pyrolysis. second international conference on electrical systems – 2nd ICES'06: 8-10 may 2006-oum el bouagui (algeria),
- [42] Khedija Bouzid, Abdelkader Djalloul, Nourddine Bouzid, and Jamal Bougdira. Elecirical resistivity and photoluminescence of zinc oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *PHYS. STAUS SOLIDI A* 206, No. 1, 106-115 (2009),



- [43] D. Zaouk, Y. Zaatar, R. Asmar, J. Jabbour. Piezoelectric zinc oxide by electrostatic spray pyrolysis. *MICROELECTRONICS JOURNAL* 37 (2006) 1276-1279
- [44] L. C. Gontijo, A. G. Cunha, P. A. P. Nascente, *Materials Science and Engineering B* 177 (2012) 1783.
- [45] J.H. Yang, J.H. Zheng, H.J. Zhai, L.L. Yang, L. Liu, M. Gao, Solvothermal growth of highly oriented wurtzite-structured ZnO nanotube arrays on zinc foil, *Cryst. Res. Technol.* 44 (2009) pp. 619-623.
- [46] M. Liu, X.Q. Wei, Z.G. Zhang, G. Sun, C.S. Chen, C.S. Xue, H.Z. Zhuang, B.Y. Man, Effect of temperature on pulsed laser deposition of ZnO films, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) pp. 4321-4326.
- [47] S. Thakur, J. Kumar, J. Sharma, N. Sharma, P. Kumar, Structural and optical study of nickel doped ZnO nanoparticles and thin films for dye sensitized solar cell applications, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 15 (7-8) (2013) 989–994.
- [48] C.-Y. Lu, S.-P. Chang, S.-J. Chang, Y.-Z. Chiou, C.-F. Kuo, H.-M. Chang, C.-L. Hsu, and I.-C. Chen, Noise Characteristics of ZnO-Nanowire Photodetectors Prepared on ZnO: Ga/Glass Templates, *IEEE Sensors Journal* 7 (2007) pp. 1020-1024.
- [49] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Mater. Sci. Eng. B* 103 (2003) 9–15.
- [50] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) pp. 1895-1907.
- [51] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012).
- [52] L.Y. Chen, W.H. Chen, J.J. Wang, F.C.N. Hong, Y.K. Su, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 5628.
- [53] S. Desgreniers, *Physical Review B*, 58 (1998) 14102.
- [54] F. Descremps, J. Pellicer-Porres, A. Marco Saitta, J.-C. Chervin, A. Polian, *Physical Review B*, 65 (2002) 092101 .
- [55] S.S. Shinde, P.S. Shinde, S.M. Pawar, A.V. Moholkar, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, *Solid State Sci.* 10 (2008) 1209.
- [56] M. Ali, al., Influence of films thickness and structure on the photoresponse of ZnO films, *Opt. Commun.* 283 (2010) pp. 1370-1377.
- [57] S. Prabakar, M. Dhanam, CdS thin films from two different chemical baths-structural and optical analysis, *J. Cryst. Growth* 285 (2005) 41–48.
- [58] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis *Thin Solid Films* 426 (2003) 68–77.
- [59] S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, R. Roy, S.K. Sen, S. Sen, Study of structural and electrical properties of grain-boundary modified ZnO films prepared by sol-gel technique, *Mat. Chem. Phys.* 74 (2002) pp. 83-91.



- [60] B.L. Zhu, X.H. Sun, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li; X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Liu, The effects of substrate temperature on the structure and properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition, *Vacuum* 82 (2008) pp. 495-500.
- [61] D. Zhang, Y. He, C. Wang, Structure and optical properties of nanostructured zinc oxide films with different growth temperatures, *Optics & Laser Technology* 42 (2010) pp. 556-560.
- [62] S. Prabahar, M. Dhanam, *J. Crystal Growth* 285 (2005) 41.
- [63] S. Goldsmith. Filtre vacuum arc déposition of undoped and doped ZnO thin films: electrical, optical and structural properties. *SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY* 20152006°3993-3999.
- [64] Kevin LAURENT, Thèse de Doctorat. Unive. Paris (2008)
- [65] S. A. Studenikin, Nicholay Golego and Michael Cocivera. Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of Zinc nitrate solution. *J. Appl. Phys.* Vol. 83, N. 4. (1998).
- [66] Fred S. Hickernell, « The Piezoelectric Semiconductor and Acoustoelectronic Device Development in the Sixties », dans *IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 52, 2005, p. 737
- [67] F.S.Hickernell, *Proc. IEEE* 64, 631 (1976).
- [68] Y. Lu, N. W. Emanetoglu, Y. Cheng, ed. by C. Jagadish, S.J. Pearton ( 2006) pp. 443-489.
- [69] B. Drafts, *Sensors* 17 (October), 68 (2000).
- [70] J. W. Grate, S. J. Martin, R.W. White, *Analyt Chem.* 65 , 987 (1993).
- [71]- A. Yamamoto, T. Kido, T. Goto, Y. Chen, T. Yao, *Solid State Comm.*, 29-122 (2002).
- [72] D. Zhang, Q. Wang, Z. Xue, *Appl. Surf. Sci.*, 207, 20 (2003),
- [73] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 943 (2001),
- [74] Kyu-Seog Hwang, Ju-Hyun Jeong, Young-Sun Jeon, Kyung-Ok Jeon and Byung-Hoon Kim, *Ceramics International*, 33, (2007), 505.
- [75] Panigrahy B, Aslam M and Bahadur D., *J. Phys. Chem. C* 114 11758–63 (2010)
- [76] S Ekambaram, Y Iikubo and A Kudo *J. Alloys Compd.* 433 237(2006)
- [77] M.T. Mohammad, A.A. Hashim and M.H. Al- Maamory, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 382–387.
- [78] K.L. Chopra, S. Major, *Thin Solid Films* 102 (1983)
- [79] O.P. Rath, D.F. William, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 11.
- [80] S. Prabahar, M. Dhanam, *J. Crystal Growth* 285 (2005) 41.
- [81] G. Kate et al. *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 1086.
- [82] H. Hosono. *Vacuum* 66 (2002) 419.
- [83] H. Kawazoe. US Patent (US 6294274 B1) 25 (2001).
- [84] F.KadiAllah, S.Yapi Abé, C.M.Nunez, A.Khelil, L.Cattin, M.Morsli, J.C.Bernède, A.Bougrine, M.A.del Valle, F.R.Diaz. *Applied Surface Sciences* 253 (2007) 9241-9247.



- [85] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, and I. Lindau, *Surface Science*, 373 (1997) 409.
- [86] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, and M. Nakatake, *Physical Review B*, 68 (2003) 125417.
- [87] W. Gopel, J. Pollmann, I. Ivanov, and B. Reihl, *Physical Review B*, 26 (1982) 3144.
- [88] T. Minami, *Semicond. Sci. Technol*, 20 (2005) 35.
- [89] T. Aarii, N. Fujii, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 39 (1997) 129.
- [90] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing (1995).
- [91] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, « *Transparent Conductive Zinc Oxide, Basics and Applications in Thin Film Solar Cells* », Springer Series in Materials Science 104, (2007).
- [92] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. Lond.* B67 (1954) 775
- [93] E. Burstien, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632
- [94] Chouikh Fathi et al. *VèmeCIERE Tunisie* (2010)
- [95] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics* 80 (2003) 438-445.
- [96] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell*.
- [97] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, *Journal of the Korean Physical Society* (1996) pp. 219-224.
- [98] S.K. Donthu, Z. Pan, G.S. Shekhawat, V.P. Dravida, B. Balakrisnan and S. Tripathy, *Journal of Applied Physics* 98, 024304 2005.
- [99] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, G. Schmerber, P. Gilliot, B. H'onerlage, C. Ulhaq-Bouillet, J. L. Rehspringer, C. Leuvrey, S. Colis, A. Slaoui, A. Dinia, *Microelectronics* 40 (2009) 239.
- [100] THESE DE DOCTORAT, Abdeslam DOUAYAR, UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL, Rabat (2013)]
- [101] M. D. McCluskey, S.J. Jokela, *J. Appl. Phys.* 106(7) (2009) 071101. [74] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* 68 (3) (1996) 403.
- [102] X. Y. Li, H. J. Li, Z. J Wang, H. Xia, Z. Y. Xiong, J. X. Wang, B. C. Yang, *Optics Communications* 282 (2009) 247.
- [103] A. Crossay, S. Buecheler, L. Kranz, J. Perrenoud, C.M. Fella, Y.E. Romanyuk and A.N. Tiwari, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 101 (2012) 283.
- [104] J. Li, J. Xu, Q. Xu, G. Fang, *Journal of Alloys and Compounds* 542 (2012)151.

# *Annexe*



**Liste des projets de recherches, publications et communications auxquelles a données lieu ce travail de thèse :**

**I. Projets de recherche:**

1. J02030/2009/0002

A.Mahdjoub, L.Remache, **L.Hadjeris, N.Abdelmalek**, et D.Allouane : "Étude des propriétés optiques et passivation du réflecteur arrière des cellules photovoltaïques minces en silicium", Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Électromécaniques et leur Fiabilité, Université Larbi Ben M'Hidi - Oum El Bouaghi.

**II. Publications Scientifiques:**

1. Allag Abdelkrim, Saâd Rahmane, ouahab Abdelouahab, **Nadjate Abdelmalek**, gasmi Brahim.

*"Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis. Optic. 127 (2016) 2653-2658.*

2. **Nadjate Abdelmalek, Lazhar Hadjeris**, Dalila Allouane, Labidi Herissi, Saâd Rahemane, Hassiba Moualkia.

*"Structural, optical and electrical properties of ZnO:Fe thin films grown by spray pyrolysis."* JNTM, Vol. 04, N° 02 (2014) 47-50.

3. Moualkia, H.; Attaf, N.; **Hadjjeris, L.**; Herissi, L.; **Abdelmalek, N.**

« Preparation and characterization of CdS thin films » IEEE (2012), Page(s): 66–73, Digital Object Identifier: 10.1109/REJET.2012.6195250

4. L. Herissi, **L. Hadjeris**, H. Moualkia, **N. Abdelmalek**, N. Attaf, M.S. Aida and J. Bougdira

« Realization and study of ZnO thin films intended for optoelectronic applications » JNTM, Vol. 01, N° 00(2011) <https://sites.google.com/site/jntmjournal/special-issue/her>

5. H. Moualkia, N. Attaf, **L. Hadjeris**, L. Herissi and **N. Abdelmalek**

« Investigation on chemical bath deposited CdS thin films » JNTM, Vol. 01, N° 00(2011) <https://sites.google.com/site/jntmjournal/special-issue/moua>

**III. Communications Scientifiques:**

1. Moualkia, A. Mahdjoub, H. Houadsi, **N. Abdelmalek**

« Propriétés physiques des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) déposées par la technique bain chimique : Réalisation de l'hétérojonction CuInSe<sub>2</sub>/CdS pour des applications



photovoltaïques» 2<sup>ème</sup> Rencontre sur l'effet de l'irradiation neutronique sur les matériaux, (EINM'2), Draria, 26-27 Octobre 2015, **Algeria**.

**2. N. Abdelmalek**, D. Allouane, L. Herissi, S. Rahmane, **L. Hadjeris**, H. moualkia.

« Comparaison entre les propriétés physiques des couches minces transparentes ZnO:Al et ZnO:Fe » 1<sup>ère</sup> séminaire national sur la physique appliquée et théorique (SPAT'2014), du 16-17 décembre 2014 – Tébessa, **Algerie**.

**3. Nadjate Abdelmalek, Lazhar Hadjeris**, Dalila Allouane, Labidi Herissi, , Sâad Rahmane, Hassiba moualkia, Abdelkrim Mahjoub.

« Structural, optical and electrical properties of ZnO :Fe thin films Grown by spray pyrolysis » 2<sup>ème</sup> Journées Internationales Conference on New Materials and Active Devices (NMCA'2014), du 25<sup>th</sup> au 26<sup>th</sup> mai 2014 – Oum El Bouaghi, **Algerie**.

**4. Nadjate Abdelmalek.**

“properties of Aluminum doped Zinc oxide thin films” 1<sup>ère</sup> JDLSSEF « Élaboration et caractérisation des couches minces » Oum EL-Bouaghi, 12 décembre 2013.

**5. Moualkia, L. Hadjeris**, A. Mahdjoub, L. Remache, L. Herissi and **N. Abdelmalek**

« Morphological and optical study of CdS thin films deposited by chemical bath technique » 10<sup>ème</sup> Congrès National de la Physique et de ses Applications, CNPA 2012, Mostaganem, 20-21-22 Novembre 2012, **Algeria**. <http://cnpa2012.univ-mosta.dz/>

**6. D. ALOUANE, L. HADJERIS**, L. LAHERISSI, **N. ABDELMALEK**, S. RAHMANI.

"structural and optical properties of undoped zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique" in The 2<sup>nd</sup> International Symposium Of Chemistry On The Organic Materials And Renewable Energies, (Tebessa, Algeria, May 28 and 29 , 2012). [http://www.univ-tebessa.dz/fr/site\\_chimie/programme\\_final.pdf](http://www.univ-tebessa.dz/fr/site_chimie/programme_final.pdf)

**7. ALKIA, N. ATTAF, L.HADJERIS, L. HERISSI, N. ABDELMALEK**

"Preparation and Characterization of CdO Thin Films" in REVET 2012, The First International Conference Renewable Energies and Vehicular Technology 26 To 28 March 2012, Hammamet Tunisia

**8. H.Moualkia, L.Hadjeris, A.Mahdjoub, L.Remache, L.Herissi and N.Abdelmalek**

« Cadmium sulfide (CdS) thin films by chemical bath deposition for solar energy related application » 1<sup>er</sup> Séminaire international sur la technologie des couches minces, interfaces et nanomatériaux, COMINAM'2012, Ouargla, 20-09-11 décembre 2012, **Algeria**. [http://www.univ-ouargla.dz/pagesweb/COMINAM2012/COMINAM\\_2012.htm](http://www.univ-ouargla.dz/pagesweb/COMINAM2012/COMINAM_2012.htm)



**9. Nadjate Abdelmalek**, Abdelali Hafid, Dalila Allouane, Labidi Herissi, **Lazhar Hadjeris**, Sâad Rahmane, Brahim Gassemi et Jamal Bougdira

« Influence du dopage par l'aluminium sur les propriétés physiques des couches minces d'oxyde de zinc »

*lères Journées Nationales : Technologie des Céramiques et Applications, TCA'1, 25-26 octobre 2011 – Khenchela, Algérie.*

**10. N. Abdelmalek**, D. Allouane, L. Herissi, A. Hafid, H. Moualkia, **L. Hadjeris**, A. Mahdjoub, N. Attaf et J. Bougdira

« Propriétés structurales, optiques et électriques de couches minces d'oxyde de zinc élaborées par pulvérisation pyrolytique »

*First International Conference on New Materials and Active Devices (NMCA2011), du 23 au 25 mai 2011 – Oum El Bouaghi, Algérie.* <http://nmca2011.fr.gd/Accepted-abstracts.htm>

<http://revue-vcc.univ-setif.dz/telecharger/Depliant-congres-TCA-Khenchela.pdf>

**11. H. Moualkia**, N. Attaf, **L. Hadjeris**, L. Herissi and **N. Abdelmalek**

“Investigation on chemical bath deposited CdS thin films”

*First International Conference on New Materials and Active Devices (NMCA2011), du 23 au 25 mai 2011 – Oum El Bouaghi, Algérie*

**12. L. Herissi**, **L. Hadjeris**, H. Moualkia, **N. Abdelmalek**, A. Hafdallah, N. Attaf and M. S. Aida

“Realization and study of ZnO thin films intended for optoelectronic applications”, *First International Conference on New Materials and Active Devices (NMCA2011), du 23 au 25 mai 2011 – Oum El Bouaghi, Algérie*

# *Les Articles*

---



# Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis



Allag Abdelkrim<sup>a</sup>, Saâd Rahmane<sup>a,\*</sup>, Ouahab Abdelouahab<sup>a</sup>, Nadjate Abdelmalek<sup>b</sup>, Gasmî Brahim<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications, Université de Biskra, BP 145 RP 07000 Biskra, Algérie

<sup>b</sup> Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Electromécaniques et leur Fiabilité, Université Larbi Ben M'Hidi, Oum.El.Bouaghi, Algérie

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 23 June 2015

Accepted 24 November 2015

### Keywords:

Thin film

SnO<sub>2</sub>

Spray pyrolysis

Solution concentration

Properties

## ABSTRACT

The aim of this work is the production of tin oxide thin films with a suitable optoelectronic properties required for application as transparent electrodes. Using a simple and inexpensive homemade spray pyrolysis system of tin chloride (SnCl<sub>2</sub>) onto glass substrates. The motivation for the use of this technique is its simplicity and effectiveness of preparation. The effect of the molarity (0.05–0.25 mol/l) on structural, optical and electrical film properties was investigated.

