

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N° : 2018/INST 17/87



DOMAINE : SCIENCES TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : INSTRUMENTATION

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par:
DILMI Smail ET TALI Ibrahim

Intitulé

**Élaboration et caractérisation des couches
minces d'oxyde de zinc par spray
ultrasonique pyrolyse**

Soutenu devant le jury composé de:

Dr. I. BOUCHAMA	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Dr. N. GUERMAT	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Rapporteur
Dr. H. BENNACEUR	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2017 /2018

Remerciements

Au terme de ce travail, nous tenons en premier lieu à remercier Dieu pour nous a guidé et donné la force, le courage et la patience pour réaliser au mieux ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos plus vifs remerciements

*à notre encadreur **Dr. GUERMAT Noubel** et Madame **Dr. O. DARANFED** enseignant à l'université Frères Mentouri-Constantine, pour leurs précieux conseils et leur grand soutien.*

*Nous n'oublions pas de remercier, **Dr. I. BOUCHAMA** et **Dr. H. BENNACEUR** d'avoir accepter de faire partie du jury.*

Nous remercions Laboratoire des Couches Minces, Université Frères Mentouri-Constantine.

Nous adressons aussi nos remerciements à tous ceux qui nous ont soutenu de près ou de loin .

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents, que ALLAH les garde et les protège pour leurs soutien moral et financier, pour leurs encouragements et les sacrifices qu'ils ont endurés.

A mes soeurs et mes frères et A toute ma famille de près ou de loin.

A tous les amis d'études surtout ceux d'électronique.

Smail

Sommaire

Remerciements.....	i
Dédicace.....	ii
Sommaire.....	iii
Introduction générale.....	1

Chapitre I- Généralités sur les couches minces

I.1- Introduction.....	4
I.2-Couches minces	4
I.2.1- Définition d'une couche mince.....	4
I.2.2- Intérêt et caractéristiques des couches minces.....	4
I.2.3- Applications des couches minces.....	5
I.2.4- Mécanismes de croissance des couches minces.....	5
I.3- Techniques de dépôts des couches minces.....	7
I.3.1- Les méthodes physiques.....	8
a- L'évaporation thermique.....	8
b- Dépôt par pulvérisation cathodique.....	9
c- Ablation Laser.....	9
d- Epitaxie par jets moléculaires (MBE).....	10
I.3.2- Les méthodes chimique	11
I.4- Méthode de pulvérisation thermique chimique (Spray Pyrolysis)	11
I.4.1- Principe général du procédé spray	11
I.5- Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	13
I.6- L'oxyde de zinc (ZnO)	14

I.6.1- Le choix du ZnO	14
I.6.2- Intérêt technologique de ZnO	14
I.6.3- Le choix du procédé de dépôt	14
I.7- Applications de l'oxyde de Zinc	15
I.7.1- Diodes électroluminescentes (Light Emitting Diodes)	15
I.7.2- Les cellules solaires	18
I.7.3- Capteurs de gaz	19
I.8- Les principaux avantages de ZnO	21
I.9- Conclusion	21

Chapitre II- Propriétés de ZnO et présentation des dispositifs expérimentaux

II.1- Introduction	23
II.2- Synthèse bibliographique des propriétés de ZnO	23
II.2.1- Propriétés cristallographiques	23
a- Structure cristalline	23
b- Structure électrique de bandes	25
c- Propriétés optiques et luminescence	26
d- Propriétés électriques	27
II.3- Dépôts des couches transparentes par la technique Spray	27
II.4- Les appareils utilisés dans les caractérisations des couches déposées	31
II.4.1- Diffraction des rayons X (DRX)	31
II.4.2- Caractérisation morphologique	35
II.4.3- Caractérisation optique	37
II.4.4- Caractérisations électriques	38

II.5- Conclusion39

Chapitre III-RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1- Introduction41

III.2- Les conditions expérimentales pour préparer une couche mince de ZnO41

III.3- Caractérisation optiques42

III.4- Caractérisation structurale49

III.5- Caractérisation électrique51

III.6- Caractérisation morphologie52

III.7- Conclusion55

Conclusion générale57

Références bibliographiques60

Introduction générale

Introduction générale

Au milieu du 20^{ème} siècle, les couches minces ont connue un essor industriel important en raison de leurs diverses applications potentielles. La non-toxicité de l'oxyde de zinc (ZnO) et son abondance sur la terre font de lui un candidat idéal dans l'élaboration des couches minces [1]. De plus, l'oxyde de zinc est considéré comme un composé semi-conducteur transparent de type II-VI, avec une conductivité naturelle de type n, caractérisé par une structure hexagonale de type Wurtzite. Les propriétés notables du ZnO sont sa largeur directe de 3.37 eV à la température ambiante qui correspond à une transition dans le proche ultraviolet (UV) et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) [2-6]. Les couches minces de ZnO sont exploitées dans la réalisation de plusieurs composants et dispositifs, tel que, les détecteurs de gaz, les cellules solaires, les photo-détecteurs UV, les électrodes transparentes, les transducteurs piézoélectriques et les guides d'onde [7-8]. La qualité des couches minces doit être adaptée à l'application désirée, qui est une exigence fondamentale. Cette qualité peut être obtenue, soit par les conditions de dépôt ou bien la technique d'élaboration.

Plusieurs techniques sont utilisées pour la préparation des couches de ZnO, comme le sol-gel, l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD), l'ablation laser pulsé (PLD) et spray pyrolyse [9-10].

Dans ce travail, les couches minces de ZnO ont été élaborées par la technique spray pyrolyse. Les résultats préliminaires concernant l'influence du temps de dépôt sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques des films de ZnO déposés sur des substrats de verre.

Ce travail comporte ainsi trois chapitres :

Nous consacrons le premier chapitre de ce mémoire par une généralité sur les couches minces. Par la suite à la description des quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces.

Dans le deuxième chapitre, nous faisons une présentation assez générale des propriétés de l'oxyde de zinc. De plus, une présentation de la technique de dépôt par spray pyrolyse et la mise au point du banc expérimental de dépôt, ainsi que les méthodes de caractérisation structurales, optiques, morphologiques et électriques utilisées dans ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence du temps de dépôt sur le plan optique, structural, morphologique et électrique des couches minces de ZnO.

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre I- Généralités sur les couches minces

I.1- Introduction

Dans ce chapitre nous commençons par une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie. Par la suite nous donnerons une description des quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces.

I.2-Couches minces

I.2.1- Définition d'une couche mince

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm" (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes [11]. Autrement dit, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

I.2.2- Intérêt et caractéristiques des couches minces

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile, peu coûteuse).

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages (possibilité de faire plusieurs alliages : binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est : quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite. En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement sur 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 un substrat monocristallin de silicium par exemple.

I.2.3- Applications des couches minces

Au cours du XXème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [12-15] :

✚ **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passivant (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.

✚ **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil-photo, photo-détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...).

✚ **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion)...

✚ **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion) capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.

✚ **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).

✚ **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...

✚ **Micro et nanotechnologies** : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluide, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...

✚ **Magnétique**: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...

✚ **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

I.2.4- Mécanismes de croissance des couches minces

La structure microscopique des couches minces est très sensible aux propriétés physiques et chimiques du matériau en question au cours de sa croissance ainsi que les conditions physiques pour sédimentation à chaque étape du développement de la couche mince où toutes les méthodes d'installation des couches minces sont soumises à trois étapes :

- La production de matériaux déposés (ions, molécules, atomes ... etc.) est appropriée.
- Transférer ces matériaux déposés (ions, molécules, atomes) sur le substrat.
- Les précipités sont condensés sur le substrat.

Ces précipités sont condensés sur le substrat soit directement ou par réaction chimique pour former des dépôts solides sur ce substrat. La couche mince est formée en fonction des paramètres thermodynamiques pour le placement et de l'état de la surface du verre et dans cette dernière étape, les trois étapes suivantes sont souvent prises : la nucléation, la coalescence et la croissance.

a- La nucléation : à cette étape apparaît sur la façade supérieure du verre de matériau déposé. Ce phénomène correspond à des changements dans l'état de la substance. Ces changements sont le point tournant qui développe l'état du matériau dans une nouvelle structure physique ou chimique. Transformez ce matériau en pulvérisation et pulvériser sur la surface du substrat et sont physiquement condensées, de sorte que les atomes de ce matériau interagissent avec le substrat et forment ce qu'on appelle groupes ou des noyaux et aussi appelés noyaux établis, comme le montre la figure I.1 :

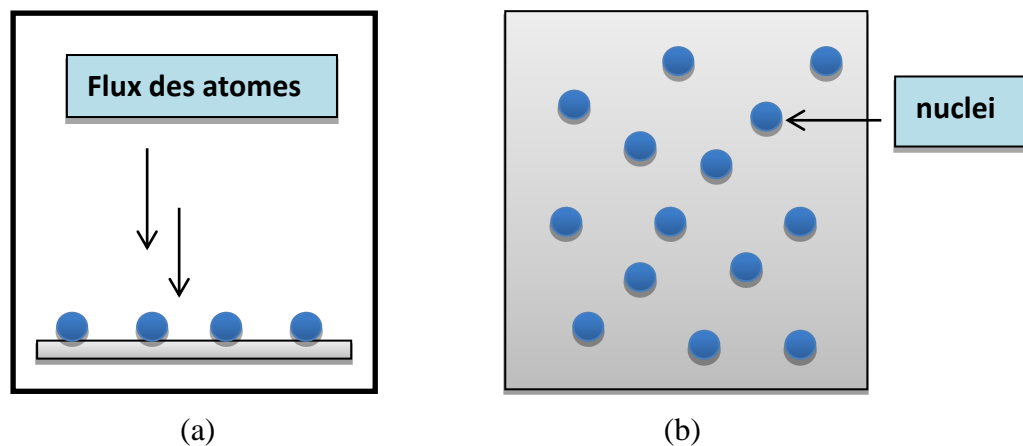


Figure I.1 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat.

b- La coalescence : lorsque la taille des noyaux formés dans la phase précédente augmente, ils se rejoignent et se rapprochent progressivement les uns des autres produit d'îlots à la surface du substrat, où cette phase est caractérisée par la fusion de groupes entre eux pour former une couche recouvrant progressivement le substrat comme le montre la figure I.2 :

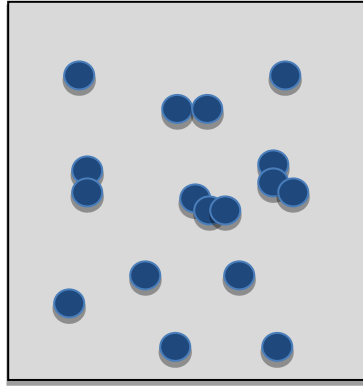


Figure I.2 : Représente l'étape de la coalescence.

c- La croissance : la phase de croissance est la dernière étape dans la formation de la couche où la taille des îles augmente et se rapprochent les uns des autres pour attacher les îles formée une couche mince sur la surface de la diapositive. Les îles sont séparées par ce que l'on appelle les joints de grains (voir la figure I.3) :

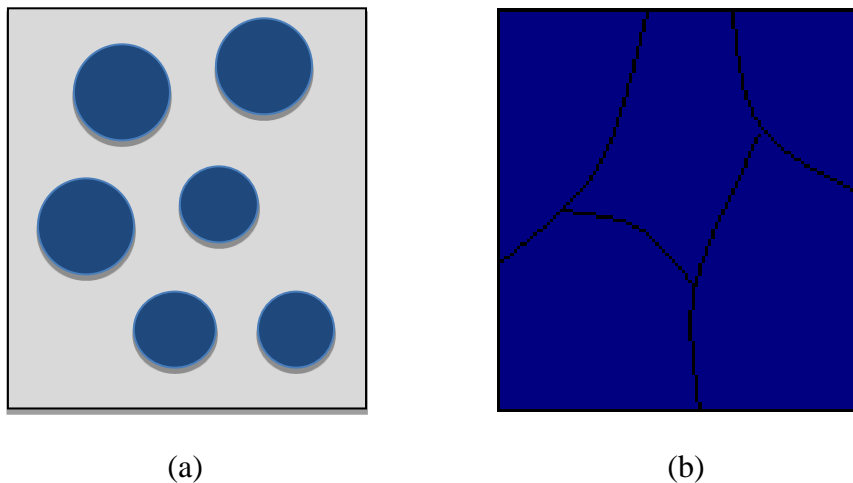


Figure I.3 : Représente l'étape de la croissance des couches minces, (a) : étape après coalescence, (b): la croissance.

I.3- Techniques de dépôts des couches minces

Nous citons, ci-dessous, les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer des couches minces suivant les deux techniques PVD et CVD ainsi qu'en phase liquide CBD. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus.

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.4.

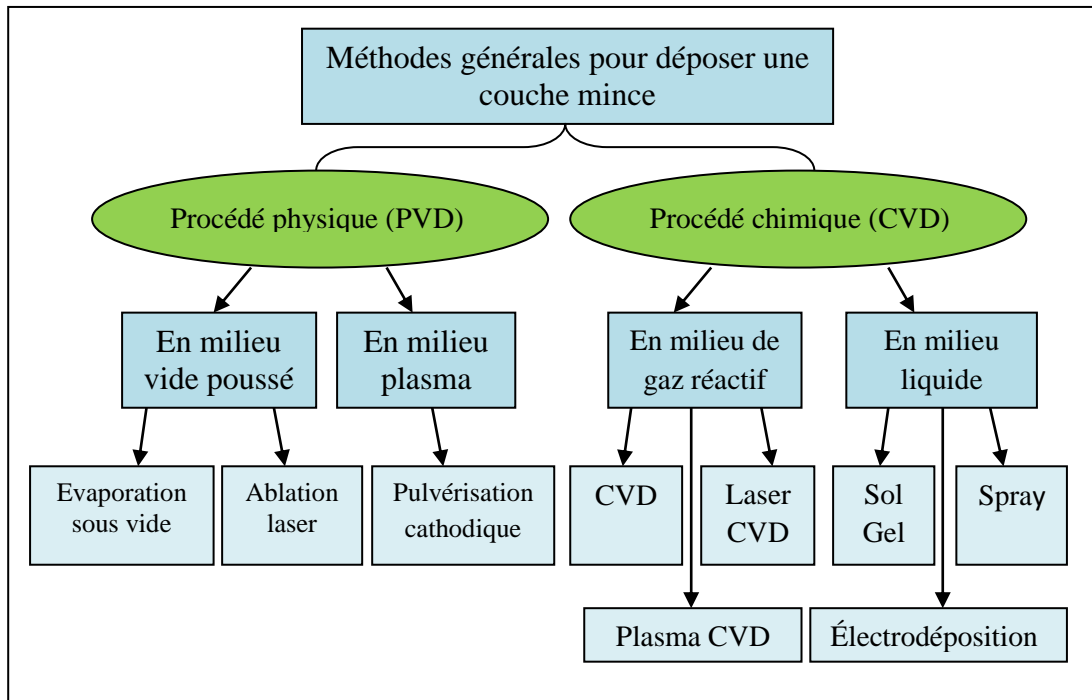


Figure I.4 : Techniques et procédés de dépôt de couches minces.

I.3.1- Les méthodes physiques

a- L'évaporation thermique

C'est un procédé très simple est mis en œuvre dans de nombreux laboratoires de recherche qui consiste à chauffer un matériau dans un creuset, à le transformer en phase vapeur puis à provoquer la croissance du même matériau en phase solide sur les zones non protégées du wafer (voir la figure I.5). Ce sont les métaux qui sont principalement déposés par cette technique car le point de fusion est relativement bas. Le matériau peut être chauffé par une résistance mais aussi par un faisceau d'électrons quand il est nécessaire d'atteindre des températures plus importantes [16].

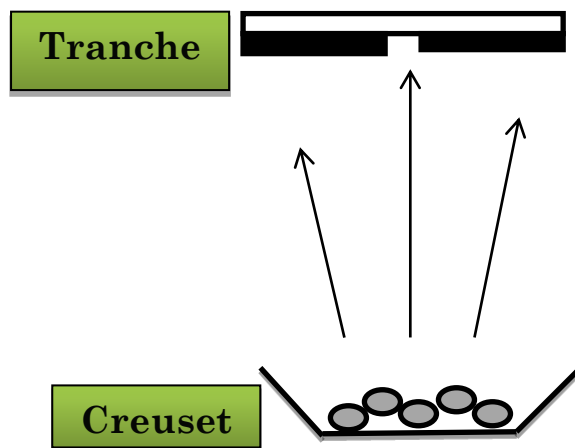


Figure I.5 : Méthode d'évaporation thermique.

b- Dépôt par pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique (voir la figure I.6).

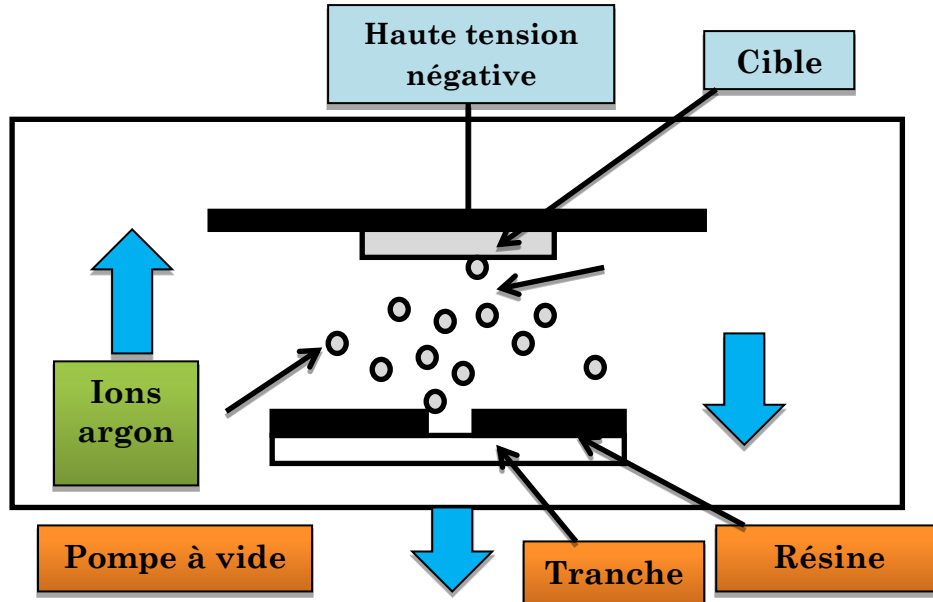


Figure I.6 : Dépôt par pulvérisation cathodique.

Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer [16]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible.

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de productions fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

c-Ablation Laser

Le dépôt de couche mince par ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques [17]. Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure I.7 est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impuissance sur une cible massive, placée dans une enceinte

sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement [18].

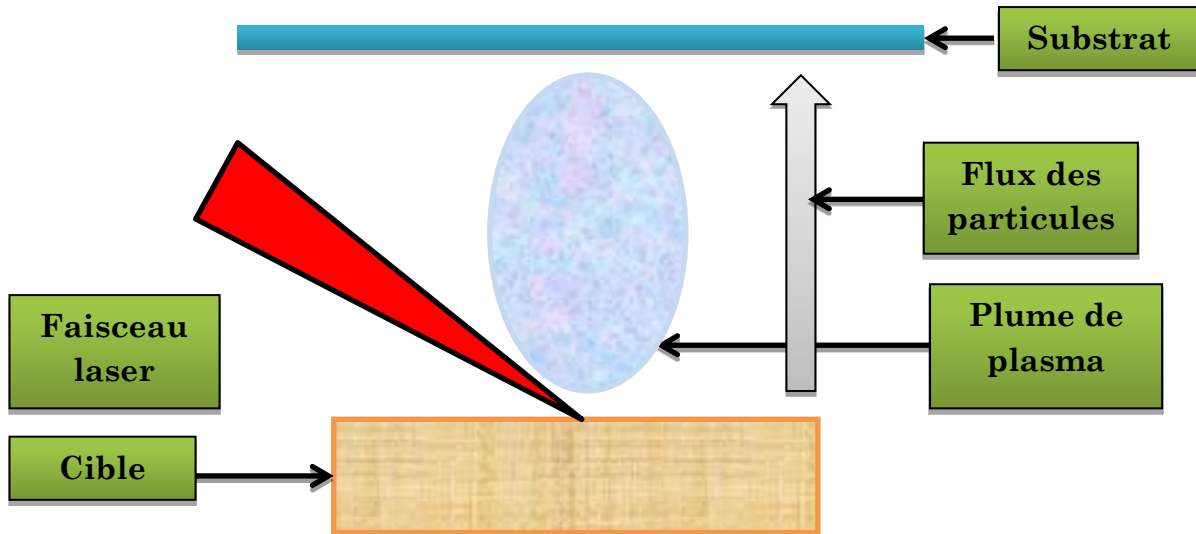


Figure I.7 : Principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

d-Epitaxie par jets moléculaires (MBE)

C'est une amélioration de la technique d'évaporation qui bénéficie des techniques d'ultra vide. Différentes sources sont présentes dans l'enceinte sous vide. Des obturateurs rapides sont placés devant chaque source et des équipements de caractérisation sont en général ajoutés pour contrôler les dépôts. Un équipement type est symbolisé sur la figure I.8 :

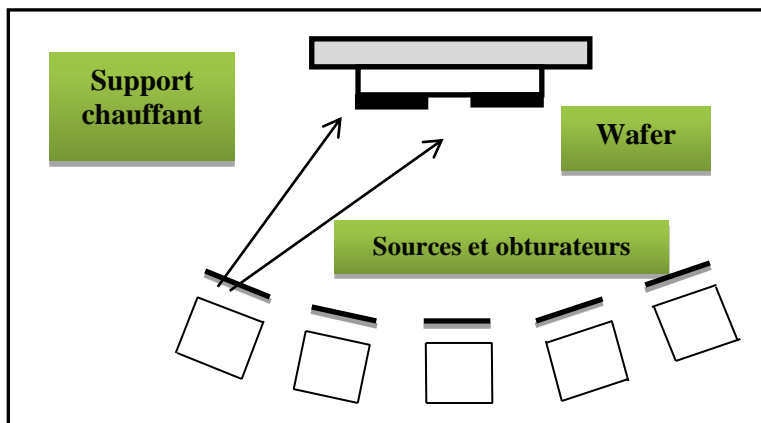


Figure I.8 : Épitaxie par jets moléculaires.

I.3.2- Les méthodes chimique

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

✚ Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression [19].

✚ Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [20].

✚ Le dépôt par couche atomique (ALD) ou epitaxiée (ALE) et la photo-ALE [21].

✚ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la photo-CVD...

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence [21].

Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée [21].

I.4- Méthode de pulvérisation thermique chimique (Spray Pyrolysis)

Cette technique est une méthode chimique il s'est développé dans les années 1960 en raison du besoin urgent d'une technologie moins coûteuse pour la préparation de couches minces avec une grande surface dans les industries photovoltaïques [22].

I.4.1- Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé (voir la figure I.9). La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [23]. L'expérience peut être réalisée à l'air [24], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [25].

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

✚ Formation des gouttelettes à la sortie du bec.

✚ Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

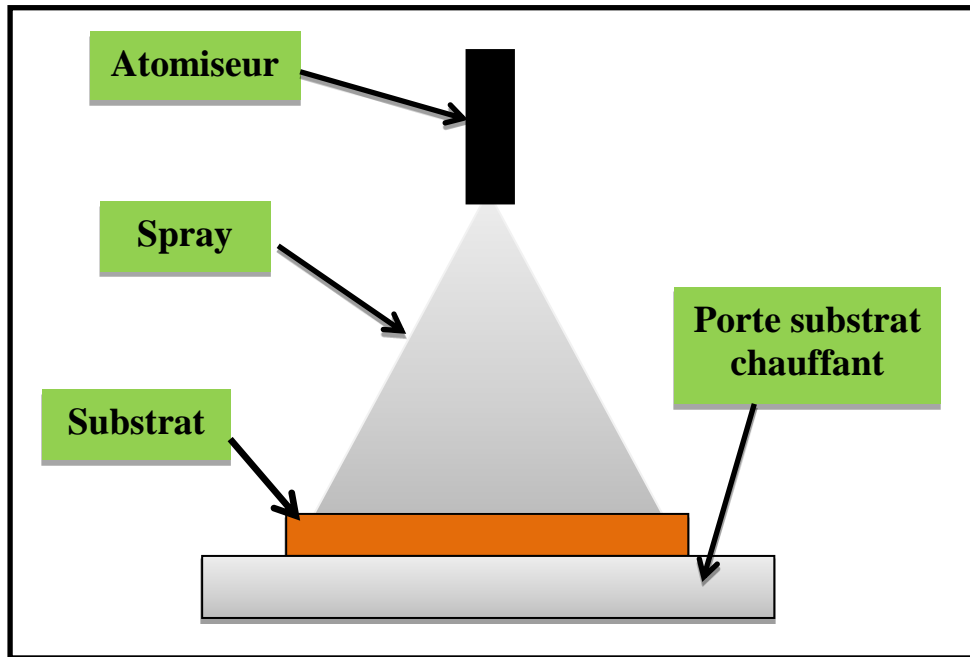


Figure I.9 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

a- Solutions de départ (source)

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [26].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [27]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées [26].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [25].

b-Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [24].

Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersion dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation, etc.

C- Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600 °C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [28].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche.

I.5- Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [29]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible.

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO₂ et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de Zinc (ZnO) [30]. Ce dernier TCO constitue le point principal de notre travail.

I.6- L'oxyde de zinc (ZnO)

I.6.1- Le choix du ZnO




Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'Indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout-indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [31]. 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.

I.6.2- Intérêt technologique de ZnO

L'oxyde de Zinc 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 les 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.

I.6.3- Le choix du procédé de dépôt

Jusqu'à aujourd'hui, l'élaboration des couches de ZnO utilisées en tant que TCO pour les cellules solaires ont été principalement déposées par les méthodes de pulvérisation cathodique d'une cible solide où par une décharge dans un gaz, ce qui nécessite des moyens matériels se normes. Pour cette raison, la méthode de dépôts par projection-pyrolyse dite spray pyrolyse où pulvérisation pneumatique où pulvérisation chimique réactive en phase liquide de précurseurs dissous dans l'eau se présente comme une alternative ayant les avantages suivants [32] :

-  Mise au point relativement simple et réalisable.
-  Banc de dépôt non encombrant, non dangereux et surtout à bas prix.
-  Donne des résultats satisfaisants.

I.7- Applications de l'oxyde de Zinc

I.7.1- Diodes électroluminescentes (Light Emitting Diodes)

Le nom de la diode électroluminescente est abrégé en LED c'est les premières lettres des mots " Light Emitting Diodes ", la LED est le plus petit outil fabriqué à partir de matériaux semi-conducteurs.

La diode électroluminescente est constituée de matériaux semi-conducteurs multicouches. Dans ces diodes, l'énergie électrique est convertie directement dans les particules de lumière (photons) ce qui mener à des gains d'efficacité par rapport à d'autres sources de lumière qui convertissent la plupart de l'énergie électrique en chaleur et seulement une petite quantité de lumière cela signifie qu'il agit comme une action inverse des cellules solaires complètement qui convertit l'électricité en énergie lumineuse. L'aspect le plus important qui motive la renaissance actuelle de la recherche et développement ZnO est l'espoir d'obtenir avec ZnO une alternative matérielle au groupe III-Nitrides pour une optoélectronique bleue. Plus spécifiquement, les diodes électroluminescentes (LED) ou même les diodes laser (LD) sont issues du vert sur le bleu à la gamme spectrale UV proche en utilisant la combinaison $Zn_{1-x}Cd_xO / ZnO$ dans le premier cas et les combinaisons $Zn_{1-x}Mg_xO / ZnO$ ou $Zn_{1-x}Be_xO / ZnO$ dans la seconde. Le ZnO dispose des fonctionnalités les plus importantes qu'il possède une grande énergie de liaison estimée à (60 meV). Ces avantages procurent une bonne émission de lumière à des températures normales, la Figure I.10 montre que la tension électrique entraîne les électrons de la couche N et les trous de la couche P à la couche active, et là, ils récombinaison et émettent de la lumière. La longueur d'onde de la lumière dépend entièrement du matériau semi-conducteur utilisé. La taille de cette LED est trop petite grade de micro ou moins.

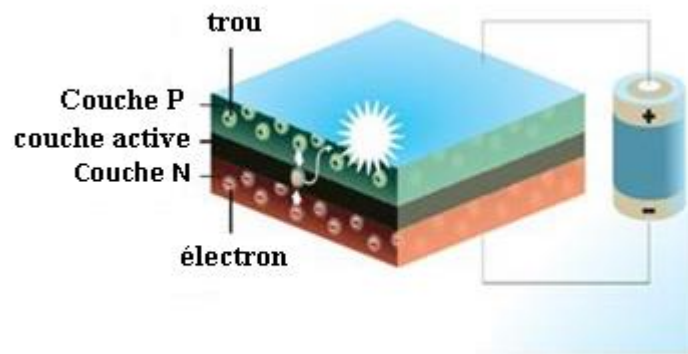


Figure I.10 : Diagramme d'une LED basée sur des couches de semi-conducteurs.

Puis qu'une simple jonction p(i)n-homo ne fonctionnera pas à la température ambiante dans un mode cw en tant que LD, même pas pour les composés III-V, des structures plus élaborées sont nécessaires. Dans un cas, on utilise un dopage de type n et p dans des couches à base de ZnO et une couche mince non dopée ou une zone (M)QW comme zone de recombinaison des électrons et des trous injectés.

De plus, l'oxyde de zinc a été récemment utilisé pour fabriquer les diodes électroluminescentes à points quantiques entièrement inorganiques (QLEDs). Les diodes électroluminescentes (QLEDs) à base de points quantiques colloïdaux (QD) présentent des avantages en termes de largeur de raie d'émission, de longueur d'onde d'émission et de rentabilité, atteignant les performances des LED organiques et devenant candidates pour des sources lumineuses polychromes (voir la figure I.11). Jusqu'à ce jour, les valeurs d'efficacité les plus élevées rapportées pour tous les QLEDs émetteurs rouges, verts et bleus (RGB) sont basées sur l'utilisation de nanoparticules de ZnO (NPs) traitées en solution comme couche de transport d'électrons (ETL).

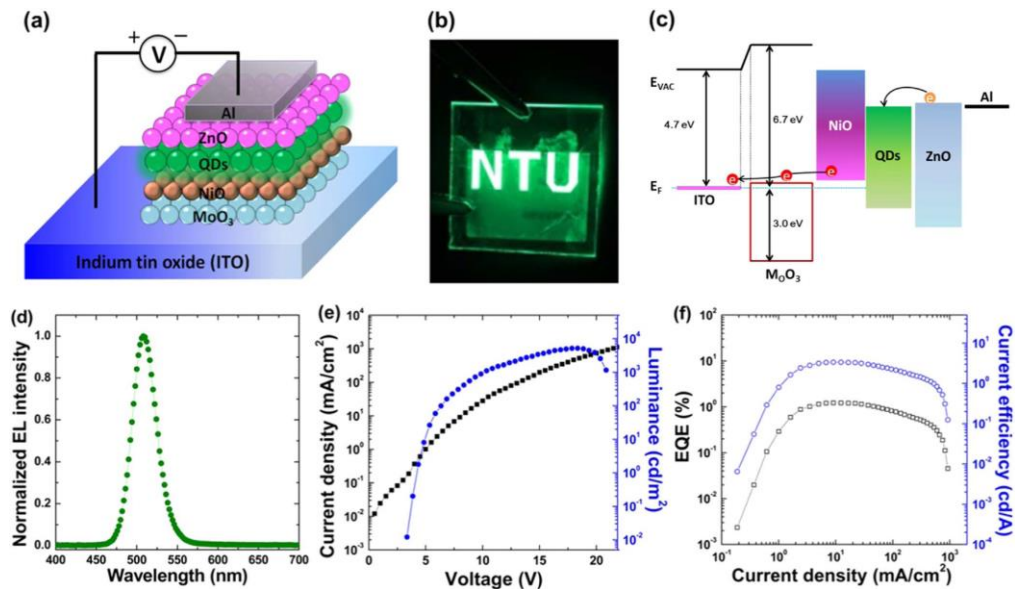


Figure I.11 : (a) : Illustration schématique du QLED avec une architecture de périphérique normale : ITO / MoO₃ / NiO / QDs / ZnO / Al. (b) : Présente une photographie pour un QLED tout-inorganique fonctionnant, qui montre l'émission verte uniforme et lumineuse. (c) : Diagramme de niveau d'énergie pour les dispositifs QLED entièrement inorganiques. (d) : Spectre EL normalisé pour la QLED résultante à une polarisation appliquée de 8 V. (e) : Caractéristiques de courant densité-tension-luminance (J-V-L). (f) : Efficacité actuelle et efficacité quantique externe en termes de densité de courant [33].