The results obtained with several characterization techniques such as DRX, AFM, UV–visible transmission and four probe points measurements are well consistent and suggest that the prepared films were uniform and well adherent to the substrates. All the films are polycrystalline in nature with a tetragonal structure having a preferential orientation along the (1 1 0) plane. The obtained SnO<sub>2</sub> films, not only have an average transmittance greater than 80% in the visible region, but also have an optical band gap between 3.84 and 4.14 eV depending on the spraying solution concentration. Moreover, the measured electrical conductivity at room temperature was found in the order of 10<sup>2</sup> (Ω cm)<sup>-1</sup>.

© 2015 Elsevier GmbH. All rights reserved.

## 1. Introduction:

Tin oxide thin films have been used for transparent electrodes in photoelectric conversion devices namely amorphous silicon solar cells, liquid crystal display, gas discharge display, etc. [1,2]. Though tin oxide films may be prepared by various techniques, such as: sputtering [3], electron beam [4], sol–gel [5], chemical vapor deposition [6] and spin coating [7], spray pyrolysis is used to prepare films because of its simplicity and commercial viability [8]. The spraying method involves decomposition of tin chloride solution at high temperatures in the presence of an oxidizing agent. Stannic oxide (SnO<sub>2</sub>) condenses in the rutile crystallographic structure. Oxygen deficiency in the crystal lattice of tin oxide can be accounted for by properties revealed in the experimental observation [9].

Doping tin oxide with fluorine, chlorine, antimony etc. [10,11] as donor impurities yields films with low sheet resistance [1]. This paper describes the results of our study in an attempt to correlate the electrical conduction with the grain orientation.

The aim of this research was to establish a relationship between the solution concentration and the film properties. In order to achieve this goal, tin oxide films were prepared by a spraying method at various solution concentrations ranging from 0.05 to 0.25 mol/l. The properties of the films were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), Atomic Force Microscopy, UV–vis spectroscopy and four-point conductivity measurement method.

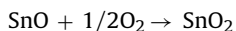
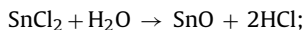
## 2. Experimental procedure

The tin oxide films were prepared using a homemade spray pyrolysis system (Fig. 1). In this deposition technique, liquid precursors are sprayed by atomization processes and condensed by thermal decomposition on substrates maintained at elevated temperatures. The sprayed micro-droplets reaching the hot substrate surface undergo pyrolytic decomposition and form a single crystallite or a cluster of crystallites of the sprayed materials Stannous chloride (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) was used as a precursor for tin. This tin precursor dissolved in distilled water with adding few drops of hydrochloric acid (HCl). The precursor concentration was varied from 0.05 to 0.25 mol/l. All spray solutions were magnetically stirred to obtain homogenous solutions. The resultant solutions were sprayed on glass substrates. The normalized distance of 30 cm

\* Corresponding author. Tel.: +213 33 54 32 81; fax: +213 33 54 32 81.  
E-mail address: [rahmanesa@yahoo.fr](mailto:rahmanesa@yahoo.fr) (S. Rahmane).

between the spray nozzle and the substrates was maintained. The spray solution quantity of 100 ml was kept fixed during the growth. The filtered compressed air was used as gas carrier. The deposition time was fixed to 3 min for each film. The substrate temperature (working temperature) was maintained at 400 °C and by an electronic temperature controller connected to the heater. After deposition, the coated substrates were allowed to cool down naturally to room temperature.

The formation of SnO<sub>2</sub> films from a SnCl<sub>2</sub> solution gives rise to a transitory formation of the compound SnO. The chemical reactions taking place are [12–14]:



SnCl<sub>2</sub> can partly decompose and ionize into Sn<sup>2+</sup> and Cl<sup>-</sup>; it could also form tin based polymer molecules [13]. On the other hand, it is reported that the presence of HCl in SnCl<sub>2</sub> solution forms different intermediate molecules in the starting solution. Addition of HCl that results in transparent solution may be due to the breakdown of those tin based polymer molecules. SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O is known to react with HCl to give HSnCl<sub>3</sub>. At the pyrolysis temperature, HSnCl<sub>3</sub> is thermally decomposed to form the SnO<sub>2</sub> molecule [12,14].

The structural characterization of the SnO<sub>2</sub> thin films was carried out by X-ray diffraction (XRD) measurements using a BRUKER D8 ADVANCE diffractometer with Cu Kα radiation (λ = 1.541838 Å). The diffractometer reflections were taken at room temperature and the values of 2θ were altered between 20° and 80°. The surface morphology of the films was observed using A100 AFM Atomic Force Microscope A P E Research. The DC electrical resistivity measurement was achieved in dark and at room temperature with four-point probe technique. Film optical transmittance was recorded by using SHIMADZU 1800 UV–visible scanning spectrophotometer in the spectral region between 200 and 800 nm.

### 3. Results and discussion

Films deposited on glass substrate were physically stable and had a good adherence to the substrates (hardly peeled with scotch tape test).

#### 3.1. Structural properties and morphology

To investigate the crystalline quality of the films with various solution concentration, XRD analysis was made, and the resulted

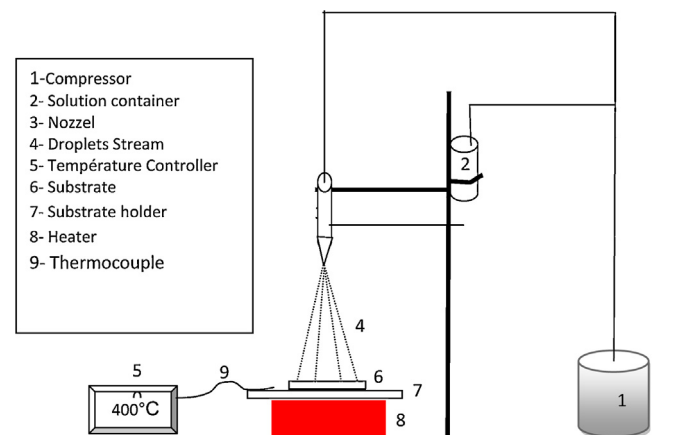


Fig. 1. Experimental set-up schematic of the Homemade Spray Pyrolysis System used to prepare the samples.

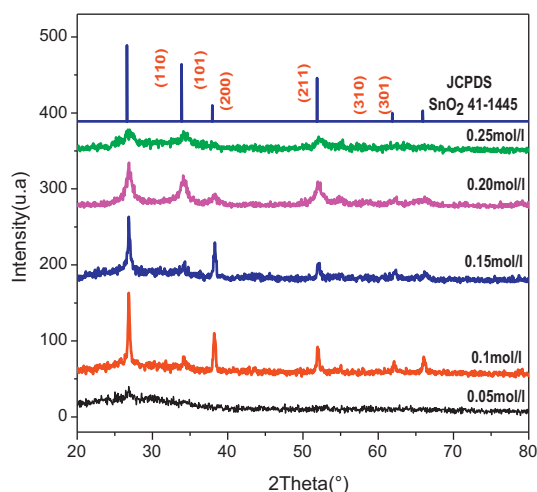


Fig. 2. XRD patterns of solution concentration used to prepare SnO<sub>2</sub> thin films.

Table 1

The textured coefficient (TC) values of SnO<sub>2</sub> thin films.

| (hkl) | 0.1 mol/l | 0.15 mol/l | 0.2 mol/l | 0.25 mol/l |
|-------|-----------|------------|-----------|------------|
| 1 1 0 | 2.290     | 2.213      | 1.925     | 1.466      |
| 1 0 1 | 0.587     | 0.762      | 1.379     | 1.377      |
| 2 0 0 | 1.216     | 1.377      | 0.609     | 0.711      |
| 2 1 1 | 0.851     | 0.713      | 1.1229    | 1.066      |
| 3 1 0 | 0.466     | 0.491      | 0.4812    | 0.755      |
| 3 0 1 | 0.587     | 0.442      | 0.4812    | 0.622      |

spectrums are shown in Fig. 2. This figure also proves that the film with 0.05 mol/l concentration is not completely crystallized (nearly amorphous). By increasing the molarity, the intensity of peaks is significantly increased due to the improvement of the film crystallinity, and these peaks indicate that the films have a tetragonal rutile phase of tin oxide (JCPDS card No. 041-1445) which belongs to the space group P42/mnm (number 136). It is perceptible from the XRD patterns of Fig. 2. That the matching of the observed and standard 'd' values confirms that the deposited films are of SnO<sub>2</sub> with cassiterite tetragonal structure. The (1 1 0) is the most intense peak which is observed for all samples, other peaks assigned as (1 0 1), (2 0 0), (2 1 1), (3 1 0) and (3 0 1) were also observed. The reflection intensities for each peak contains information being related to the preferential or random growth of polycrystalline thin films investigated by calculating the texture coefficient TC (hkl) for the planes using the following Eq. (1) [15].

$$\text{TC}_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum I_{(hkl)}} \quad (1)$$

where,  $I_{(hkl)}$  is the measured intensity of X-ray reflection, and  $N$  is the number of reflections observed in the XRD pattern. The calculated TC values are presented in Table 1. The variation of the texture coefficient with solution concentration for each peak has been depicted.

Fig. 3 a sample which has randomly oriented crystallite presents TC (hkl) = 1. The larger this value, the larger the abundance of crystallites oriented at the (hkl) direction [16]. In this study, TC values of (1 1 0) peaks for all samples are larger than unity. In all films, TC values for (1 1 0) are relatively higher than those of other planes, TC values of (1 1 0) peak continuously decrease and increase of (1 0 1) and (2 1 1) peaks with solution concentration. This confirms reorientation with increasing solution concentration.

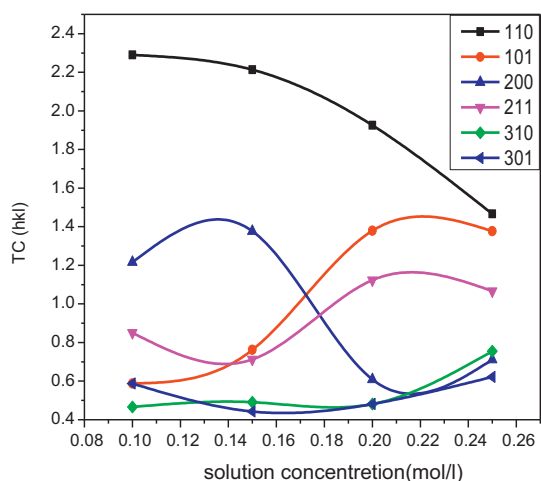


Fig. 3. The variation of TC values with solution concentration.

The lattice constants 'a' and 'c', for tetragonal phase structure, are determined by Eq. (2) [17]:

$$\frac{1}{d^2} = \left( \frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

where, 'd' is the interplaner distance and h, k, l are miller indices, respectively. The calculated and standard lattice constants have been given in Table 2. The calculated 'a' and 'c' values are slightly higher than those given in JCPDS card no: 41-1445 (a = b = 4.7382 Å, c = 3.1871 Å). The grain sizes of the films are calculated from the highly textured (1 1 0) peaks by using Scherer formula [18]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

where, D is grain size of nano-particles, β is full width at half of the peak maximum (FWHM) in radians and 'θ' is Bragg's angle. The grain size values for (1 1 0) peaks are given in Table 2. For (1 1 0) peak, the calculated D value continuously decreases from 27.43 to 6.64 nm with the increase of the solution concentration which is probably due to the increased nucleation centers.

The misfit microstrain is one of the most important factors adversely affecting the structural properties which is resulted from geometric mismatch at inter phase boundaries between crystalline lattices of films and substrate [19]. These stresses can cause microstrains in the films. The microstrain (ε) values of SnO<sub>2</sub> films for (1 1 0) peaks are calculated by the following formula [20]:

$$\epsilon = \left( \frac{1}{\sin \theta} \right) \left[ \left( \frac{\lambda_x}{D} \right) - (\beta \cos \theta) \right] \quad (4)$$

where, 'β' is the full-width at half-maximum of the preferential peak and 'D' is the average grain size; the calculated values are given in Table 2. For (1 1 0) peak, it is observed that the micro strain increases with the increase solution concentration.

The dislocation density (δ) is defined as the length of dislocation lines per unit volume (lines/m<sup>2</sup>). For (1 1 0) peak, the dislocation

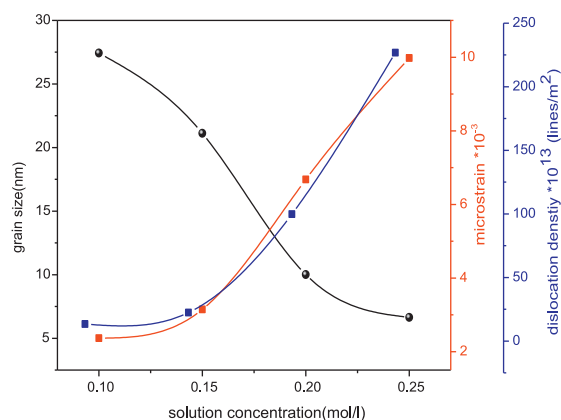


Fig. 4. The variation of grain size, microstrain and dislocation density versus solution concentration.

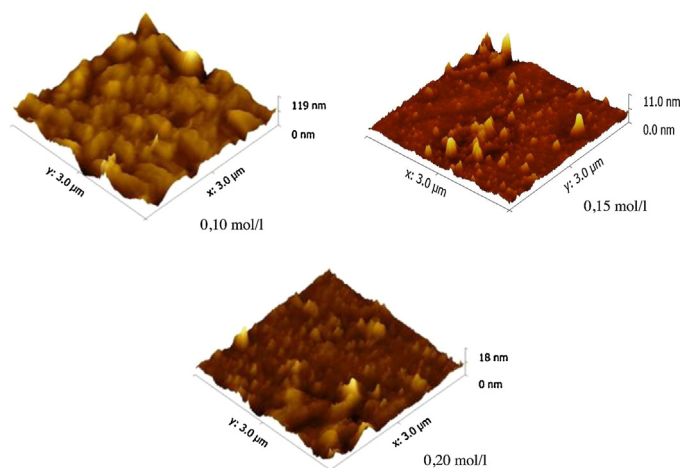


Fig. 5. Atomic force microscope (AFM) surface images of SnO<sub>2</sub> film prepared at various solution concentrations.

density (δ) of the films was estimated using the following equation [21]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5)$$

For the (1 1 0) peak, the smallest value of δ was calculated as much as 13.29 × 10<sup>13</sup> lines/m<sup>2</sup> for 0.1 mol/l solution concentration and the greater value as much as 226.81 × 10<sup>13</sup> lines/m<sup>2</sup> for 0.25 mol/l solution concentration.