X. Yang et al [33] ont également fabriqué cette diodes électroluminescentes à points quantiques entièrement inorganiques (QLEDs) composé d'architectures à couches minces multicouches d'ITO / MoO₃ / NiO / QDs / ZnO / Al, comme représenté sur la figure I.11.a. La couche de ZnO fabriquée à partir de ZnONPs dans une solution d'éthanol. Leurs résultats ont montré que QLEQ entièrement colorées et inorganiques donner la meilleure efficacité d'électroluminescence et des valeurs de luminance maximales record.

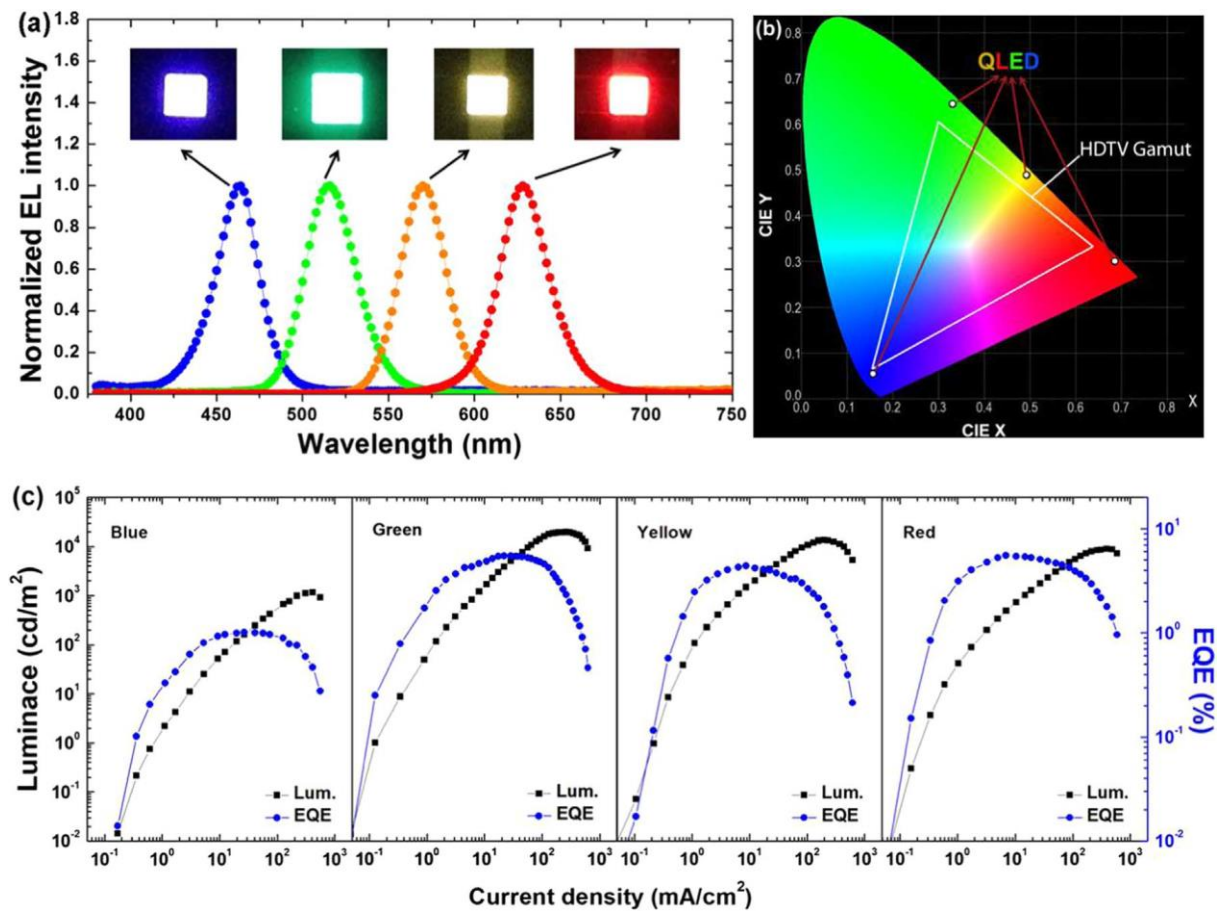


Figure I.12 : (a) : Spectres EL normalisés pour les QLED tout-inorganiques avec les longueurs d'onde d'émission maximales de 464 nm (bleu), 516 nm (vert), 570 nm (jaune) et 630 nm (rouge). Encart : les images correspondantes des QLED multicolores avec une taille de pixel de 1 mm × 1 mm. (b) : CIE coordonne pour les quatre QLED avec les normes de couleur HDTV. (c) : Courbes de luminance et d'EQE d'appareils multicolores en fonction de la densité de courant [33].

Couleur de QLED	EL $\lambda_{max}(nm)$	FWHM (nm)	V_T (V)	EQE_{max} (%)	L_{max} (cd /m ²)	CIE index (x, y)
Bleu	464	29	5.5	1.01	1160	0.155, 0.058
Vert (I)	508	35	3.0	6.52	21,630	0.121, 0.689
Vert (II)	516	35	3.1	5.48	19,800	0.335, 0.631
Jaune	570	31	3.3	4.36	13,500	0.465, 0.492
rouge	630	33	2.8	5.51	8870	0.679, 0.318

Tableau I.1 : Résumé des propriétés électriques des QLED multicolores.

Pour plus d'informations sur l'utilisation de ZnO dans la fabrication des LEDs, voir les références [33-35].

I.7.2- Les cellules solaires

Compte tenu de la grande pollution qui a eu lieu dans les dernières décennies de l'environnement dans la plupart des régions de la Terre, et les graves conséquences de cette pollution sur la vie humaine, les pays développés recherchent depuis longtemps des sources d'énergie alternatives propres et respectueuses de l'environnement, résultant à l'utilisation des ressources naturelles pour produire de l'énergie et en même temps pour la préservation de l'environnement, parmi ces sources est l'énergie solaire.

Les cellules solaires sont des systèmes composés de matériaux semi-conducteurs qui ont la capacité de convertir l'énergie solaire en énergie électrique, en raison de l'effet de la lumière sur ces matériaux. La lumière qui tombe sur ces cellules est absorbée par leurs atomes, cette énergie stimule les électrons libres dans le matériau et les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction comme le montre la figure I.13. L'efficacité ou le rendement des cellules solaires est amélioré par l'incorporation de couches minces d'oxyde de zinc en tant que conducteur de type n pour augmenter la surface effective et augmenter l'interaction avec la lumière, en outre, nous pouvons élargir le spectre d'absorption de la lumière en injectant des nanoparticules dans le matériau semi-conducteur et en augmentant ainsi le gain de ces cellules [36].

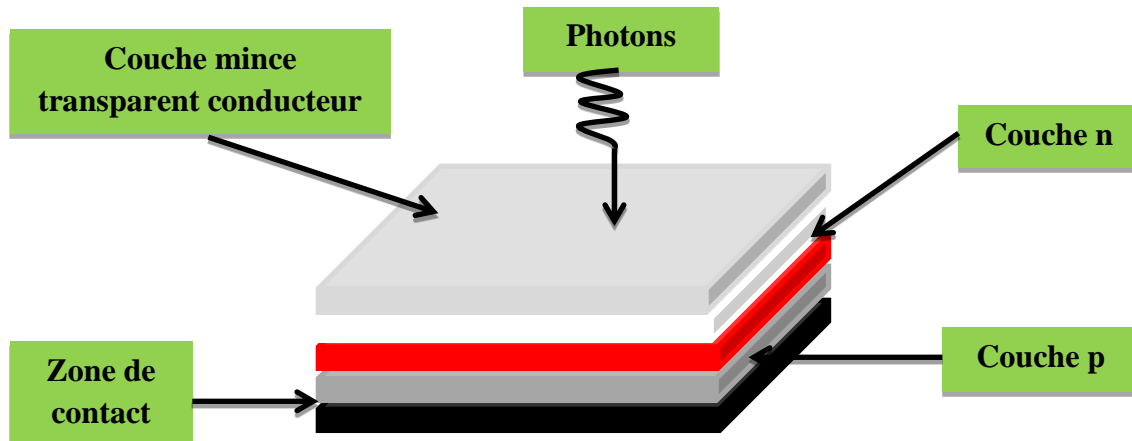


Figure I.13 : Structure de la cellule solaire.

Des réseaux de nanotiges (NR) ZnO électriquement conducteurs formeraient un contact frontal intéressant pour les cellules solaires CdTe avec un absorbeur extrêmement fin. G. Kartopu et al [19], ont fait un ensemble de cellules solaires de différents métaux, où ont trouvé que la cellule CdTe/CdS/ZnONRs/ITO de la meilleure cellule solaire avec un rendement $\eta = 4.2 \%$ et de facteur de forme $FF = 54 \%$.

De plus Z. Lu et al [37], utilisaient une couche mince de ZnO pour améliorer de la performance dans des cellules solaires à polymère inversé (PSCs) intégrant une couche intermédiaire de transport d'électrons ZnO ultramince Au et LiF modifiée, parce que la présence d'une couche intermédiaire de ZnO modifiée au Au/LiF entre ITO et la couche organique aide à améliorer la collecte des charges. Leurs résultats ont montré que les PSCs inversés avec une couche de transport d'électrons ZnO modifiée Au / LiF et LiF optimisée 40 % et 26 % d'amélioration de PCE (Efficacité de Conversion de Puissance ou en anglais Power Conversion Efficiency) par rapport aux PSC avec une couche de transport d'électrons ZnO nue.

I.7.3- Capteurs de gaz

Le développement industriel à l'époque était la principale cause de la pollution de l'air et contient un grand nombre de substances qui causent des dommages à l'homme et à l'environnement, donc une recherche ciblée sur les détecteurs de gaz pour protéger l'environnement. Ces dispositifs sont généralement constitués de semi-conducteurs. La détection de gaz est basée sur la réaction (gaz-solide) et plus, et en particulier sur l'absorption des molécules de gaz condensées sur la surface du capteur, la condensation de ces molécules conduit à des réactions d'oxydation et de réduction sur la surface provoquant une modification de la résistance électrique ou des propriétés optiques du dispositif (Indice de réfraction), comme le montre la figure I.14.

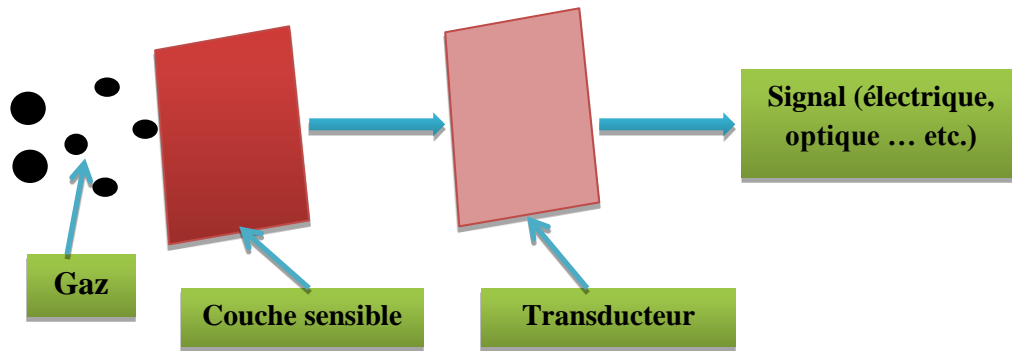


Figure I.14 : Principe de travail des capteurs de gaz.

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs changent, par exemple la résistance de ZnO change largement qui est liée à la nature du gaz environnant, par exemple le gaz d'hydrocarbure augmente sa conductivité, alors que la présence de gaz oxydants conduit à un comportement opposé. Par exemple des détecteurs de gaz composés d'oxyde de zinc sont utilisés pour détecter le gaz d'oxyde d'azote et monoxyde de carbone.

Selon les travaux de L. F. da Silva et al [38], ont étudié la sensibilité des hétérojonctions ZnO-SnO₂ du gaz ozone, dont les deux phases ont été préparées par voie hydrothermale. Leurs résultats ont montré que les hétérojonctions ZnO-SnO₂ préparées par la méthode hydrothermale fonctionnent comme des capteurs de gaz et fonctionnent même à température ambiante, sous irradiation UV. Et une amélioration de la performance de détection des gaz des hétérojonctions est essentiellement attribuée à l'incidence d'une bonne séparation des porteurs de charge photogénérés (électrons et trous) aux interfaces à deux phases, dont la conséquence finale est une réduction de la recombinaison de charge. Ceci est cohérent avec l'observation que la réponse la plus élevée a été obtenue pour l'hétérojonction avec la composition à 50 % de ZnO et 50 % de SnO₂. En comparant avec la réponse à d'autres gaz comme NO₂, NH₃ et CO, la sélectivité de ces matériaux pour la détection des gaz d'ozone a également été vérifiée. Ces résultats montrent que les hétérojonctions ZnO-SnO₂ présentent un potentiel remarquable pour des applications pratiques en tant que capteur du gaz d'ozone dans les dispositifs de surveillance de l'environnement.

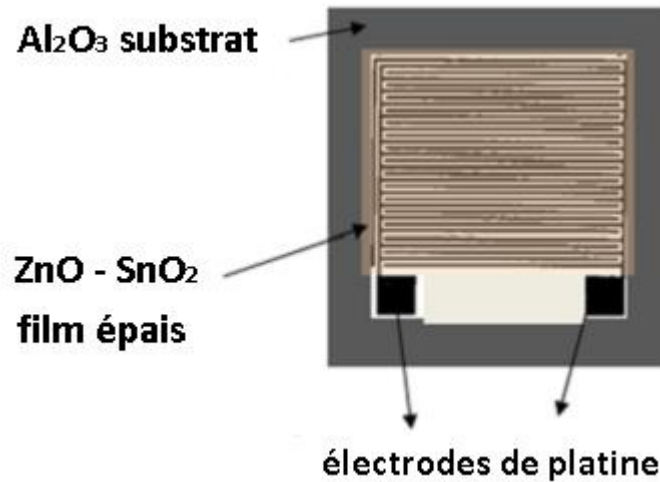


Figure I.15 : Structure schématique du dispositif de détection [38].

I.8- Les principaux avantages de ZnO

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants [32] :

- ✚ Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$, parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- ✚ Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparés à 0.5 pour la GaAs).
- ✚ La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550 K).
- ✚ La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attractant pour les dispositifs à haute fréquence).
- ✚ Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- ✚ Module de cisaillement très grand $\sim 45.5 \text{ Gpa}$ (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le Silicium.

I.9- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des notions générales sur les couches minces et qui sera suivie d'une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie. Les principales méthodes les plus utilisées pour élaborer des couches minces à base de ZnO sont aussi présentées dans ce chapitre.

**Chapitre II- Propriétés de ZnO et
présentation des dispositifs
expérimentaux**

II.1- Introduction

Ce chapitre est consacré aux propriétés générales du matériau ZnO (oxyde de zinc). Nous parlerons de sa structure cristallographique, sa structure électronique des bandes, et ces propriétés optiques. A la fin du chapitre, nous nous présentons le système de dépôt utilisé pour élaborer les matériaux, nous allons également présentés des diverses techniques expérimentales de caractérisations utilisé dans notre travail.

II.2- Synthèse bibliographique des propriétés de ZnO

II.2.1- Propriétés cristallographiques

a- Structure cristalline

Les semi-conducteurs II-VI excepté CdO cristallisent soit dans la structure sphalerite (CFC) soit dans la structure Wurtzite (hexagonale). L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [39]. Le tableau (II.1) présente quelques propriétés générales de ZnO de type Wurtzite.

Densité (g/cm^3)	5.6
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1975
Enthalpie de formation (kcal/mole)	83.17
Solubilité dans H_2O à 29°C (g/100ml)	0.00016

Tableau II.1: Quelques propriétés générales de ZnO [32].

Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes (voir la Figure II.1). La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées, la troisième c'est la structure Rock-Salt qui apparaît sous des pressions très élevées.

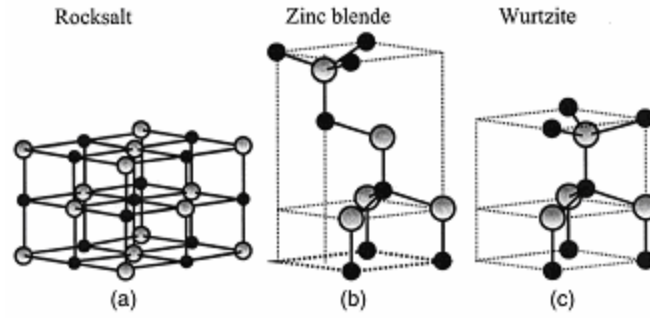


Figure II.1 : Représentation les structures de ZnO : (a) cubique Rocksalt, (b) cubique Zinc blende et (c) hexagonal Wurtzite [32].

Le tableau (II.2) illustre la différence entre ces deux structures.

	Structure Wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	a=3.24 c=5.20	a= 4.28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm ³)	5.6	6.9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p ≥100

Tableau II.2 : Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO [32].

ZnO cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure Wurtzite ; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [40], et ou les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (voir la Figure II.2). En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique.

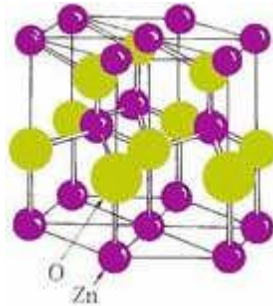


Figure II.2: La structure cristallographique du ZnO (Wurtzite) [41].

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 est dû à l'homopolarité des liaisons Zn –O [42].

b- Structure électrique de bandes

On rappelle que la structure électronique de l'oxygène et de zinc a les configurations suivantes [35] :

♦Zn : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s²

♦O : 1s² 2s² 2p⁴

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

L'observation de la Figure II.3 montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe [43], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3 eV, et lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives. D'autre part, le ZnO possède une bande excitonique très large (= 60 meV) qui est la plus large dans la famille II-VI [44-45]. Ce qui nous permettons de remarquer l'effet excitonique même à la température ambiante.

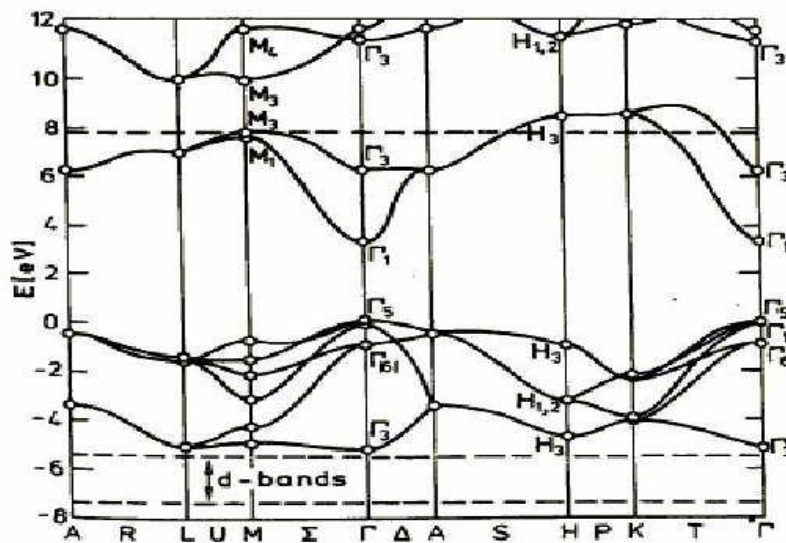


Figure II.3 : Structure des bandes d'énergie de ZnO [46].

c- Propriétés optiques et luminescence

Le tableau II.3 indique quelques propriétés optiques de ZnO. Ces dernières sont très sensibles à la présence d'impuretés, les études par photoluminescence ont montré que la présence de Li favorise une émission visible centrale autour de 600 nm, cette émission noté DAP résulte d'une transition radiative d'un électron situé à un niveau donneur vers le niveau accepteur de Li [32]. La présence des ions de Fe⁺³ donne elle aussi naissance à une émission visible centrée autour de 700 nm [32]. D'autre part on note que les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence des centres isoélectroniques tel que Hg par exemple, ces centres jouent le rôle des centres de recombinaison pour les porteurs de charges, dans le cas de Hg l'étude réalisé par Tomasini et al [47] a montré la présence d'une bande d'émission situé entre 3.28 et 2.85 eV reliée directement à la présence de Hg dans le spectre de photoluminescence.

Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV

Tableau II.3 : Quelques propriétés optiques de ZnO [18].

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Chen et al. A montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote [48], et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit, cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT_r}\right) \tag{II. 1}$$

Avec :

- ✓ T_r : température de recuit.
- ✓ E_a : énergie d'activation = 1.035 eV.

d- Propriétés électriques

Les propriétés électriques de ZnO ont été étudiées depuis longtemps ce qui lui permis d'avoir un très vaste domaine d'utilisation, mais les faibles valeurs de la mobilité des porteurs ne lui permettent pas une quelconque compétition dans le domaine des composants électriques.

Cependant ce problème est résolu maintenant avec l'utilisation de la méthode SVP (Seeded Vapor Phase) dans la préparation des monocristaux de ZnO par Eagle-Picher, où des mobilités de l'ordre de $110 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ont été remarqué [49-50]. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO surtout les cristaux non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces cristaux [51].

II.3- Dépôts des couches transparentes par la technique Spray

a- Description du boîtier Spray

Il s'agit d'un banc expérimental pour déposer des couches minces à base de ZnO, réalisé au laboratoire Couche Mince et Interface de l'université de Constantine 1, un banc de dépôt de couches minces par spray pyrolyse ultrasonique (voir la figure II.4). Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II.5.

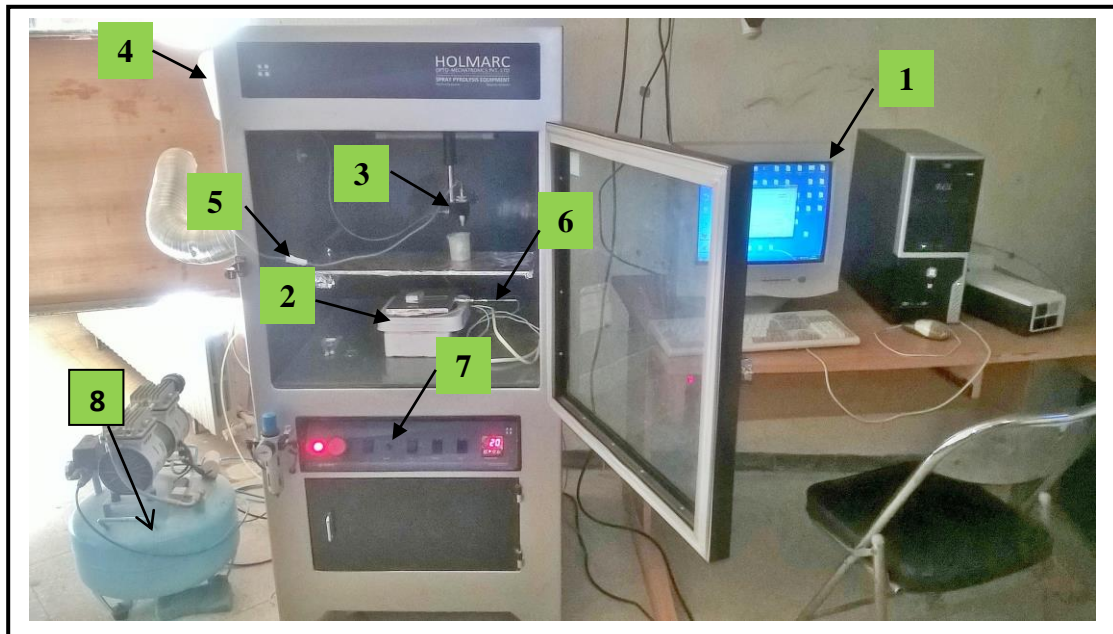


Figure II.4 : Schéma du dispositif expérimental de dépôt par Spray ultrasonique type Holmarc.

Désignation :

N°	Désignation
1	PC
2	<i>Porte substrat</i>
3	<i>Atomiseur</i>
4	<i>Flacon porte solution</i>
5	<i>Contrôleur de débit</i>
6	<i>Thermocouple</i>
7	<i>Régulateur de température</i>
8	<i>Compresseur</i>

Les principaux éléments du montage sont :

- **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable (dans notre étude la pression de travail est égale à 2 bar). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- **Une enceinte** est formée d'un rectangle ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- **Un atomiseur** ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- **Un thermomètre** qui permet de mesurer la température.
- **Un thermorégulateur** qui permet de fixer la température de travail.
- **Une porte substrat** qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être régulée à l'aide **d'un thermorégulateur et un thermocouple**.

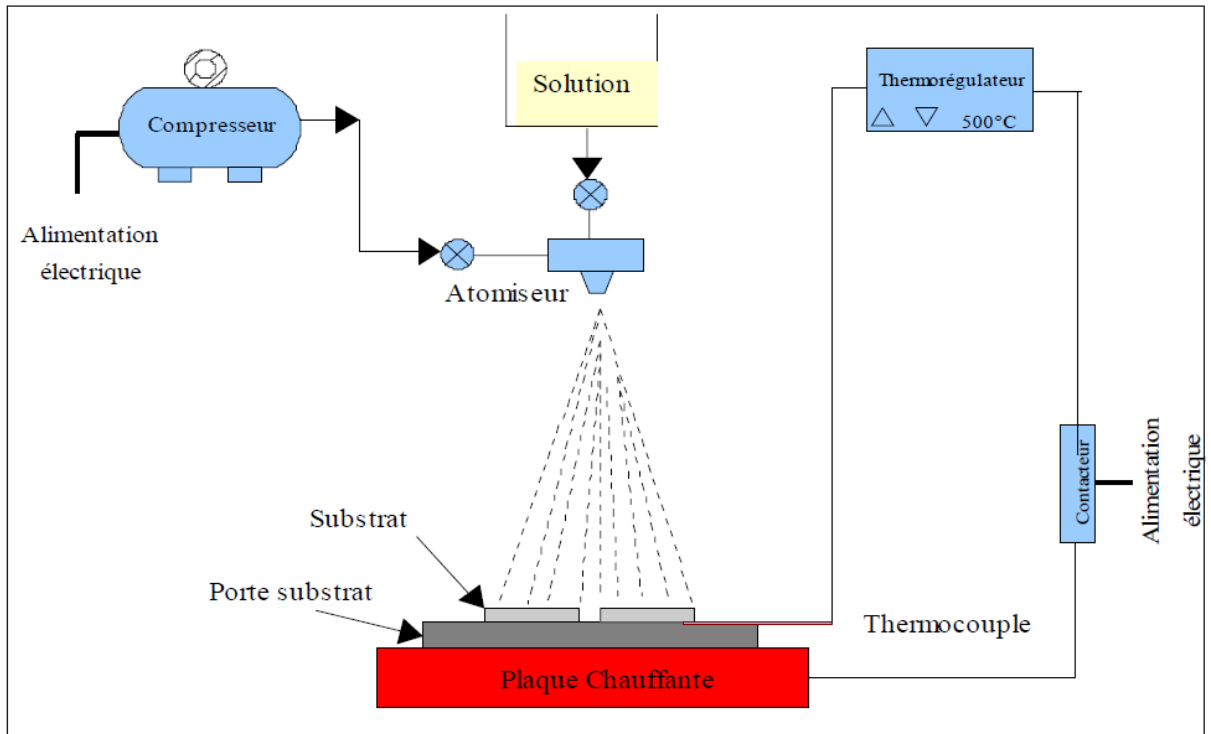
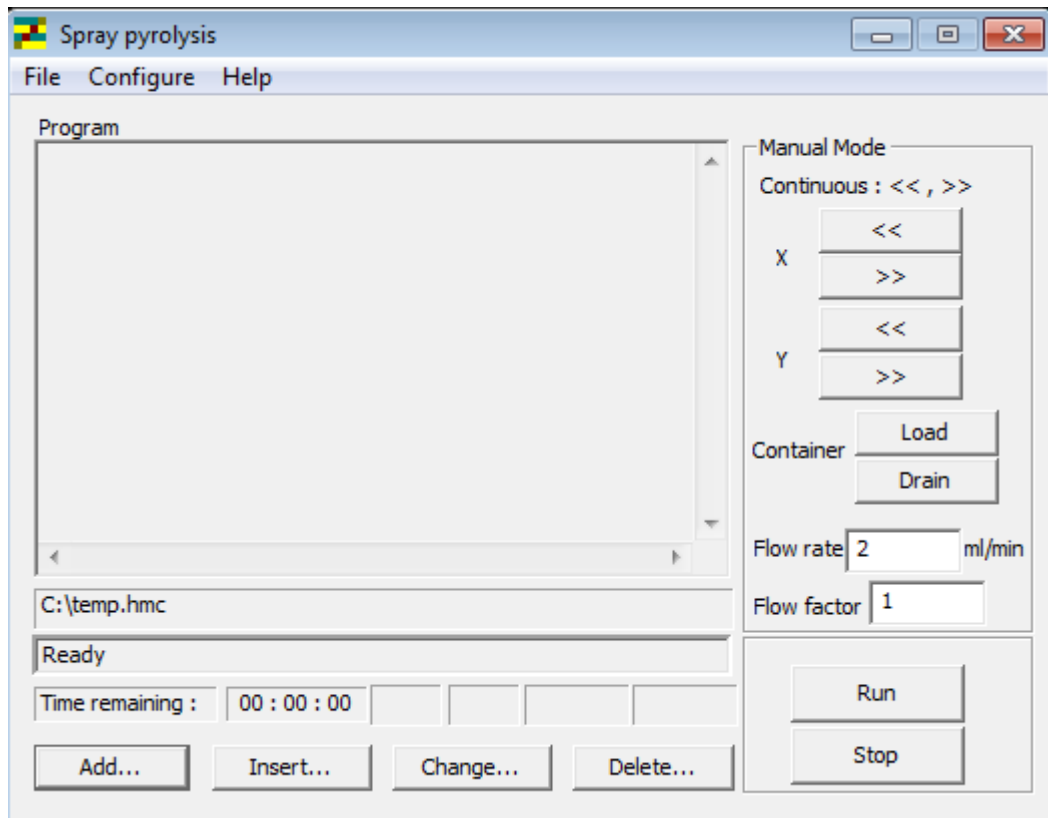


Figure II.5 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

Logiciel que nous avons utilisées pour piloter le boîtier spray est schématisé dans la figure suivante :



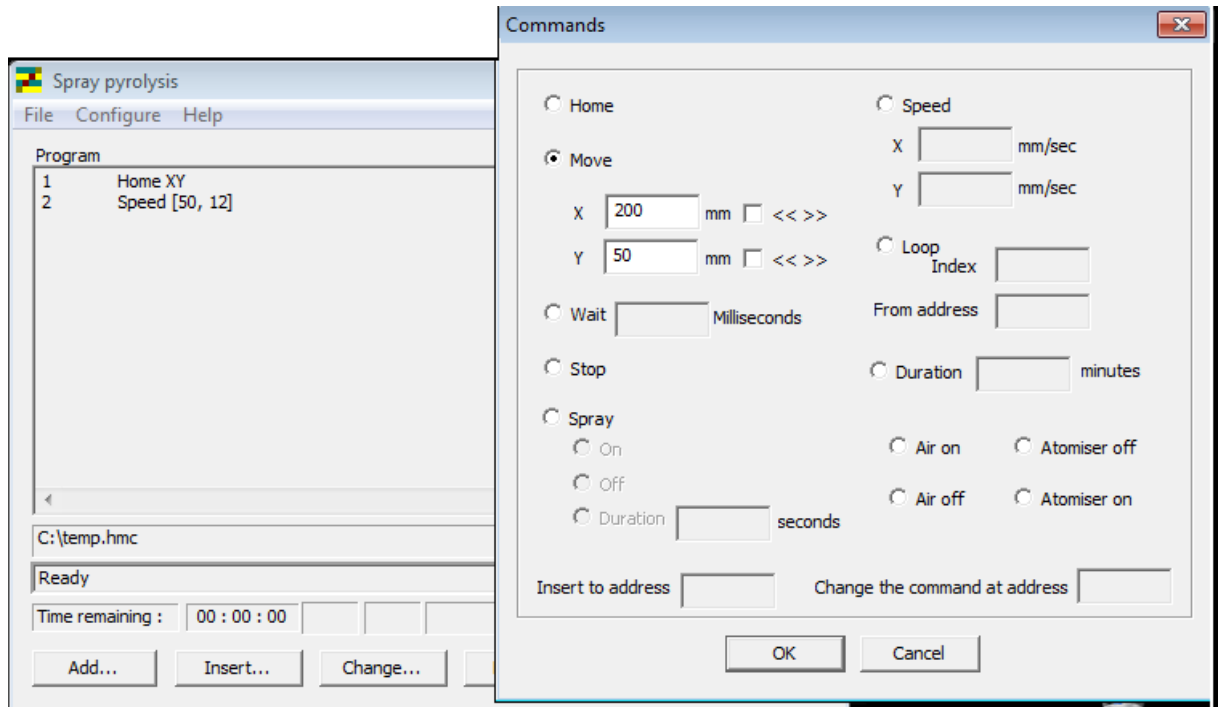


Figure II.6 : Interface de logiciel de commande le boîtier spray.

b- Préparation des échantillons

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Nous avons utilisé des substrats en verre dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de ZnO propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques optiques, structurales, électriques et morphologiques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- Séchage à l'aide d'un séchoir et stockés dans des boîtes.