Fig. 4 shows the variation of grain size, microstrain and dislocation density with solution concentration. We note that there is an inverse relationship between the crystal size and dislocation density. This explains that the dislocation density contributes to the smash grain. It is noted that the microstrain have an inverse variation to that of the grain size.

Table 2  
Some structural and morphological values of SnO<sub>2</sub> thin films.

| Sample | d (Å)   | Lattice constants (Å) |                         |         |                         | Grain size (nm) | Microstrain × 10 <sup>-3</sup> | Dislocation density × 10 <sup>13</sup> (lines/m <sup>2</sup> ) |
|--------|---------|-----------------------|-------------------------|---------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|--|
|        |         | A                     | Δa = a - a <sub>0</sub> | c       | Δc = c - c <sub>0</sub> |                 |                                |  |
| 0.1    | 3.31781 | 4.69209               | 0.04491                 | 3.15308 | 0.03192                 | 27.43           | 2.3639                         | 13.2907  |
| 0.15   | 3.31586 | 4.68933               | 0.04767                 | 3.15122 | 0.03378                 | 21.113          | 3.1468                         | 22.4336  |
| 0.2    | 3.31642 | 4.69013               | 0.04687                 | 3.15176 | 0.03324                 | 10.01           | 6.6795                         | 99.80  |
| 0.25   | 3.37999 | 4.68103               | 0.05597                 | 3.14565 | 0.03935                 | 6.64            | 9.9774                         | 226.810  |

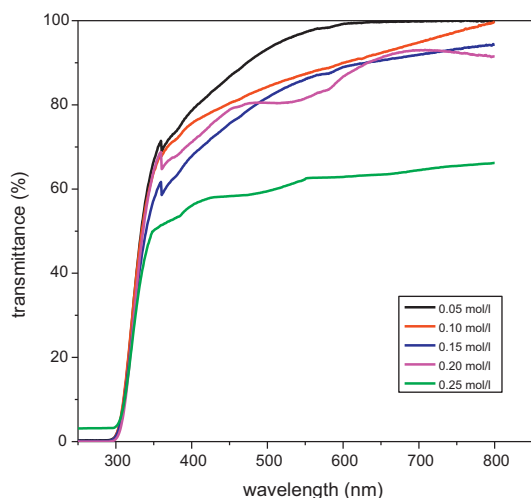


Fig. 6. Optical transmittance of SnO<sub>2</sub> films as a function of wavelength for different solution concentrations.

Fig. 5 shows an AFM topographies of SnO<sub>2</sub> films prepared with various molarity. It can be seen as the films present a uniform morphology with small grain and low surface roughness. The crystallinity of the films improves and the crystallite size become larger with decreasing solution concentration, suggesting that the particles in SnO<sub>2</sub> films become smaller with increasing molarity. This result agrees well with XRD data shown in Fig. 2.

### 3.2. Optical properties

Optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films were investigated by UV–vis spectrophotometer at room temperature.

Fig. 6 shows the optical transmittance curves as a function of wavelength for the SnO<sub>2</sub> thin films. It is clearly noticed that they have an average transmittance greater than 80% in the visible region and high absorption (near 100%) in ultraviolet regions. As the molarity increases, the average transmittance of the films reduces slightly due to the increase in the film thickness. Further, the absorption edge shifts towards the longer wavelength region with increasing solution concentration.

Fig. 7 shows that transmittance tendency decreases with solution concentration. The transmittance value at 450, 550, 650 and

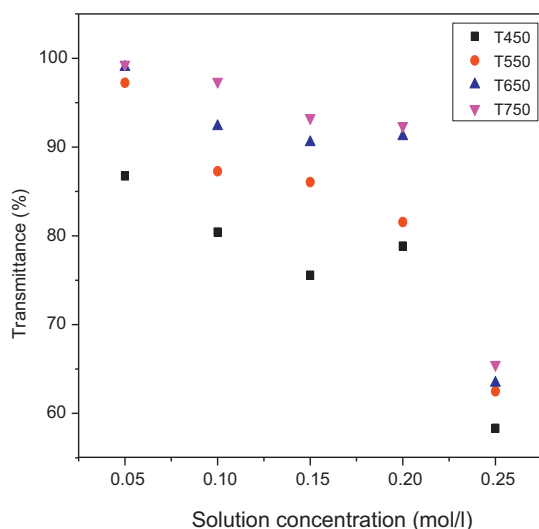


Fig. 7. Variation of transmittance versus solution concentration at different values of wavelengths.

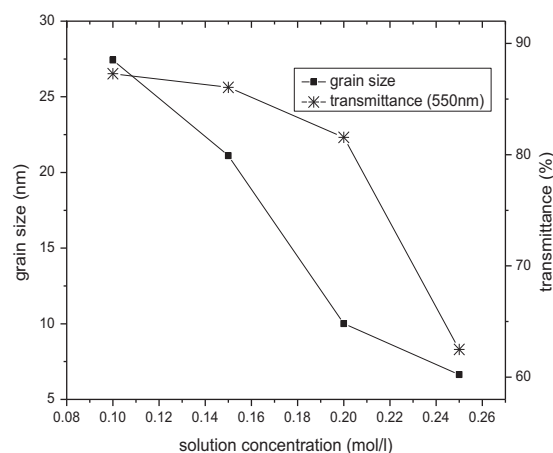


Fig. 8. Variation of crystal size and transmittance versus solution concentration.

750 nm wavelength has decreased from 86.74%, 97.24%, 99% and 99.33% to 58.32%, 62.49%, 63.43% and 65.49%, respectively.

We note that there is a consensus between the crystal size and optical transmittance, which decreases both of them with the increase of the concentration of solution Fig. 8. With the increase of the concentration of the solution the number of particles increases; this leads to an increase in thickness and accordingly decreases the optical transmittance and crystal size.

In order to find the band gap ( $E_g$ ) values of films, initially the absorption coefficient ( $\alpha$ ) should be identified by the relation [22]:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{d} \quad (6)$$

where,  $T$  is the transmittance and  $d$  is the film thickness. The optical band gap of SnO<sub>2</sub> thin films is obtained by following relation [23]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

where,  $h\nu$  and  $A$  are photon energy and a constant, respectively.  $E_g$  values are determined by plotting  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $(h\nu)$  and extrapolating of the linear region of the plot to zero absorption ( $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ).

Table 3 shows the band gap values which increases with an increase of solution concentration content in the SnO<sub>2</sub> structures.

The localised state near the band edge causes the appearance of band tails in material band diagram. This band tail states are responsible of the absorption in the low energies range. In this range the absorption coefficient is given as [24]

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_U) \quad (8)$$

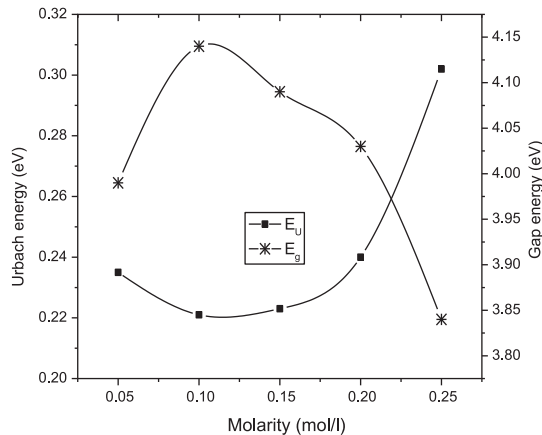
where,  $\alpha_0$  is the pre-exponential factor,  $h\nu$  the photon energy, and  $E_U$  is the band tail width or energy of disorder commonly called Urbach tail [24].  $E_U$  can be estimated from the inverse slope of the linear plot between  $\ln(\alpha)$  and  $h\nu$ .

Fig. 9 shows the variation of band gap and Urbach tail as a function of solution concentration. We can easily observe that the band gap widens when molarity (thickness) increased from 0.05 to 0.1 mol/l, and then decreases at greater solution concentration. The absorption edge blue shift with increasing solution concentration is mainly attributed to the Burstein–Moss effect [25,26]. It is well-known that in a semiconductor the absorption edge shifts to shorter wavelength with increasing carrier concentration [27]. This broadening effect in band gap may be referred to the decrease in the band tail width.

As can be seen from XRD spectra of the films, the decrease in the peak intensities can be attributed to the crystal quality being

**Table 3**  
The electrical and optical parameters values of the deposited SnO<sub>2</sub> thin films.

| Sample | $\sigma$ ( $\Omega$ cm) <sup>-1</sup> | $R_{sh}$ ( $\Omega$ ) | Transmittance (%) at $\lambda$ (nm) |       |       |       | $E_u$ (eV) | $E_g$ (eV) | $\phi$ ( $\Omega^{-1}$ ) |
|--------|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|------------|------------|--------------------------|
|        |                                       |                       | 450                                 | 550   | 650   | 750   |            |            |                          |
| 0.05   | /                                     | /                     | 86.74                               | 97.24 | 99    | 99.3  | 0.235      | 3.99       | /                        |
| 0.1    | 51.94                                 | 350                   | 80.42                               | 87.28 | 92.33 | 97.38 | 0.221      | 44.1       | $1.286 \times 10^{-3}$   |
| 0.15   | 53.76                                 | 338.18                | 75.57                               | 86.05 | 90.53 | 93.29 | 0.223      | 4.09       | $1.093 \times 10^{-3}$   |
| 0.20   | 133.68                                | 136                   | 78.85                               | 81.56 | 91.2  | 92.4  | 0.240      | 4.03       | $2.927 \times 10^{-3}$   |
| 0.25   | 401.8                                 | 45.25                 | 58.32                               | 62.49 | 63.43 | 65.49 | 0.302      | 3.84       | $2.330 \times 10^{-4}$   |



**Fig. 9.** Variation of Urbach energy and band gap versus solution concentration.

deteriorated with a solution concentration increase. When the number of particles is increased in the crystal structure, the particles cannot be placed into the proper lattice positions. This can lead to the formation of crystal defects. Therefore, the decrease in the band gap and transmittance values for films can be due to the enhancement in photon scattering because of crystal defects which, on the other hand, create lattice strain.

### 3.3. Electrical properties

The electrical properties of SnO<sub>2</sub> films were investigated by four point probe method and it is found that the all samples have *n*-type conduction. The sheet resistance and conductivity of the films are given in Table 3.

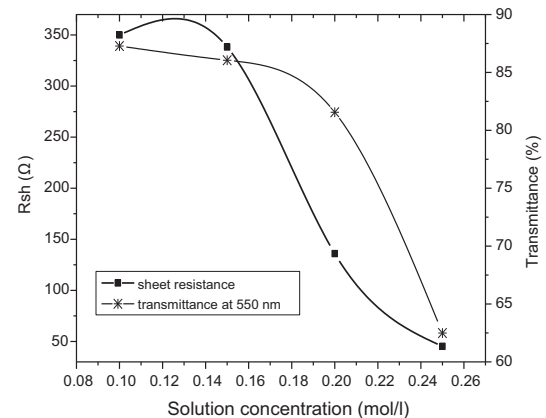
The sheet resistance ( $R_{sh}$ ); in the linear four-point probe technique, the current ( $I$ ) is applied between the outer two leads and the potential difference ( $V$ ) is measured across the inner two probes. Since negligible contact and spreading resistance are associated with the voltage probes, one can obtain a fairly accurate estimation of  $R_{sh}$  using the following relation:

$$R_{Th} = 4.532 \left( \frac{V}{I} \right) \quad (9)$$

In the above said configuration, a correction factor of 4.532 was applied for the sample. The sheet resistance value of our films varies between 45.25 and 350  $\Omega$ , which is in good agreement with the reported values of sheet resistance obtained for SnO<sub>2</sub> prepared by sol-gel [28] and spray pyrolysis technique [30].

Table 3 shows the conductivity values increasing with an increase of solution concentration. The conductivity values for solution concentration 0.1, 0.15, 0.20 and 0.25 mol/l are found as much as 57.14, 53.66, 137.969 and 401.6 ( $\Omega$  cm)<sup>-1</sup> respectively.

The tin oxide is widely used in solar cells as a front contact material. To determine the efficiency of SnO<sub>2</sub> in usage as front contact, the figure of merit parameter is built up by Haacke as follows [29]



**Fig. 10.** Variation of sheet resistance and transmittance with solution concentration.

$$\phi = \frac{T^{10}}{R_{SR}} \quad (10)$$

The figure of merit values of films in the present study is calculated by Eq. (10) for 550 nm. These values are shown in Table 3, in addition to sheet resistance, transmittance and band gap. It is found that the film deposited using 0.2 mol/l has the highest value obtained in the present study ( $2.927 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ ). This is possibly due to formation of a good quality film in terms of conductivity and transmittance.

Fig. 10 shows that sheet resistance and transmittance values decrease with an increase of solution concentration. Increasing the concentration of the solution leads to increasing the number of particles, and therefore to an increase in thicknesses and accordingly to the decreases in transmittance and sheet resistance.

## 4. Conclusion

In summary, SnO<sub>2</sub> thin films with high transparency and low resistivity were deposited at 400 °C on glass substrates using home-made spray system. An investigation on the influence of solution concentration on films physical properties is carried out using XRD, four point and UV-vis spectrophotometer measurements.

XRD studies indicated that the films are polycrystalline in nature with a tetragonal crystal structure. XRD results indicate that the (1 1 0) is the most intense peak which is observed for all samples, other peaks assigned as (1 0 1), (2 0 0), (2 1 1), (3 1 0) and (3 0 1) were also observed. From electrical measurements, it was found that the films had *n*-type electrical conductivity. SnO<sub>2</sub> thin film deposited at solution concentration of 0.25 mol/l exhibited the lowest values of sheet resistance (45.25  $\Omega$ ) and highest conductivity ( $0.40 \times 10^3 \Omega$  cm)<sup>-1</sup>. All films have a high transmission greater than 80% in visible region, indicating the good quality of films. The highest figure of merit and optical band gap, values were also found to be  $2.927 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  and 4.03 eV, respectively, for the sample deposited at the concentration solution of 0.20 mol/l.

From these results, it is concluded that favorable structural, electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films make them very

suitable candidates for usage in optoelectronic devices and solar cell applications.

## References

- [1] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin Solid Films* 102 (1983) 1.
- [2] N. Kanai, T. Nuda, K. Ueta, K. Hashimoto, T. Watanabe, H. Ohsaki, *Vacuum* 74 (2004) 723.
- [3] I.A. Karapatnitski, K.A. Mit, D.M. Mukhamedshina, N.B. Beisenkhanov, *Surf. Coat. Technol.* 151 (2002) 76.
- [4] Y. Mo, Y. Okawa, T. Nakai, M. Tajima, K. Natukawa, *Thin Solid Films* 416 (2002) 248.
- [5] S.C. Lee, J.H. Lee, T.S. Oh, Y.H. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 75 (2003) 481.
- [6] Y. Matsui, M. Mitsuhashi, Y. Goto, *Surf. Coat. Technol.* 169 (2003) 549.
- [7] R.S. Niranjana, I.S. Mulla, *Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol.* 103 (2003) 103.
- [8] P.S. Patil, *Mater. Chem. Phys.* 59 (1999) 158.
- [9] M. Batzill, K. Katsiev, U. Diebold, *Surf. Sci.* 529 (2003) 295.
- [10] B. Thangaraju, *Thin Solid Films* 402 (2002) 71.
- [11] A.K. Abass, *Solid State Commun.* 1 (1987) 507.
- [12] E. Elangovan, M.P. Singh, K. Ramamurthi, *Mater. Sci. Eng. B* 113 (2004) 143.
- [13] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Thin Solid Films* 476 (2005) 231.
- [14] B. Thangaraju, *Thin Solid Films* 402 (2002) 71.
- [15] C.E. Benouis, M. Benhaliliba, F. Yakuphanoglu, A. Tiburcio Silver, M.S. Aida, A. Sanchez Juarez, *Synth. Metals* 161 (2011) 1509–1516.
- [16] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilcan, *J. Optoelectron. Mater.* 8 (4) (2006) 1410–1413.
- [17] S. Chacko, N.S. Philip, K.G. Gopandran, P. Koshy, V.K. Vaidyan, *Appl. Surf. Chem.* 254 (2008) 2179–2186.
- [18] R.R. Kasar, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, J.C. Vyas, R. Sharma, *Phys. B* 403 (2008) 3724–3729.
- [19] M. Bedir, M. Oztas., O.F. Bakkaoglu, R. Ormanel, *Eur. Phys. J. B* 5 (4) (2005) 465–471.
- [20] M. Dhanam, P.K. Manoj, R. Rajeev, R. Prabhu, *J. Cryst. Growth* 280 (2005) 425–435.
- [21] K. Ravichandran, G. Muruganatham, B. Sakthivel, *Phys. B* 404 (2009) 4299–4302.
- [22] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi B* 15 (1966) 627–637.
- [23] E.F. Keskenler, G. Turgut, S. Dogan, *Superlattices Microstruct.* 52 (2012) 107–115.
- [24] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [25] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [26] T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc. Lond.* B67 (1954) 775.
- [27] G.H. Lee, Y. Yamamoto, M. Kourogi, M. Ohtsu, *Thin Solid Films* 386 (2001) 117.
- [28] E.F.K. Eskenler, G. Turgut, S. Aydin, S. Dogan, B. Duzgun, *Optik Appl.* XLIII (4) (2013) 663.
- [29] A.R. Babar, S.S. Shinde, A.V. Moholkar, C.H. Bhosale, J.H. Kim, K.Y. Rajpure, *J. Alloy. Compd.* 505 (2010) 416–422.
- [30] N. Memarian, S.M. Rozati, *Acta Phys. Pol. A* 122 (2012) 202–206.

# Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO:Fe Thin Films Grown by Spray Pyrolysis

Nadjate Abdelmalek<sup>(1)</sup>, Lazhar Hadjeris<sup>(1\*)</sup>, Dalila Allouane<sup>(1)</sup>, Labidi Herissi<sup>(1)</sup>, Saâd Rahmane<sup>(2)</sup> and Hassiba Moualkia<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Electromécaniques et leur Fiabilité, Université Larbi Ben M'Hidi, Oum.El.Bouaghi, Algérie.

<sup>(2)</sup>Université Mohamed Lakhdar - Biskra, Algérie.  
l.hadjeris@gmail.com

Received date: May 25, 2014; revised date: December 20, 2014; accepted date: December 21, 2014

## Abstract

We present the influence of Fe-doping (2%, 3% and 4%) on ZnO thin films. For this purpose, structural, electrical and optical proprieties have been investigated by X-ray diffraction, 4-points technique and UV-Visible spectrophotometry. The ZnO:Fe thin films have been deposited by pneumatic spray pyrolysis on glass substrates at different temperatures (350, 400 and 450°C) and fixed molarity (0.1mol/l). The precursor solution is a mixture of zinc acetate dihydrate ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) and iron chloride hexahydrate ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) dissolved in bi-distilled water. The X-ray diffraction (XRD) analyzes show that all the prepared thin films have a polycrystalline structure dominated by (100), (002) and (101) textured orientations. A resistivity of  $2.9 \cdot 10^2 \Omega \cdot cm$  was found for films deposited at 450°C with an iron rate of 3%. The average transmittance was found to be in the range of 45-70% for the different doping rates. The optical band gap energy of the films was found near 3.3 eV.

**key words:** Thin films, Spray pyrolysis, ZnO:Fe, Resistivity, Band gap energy.

## 1. Introduction

Zinc oxide (ZnO), a II-VI semiconducting material with a wide direct band gap of 3.3 eV [1], has an advantage of independently controlled charge by changing the doping rate by a transition-metal element (Mn, Co, Fe, etc.) [2-4]. The transition metal-doping in ZnO is very attracting [5] because it leads to new interesting properties [6,7] and is a good candidate method to improve optical properties. In order to use ZnO thin films in an optoelectronic device, the performances of the device have to be adjusted by controlling the optical, structural and electronic properties of the films. Bae et al. [8] reported that ZnO thin films showed different emission bands depending on the doping material.

ZnO:Fe semiconductors have a number of attractive applications, such as: gas sensor devices [9], transparent electrodes [10], piezoelectric devices [11], etc. Several techniques have been used to produce many distinct zinc oxide films: chemical vapor deposition [12], radio frequency magnetron sputtering [13], Sol-Gel [14], spray pyrolysis, etc. [15-18]. In this work, we have investigated the properties of ZnO-doped films deposited by spray pyrolysis. For this purpose, the optical, structural and electrical properties of Fe-doped ZnO were studied when

varying Fe content and substrate temperature. In order to determine the doping effect of the transition metal (<sup>27</sup>Fe) in ZnO on these properties, we carried out UV-Visible spectro-photometry, DRX analysis and 4-points measurements, respectively.

## 2. Experimental

A spray pyrolytic technique was used to obtain Fe doped zinc oxide thin films. The experimental set up was previously described [20, 21]. The films were prepared by a solution with fixed concentration (0.1 mol/l) of zinc acetate dihydrate ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) and iron chloride hexahydrate ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) dissolved in doubly distilled water onto glass substrates. The substrate temperature was varied between 350 and 450°C and measured via a Chromel-Alumel thermocouple. X-ray diffraction was used to determine the crystallographic structure. The size of crystallites were estimated using the Scherrer's formula [22]:

$$D = \frac{0.9 \lambda_X}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

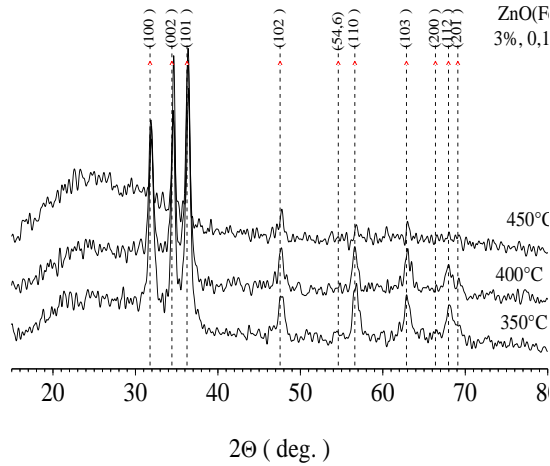


Fig.1. X-ray diffraction patterns of doped ZnO by 3% of iron thin films deposited by spray pyrolysis using different temperatures at 0.1M.

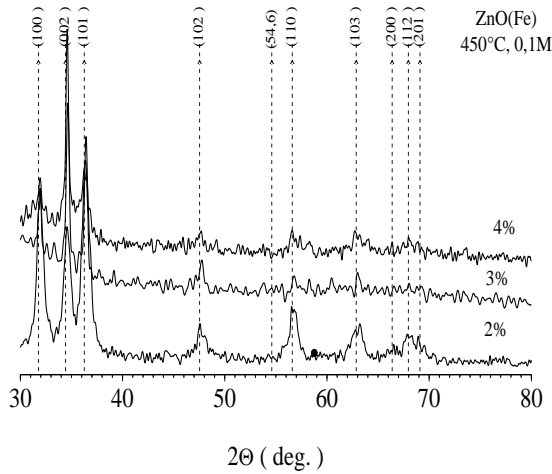


Fig.2. X-ray diffraction patterns of ZnO:Fe thin films deposited by spray pyrolysis using different doping rates at fixed molarity (0.1M) and temperature (450°C).

where  $\lambda_x$ ,  $\theta$  and  $\beta$  are the X-ray wavelength (1.54056 Å), Bragg diffraction angle of XRD peak in degrees, and the full width at half maximum (in radian) of [002], [101], [100] orientations, respectively.

The optical transmission spectra  $T(\lambda)$  of the films were obtained using the Shimadzu-3101PC UV-Vis-NIR spectrophotometer. From these spectra the values of the optical energy gap were deduced using formula (2) for direct band gap semiconductors [23]:

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

where  $A$  is a constant.  $E_g$  is obtained from  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  plot when  $(\alpha h\nu)^2=0$ . The absorption coefficient  $\alpha$

is deduced from  $T(\lambda)$  through the Beer-Lambert law [24]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (3)$$

where  $d$  is the film thickness. Another important parameter that characterizes the disorder in the material is Urbach energy parameter ( $E_{\text{urb}}$ ) determined from Urbach law [25,26]:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{\text{urb}}} \quad (4)$$

The electrical properties of the films were determined using the I-V characteristics measured by the 4-points technique.

### 3. Results and Discussion

#### a. Structural Characterization

Typical XRD patterns of ZnO:Fe thin films with various rates of iron doping (2%, 3% and 4%) are presented in figures 1 and 2. In all cases, the observed diffraction peaks are indexed to standard hexagonal wurtzite ZnO structure. No secondary phases or impurity peaks can be identified which demonstrates that the dopant is well integrated into the lattice sites during the synthesis process. A small shift of the peaks to higher angles with the increase of Fe doping compared to those of pure ZnO was observed. The minor peak shift is usually assigned to the successful incorporation of dopant irons in the host matrix [27]. The lattice constants of Fe (3%) doped ZnO ( $a=3.2405$  Å,  $c=5.2112$  Å) were found to be slightly larger than those of pure ZnO ( $a=3.2491$  Å,  $c=5.2062$  Å). This observation is similar to the case in transition metal (Mn, Cu and Ni) doped ZnO studied by Ekambaram et al. [28].

The variations of estimated grain size  $D$  with temperature and doping rate are represented on figure 3. The size of the grains increases from 100 to 335 Å when the percentage of doping varies from 2 to 4% and the temperature change between 350 to 450°C at fixed concentration. This evolution is normal because the increase in the percentage of doping or treatment is always accompanied by an increase in the size of the grains whatever the technique of development used [29]. The samples deposited at high temperature grow more slowly, which is equivalent to an annealing of the layer in formation, involving an increase in the size of the grains. The results obtained here agree well with the works of Chopra and Roth et al. [30-32] that showed that the grain size increases with the film thickness.

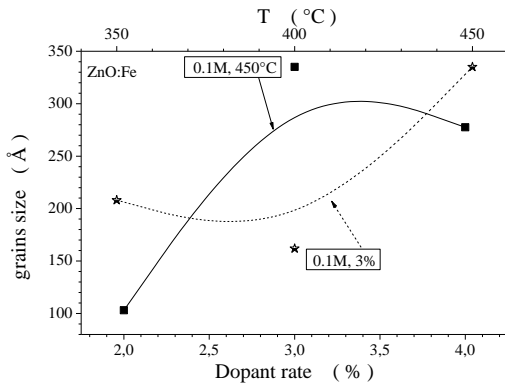


Fig.3. Variation of the estimated grain size with the doping rate and the temperature at 0.1M.

### b. Optical Characterization

The transmittance spectra  $T(\lambda)$  of ZnO:Fe films deposited on glass are shown on figures 4 and 5. Transmittance strongly depends on the substrate temperature and the doping rate. As mentioned above, at low doping rate (2%), the transmittance of the layers is relatively high for wavelengths higher than 500 nm. However, there are many causes for the transparency of the thin films deposited such as: the wavelength, substrate temperature, concentration of the solution and the reaction of decomposition of the droplets on the substrate. On the other hand, at high temperature, the transmittance is raised and depends slightly on the molarity and the doping rate. This indicates a complete thermal decomposition of the droplets involving the formation of a material close to the stoichiometry, which leads to layers of lower thicknesses. This is in good agreement with the results of Zaouk et al. [33] who showed that at higher temperatures, there is enough energy available for the thermal decomposition, solvent evaporates before the droplets reach the substrate and only the solid precursor reaches the substrate where thermal decomposition occurs. Consequently, the grown material is dense and the obtained films are relatively thin. That is also a consequence of the disappearance of the impurities following volatilization, at high temperature, of the secondary reaction products. The values found for the transmittance are about 45 to 70%, because the doping by iron reduces the transparency of the thin ZnO layers in the visible region.

### c. Electrical Characterization

The electrical properties of the ZnO thin layers are of a considerable interest, in particular in the photovoltaic applications. Fig. 6 represents the variation of the electrical conductivity  $\sigma$  of the ZnO:Fe thin films with the doping rate. We can see

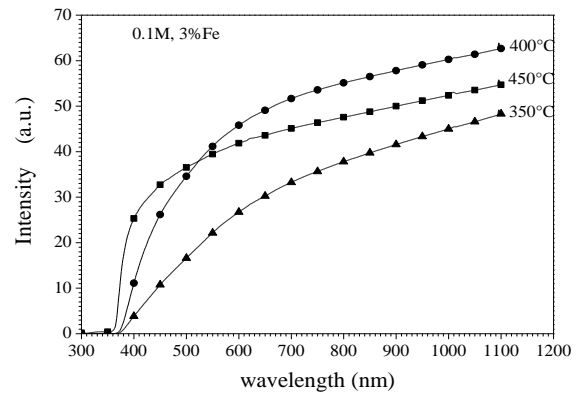


Fig.4. Variation of the optical transmittance with the wavelength for different temperatures of deposition at 0.1M and 3% (Fe)

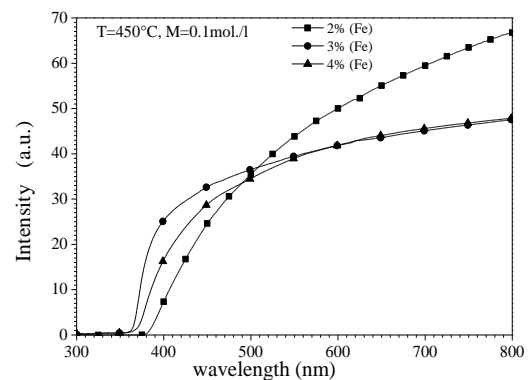


Fig.5. Variation of the optical transmittance with the wavelength for different doping rates at 0.1M and 450°C.

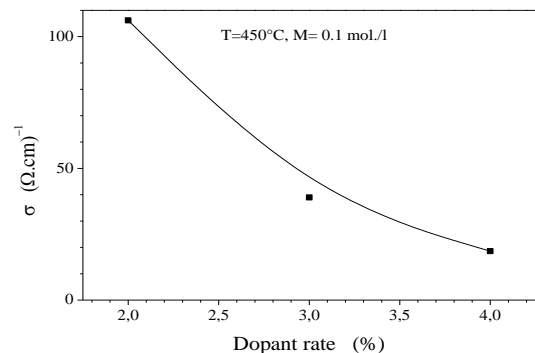


Fig.6. Variations of the electrical conductivity with the doping rate of layers deposited at 450°C.

that the electrical conductivity decreases with the doping rate. Figure 7 shows the variation of  $\sigma$  with the substrate temperatures  $T$ , for a fixed concentration and a doping rate (0.1M and 3% respectively). The electrical conductivity increases with substrate temperature. A resistivity of  $2.9 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  was found for films deposited at 450°C with an iron rate of 3%.