Cette opération est fait juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

Après le nettoyage des substrats de verre, on place le substrat sur le port substrat pour réaliser les dépôts par la méthode spray ultrasonique .

c- Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

Le diagramme suivant résume la procédure expérimentale de dépôt suivie pour l'élaboration de couches minces.

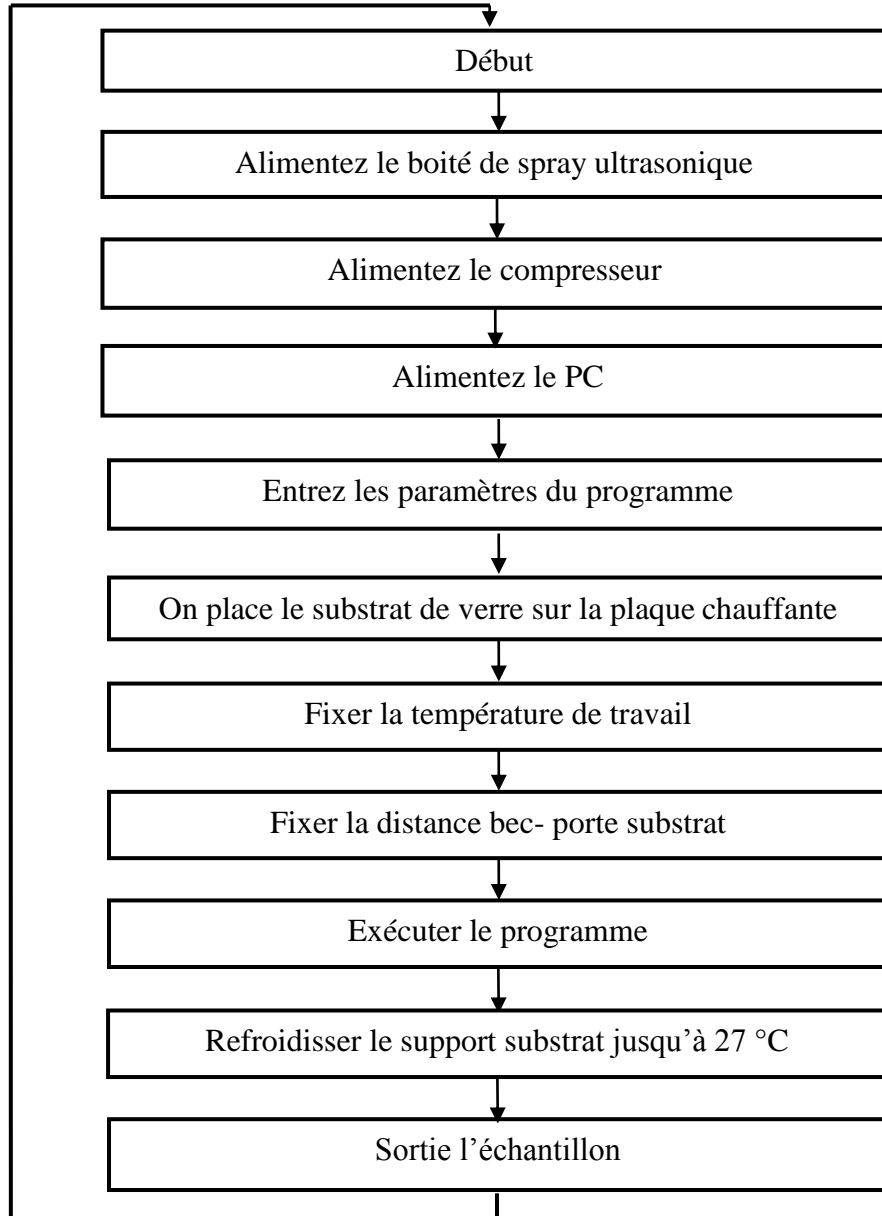


Figure II.7 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

II.4- Les appareils utilisés dans les caractérisations des couches déposées

II.4.1- Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X sont des techniques de caractérisations qui donnent des informations sur la structure cristalline, la composition chimique et les

propriétés physiques des couches minces et cette technique permet l'identification des propriétés cristallines (structure cristalline, directions cristallines, constantes cellulaires et taille des cristaux) des échantillons étudiés.

Cette technique permet d'obtenir également la qualité de l'information cristalline (amorphe, mono ou multi cristalline) du matériau sous sa forme solide, et les tendances de la croissance des cristaux, mesure des constantes rétinienne et des indices de Miller. Permet également d'obtenir des informations sur la structure du matériau tels que l'étude des contraintes appliquées à ces couches et la taille des granules.

Nous appelons les rayons X celle les radiations confinées entre 0.01-10 nm environ (voir la figure II.8). Ces limites ne sont pas précises car la méthode de leur production détermine le rayonnement. Ces rayons sont déterminés par la méthode de production. Ce dernier est généré par l'extrusion d'une surface solide par un rayonnement en cascade ou un paquet d'électrons accélérés par une différence de tension variable entre 10^3 V – 10^6 V. L'appareil utilisé est illustré à la figure II.9 :

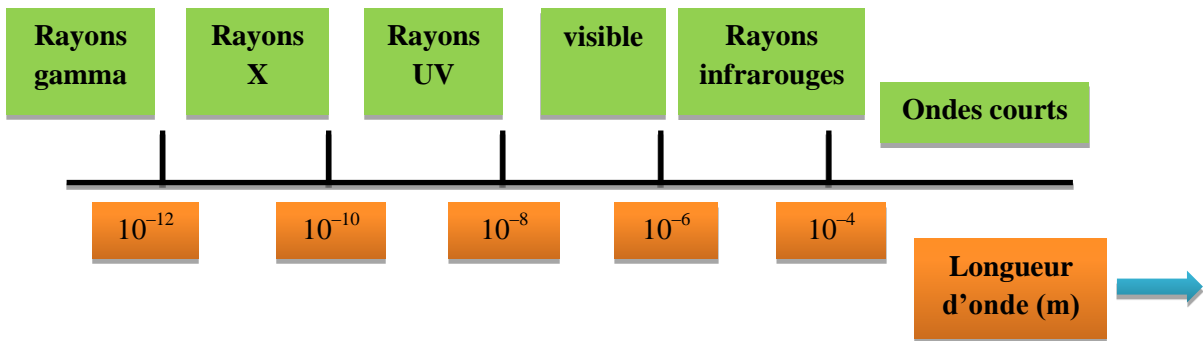


Figure II.8 : Rayons X dans l'échelle de longueur d'onde.



Figure II.9 : Appareil à rayons X.

Cette méthode est moderne et dépend principalement de l'exposition de l'échantillon à une rayons X à une seule longueur d'onde. Les pics de diffraction des rayons X résultent de l'interférence constructive d'un faisceau de rayons X à une seule longueur d'onde réfléchi à des angles spécifiques d'un ensemble de niveaux cristallins pour le matériau spécifique.

L'intensité du rayonnement réfléchi est enregistrée en termes d'angle de déviation 2θ Pour le faisceau. Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Prague.

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

L'équation de Prague se compose de 3 paramètres d_{hkl} , λ , θ , le paramètre d_{hkl} se rapporte à la nature du matériau, pour atteindre l'exigence de diffraction sur une famille de niveaux atomiques (hkl), l'un des autres paramètres doit être constant et l'autre variable.

La sélection des paramètres variables est déterminée par deux méthodes de diffraction des rayons X :

- λ constante et θ variable : méthode Lao.
- θ constante λ variable : Procédé de poudre et procédé de cristal rotatif.

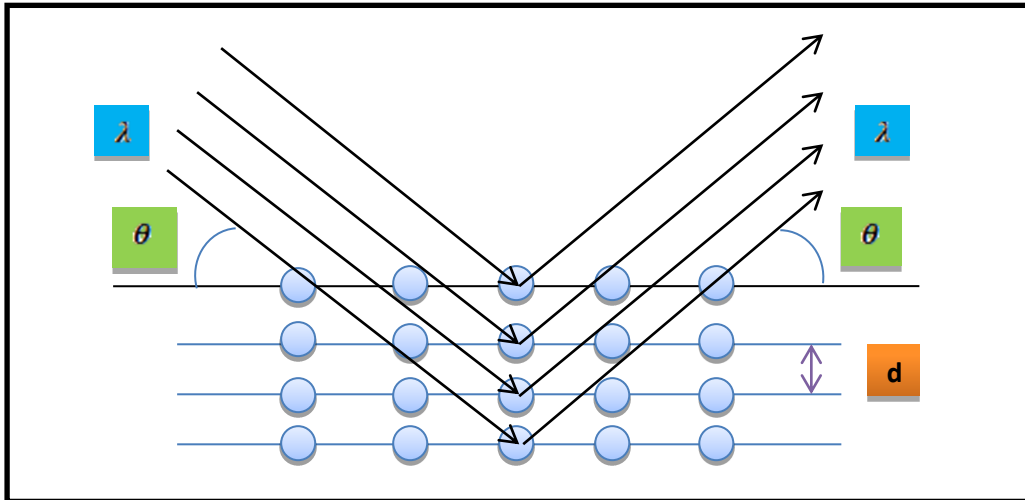


Figure II.10 : Illustration de la déviation des rayons X sur les niveaux cristallins.

L'identité des véhicules et les étapes de leur formation sont déterminées en comparant les valeurs divergentes des distances interstitiels et les intensités correspondant à d_{hkl} et I_{hkl} avec ceux fournis par les références de diffraction des rayons X (JCPDS).

Spectre de diffraction de poudre d'oxyde de zinc (ZnO) selon la base de données JCPDS 36-1451, comme le montre la figure II.11.

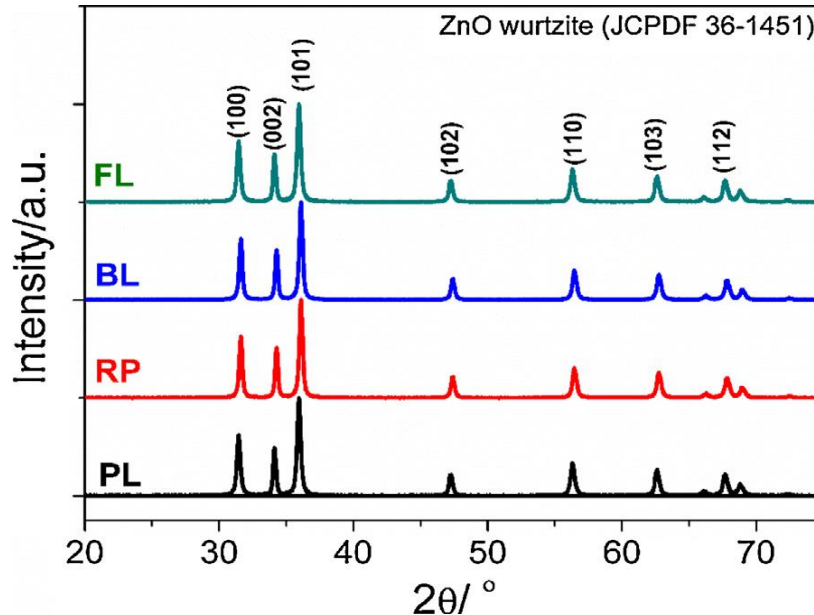


Figure II.11 : Diffractogrammes de rayons X (JCPDS N° : 36-1451) des échantillons de ZnO obtenus par des méthodes hydrothermales assistées par micro-ondes [52].

Les paramètres de réseau (a et c) d'oxyde de zinc hexagonal est calculée en utilisant les relations suivantes :

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

A partir des relations 2 et 3 on peut déterminé les constantes du réseau (a et c), selon notre loi de Prague :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin(\theta)(100)} \quad (\text{II. 4})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin(\theta)(002)} \quad (\text{II. 5})$$

II.4.2- Caractérisation morphologique

L'étude de la morphologie de nos couches a été faite, on utilisant un microscope électronique à balayage de type Tescan (voir la figure II.12).



Figure II.12 : Photo du MEB de type Tescan.

Cette technique de caractérisation permet de visualiser la morphologie surfacique des couches déposées jusqu'à des détails micrométriques ou nanométriques, selon le type du microscope électronique à balayage MEB (SEM en anglais, Scanning Electron Microscope) et le matériau utilisé. Le principe est basé sur l'interaction électron-matière, dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons mono-énergétique est envoyé sur la surface de l'échantillon et l'image obtenue est le résultat d'interaction de ces électrons et l'échantillon. Cette interaction produit des électrons rétrodiffusés (avec une énergie proche de l'énergie du faisceau incident), des électrons secondaires (de faibles énergies et produits sur une profondeur inférieure à 5 nm), des électrons Auger (émis depuis une zone encore moins profonde que les électrons secondaires), des rayons X caractéristiques et des électrons transmis (voir la figure II-13). Dans le MEB,

les électrons rétrodiffusés, secondaires et Auger sortants de l'échantillon sont détectés séparément, ce qui permet d'obtenir des images dont le contraste dépend du type d'électrons détectés. Pour former l'image, un faisceau focalisé d'électrons balaye l'échantillon et il est synchronisé avec un autre faisceau qui balaye un écran cathodique et dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons collectés (figure II-13). L'agrandissement est donné par le rapport entre la zone balayée sur le tube cathodique et la zone balayée sur l'échantillon. La résolution spatiale dépend de la taille du faisceau qui balaye l'échantillon et du type d'électrons détectés. Les échantillons à observer doivent être conducteurs ou rendus conducteurs par un dépôt fin d'or ou de carbone, pour éviter une accumulation des électrons sur la surface qui rend l'observation impossible.

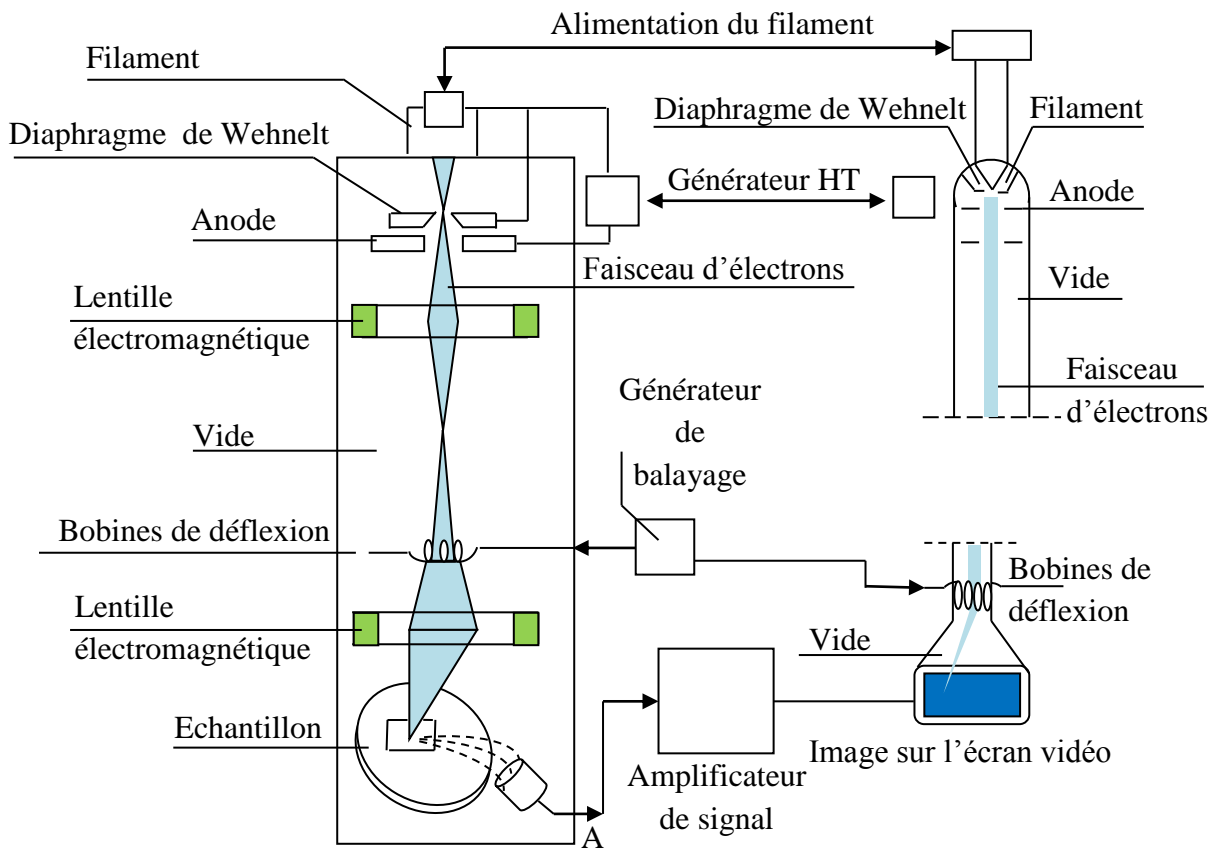


Figure II-13 : Schéma de principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB).