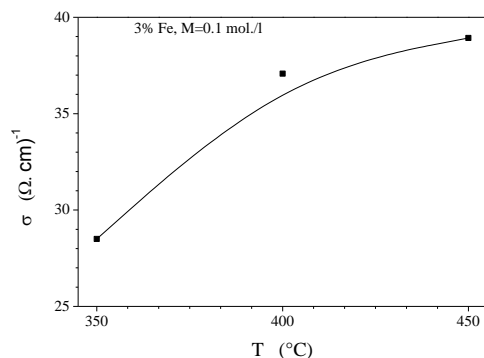


Fig.7. Variations of the electrical conductivity with the temperature of deposition at fixed concentration and doping rate.

#### 4. Conclusion

ZnO:Fe semiconducting metal oxides were successfully synthesized by the spray pyrolysis method. The structural, optical and electrical properties of the Fe-doped ZnO thin films were investigated. The observed diffraction peaks are indexed to standard hexagonal wurtzite ZnO structure. No visible secondary phases for the doped ZnO thin films was found in the XRD patterns and the peaks were shifted to higher angles with the increase of Fe doping rate indicating the incorporation of doping atoms in the host matrix. The values found for the transmittance are about 45 to 70% in the visible. The electrical conductivity increases with substrate temperatures. Moreover, the temperature dependence measurements show that the electrical conductivity is controlled by thermally activated processes.

#### Reference:

- [1] Seonghoon Baek, Jaemin Song, Sangwoo Lim, "Improvement of the optical properties of ZnO nanorods by Fe doping", *Physica B* 399 (2007) 101-104.
- [2] Z. jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y.Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3824.
- [3] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 958.
- [4] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, L.A. Boatner, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1.
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.
- [6] X.M. Cheng, C.L. Chien, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7876.
- [7] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 988.

- [8] S.Y. Bae, C.W. Na, J.H. Kang, J. Park, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2526.
- [9] C. H. Kwon, H. K. Hong, D. H. Yun, K. Lee, S. T. Kim, Y. H. Roh, B. H. Lee, *Sensors and Actuators B* 24-25 610 (1995).
- [10] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar and K.L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* 49 394 (1986).
- [11] M.G. Ambia, M.N. Islam, M. Obaidul Hakim, *J. Mater. Sci.* 27 5169 (1992).
- [12] Jianhua Hu and Roy G. Gordon, *J. Appl. Phys.* 71 880 (1992).
- [13] O. Takai, M. Futsuhara, G. Shimizu, C. P. Lungu, J. Nozue, *Thin Solid Films* 31 117 (1998).
- [14] M. Ohyama, H. Kozuka and T. Yoko, *Thin Solid Films* 306 78 (1997).
- [15] J. L. van Heerden and R. Swanepoel, *Thin Solid Films* 299 72 (1997).
- [16] M. Krunk and E. Mellikov, *Thin Solid Films* 270 33 (1995).
- [17] S. Oktik, G.J. Russell and A.W. Brinkman, *J. Cryst. Growth* 159 195 (1996).
- [18] F. Paraguay, W. Estrada L., D. R. Acosta N., E. Andrade, M. Miki-Yoshida, *Thin Solid Films* 350 192 (1999).
- [19] M. Miki-Yoshida and E. Andrade, *Thin Solid Films* 224, 87 (1993).
- [20] Herissi Labidi, Mémoire de magister soutenu le 09/03/2008, Université Larbi Ben M'Hidi - Oum El Bouaghi, Algérie.
- [21] Lazhar Hadjeris, Labidi Herissi, M Badreddine Assouar, Thomas Easwarakhanthan, Jamal Bougdira, Nadhir Attaf and M Salah Aida, *Semicond. Sci. Technol.* 24 035006 (6pp), 2009.
- [22] G. Fang, D. Li, B. Yao, *Vacuum*, 68 (2003) 363
- [23] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol.* 8-10 (1972) 569-585.
- [24] S. ROY and S. BASU, *Bull. Mater. Sci.* 25 (2002) 513-515.
- [25] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324-1324.
- [26] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna and M. Troyon, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 438-445.
- [27] Panigrahy B, Aslam M and Bahadur D 2010 *J. Phys. Chem. C* 114 11758-63
- [28] S Ekambaram, Y Iikubo and A Kudo *J. Alloys Compd.* 433 237(2006)
- [29] A. Moustaghfir, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, D.U. 1540 (2004).
- [30] M.T. Mohammad, A.A. Hashim and M.H. Al-Maamory, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 382-387.
- [31] K.L. Chopra, S. Major, *Thin Solid Films* 102 (1983).
- [32] O.P. Rath, D.F. William, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 11.
- [33] D. Zaouk, Y. Zaatat, R. Asmar, J. Jabbour, *Microelectronics Journal* 37 (2006) 1276-1279.

# Realization and study of ZnO thin films intended for optoelectronic applications

L. Herissi<sup>(1)</sup>, L. Hadjeris<sup>(1)</sup>, H. Moualkia<sup>(1)</sup>, N. Abdelmalek<sup>(1)</sup>, N Attaf<sup>(2)</sup>, M. S. Aida<sup>(2)</sup> and J. Bougdira<sup>(3)</sup>

<sup>1</sup> *LMSSEF, Université d'Oum El Bouaghi, 04000, Algérie*

<sup>2</sup> *LCMI, Université Mentouri, Constantine, 25000, Algérie*

<sup>3</sup> *Institute Jean Lamour UMR 7198, Department CP2S University of Nancy*

Corresponding author: Tel: +213773595986 Fax: +21332412419 Email: hlabidi12@gmail.com

Received: 23 May 2011, accepted: 30 September 2011

## Abstract :

The objective of this study is the realization of zinc oxide (ZnO) thin films intended for optoelectronic applications. For this purpose, thin films were prepared by spray pyrolysis technique from zinc acetate solutions of different molarities (0.025 M, 0.05 M and 0.1 M) used as precursors on Si and glass substrates heated between 200 and 500 °C. The nozzle to substrate distance was varied between 20 and 30 cm. Structural, optical and electrical properties of the films have been studied. The results indicated that the films deposited were transparent in the visible region, well adherent to the substrates and presented surface roughness. All samples were polycrystalline in nature, having hexagonal würtzite type crystal structure. A (002) preferred orientation was observed at 450°C and a 0.025M molarity. The optical energy gap measured was about 3.3 eV. The refractive index values presented small variations with the deposition conditions and were located between 1.8 and 2.0. The electrical properties showed that the samples are natively n-type semiconductor and the electrical conductivity at room temperature varied between 10<sup>5</sup> and 10<sup>6</sup> (Ω.cm)<sup>-1</sup>.

**Keywords :** thin films, semiconductor, band-gap, refractive index, electrical conductivity, optoelectronic.

## 1. Introduction

Zinc oxide (ZnO), a II-VI type semiconductor with a large direct band gap of 3.4 eV, belongs to the family of transparent conducting oxides (TCO). It is a potential candidate for transparent front face electrodes on solar cells and flat panel displays owing to its electrical conductivity along with its high transparency [1-4]. Spray pyrolysis deposition (SPD), used here to prepare ZnO films, consists of spraying a Zn-containing precursor solution onto a heated substrate. The film forms as the solution's atomized aerosol droplets vaporize on the heated substrate leaving behind a dry precipitate for thermal decomposition. SPD has the advantages of set-up easiness vacuum-less, cost-effective, and flexibility over the plasma film deposition methods [5]. Large surface ZnO films can thus be deposited under atmospheric conditions on substrates from low-priced chemicals, while monitoring the preparation process step by step [6]. However, the physical and chemical properties of the films thus prepared depend on the process parameters such as the substrate temperature, the precursor concentration of the starting solution, the gas pressure, the solution flow rate, the deposition time and the nozzle-substrate distance [7-8]. The aim of this work is to study the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by SPD under different substrate temperatures, precursor molarity values and spraying gun nozzle-substrate distances in order to optimize the deposition conditions yielding ZnO films with desired physical properties for particular applications. X-ray diffraction (XRD), transmittance measurements under UV-Visible, ellipsometry and electrical measurements were used to evaluate these properties. The evolution of the properties of the sprayed ZnO films is discussed and correlated to the deposition conditions.

## 2. Experimental Details

### A. Sample preparation

The zinc oxide films were deposited by spraying a solution of zinc acetate dihydrate (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) dissolved in doubly distilled water onto silicon and glass substrates. The substrate temperature was varied between 200 and 500°C and measured via a Chromel-Alumel thermocouple. Precursor concentrations of 0.025M, 0.05M and 0.1M were used. The distance between the substrates and the spray gun nozzle was varied between 20 and 30 cm.

### B. Sample Characterization

The structural properties of films were studied by X-ray diffraction, using Cu-K<sub>α</sub> radiation of wavelength λ = 1.5405 Å. The size *D* of the crystallites was calculated from the Scherer's formula [9]. The thickness and the index of refraction were determined from ellipsometric measurements performed on ZnO films deposited onto Si substrates. The transmittance of the layers deposited on glass was measured in the UV-Visible region using a double beam spectrophotometer (Shimadzu 3101PC). The gap energy *E<sub>g</sub>* of the ZnO films deposited on glass substrates was determined from their transmittance *T*(λ). The absorption coefficient α(λ), in the spectral region of absorption of the light, was deduced from the Beer-Lambert law [10]. According to the Tauc's theory for the direct allowed transitions such as those occurring in the direct gap of ZnO, α(*hν*) close to the band edge is :

$$\alpha \cdot h\nu = A \sqrt{h\nu - E_g}$$

where *A* is a constant of proportionality and *hν* is the energy of the incidental light photons. *E<sub>g</sub>* can be estimated by extrapolating to the *hν*-axis the linear part of the (α *hν*)<sup>2</sup> -

curve. The limit of absorption below  $E_g$  can be described, empirically, by :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{urb}}\right), h\nu < E_g \tag{2}$$

The  $E_{urb}$  parameter was determined by the variation of  $\log(\alpha)$  with  $h\nu$ . The electrical properties of the layers were determined using the  $I(V)$  characteristics measured by the two points technique for a coplanar structure with two gold electrodes deposited by pulverization.

**3. Results and Discussion**

*A. Structural Characterization*

X-ray diffractograms of ZnO thin films deposited on glass at various substrate temperatures and a concentration of 0.05M are represented on figure 1. The films are polycrystalline, made of only one hexagonal phase of würtzite type. They show a maximum intensity for the peaks (100), (002) and (101). The (002) peak appears in all the diffractograms and its intensity increases with the temperature.

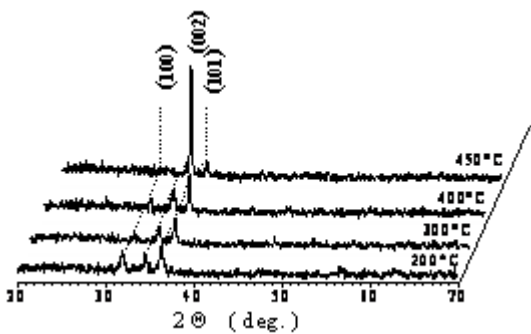


Fig. 1 XRD patterns of ZnO thin films with a molarity of 0.05M deposited by spray pyrolysis for various substrate temperatures.

The domination of this peak, at 450°C, indicates that the growth with the  $c$  axis perpendicular to the substrate is favored. This type of growth is especially important for piezoelectric applications. The orientations (100) and (101), corresponding to  $anc$  axis parallel to the surface, have as a basic plan formed of a mixture of zinc and oxygen atoms of equal numbers, which facilitate the arrangements between these atoms, and consequently requires less energy, and this explains their appearance at low temperature. The preferential orientation (002) is observed at 450°C. This result is critical for piezoelectric applications [11]. Krumks et al. have related this preferred orientation in sprayed films to the higher chemical purity of the layers grown at high substrate temperature. It was shown that the chemical purity of the films is controlled by the level of thermal decomposition of metalorganic complex compounds formed in the starting solutions [11-13]. The variations of estimated grains size  $D$  with temperature are represented on figure 2. The size of the grains increases from 27 to 80 nm when the temperature of growth varies from 200 to 450°C. This evolution is normal because the increase in the temperature of deposition or treatment is always accompanied by an increase in the size of the grains whatever the technique of development used [14]. The samples deposited at high temperature grow more slowly, which is equivalent to an annealing of the layer in formation, involving an increase in the size of the grains.

The results obtained here agree well with the works of Chopra and Roth et al. [15-17] that showed that the grains size increase with the films thickness.

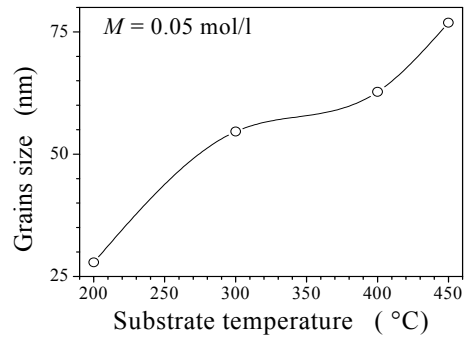


Fig. 2 Variation of the estimated grains size with the substrate temperature.

*B. Optical Characterization*

The transmittance spectra  $T(\lambda)$  of ZnO films deposited on glass are shown on figures 3 and 4. Transmittance strongly depends on the temperature. As mentioned above, at low temperature, the reaction of decomposition of the droplets remains incomplete and the impurities are self incorporated in the material. Consequently, the mass deposited will be more important and, moreover, absorption will be stronger, which explains the low coefficient of transmission and its dependence on the wavelength in the visible region. On the other hand, at 450°C,

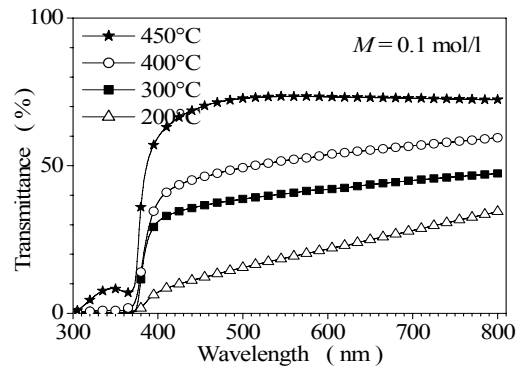


Fig. 3 Variation of the optical transmittance with the wavelength for different temperatures of deposition at 0.1M.

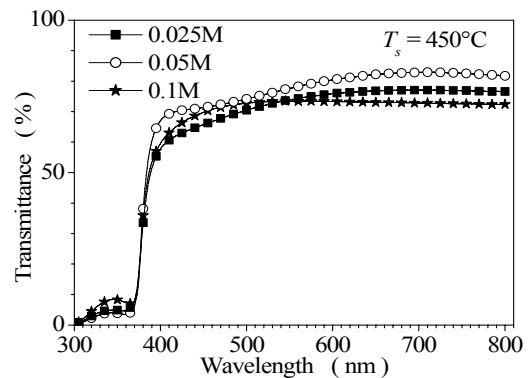


Fig. 4 Variation of the optical transmittance with the wavelength for different molarities at 450°C.

The transmittance is raised and depends slightly on the molarity. This indicates a complete thermal decomposition of the droplets involving the formation of a material close to the stoichiometry, which leads to layers of lower thicknesses. This is in good agreement with the results of Zaouk et al. who showed that at higher temperatures, there is enough energy available for the thermal decomposition, solvent evaporates before the droplets reach the substrate and only the solid precursor reaches the substrate where thermal decomposition occurs [11]. Consequently, the grown material is dense and the obtained films are relatively thin. Moreover the flat nature of the spectrum in the visible indicates that the material does not absorb in this region, which minimizes the thickness effect and thus the dependence on the molarity. That is also a consequence of the disappearance of the impurities following volatilization, at high temperature, of the secondary reaction products. The values found for the coefficient of transmission are about 70 to 85%, which gives the thin ZnO films the character of transparency in the visible region and makes this material a potential candidate for optoelectronic applications.

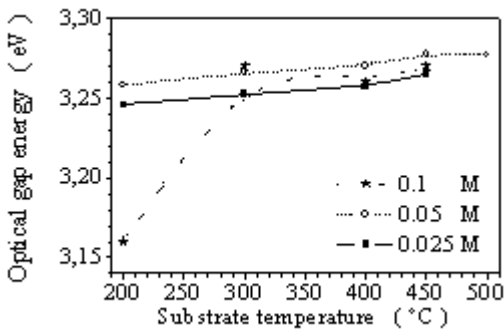


Fig. 5 Variation of the optical gap energy with the temperature of deposition for different molarities .

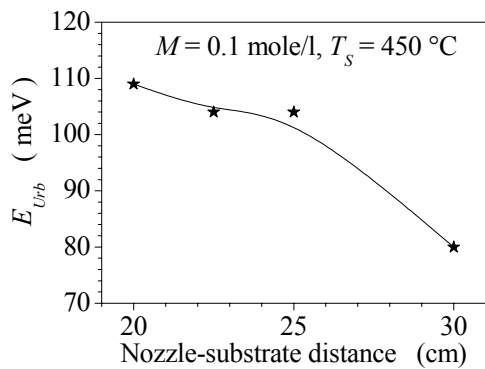


Fig. 6 Variation of the Urbach parameter with the nozzle-substrate distance.

The fundamental absorption region, due to the electronic inter-band transitions in ZnO films, is located in UV. According to (1), the value of the energy of the gap,  $E_g$ , is estimated by extrapolating to the  $h\nu$ -axis the linear part of the  $(\alpha h\nu)^2$ -curve. In figure 5, it can be seen that there is an influence of the conditions of deposition on the gap. In particular, this latter grows with the temperature. The energy of the forbidden band of our layers is approximately 3.3 eV which is lower than the value 3.37 eV of massive

ZnO. Our results are in agreement with the work of Srikantand Lin et al. [18,19]. The increase in  $E_g$  can be correlated to the size of the grains which increases with temperature [14], this makes the value of  $E_g$  tend towards that of the massive ZnO. This point of view is similar to the observation of Ayouchi et al. [20], who had, on the contrary, obtained values of  $E_g$  higher than those of stoichiometric massive ZnO and thus observed a decrease of  $E_g$  with the temperature. This phenomenon was attributed to the reduced grains size in the thin layers of ZnO prepared by this technique and to the oxygen deficiency confirmed by XPS studies [20]. The low value obtained for the optical gap, for the film prepared with a molarity 0.1M at 200°C, is probably due to the incorporation of impurities and to structural defects which can be correlated with measurements of the refractive index. The low value obtained under these conditions indicates that the film is more porous than the others. From the variations of the refractive index with the deposition temperature, for various molarities, values situated between 1.7 and 2.0 are deduced, in agreement with the literature. The reduction of the refractive index with the raise of the concentration, observed, is compatible with the fact that the layer thickness increases with the molarity to the detriment of the density and, consequently, the drop of the index can be correlated to porosity.

It is possible to estimate the disorder existing in the layers by studying the variations of the absorption coefficient [20]. According to (2), the band tail width,  $E_{ Urbach}$ , is determined by the variations of  $\log(\alpha)$  with  $h\nu$ . The values found for the Urbach energy are comparable with those found by other authors [21]. The decrease in  $E_{ Urbach}$ , by increasing the deposition temperature or, as can be seen in figure 6, the nozzle-substrate distance, indicates that, under these conditions, the structural disorder and the defects decrease. Indeed, increasing the distance between the substrate and the spraying nozzle makes the layer to be formed at a longer time and, when the temperature is raised enough, that is equivalent to annealing the layer being formed.

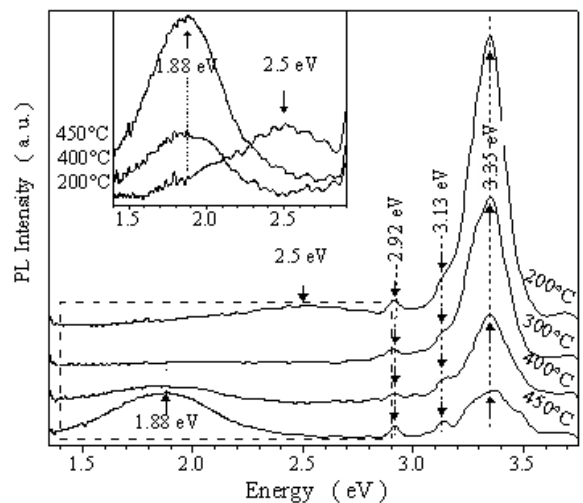


Fig.7. Photoluminescence spectra, at room temperature, of ZnO thin films deposited on Si substrates at different temperatures with a concentration of 0.025M. The inset is a magnification of low energy region (1.4-2.9 eV)

The photoluminescence (PL) was detected in all our ZnO samples and the shape of the spectra depends on the conditions of deposition (Fig. 7). In the ZnO film deposited at 200°C, a green luminescence band appears at about 2.5 eV (clearly seen in the inset of figure 7). It may be attributed to oxygen vacancies [22,23] due to an incomplete reaction when the film is deposited at low temperature. The green-yellow emission bands are usually assigned to one of the donor and acceptor mid-band-gap defect states such as oxygen vacancies, zinc interstitials, zinc vacancies, or antisite defects [24]. In the PL spectra of the samples deposited at 400 and 450°C the green luminescence band quenches and a red luminescence band appears at about 1.88 eV. The band is broad with a FWHM of about 0.5 eV. Its shape is Gaussian and the peak intensity increases with temperature. Even though the origin of red emission bands in ZnO remains an open question, this may be a result of an increase in the concentration of defects caused by oxygen interstitials [25-27]. Another peak seen for all films is located at 3.35 eV. Its intensity decreases with the deposition temperature. The bandgap of ZnO at room temperature found being about 3.3 eV, this suggests that this emission peak is excitonic in nature [28, 29].

with the reverse of the temperature. The behaviour is characteristic of a semiconductor. Fig. 9 shows the variations of  $\sigma$  with the deposition temperature  $T_s$  for various concentrations. At low deposition temperatures the conductivity remains low. This can be correlated to the structure of the films. Indeed, XRD results indicated the presence, at low temperature, of grains of small size. As the grain boundaries reduce the mobility of the carriers and since the conductivity is proportional to this parameter, this explains the low values of the conductivity of the prepared samples at low temperature. However, by increasing the temperature of the substrate beyond 400°C, the quality of films improves and the increase in grains size justifies the raise of the conductivity.

The activation energy informs about the position of the Fermi level  $E_f$  relatively to the bottom of the conduction band  $E_c$ . It is deduced from the measurement of conductivity  $\sigma$  at various temperatures by using (3),  $k_B$  being the Boltzmann constant :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right), E_c = E_v - E_g$$

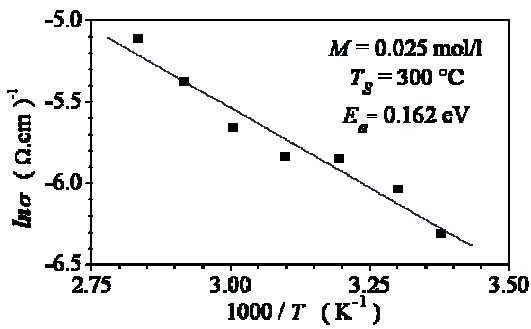


Fig. 8 Variation of the electrical conductivity of the ZnO thin layers with the heating temperature.

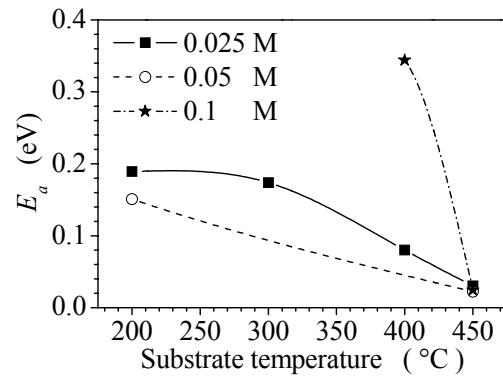


Fig. 10 Variation of the activation energy with the deposition temperature for different molarities.

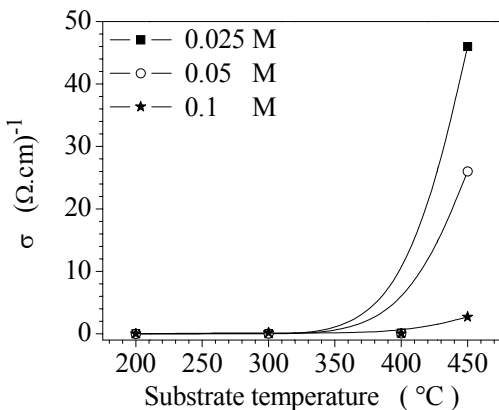


Fig. 9 Variations of the electrical conductivity with the temperature of deposition for various concentrations.

C. Electrical Characterization

The electrical properties of the ZnO thin layers are of a considerable interest, in particular in the photovoltaic applications. Fig. 8 represents the variation of the electric conductivity  $\sigma$  of the ZnO thin films with the heating temperature. It is expressed as a linear decrease of  $\log(\sigma)$

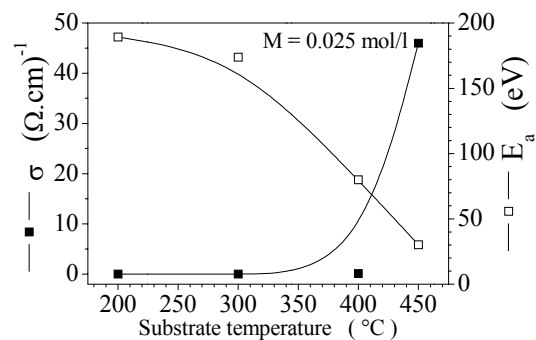


Fig. 11 Variation of the electric conductivity and the activation energy with the deposition temperature.

Fig. 10 shows variations of  $E_a$  with the deposition temperature for different concentrations of the starting solution. The maximum value of the activation energy found with our samples is about 0.35 eV. This value is lower than the half of the found energy gap which is about 3.3 eV. This indicates that the films are n-type semiconductors. This is in agreement with the literature since it is generally known that the ZnO thin layers are

natively n-type. In Fig. 11, it is shown that at given measurement temperature the conductivity increases when the activation energy decreases. This is in agreement with (3) and confirms, again, the semiconducting behavior of the deposited layers.

#### 4. Conclusion

In this work, ZnO thin films were prepared by the spray pyrolysis technique under various experimental conditions. Thus, various substrates (glass and silicon), several temperatures of deposition (from 200 to 500°C), various concentrations of a zinc acetate solution (0.025M, 0.05M and 0.1M) and spraying gun nozzle-substrate distances varying from 20 to 30 cm were used. The deposits were carried out in air. Several series of samples were prepared and their structural, optical and electrical properties studied. The analysis of the results showed that the deposited films characteristics depend on the experimental conditions. The correlation with the properties of the layers made it possible to optimize the parameters of deposition that lead to semiconducting ZnO thin layers having a great transparency. This makes ZnO thin films a serious candidate in optoelectronic applications. The highly orientated films obtained at a temperature of 450°C and a molarity of 0.025M show that **this** simple technique can be effective in piezoelectric applications for the manufacture of cheap ultrasonic oscillators and transducers devices.

#### References

- [1] S.A. Studenikin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera, *Journal of Applied Physics* Vol. 83 (4), (1998), 2104-2111.
- [2] B.M. Ataev, W.V. Lundin, V.V. Mamedov, A.M. Bagamadova and E.E. Zavarin, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 211-214.
- [3] A. Elhichou, A. Bougrine, J.L. Bubendorff, J. Ebothe, M. Addou, and M. Troyon *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 607 - 613.
- [4] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.*, 84(4), (1998), 2287.
- [5] F. Paraguay D and M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis, and W. Estrada L., *Superficies y Vacío* 9, (1999) 245-247. *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío*.
- [6] S. Roy and S. Basu, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 25 (6) (2002), 513-515.
- [7] W.T. Seeber, M.O. Abou-Helala, S. Bartha, D. Beila, T. HoËchea, H.H. Alify, S.E. Demian, *Materials Science in Semiconductor Processing* 2 (1999), 45-55.
- [8] B.J. Lokhande, M.D. Uplane, *Applied Surface Science* 167 (2000) 243-246.
- [9] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiale, J.R. Ramos-Barrado, *Thin Solid Films* 426 (2003) 68-77.
- [10] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics* 80 (2003) 438-445.
- [11] D. Zaouk, Y. Zaatar, R. Asmar, J. Jabbour, *Microelectronics Journal* 37 (2006) 1276-1279.
- [12] M. Krunks, E. Mellikov, *Thin Solid Films* 270 (1995) 33-36.
- [13] M. Krunks, E. Mellikov, E. Sork, *Thin Solid Films* 145 (1986) 105-109.
- [14] A. Moustaghfir, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, D.U. 1540 (2004).
- [15] M.T. Mohammad, A.A. Hashim and M.H. Al-Maamory, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 382-387.
- [16] K.L. Chopra, S. Major and D.K Panday, *Thin Solid Films*, 102 (1983)1-46.
- [17] O.P. Rath, D.F. William, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 11.
- [18] V.Srikant and D.R.Clarke, *Journal of Applied Physics*, 83 (10), (1998), 5447- 5451.
- [19] S.S. Lin, J.-L. Huang, *Surf. Coat.Technol.*, 185 (2004) 222.
- [20] Ayouchi R., Martin F., Leinen D., Ramos-Barrado J.R., *Journal of Crystal Growth*, 247 (3) (2003), 497-504.
- [21] V. Srikant et D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 81 (1997) 6357.
- [22] R.B. Lauer, *J. Phys. Chem. Solids* 34, (1973) 249-253.
- [23] Y.G. Wang, S.P. Lau, X.H. Zhang, H.W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, H.H. Hng, *Chemical Physics Letters* 375 (2003), 113-118.
- [24]  .  zg r, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doĝan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 98, 041301, 2005.
- [25] J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors" (Dover, New York, 1971).
- [26] Yu.M. Gerbshtein and Ya.M. Zelikin, *Opt. Spectrosc.* 28, 521, 1970.
- [27] W. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.* 115, 538 1968.
- [28] M. Suscavage, M. Harris, D. Bliss, P. Yip, S.-Q. Wang, D. Schwall, L. Bouthillette, J. Bailey, M. Callahan, D. C. Look, D. C. Reynolds, R. L. Jones, and C. W. Litton, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G3.40 (1999).
- [29] Ya. I. Alivov, E. V. Kalinina, A. E. Cherenkov, D. C. Look, B. M. Ataev, A. K. Omaev, M. V. Chukichev and D. M. Bagnall, *Applied Physics Letters*, 83 (23) (2003).