Les images MEB ont été enregistrées sur un microscope électronique à balayage numérique modèle Tescan au Département de physique, Université Mentouri de Constantine.

II.4.3- Caractérisation optique

a- Mesure de la transmittance

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathode-luminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

b- La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux de type (UV-3101 PC-SHIMADZU), dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.14, nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche d'infrarouge (300-800 nm) (voir la figure III.15).

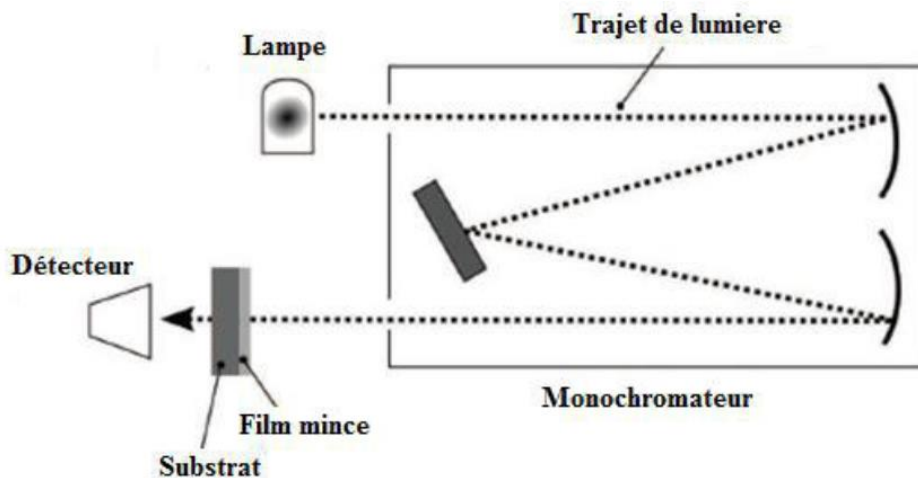


Figure III.14 : Représentation schématique du spectrophotomètre [53].



Figure II.15 : Présentation du spectrophotomètre UV-Visible de type (UV-3101 PC-SHIMADZU).

II.4.4- Caractérisations électriques

Pour mesurer la résistivité électrique, plusieurs dispositifs ont été développés. Nous nous intéressons ici à la méthode dite quatre points. Cette méthode est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction. Le terme pointe signifie ici que le contact au niveau de la couche mince s'effectue de manière ponctuelle par le biais d'une électrode en forme de pointe le plus généralement en or. Cette méthode nous donne instantanément la valeur de la résistance R_s (résistance surfacique). La sonde du dispositif est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés l'écart s entre les pointes étant de 1 mm (figure II.16)

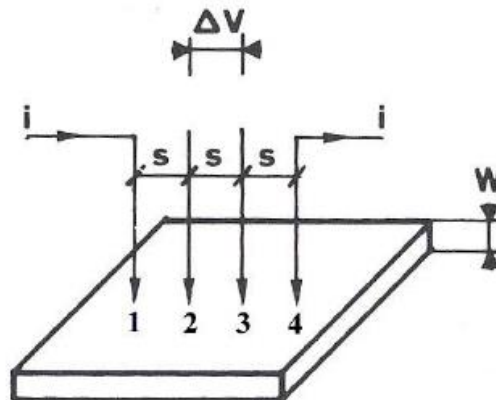


Figure II.16 : Méthode des quatre points [54]

Deux géométries de mesure peuvent exister: pointes alignées et pointes disposées en carré [55]. Dans la configuration des 4 pointes alignées, une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures (1 et 4) tandis que les deux pointes

internes (2 et 3) permettent la mesure de la différence de potentiel ΔV . Lorsque la distance s entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur de la couche mince, i.e. $e \ll s$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{\Delta V}{I} = k \frac{\rho}{d} \quad [56] \quad (\text{II. 6})$$

ρ : la résistivité de la couche,

d : est l'épaisseur de la couche,

I : le courant imposé (A),

ΔV : représentant la chute de potentiel mesurée (V),

K : est un coefficient $k = \frac{\ln 2}{\pi}$.

D'après les considérations précédentes, nous avons la formule pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur :

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} \right) \times d = R_s \quad (\text{II. 7})$$

Donc :

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} \quad [53].$$

R_s : est la résistance carrée.

II.5- Conclusion

Dans le troisième chapitre nous allons commencer par une étude bibliographique sur les propriétés générales de l'oxyde de zinc en termes de structure et de caractéristiques électriques en plus des propriétés optique et thermique, puis nous avons présentés les étapes de la fabrication de la couche mince d'oxyde de zinc (ZnO) à travers la méthode spray ultrasonique. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail.

Chapitre III-RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1- Introduction

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'oxyde de zinc (ZnO) comme oxyde transparent conducteur. L'oxyde de zinc a fait l'objet de nombreuses études, la plupart de celles-ci portent sur l'amélioration des techniques du dépôt afin d'obtenir des couches minces présentant de bonnes propriétés optoélectroniques mais aussi une bonne résistance mécanique. Les propriétés de transparence dans la région visible et de la conductivité électrique élevée font du ZnO des matériaux appropriés pour la réalisation des cellules solaires, des dispositifs optoélectroniques, etc.

L'objectif de ce chapitre est de proposer une étude fondamentale du ZnO pour différentes temps de dépôt élaboré par la technique de pulvérisation chimique réactive " Spray Pyrolyse " sur des substrats de verre, d'étudier les propriétés structurales, électriques et optiques.

III.2- Les conditions expérimentales pour préparer une couche mince de ZnO

Les couches minces du ZnO ont été déposées pour différentes temps de dépôts (5, 10, 15 et 20 min) par la technique Spray pyrolyse ultrasonique sur un substrat en verre. La solution de pulvérisation a été préparée à partir d'un mélange de l'acétate du Zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) de masse 2.2g et de méthanol (CH_3OH). La qualité de ces couches minces à base d'oxyde de zinc est basée sur des conditions expérimentales appropriées, en plus d'un ensemble de conditions pour la préparation de telles couches, ces conditions expérimentales sont indiquées dans le tableau suivant :

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt
Technique	Spray pyrolyse ultrasonique
Précurseurs	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ CH_3OH
Concentration de la solution	0.1 mol/l
Substrat	Verre
Température de substrat	300 °C

Débit de la solution	1 ml/min
Débit de l'air	2 bar
Distance substrat-atomiseur	17 cm

Tableau III.1 : Les conditions du dépôt expérimental.

Après le dépôt, les échantillons sont analysés par microscopie électronique à balayage afin de visualiser les différentes morphologies obtenues par cette voie de synthèse, par la diffraction des rayons X pour mettre en évidence la nature du dépôt sur le substrat. Cette étude est complétée par une étude optique et électrique des couches élaborées.

III.3- Caractérisation optiques

L'utilisation des couches du ZnO comme conducteur d'électrons dans les cellules solaires demande des couches minces ayant une grande transparence optique. Pour cette raison les spectres de transmissions des différentes couches du ZnO sont effectués dans la gamme des longueurs d'onde du visible. Les spectres de la transmission $T(\lambda)$ pour les couches minces élaborées sur les substrats en verre sont obtenus pour une température ambiante dans la gamme de longueur d'onde (300 nm-800 nm), et sont illustrés dans la figure (III.1). Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions:

➤ Une région de forte transparence située entre 400 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 70 à 79 %. Cette valeur, rapportée par plusieurs auteurs [57], confère aux couches minces de ZnO, le caractère de transparence dans le visible.

D'autre part, nous notons l'absence des franges d'interférence dans la région de grande longueur d'onde. Ces derniers sont dus aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. Il faut rappeler que ces franges d'interférence n'apparaissent que lorsque l'interface film/air est parfaitement lisse. En présence de rugosité en surface, la lumière sera diffusée au lieu qu'elle soit réfléchi

Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnO. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique et le désordre.

Comme on peut le voir sur la même figure, pour des temps de dépôts égaux à 5, 10 et 15 minutes les spectres des films d'oxyde de zinc sont très transparents, avec une valeur supérieure à 79 % et de 62 % pour le film élaboré à 20 min (plus épais). Donc cette diminution de la transmittance observée lorsque le temps de dépôt augmente, est principalement due à l'influence de l'épaisseur qui augmente aussi avec le temps de déposition. Autrement dit, on note également que le spectre de transmittance de ces échantillons montre un comportement visuel similaire à celui du groupe des oxydes transparents conducteurs (TCO) ce qui montre que les films conviennent aux applications de cellules solaires parce que la région spectrale effective des cellules solaires se trouve dans la région visible [58].

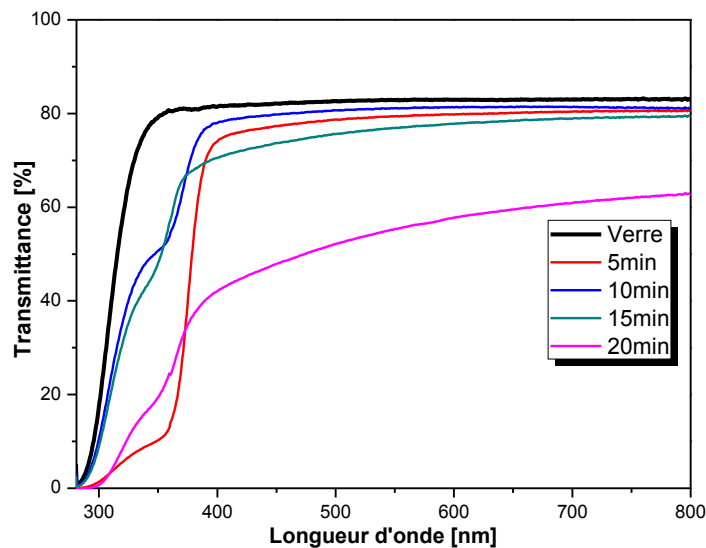


Figure III.1 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films élaborés à base de ZnO.

a- Détermination de l'épaisseur des couches minces

Le tableau III.2, résume les temps de dépôt mis pour la préparation des échantillons de cette mémoire, leurs épaisseurs, ainsi que leurs vitesses de croissance. Dans le processus de dépôt on signale que le flux des gouttelettes, pour chaque couche, est réalisé de manière continue.

Temps de dépôt [min]	Epaisseur [nm]	Taux de croissance [nm/min]
5	216,124	43,2248
10	365	36,5
15	446,64	29,776
20	682,343	28,41

Tableau III.2 : Valeurs des épaisseurs et des vitesses de croissance des couches ZnO.

L'évolution de la vitesse de croissance des couches de ZnO, en fonction du temps de dépôt, est représentée sur la figure III.2. On remarque que l'épaisseur des films élaborés augmente avec la croissance du temps de dépôt (voir le tableau III.2). Cette augmentation dans les valeurs des films élaborés mène à une décroissance dans les valeurs de la transmittance avec une augmentation de l'absorption. Un comportement similaire a été également observé par A. Tecaru et al pour les couches minces à base de ZnO déposé par la technique de Spray Pyrolyse pour différentes molarité de source de Zinc [59]. On constate aussi d'après la figure III.2, une décroissance de la vitesse de croissance en fonction de temps de dépôt. Ce résultat a été signalé par Malle Krunks et al. [60] tout en supposant une allure quasi linéaire.

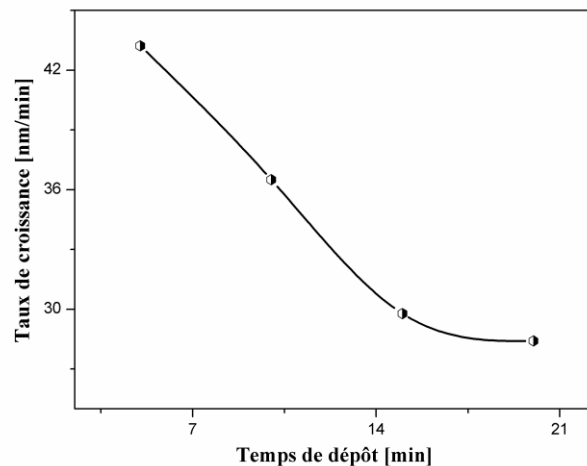


Figure III.2 : Evolutions du taux de croissance des films ZnO en fonction du temps de dépôt.

En revanche, on peut distinguer que la vitesse de croissance se comporte de manière différente avec le temps de déposition. Elle est toujours décroissante mais avec deux pentes différentes. Pour une gamme de temps de dépôt entre 5 et 15 min, la courbe indique que la chute du taux de croissance du ZnO est rapide. Au-delà d'un temps de dépôt égal à 15 jusqu'à 20 min, on obtient un taux de croissance presque constante. Ce comportement est du probablement que dans la première gamme de taux de croissance, les molécules de ZnO ne recouvrent pas uniformément la surface du substrat. La deuxième gamme (entre 15 et 20 min) montre que le processus de nucléation qui est traduit par la vitesse de dépôt a atteint un régime permanent.

b- Détermination d'énergie de Gap optique E_g

L'énergie de gap optique des couches minces est déterminée selon l'équation suivante du Tauc [45], [61] :

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

Avec : α : absorbance,

$h\nu$: énergie des photons,

A : constante,

E_g : énergie de bande interdite optique.

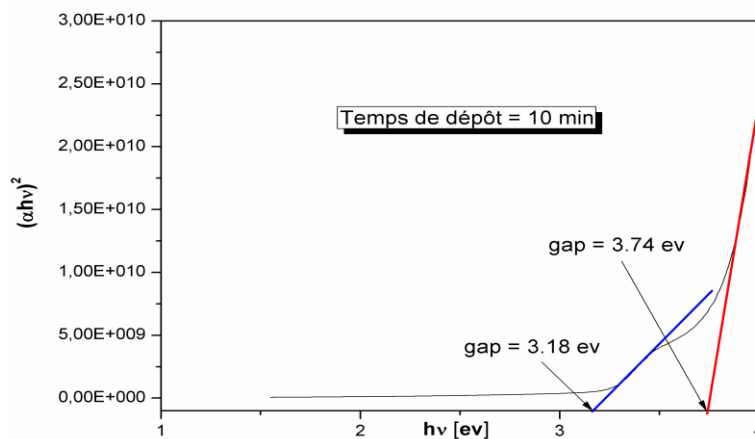


Figure III.3 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO avec un temps de dépôt égal à 10 min.

Cette équation est dépend de la représentation graphique des variables $(\alpha h\nu)^2$ en fonction du changement $h\nu$ et dessiner une tangente pour la partie linéaire de la courbe pour couper l'axe d'énergie du photon au point $(\alpha h\nu)^2 = 0$. Ce point d'intersection représente la valeur de l'énergie de gap optique, comme montre l'exemple reporté dans la figure III.3.

Sur la figure III.4, nous avons rapporté la variation du gap optique des films ZnO pour différents temps de dépôts.

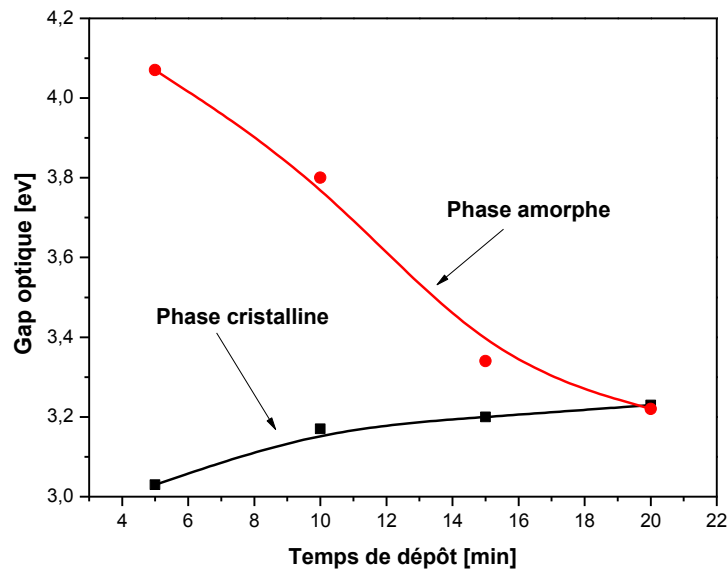


Figure III.4 : Variation du gap optique de couches minces élaborées à base de ZnO en fonction de temps de dépôt.

D'après la figure III.4, on constate la présence de deux gaps optiques en fonction de temps de dépôt. Le premier représente la phase cristalline et le deuxième signifie la phase amorphe. De plus, on remarque aussi une croissance du temps de dépôt conduit à une augmentation du gap optique de la phase cristalline avec une décroissance dans la phase amorphe. L'augmentation des valeurs du gap optique de la phase cristalline (voir le tableau III.3) avec la croissance du temps de dépôt est dû à l'effet Burstien-Moss [61-63], d'une part. Ces valeurs sont proches des valeurs du gap optique du ZnO rapportées dans la littérature [12], [14], [52]. Autrement dit, le décalage vers le bleu au début d'absorption de couche de ZnO est lié à l'augmentation de la concentration de porteurs de charges bloquant les états les plus bas de la bande de conduction (effet de Burstein-

Moss) [64]. D'autre part, l'augmentation du temps de dépôt a réduit l'énergie de bande interdite de la phase amorphe entre 4.09 et 3,22 eV. D'après la littérature, ce comportement est dû à l'apparition d'états localisés dans l'espace interdite proche de la bande de conduction résultant de défauts intrinsèques du réseau [61].

Temps de dépôt (min)	E_g (eV)
5	3.03
10	3.18
15	3.19
20	3.22

Tableau III.3 : Résume les valeurs de l'énergie du gap optique de la phase cristalline en fonction du temps de dépôt.

c- Energie d'Urbach

Le spray ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes arrivant sur le substrat peuvent se fixer au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes qui sont dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons Zn-O. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par E_v et E_c du réseau cristallin seront étendus. On appelle ces états des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_v et inférieures à E_c , se trouvent ces états (voir la figure III.5). Par ailleurs, la largeur de queue de bande est appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre.

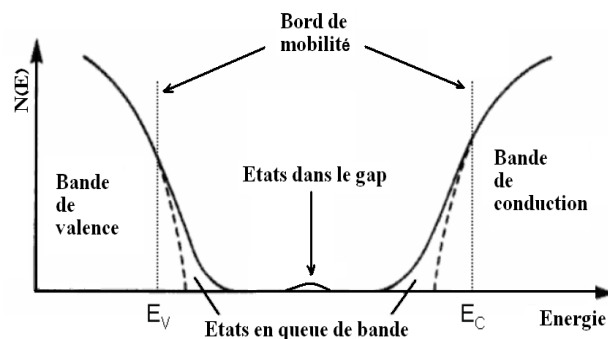


Figure III.5 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [46].

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empêtrer. Il est possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Le coefficient d'absorption est lié au désordre par la loi [65-67] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{III. 2})$$

Où (E_{00}) correspond à la largeur de queue de bande qui caractérise le désordre.

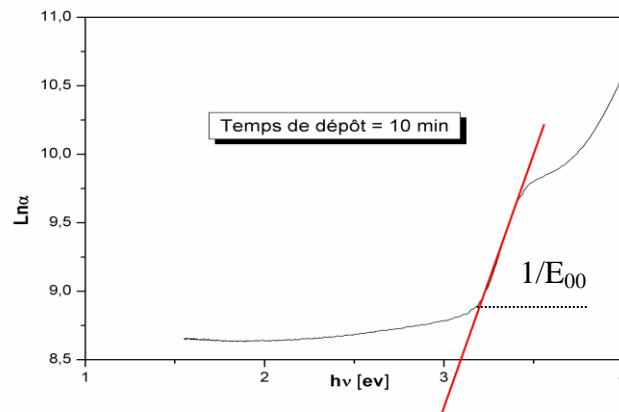


Figure III.6 : Détermination de désordre par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $\text{Ln } \alpha$ en fonction $h\nu$ pour une couche mince de ZnO avec un temps de dépôt égal à 10 min.

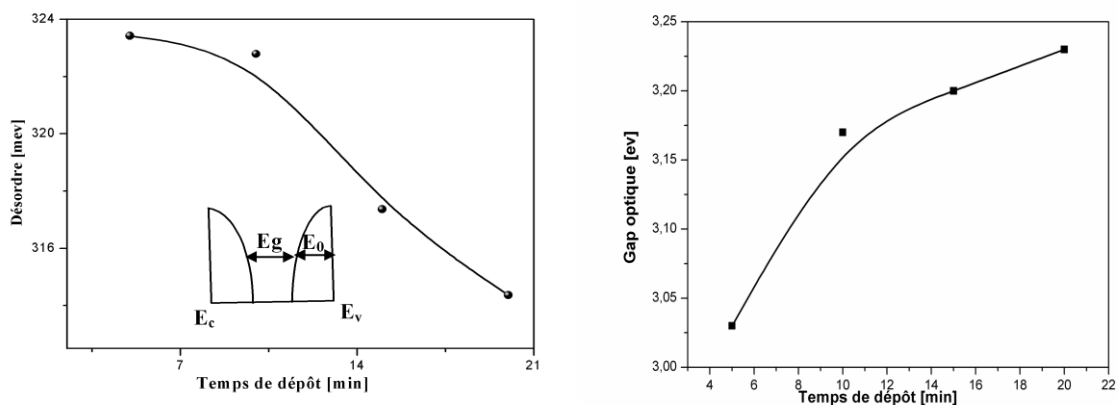


Figure III.7 : Variation du gap optique et désordre en fonction de temps de dépôt.

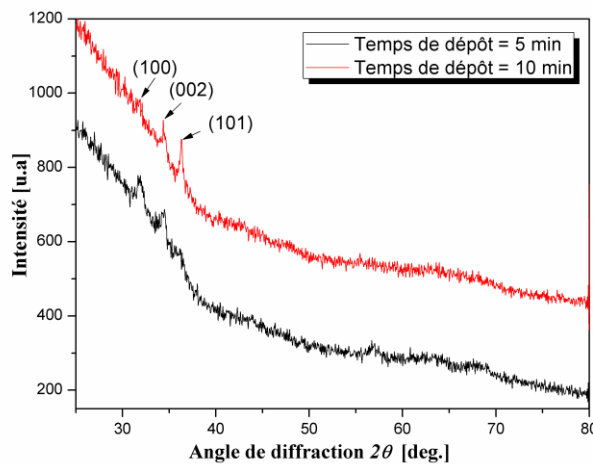
La figure III.7 montre la variation du gap optique et celle du désordre pour les films du ZnO préparés à différentes temps de dépôt, le gap optique et le désordre varient

de manière inverse. Ceci suggère que le gap optique dans nos films est gouverné par le désordre. Comme il est montré sur l'insert de la figure III.7, une diminution dans la largeur des queues de bandes à cause par l'augmentation dans le gap optique.

Autrement dit, la notion du désordre associée à l'absorption de la queue de bande et sa corrélation avec le gap optique a été présentée en premier temps, dans les films minces du silicium amorphe [68]. De plus, la relation entre la largeur de la queue de bande (désordre) et le gap optique dans nos films minces de ZnO est valide comme c'est le cas dans le silicium amorphe. D'après les travaux de S. Ilican et al [69] et G.K. Paul [70], ces résultats sont en bon accord. On peut conclure que ce résultat confirme qu'il y'a une tendance tout à fait semblable dans la corrélation entre le gap optique et la variation du désordre.

III.4- Caractérisation structurale

Pour déterminer la structure cristalline et l'orientation des couches élaborées, nous avons utilisé un diffractomètre de type D8 Advanced Diffractomètre : Bruker, doté d'un détecteur dans la configuration " θ - 2θ " (chapitre II). Les mesures ont été faites sur des couches du ZnO déposées à la température de 300 °C.



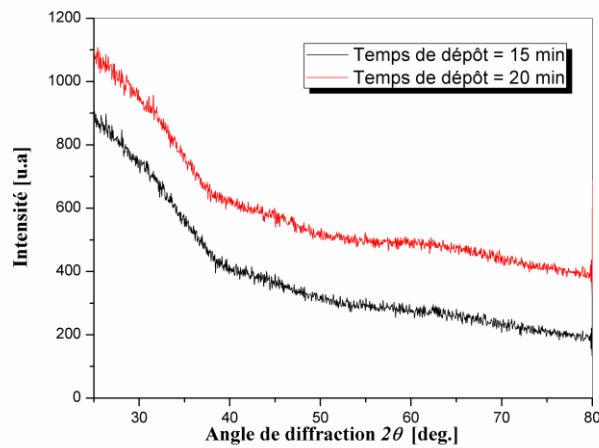


Figure III.8 : Spectres de diffraction des rayons X des couches ZnO pour des temps de dépôt égale à : 5 min, 10 min, 15 min et 20 min.

A partir des spectres du rayon X (voir la figure III.8), nous remarquons pour des temps de dépôt égal entre 5 min et 10 min la présence des pics (100), (002) et (101), relatifs au matériau ZnO, situés aux angles 32° , 34° et 36° . Le même résultat a été rapporté dans plusieurs travaux [38], [71-77]. D'après ce résultat on peut conclure que les films déposés à base de ZnO présentent une structure hexagonale de type Wurtzite. De plus, l'analyse par DRX indique aussi que les couches minces ZnO déposées ont une structure cristalline de haute qualité avec une orientation préférentielle (002) pour cette gamme de temps de dépôt. D'autre part, on observe également pour des temps de dépôt entre 15 et 20 min une disparition des pics précédentes (voir la figure III.8). Ce comportement de cette disparition dans ces pics de diffraction mène vers une structure amorphe ce qui confirme avec la variation du gap optique obtenu dans la figure III.4. Ce résultat montre que le temps de dépôt influe beaucoup sur la structure des films élaborés à base de ZnO par la transformation d'une structure cristalline pour un temps de dépôt égal à 5 et 10 min vers une structure amorphe pour des temps de dépôt égal à 15 et 20 min.

a- Taille des cristallites

La taille des cristallites des diverses couches ZnO a été calculé à partir de la largeur à mi-hauteur du pic [002]. Notons que ce pic est le plus intense dans le cas couches ZnO. La taille D des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [78] :

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

Où : D est la taille des cristallites, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [\AA] et les angles en radian.

Les résultats de la variation, en fonction de temps de dépôt, de la taille des grains relatifs aux quatre temps sont regroupés sur le tableau suivant.

Temps de dépôt [min]	Taille des cristallites [nm]
5	144
10	120

Tableau III.4 : Résume les valeurs de la taille des cristallites en fonction du temps de dépôt.

Sur le tableau III.4 nous avons rapporté l'évolution de la taille des cristallites calculée à partir du pic relatif au plan [002]. La taille des cristallites trouvées varient de 144 nm à 120 nm. La taille des cristallites de nos films est acceptable par rapport à celles rapportés dans la littérature [58]. Ce comportement est du probablement à la qualité de Zinc utilisé dans ce travail, d'une part. D'autre part, la diminution de la taille des cristallites en fonction du temps de dépôt conduit à une structure amorphe.

III.5- Caractérisation électrique

Les films transparents doivent remplir deux conditions : une bonne transmission optique et une résistivité électrique faible. Ceci est particulièrement important pour des applications dans les cellules solaires parce que la transmission optique élevée dans le domaine visible améliore le photo-courant généré et la faible résistivité conduit vers une bonne conductivité de la cellule.

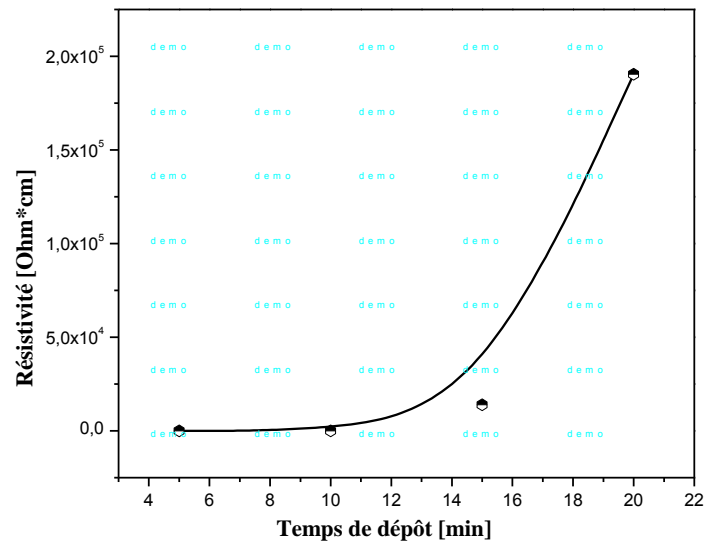
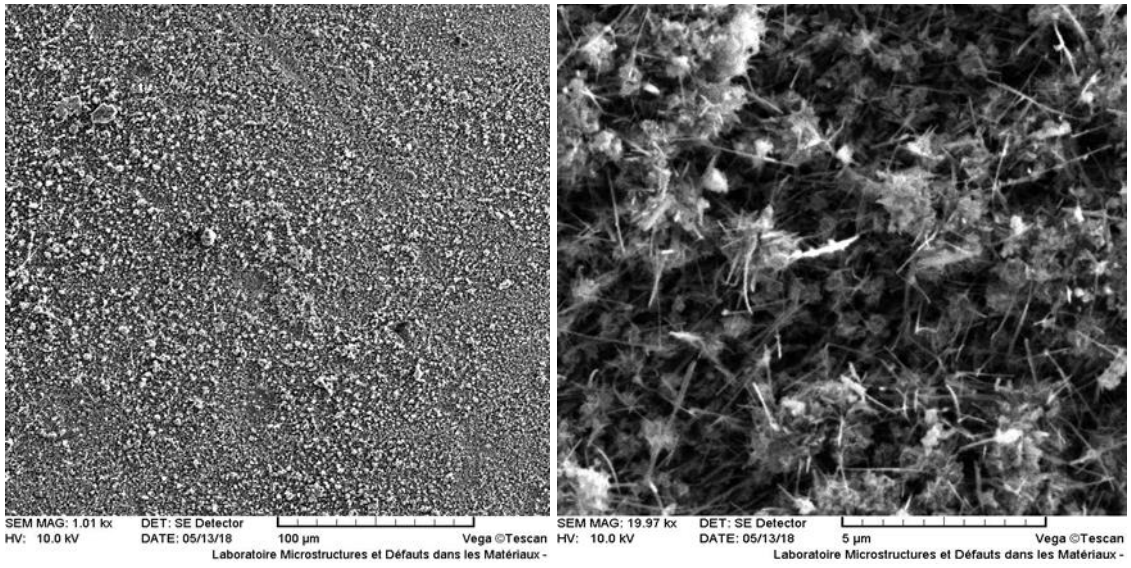


Figure III.9 : Variation de la résistivité électrique en fonction de temps de dépôt.