# Investigation on chemical bath deposited CdS thin films

H. Moualkia<sup>1</sup>, N. Attaf<sup>2</sup>, L. Hadjeris<sup>1</sup>, L. Herissi<sup>1</sup>, N. Abdelmalek<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Electromécaniques et leur Fiabilité, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi, Algérie*

<sup>2</sup> *Laboratoire de Couches Minces et Interfaces, Faculté des sciences, Université Mentouri, Constantine, Algérie.*

\* Corresponding author: moua\_lkia@yahoo.fr

Received: 23 May 2011, accepted: 30 September 2011

## Abstract

This paper presents the effect of solution temperature on optical, electrical and photoconducting properties of CdS films prepared by chemical deposition method. The solution temperatures used varied between 55 and 75 °C. X-ray diffraction analysis showed that the prepared films have a hexagonal structure with (002) reflection. The transmittance data analysis showed a high transmission coefficient in visible range (85%) and an optical band gap lying between 2 and 2.4 eV. Scanning electron microscopy (SEM) and electrical measurements showed a pronounced effect of the solution temperature on thickness, dark conductivity and photoconductivity to dark conductivity ratio ( $\sigma_{\text{photo}}/\sigma_{\text{dark}}$ ) parameters. The evolution of such parameters as a function of temperature are presented and discussed. It was found that the ( $\sigma_{\text{photo}}/\sigma_{\text{dark}}$ ) ratio reaches high values of the order of  $10^1$  and  $10^2$  at 55 and 65 °C, respectively. These results indicate that CdS thin films prepared at these temperatures are convenient for optoelectronic and photovoltaic applications.

**Keywords:** CdS thin films, Chemical bath deposition (CBD), Physical properties, Solar cell.

## 1. Introduction

Nowadays, the fabrication of high efficiency solar cells based on CdS/CdTe, CdS/CuInSe<sub>2</sub> and CdS/CuIn(Ga)Se<sub>2</sub> thin films heterostructure [1-4] has increased the studies on this technologically relevant semiconductor material. The chemical bath deposition (CBD) of thin films is the most widely employed method [5] for fabricating n-type window layers on CuIn(Ga)Se<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> and CdTe solar cells [6-9]. Several studies reported in the literature showed the role of the chemically deposited CdS films window layer on solar cells efficiency [2, 3, 10]. For this purpose several properties are required for the CdS thin films such as: (i) relatively high transparency and wide band gap (ii) relatively large conductivity to reduce the electrical solar cells losses and higher photoconductivity to not alter the solar cell spectral response. However, the production of CdS films still requires further investigation. In the present work, CdS thin films were grown by chemical bath deposition method. Optical, electrical and photoconducting properties have been investigated as a function of bath temperature in order to study their growth mechanism and achieve highly transparent, conductive and photoconductive layers.

## 2. Experimental

The CdS thin films were deposited on glass substrates from a chemical bath containing deionised water, cadmium acetate Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (5 10<sup>-3</sup> M), Thiourea SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (2 10<sup>-2</sup> M) and ammonia NH<sub>4</sub>OH (2M). Cadmium acetate and thiourea were employed as cadmium and sulphur sources, respectively. The substrates were cleaned ultrasonically in acetone and methanol, rinsed in distilled water and dried in hot air. After drying, the samples were inserted vertically into the chemical bath. The solution temperatures were varied from 55 to 75°C. The deposition time was 60 min for each film.

After elaboration, films thicknesses were determined from profilometry measurements. The surface morphology of the films was analysed by scanning electron microscopy (SEM). The structural characterization was carried out by the X-ray diffraction (XRD) technique using an X-ray diffractometer (Philips X'Pert) with CuK $\alpha$  radiation. The transmittance of the films was studied using a Shimadzu 3101 PC UV-visible spectrophotometer. The electrical conductivity and the photoconductivity of the films were measured in a coplanar structure obtained by evaporation of two golden strips on the film surface. For the photoconductivity measurements, the samples were illuminated by unfiltered white light from a halogen lamp; the light intensity was 3000 Lx.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Structure and morphology

The SEM images of CdS films deposited at the solution temperatures: (a) T<sub>s</sub> = 60°C and (b) T<sub>s</sub> = 65°C are shown in Figure 1. The images display homogeneous and continuous thin layers with small crystallites. These thin layers are originated from heterogeneous reaction via the ion by ion mechanism as has been reported in previous works [11, 12]. Figure 2 shows XRD pattern of CdS thin film deposited at T<sub>s</sub> = 60°C. It shows only one line that corresponds to the (002) reflection of the hexagonal structure in accordance with earlier findings where several authors have observed that the preferential orientation of the CdS thin films is along the (002) direction [13-15]. It is also interesting to note that CdS thin film with hexagonal structure is highly favourable for solar cell applications as a window layer due to its stability [16].

The variation of the thickness of CdS thin films as a function of the solution temperature is presented in Figure 3. It is clear from the figure that the thickness increases with increasing temperature up to 65 °C, then decreases at higher

solution temperature ( $T_s > 65^\circ\text{C}$ ). This latter behaviour can be interpreted as follows:

(i) In the temperature range ( $T_s \leq 65^\circ\text{C}$ ), the thickness increase is attributed to the increase of the releasing rate of the  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{S}^{2-}$  ions which nucleate on the substrate to form CdS particles. Moreover, in accordance with SEM analysis, the CdS thin film grow with an ion by ion mechanism and it is known that the ion by ion mechanism yields films with larger thickness [17].

(ii) At higher temperature ( $T_s > 65^\circ\text{C}$ ) the releasing rate of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{S}^{2-}$  ions become too high because of the thermal effect. Hence, the deposition mechanism changes into cluster by cluster which needs higher temperatures to occur as shown in our previous work [18].

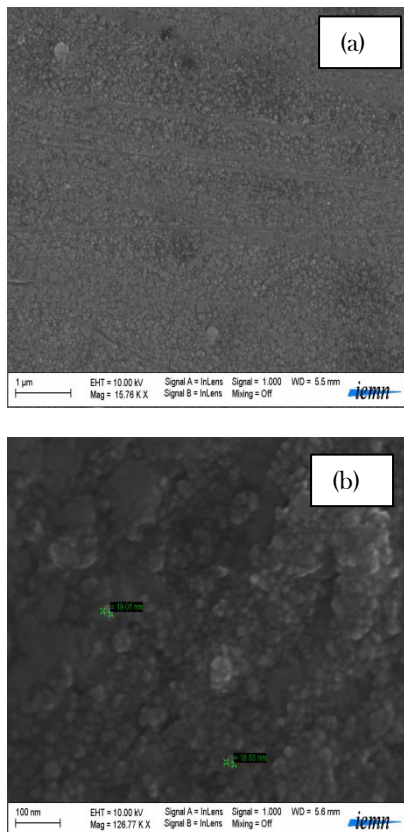


Figure 1: SEM micrograph of CdS sample deposited at the solution temperatures (a)  $T_s = 60^\circ\text{C}$ , (b)  $T_s = 65^\circ\text{C}$

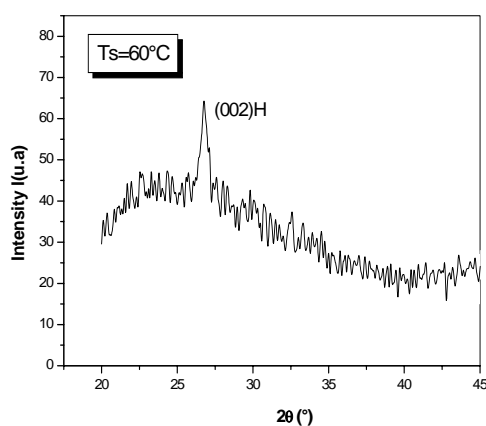


Figure 2: X-Ray spectrum of a typical CBD-CdS sample deposited at the solution temperature  $T_s = 60^\circ\text{C}$

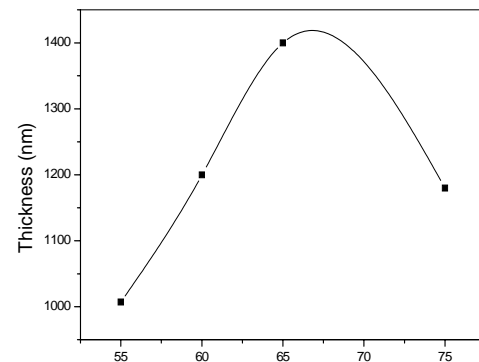


Figure 3: Evolution of CdS thickness with the solution temperature

In this deposition process conditions, CdS can take place by both heterogeneous and homogeneous reactions leading to the formation of continuous CdS film at the surface of the substrate and to the formation of large CdS particle (Clusters) in the bulk of the solution, respectively. The heterogeneous reaction competes with the homogeneous one, which depletes the reactants to form CdS particles in the bulk solution resulting in a decrease of the thickness.

### 3.2. Optical properties

Figure 4 shows the optical transmittance of CdS thin films deposited at various solution temperatures. All films exhibit optical transmittance more than 60 % for wavelengths larger than 500 nm, which is one of the prerequisites for solar cells window layer [19]. We note a sharp absorption edge in the range of 400 - 440 nm [20, 21]. The transmittance in the low wavelength region extends to 300 nm. This means that there are disorder effects or presence of amorphous components in the film [21].

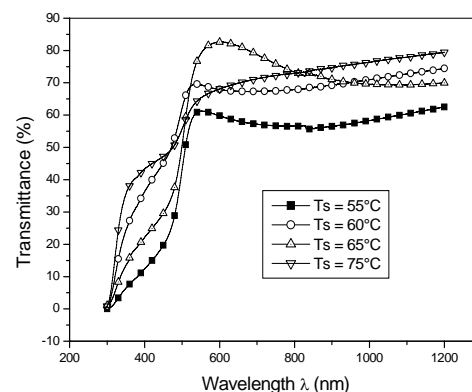


Figure 4: Influence of solution temperature on the optical transmittance of CdS films

The absorption coefficient  $\alpha$  of CdS thin films was calculated from the transmittance spectra using the Beer-Lambert approximation. The absorption coefficient  $\alpha$  can be expressed by Urbach relation:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (1)$$

Where  $A$  is a constant,  $E_g$  is the energy band gap,  $\nu$  is the frequency of the incident radiation and  $h$  is Planck's constant. The exponent  $n$  is 0.5 for direct allowed transitions. CdS is a direct band gap material; several workers reported this type of transition [22-24]. The energy band gap of the films at various temperatures have been determined by extrapolating the linear portion of the plots of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  to the energy axis. The band tail width  $E_t$  (the so-called Urbach energy) was deduced from the slope of the graph  $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ . The band gap and the band tail width  $E_t$  for different solution temperatures are given in table 1. The same band gap values ( $E_g = 2-2,4$  eV) were reported by A. Ates et al. [25].

Table 1: Optical parameters of CdS thin films for different solution temperatures

| Samples | Solution temperatures (°C) | Band gap (eV) | Urbach's energy $E_t$ (meV) |
|---------|----------------------------|---------------|-----------------------------|
| 1       | 55                         | 2,3           | 257                         |
| 2       | 60                         | 2,2           | 380                         |
| 3       | 65                         | 2,4           | 209                         |
| 4       | 75                         | 2             | 590                         |

### 3.3. Electrical properties

The variation of the dark conductivity as a function of reverse temperatures is illustrated in Figure 5.

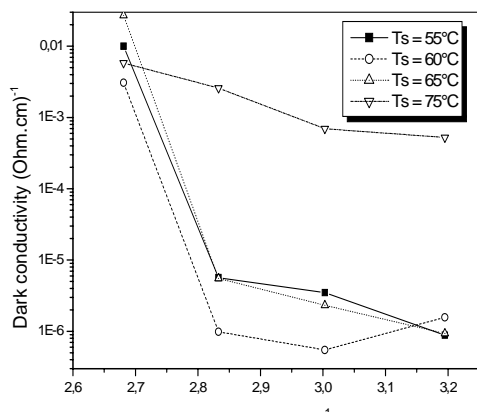


Figure 5: Variation of the dark conductivity as a function of reverse temperatures for different samples

The dark conductivity increases with increasing measurement temperature indicating the semiconducting nature of the films. From the variation of the dark conductivity versus  $(1000/T)$  we have deduced the electrical activation energy  $E_t$  (see table 2).

To determine the Fermi level position in the forbidden band, one calculates the ratio  $\left(\frac{2E_A}{E_g}\right)$ . The results are presented in table 2.

Table 2:  $\left(\frac{2E_A}{E_g}\right)$  ratio of CBD-CdS films.

| Samples | Solution temperatures (°C) | $E_t$ | $\left(\frac{2E_A}{E_g}\right)$ |
|---------|----------------------------|-------|---------------------------------|
| 1       | 55                         | 0,24  | 0,208                           |
| 2       | 60                         | 0,32  | 0,290                           |
| 3       | 65                         | 0,40  | 0,333                           |
| 4       | 75                         | 0,13  | 0,13                            |

As can be seen from the table 2, the  $\left(\frac{2E_A}{E_g}\right)$  values are less

than the unity for all solution temperatures indicating that the deposited films are of n-type. This is in agreements with earlier findings [26, 27].

The variation of the dark conductivity as a function of the solution temperature,  $T_s$ , is presented in Figure 6. For  $T_s$  lower than 65 °C, where the growth mechanism is achieved via the ion by ion mechanism, the dark conductivity varies from  $10^{-6}$  to  $10^{-7}$  ( $\Omega \text{ cm}$ ) $^{-1}$ . These values are too low due probably to the presence of structural disorders and dislocations as interpreted by D. Padiyan and al [28]. However, in the high temperature region ( $T_s > 65^\circ\text{C}$ ), where the deposition is achieved via cluster by cluster process, the conductivity reaches  $10^{-4}$  ( $\Omega \text{ cm}$ ) $^{-1}$ . This behaviour is probably due to the presence of the hydroxide cadmium  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  or to the sulphur deficiency in the deposited films. Indeed, Lincot et al. [29] concluded that the coexistence of the oxide and hydroxide cadmium forms is the possible reason for the sulphur deficiency.

Consequently, we suggest that CdS thin films deposited at high temperatures contain a high concentration of sulphur vacancies and cadmium interstices which act as donors defects in CdS thin films. We conclude that by varying the growth temperature it is possible to promote the deposition mechanism in order to obtain a high conductivity.

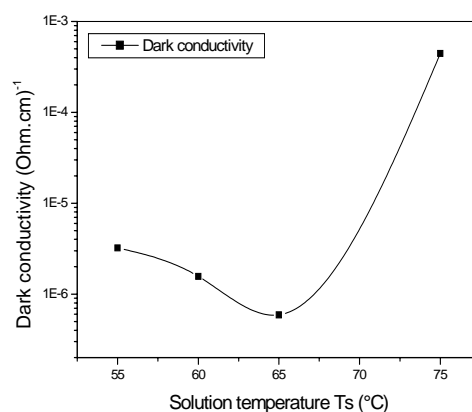


Figure 6: Dependence of dark conductivity on the solution temperature

The variation of the photoconductivity to the dark conductivity ratio  $\frac{\sigma_{phot}}{\sigma_{dark}}$  as a function of the solution temperature is shown in figure 7. The photoconductivity of

the deposited films is two to five orders of decade larger than the dark conductivity. The  $\frac{\sigma_{phot}}{\sigma_{dark}}$  ratio is higher in the case of films deposited at 55 and 65°C. Its value is of the order of  $10^4$  and  $10^5$  at 55 and 65°C, respectively. Whereas, films deposited at temperatures 60 and 75°C exhibit low  $\frac{\sigma_{phot}}{\sigma_{dark}}$  ratio. As discussed above the films deposited at these temperatures contain more structural defects (see table 1). These defects act as traps for photogenerated carriers, and hence the reduction in their photoconductivity as suggested by Rakhshani et al [30].

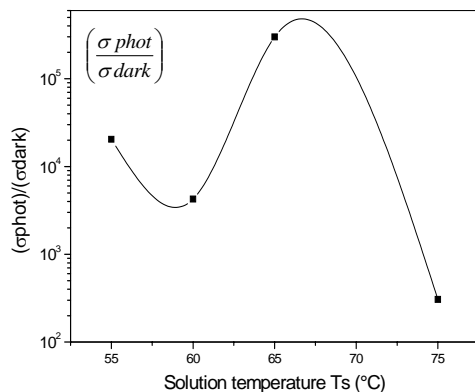


Figure 7: Variation of the photoconductivity on the dark conductivity ratio  $\frac{\sigma_{phot}}{\sigma_{dark}}$  as a function of the solution temperature.

#### 4. Conclusion

In this paper, we have successfully deposited CdS thin films by the chemical bath deposition method with varied solution temperature and using a Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O as a cadmium source. The films present hexagonal crystalline structure as confirmed by X-ray diffraction measurements. From the variation of the thickness and SEM images as a function of solution temperature we concluded that the CdS films are grown by the ion by ion mechanism at low temperatures (Ts < 65 °C), then changes towards cluster by cluster mechanism at higher deposition temperatures (Ts > 65 °C). Films grown show good optical transmission in visible light range and band gap values vary between 2 and 2.4 eV. The solution temperature shows a pronounced effect on the electrical property where the dark conductivity values increase from  $10^7$  to  $10^4$  (Ω.cm)<sup>-1</sup> at higher temperature (Ts > 65°C). The photoconductivity of the deposited films is two to five decade larger than the dark conductivity. According to our experimental data the deposited films possess good properties which are the prerequisites for opto-electronic devices, especially for solar cell window layers.

#### References

[1] A. Romeo, D.L. Batzner, H. Zogg, C. Vignali, A.N. Tiwari, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 67 (2001) 311.  
 [2] M.A. Contreras, M.J. Romeo, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, K. Ramanathan, Thin Solid Films 403-404 (2002) 204-211.

[3] R. Mendoza-Pérez, J. Aguilar-Hernandez, J. Sastre-Hernandez, N. Ximello-Quebras, G. Contreras-Puente, G. Santana-Rodriguez, O. Vigil-Galan, E. Moreno-Garcia, A. Morales-Acevedo, Sol. Energy 80 (2006) 682.  
 [4] H. Bayhan, A. S. Kavasoglu, Sol. Energy 80 (2006) 1160.  
 [5] K.L. Chopra, R.C. Kaintha, D.K. Pandya, A.P. Thakoor, Phys. Thin Films 12 (1982) 167.  
 [6] T.L. Chu, S.S. Chu, C. Ferekides, C.Q. Wu, J. Britt, C. Wang, J. Appl. Phys. 70 (1991) 7608.  
 [7] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K.O. Velthaus, H.W. Schock, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 597.  
 [8] A. Catalano, Solar Energy Mater. Solar Cells 41-42 (1996) 205.  
 [9] B. Dimmler, E. Gross, R. Menner, M. Powalla, D. Hariskos, M. Ruckh, U. Rühle, H.W. Schock, Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Washington, DC, (1996)757.  
 [10] X. Wu, J. Keane, R. Dhere, C. de Hart, A. Duda, T. Gessert, S. Asher, D. Levi, P. Sheldon, in: Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Conference, Munich, Germany, 22-26, October 2001, p. 995.  
 [11] M.L. Breen, J.T. Woodward, D.K. Schwartz, A.W. Appleby, Chem. Mater. 10 (1998) 710.  
 [12] M. Kostoglou, N. Andritsos, A.J. Karabelas, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 3272.  
 [13] L. Wenyi, C. Xun, C. Qiulong, Z. Zhibin, Mater. Lett. 59 (2005) 1.  
 [14] S.N. Sharama, R.k. Sharma, K.N. Sood, S. Singh, Mater. Chem. Phys. 93 (2005) 368.  
 [15] J.H. Lee, Thin Solid Films 515 (2007) 6089.  
 [16] I. Kaur, D.K. Pandya, K.L. Chopra, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 943.  
 [17] G. Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Film, Marcel Dekker, Inc 2002.  
 [18] H. Moualkia, S. Hariech, M.S. Aida, N. Attaf, E.L. Laifa, J. Phys. D: Appl. 42 (2009) 135404 (7pp)  
 [19] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna, K. Muska, Thin Solid Films 511-512 (2006) 443.  
 [20] F. Chen, W. Jie, X. Cai, Thin Solid Films 516 (2008) 2827-28.  
 [21] J.N. Ximello-Quebras, G. Contreras-Puente, J. Aguilar-Hernandez, G. Santana-Rodriguez, A. Arias-Carbajal Readigos, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells 82 (2004) 265.  
 [22] S. G. Munde, M. P. Mahabole, R. S. Khainar, J. Instrum. Soc. India 30 (1) (2000) 25.  
 [23] S. S. Kale, U. S. Jadhav, C. D. Lakhande, Indian J. Pure, Appl. Phys. 34 (1996) 324.  
 [24] G. C. Morris, R. Vanderveen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 27 (1992) 305.  
 [25] A. Ates, M.A. Yildirim, M. Kundakci, M. Yildirim, Chin. J. Phys. 45 (2-I) (2007) 135.  
 [26] L. Wenyi, G. Xun, C. Qiulong, Z. Zhibin, Mater. Lett. 59 (2005) 5.  
 [27] O. A. Ilperuma, C. Vithana, K. Premaratne, S.N. Akuranthilaka, S.M. Megregor, I.M. Dharmadasa, J. Mater. Sci. 9 (1998)367.  
 [28] D. P. Padiyan, A. Marikani, K. R. Murali, Mater. Chem. Phys. 78 (2002)51. [29] D. Lincot, R. Ortega-Borgees, M. Froment, Philos. Mag. B 68 (1993)185.  
 [30] A. E. Rakhshani, A. S. Al-Azab, J. Phys: Condens. Matter 12 (2000)8745-8755.

# *Résumé*



## ملخص :

الهدف من عملنا هو تحضير شرائح رقيقة باستخدام طريقة الرش بالانحلال الحراري و تحديد الخصائص لهذه الطبقات الرقيقة للأكاسيد المعدنية المخصصة في التطبيقات الكهروضوئية و / أو البيزوالكترونية. الفائدة من المواد المدروسة تتمثل في الميزات التي يمكن ملاحظتها حيث تكون شفافة و ناقلة في نفس الوقت.

الطريقة المستخدمة لها إجابيات و المتمثلة في بساطتها، كما أنها إقتصادية و سهلة الإستخدام. من بين المواد التي شملتها الدراسة، كانت موجهة لاختيار دراسة معمقة حول أكسد الزنك الغير مطعم و المطعم بالحديد و الألمنيوم للحصول على أنصاف النواقل المغناطيسية المخففة (DMS) و الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).

حضرت الشرائح الرقيقة على مساند من الزجاج المسخنة بدرجات حرارة مختلفة. استخدمت خلات الزنك، كلوريد الحديد III و كلوريد الألمنيوم كمواذ مذابة في الماء لتحضير المحلول الابتدائي. لتحقيق الخصائص المختلفة، تم إجراء دراسة منهجية لتأثير المعلمات المختلفة للتحضير على نوعية الطبقات لإيجاد الظروف المثلى لهذه المعايير. تمت دراسة الخواص الفيزيائية للأفلام بدلالة درجة حرارة المسند ( $350^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$  et  $450^{\circ}\text{C}$ )، نسبة التطعيم (0%, 2%, 3% et 4%) و تركيز المحلول (0.025mol/l, 0.05mol/l et 0.1mol/l). درسنا الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية من أفلامنا التي تمت بواسطة حيود الأشعة السينية، المقياس الطيفي UV-Vsibile-NIR، مقياس PL و تقنية أربع نقاط.

نفاذية الشرائح محصورة بين 40% إلى 83% في المنطقة المرئية. الخصائص الضوئية، نحدد منها بعض المؤشرات الضوئية، و تبين أن سمك الشرائح محصور بين 100 نانومتر إلى 182 نانومتر، بينما طاقة Urbach لهذه الشرائح متغيرة من 100 meV إلى 245 meV، طاقة العصابة البصرية تختلف من شريحة إلى أخرى حيث تتغير هذه العصابة لكل الشرائح من 3.13 إلكترون فولط إلى 3.35 إلكترون فولط. كما بين لنا مطياف PL أن الشرائح المحضرة هي من أنصاف النواقل كما تحتوي على بعض العيوب البلورية.

كشف تحليل DRX في المخطط أن الشرائح الغير المطعمة أو مطعمة (Fe و Al)، تحتوي على ثلاث قمم، مشيراً إلى أن الأفلام التي تم الحصول عليها متعددة البلورات حيث شكلت طور سداسي من نوع "Wurtzite". و يشير المعامل البنيوي أن كل الشرائح لها توجيه مميز وفق الاتجاه [002]. قيم المعينات متوازية مع المحور c و تتغير من 3.755 GPa à 0.334GPa.

الناقلية الكهربائية لهذه الأفلام تتغير من  $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  إلى  $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  لكل الشرائح حيث وجدنا أن الشريحة التي تحتوي على ناقلة ضعيفة هي شريحة ZnO : Al (3%) ( $0.1 \text{ mol/l}$ ,  $450^{\circ}\text{C}$ ).

من خلال النتائج المتحصل عليها توصلنا أن الشرائح المحضرة لها خصائص فيزيائية متوافقة مع القيم الموجودة لدى الكثير من الباحثين، فعالية التطعيم تبين أن تطبيقات الأفلام المحضرة كطبقات موصلة شفافة.

كلمات مفتاحية : TCO، DMS، ZnO، ZnO: Al، ZnO: Fe، الشرائح الرقيقة، تقنية الرش بالانحلال الحراري، XRD، UV-مرئية، جهاز النقاط الأربعة.

**Résumé:**

L'objectif de ce travail est l'élaboration par la technique de spray pyrolyse et la caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques et/ou piézoélectriques. L'intérêt des matériaux étudiés est qu'ils ont la propriété remarquable d'être à la fois transparents et conducteurs. La méthode utilisée pour le dépôt a les avantages d'être simple, économique et facile à mettre en œuvre. Parmi les matériaux étudiés, le choix a été orienté vers l'étude approfondie de l'oxyde de zinc non dopé et dopé au fer et à l'aluminium pour l'obtention de semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) et l'oxyde conducteurs transparents (TCO).

Des couches minces ont été déposées sur des substrats en verre chauffés à différentes températures. L'acétate de zinc, le chlorure de fer (III) et le chlorure d'aluminium ont été utilisés comme précurseurs dissouts dans l'eau pour préparer la solution de départ. En réalisant différentes caractérisations, une étude systématique de l'influence des paramètres de dépôt sur la qualité des couches a été effectuée afin de trouver les conditions optimales pour ces paramètres. Les propriétés physiques des films ont été étudiées en fonction de la température du substrat (350°C, 400°C et 450°C), le pourcentage de dopant (0%, 2%, 3% et 4%) et la concentration de la solution (0.025mol/l, 0.05mol/l et 0.1mol/l). Nous avons étudié les propriétés structurales, optiques et électriques de nos films en effectuant des caractérisations par la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie UV-Visible-NIR, la photoluminescence et par la technique des quatre pointes.

La transmittance des couches est comprise entre 40% et 83% dans la région visible. Les paramètres optiques, déduits à partir des spectres de transmittance, montrent que l'épaisseur des différents films est située entre 100nm et 182nm, l'énergie d'Urbach varie entre 100meV et 245meV, l'énergie du gap optique varie entre 3.13eV et 3.35eV. Les spectres de photoluminescence indiquent la présence de défauts dans le réseau.

L'analyse de DRX a révélé l'existence, dans les diffractogrammes des couches minces de ZnO non dopées et dopées Fe et Al, de plus que trois pics, indiquant que les films obtenus sont polycristallins formés d'une phase hexagonale de type "Wurtzite". Le coefficient de texture des films élaborés indique une orientation préférentielle suivant l'axe [002]. Les valeurs des contraintes parallèles à l'axe c sont situées entre -0.30154 GPa et -2.2397 GPa.

La conductivité électrique des films ZnO, ZnO:Al et ZnO:Fe varie entre  $10^2$  et  $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , mais la couche ZnO:Al (3%) (450°C, 0.1 mol/l) a une faible valeur de la conductivité.

Les résultats obtenus pour les films préparés sur les propriétés physiques sont compatibles avec les valeurs trouvées par de nombreux chercheurs. L'efficacité du dopage permet d'espérer l'application des films élaborés comme couches transparentes conductrices.

**Mots-clés:** TCO, DMS, ZnO, ZnO:Al, ZnO:Fe, Couche mince, Spray pyrolyse, XRD, UV-Visible, Photoluminescence, Technique des quatre pointes.

**Abstract:**

The objective of this work is the development by the spray pyrolysis technique and the characterization of metallic oxides thin layers intended for optoelectronic and/or piezoelectric applications. The interest of the studied materials is that they have the remarkable property of being both transparent and conductive. The deposition method has the advantages of being simple, economical and easy to implement. Among the materials studied, the choice was directed towards the in-depth study of undoped and doped with iron and aluminum zinc oxide to obtain diluted magnetic semiconductors (DMS) and transparent conductor's oxide (TCO).

Thin layers were deposited on glass substrates heated at different temperatures. Zinc acetate, iron (III) chloride and aluminum chloride were used as precursors dissolved in water to prepare the starting solution. By carrying out various characterizations, a systematic study of the influence of the deposition parameters on the quality of the layers was carried out in order to find the optimal conditions for these parameters. The physical properties of the films were studied as a function of the substrate temperature (350°C., 400°C. and 450°C.), the dopant percentage (0%, 2%, 3% and 4%) and the concentration of The solution (0.025mol/l, 0.05mol/l and 0.1mol/l). We studied the structural, optical and electrical properties of our films by performing characterizations by X-ray diffraction, UV-Visible-NIR spectrophotometry, photoluminescence and the four-points technique.

The transmittance of the layers lies between 40% and 83% in the visible region. The optical parameters, deduced from the transmittance spectra, show that the thickness of the different films is between 100nm and 182nm, the Urbach energy varies between 100meV and 245meV, the optical gap energy varies between 3.13eV and 3.35eV. The photoluminescence spectra indicate the presence of defects in the lattice.

The DRX analysis revealed the presence, in the diffractograms of the undoped and Fe- and Al-doped ZnO thin films, of more than three peaks, indicating that the obtained films are polycrystalline formed in an hexagonal phase of "Wurtzite" type. The texture coefficient of the elaborated films indicates a preferential orientation along the [002] axis. The values of the stress parallel to the c axis are situated between -0.30154 GPa and -2.2397 GPa.

The electrical conductivity of the ZnO, ZnO:Al and ZnO:Fe films varies between 102 and 104 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , but the ZnO:Al (3%) layer (450°C, 0.1mol/l) has a low conductivity.

The results obtained for the prepared films on the physical properties are compatible with the values found by many researchers. The efficiency of the doping makes it possible to use the produced films as transparent conductive layers.

**Key words:** TCO, DMS, ZnO, ZnO:Al, ZnO:Fe, Thin films, Spray pyrolysis, XRD, UV-Visible, Photoluminescence, Four points technique.

---