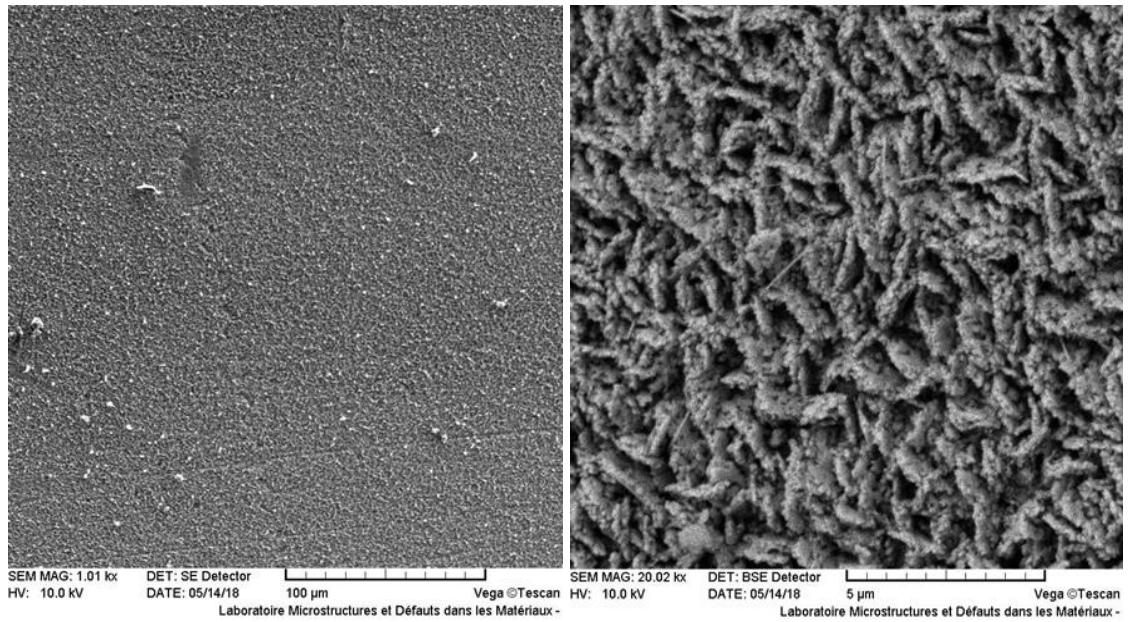
La variation de la résistivité avec le temps de dépôt des films de ZnO est représentée sur la figure III.9 on observe une augmentation de la résistivité avec l'accroissance du temps de dépôt. Ce comportement est en bon accord avec la littérature [78-81]. Cette augmentation est due à l'augmentation des barrières potentielles, car les atomes introduits sont régulés dans les joints de grains [80], [82-84]. De plus, ce comportement est du probablement à l'augmentation de l'oxygène avec l'augmentation du temps de dépôt [78], [85-86]. Pour le temps de dépôt varie entre 5 min et 10 min on obtient des faibles valeurs dans la résistivité (6.91×10^{-3} à 6.60 ($\Omega \cdot \text{cm}$)) qui conduit une forte conductivité, d'une part. D'autre part, pour les temps de dépôt supérieur à 10 min on a une forte résistivité (1.90×10^5 ($\Omega \cdot \text{cm}$)) qui mène une faible conductivité. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de DRX et le gap optique. Donc on peut conclure, que pour les faible temps de dépôt les films déposés sont de nature conductrice par contre pour les temps de dépôt élevés les films élaborés présents une nature isolantes.

III.6- Caractérisation morphologie

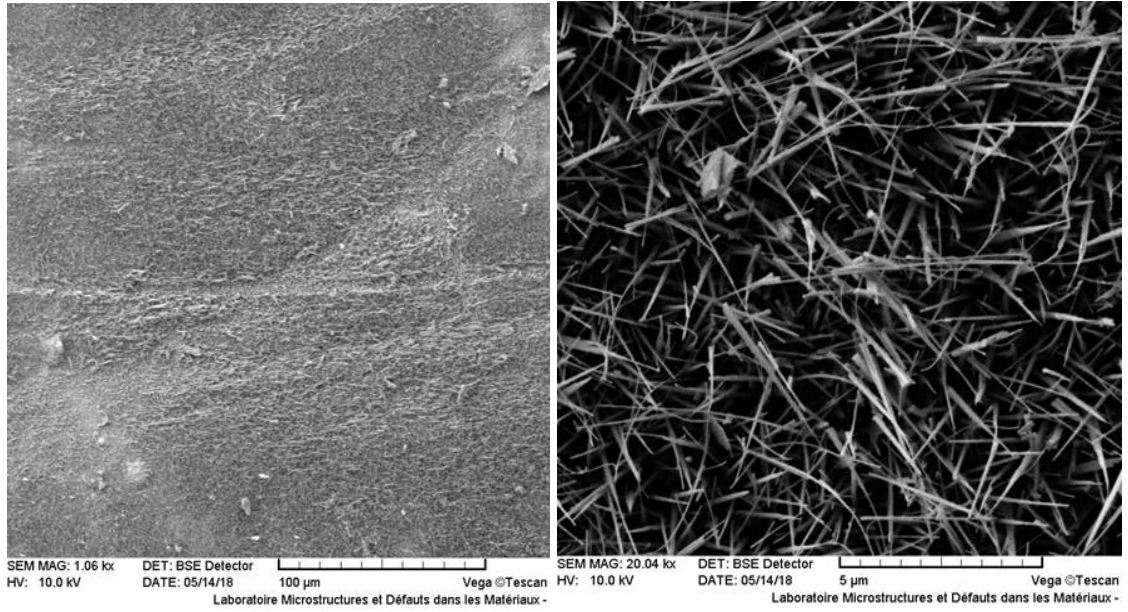
Nous avons réalisé des études microstructurales des couches minces de ZnO pour mettre en évidence certains effets dus au changement du temps de dépôt. Les micrographies de la surface de la couche obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sont présentées dans la figure III.10.



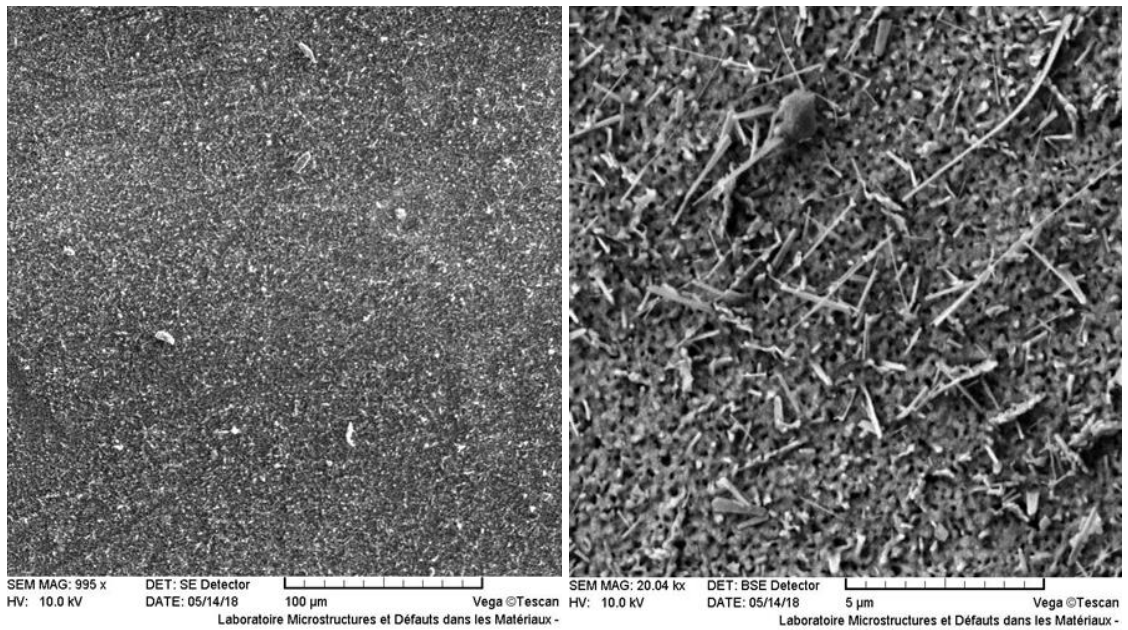
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.10 : Micrographies MEB de la surface d'une couche de ZnO préparée pendant une température de substrat fixe à 300 °C et pour différents temps de dépôt ((a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min et (d) 20 min).

Les observations au MEB ont montré que les couches de ZnO sont relativement denses. On observe aussi la présence de la rugosité pour toutes les surfaces des films.

Elles avaient des défauts de surface sous forme de microparticules, surtout celles déposées avec une durée plus longue et qui correspondent à celles les plus épaisses.

III.7- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats trouvés à base des couches d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées par la technique spray pyrolyse ultrasonique. Ces couches sont déposées à différentes temps de dépôt (5, 10, 15 et 20 min), après nous avons caractérisés ces films sur le plan optique, structural, morphologique et électrique. L'analyse par DRX a confirmé que les couches minces ZnO déposées ont une structure hexagonale Wurtzite pour les temps de dépôt entre 5 et 10 min avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c perpendiculaire au substrat. La taille des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer, cette dernière varie entre 144 nm à 120 nm pour les temps de dépôt 5 et 10 min, respectivement. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Les échantillons élaborés ont présenté une bonne transmission qui est supérieure à 80 % dans la région UV-Vis et une augmentation du gap optique de 3.03 à 3.23 eV avec l'augmentation du temps de dépôt.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées par la technique spray pyrolyse ultrasonique afin d'étudier l'effet du temps de dépôt, sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches.

Dans la première partie, nous avons joué sur les paramètres de déposition qui sont : la molarité de la solution du départ, le type du précurseur, le temps de dépôt et la température du substrat afin de l'optimisées. Finalement on a fixé la température de substrat à 300°C, la molarité à 0.1 mol/l, le précurseur est l'acétate de Zinc et la distance substrat-atomiseur (Nozzel) à 17 cm. A partir des résultats obtenus en fonction de temps de dépôt pour différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes, on peut conclure que :

✚ L'analyse par DRX a confirmé que les couches minces ZnO déposées ont une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c perpendiculaire au substrat.

✚ La taille des cristallites varie entre 144 nm à 120 nm pour les temps de dépôt 5 et 10 min, respectivement.

✚ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. De plus, les échantillons élaborés ont présenté une bonne transmission qui est supérieure à 80 % dans la région UV-Vis.

✚ Une augmentation du gap optique de 3.03 à 3.23 eV avec l'augmentation du temps de dépôt de la phase cristalline avec une diminution dans le gap optique (4.09 et 3,22 eV) dans la phase amorphe.

✚ Les films déposés pour les faible temps sont de nature conductrice par contre pour les temps de dépôt élevés les films élaborés présents une nature isolantes.

✚ Les observations au MEB montré que les couches de ZnO sont relativement denses, de plus la présence de la rugosité pour toutes les surfaces des films.

Comme parspictive, en vue d'identifier les autres paramètres des couches minces ZnO, nous projetons d'effectuer ce qui suit :

- Effectuer des mesures d'observations de la surface par AFM et surtout d'étudier la structure et le mode de croissance par MET.
- Les mesures par effet Hall : qui permettent de connaître la résistivité et surtout de déterminer la densité et la mobilité des porteurs dans les films. Il devient alors possible de lier les propriétés structurales et électriques.
- Explorer l'influence des autres paramètres de dépôt : la variation de la distance, la température de substrat, la distance bec-substrat.....
- Elaborer des couches analogues par une autre méthode afin de comparer l'effet de la technique sur les propriétés des couches.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A.P. Rambu, V. Nica and M. Dobromir, “ Influence of Fe-doping on the optical and electrical properties of ZnO films ”, Elsevier, Superlattices and Microstructures, 59, p. 87–96, 2013.
- [2] J. Song, S.A. Kulinich, J. Yan, Z. Li, J. He, C. Kan and H. Zeng, “ Epitaxial ZnO nanowire-on-nanoplate structures as efficient and transferable field emitters ”, Adv. Mater, 25 (40), p. 5750–5755, 2013.
- [3] T. Wang, Z. Jiao, T. Chen, Y. Li, W. Ren, S. Lin, G. Lu, J. Ye and Y. Bi, “ Vertically aligned ZnO nanowire arrays tip-grafted with silver nanoparticles for photoelectrochemical applications ”, Nanoscale, 5, p. 7552–7557, 2013.
- [4] S.O. Elhamali, W.M. Cranton, N. Kalfagiannis, X. Hou, R. Ranson and D.C. Koutsogeorgis, “ Enhanced electrical and optical properties of room temperature deposited Aluminium doped Zinc Oxide (AZO) thin films by excimer laser annealing ”, Elsevier, Optics and Lasers in Engineering, 80, p. 45 – 51, 2016.
- [5] Avinash Rokade, Sachin Rondiya, Abhijit Date, Vidhika Sharma, Mohit Prasad, Habib Pathan and Sandesh Jadkar, “ Electrochemical synthesis of core-shell ZnO/CdS nanostructure for photocatalytic water splitting application ”, 1st International Conference on Energy and Power, RMIT University, Melbourne, Australia, Elsevier, Energy Procedia, 110, p. 121–127, 14-16 December 2016.
- [6] Jingpeng Li, Qingfeng Sun, Chunde Jin and Jian Li, “ Comprehensive studies of the hydrothermal growth of ZnO nanocrystals on the surface of bamboo ”, Elsevier, Ceramics International, 41, p. 921 – 929, 2015.
- [7] G. Bugnon, T. Söderström, S. Nicolay, L. Ding, M. Despeisse, A. Hedler, J. Eberhardt, C. Wachtendorf and C. Ballif, “ LPCVD ZnO-based intermediate reflector for micromorph tandem solar cells ”, Solar Energy Materials & Solar Cells, 95, p. 2161–2166, 2011.
- [8] G.M. Ali, J.C. Moore, A.K. Kadhim and C. Thompson, “ Electrical and optical effects of Pd microplates embedded in ZnO thin film based MSM UV photodetectors: A comparative study ”, Elsevier, Sensors and Actuators, 209, p. 16–23, 2014.
- [9] R. Jayakrishnan, K. Mohanachandran, R. Sreekumar, C. Sudha Kartha and K.P. Vijayakumar, “ ZnO thin Films with blue emission grown using chemical spray pyrolysis ”, Materials Science in Semiconductor Processing, 16, p. 326–331, 2013.

- [10] R. Swapna, M. Ashok, G. Muralidharan and M.C. Santhosh Kumar, “ Microstructural, electrical and optical properties of ZnO : Mo thin films with various thickness by spray pyrolysis ”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, p. 68–75, 2013.
- [11] M. Houshmand, H. Esmaili, M. H. Zandi and N. E. Gorji, “ Degradation and device physics modeling of TiO₂/CZTS ultrathin film photovoltaics ”, Elsevier, *Materials Letters*, 157, p. 123 – 126, 2015.
- [12] Hamed Rashidi, Ali Ahmadpour, Mostafa Gholizadeh, Fatemeh F. Bamoharram and Fatemeh Moosavi, “ Effect of Magnetized Ethanol on the Shape Evolution of Zinc Oxide from Nanoparticles to Microrods: Experimental and Molecular Dynamic Simulation Study ”, Elsevier, *Advanced Powder Technology*, 29, p. 349–358, 2018.
- [13] Dawei Wang, Zhiwei Li, Jian Zhou, Hong Fang, Xiang He, Puru Jena, Jing-Bin Zeng and Wei-Ning Wang, “ Simultaneous Detection and Removal of Formaldehyde at Room Temperature: Janus Au@ZnO@ZIF-8 Nanoparticles ”, Springer, *Nano-Micro Lett*, 10:4, p. 1–11, 2018.
- [14] M.M. Arafat, J.Y. Ong and A.S.M.A. Haseeb, “ Selectivity shifting behavior of Pd nanoparticles loaded zinc stannate/zinc oxide (Zn₂SnO₄/ZnO) nanowires sensors ”, Elsevier, *Applied Surface Science*, 435, p. 928–936, 2018.
- [15] Rujun Sun, Daming Zhuang, Ming Zhao, Qianming Gong, Yaowei Wei, Guoan Ren and Yixuan Wu, “ Cu₂ZnSnSSe₄ solar cells with 9.6 % efficiency via selenizing Cu-Zn-Sn-S precursor sputtered from a quaternary target ”, Elsevier, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174, p. 42–49, 2018.
- [16] M. Henry, F. Hervé, “ Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Cours et exercices corrigés ”, 6^e édition, Dunod, 2009.
- [17] Nikša Krstulovic, Krešimir Salamon, Ognjen Budimlija, Janez Kovac, Jasna Dasovic, Polona Umek and Ivana Capan, “ Parameters optimization for synthesis of Al-doped ZnO nanoparticles by laser ablation in water ”, Elsevier, *Applied Surface Science*, 440, p. 916–925, 2018.
- [18] Othmane Mohamed, “ Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique ”, Mémoire de MAGISTER, Université Mohamed kheider-Biskra, 2010.
- [19] G. Kartopu, D. Turkay, C. Ozcan, W. Hadibrata, P. Aurang, S. Yerci, H.E. Unalan, V. Barrioz, Y. Qu, L. Bowen, A.K. Gürlek, P. Maiello, R. Turan and S.J.C. Irvine, “

- Photovoltaic performance of CdS/CdTe junctions on ZnO nanorod arrays ”, Elsevier, Solar Energy Materials and Solar Cells, 176, p. 100 – 108, 2018.
- [20] U. S. Mbamara, B. Olofinjana, O. O. Ajayi, C. Lorenzo-Martin, E. I. Obiajunwa and E. O. B. Ajayi, “ Friction and wear behavior of nitrogen-doped ZnO thin films deposited via MOCVD under dry contact ”, Elsevier, Engineering Science and Technology, an International Journal, 19, p. 956 – 963, 2016.
- [21] A. Mennad, “ Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications ”, Revue des Energies Renouvelables, Vol. 18, N°4, p. 713 – 719, 2015.
- [22] L.I. Popova, M.G. MICHAÏLOV, V.K. GUEORGUIEV and A. SHOPOV, “ Structure and Morphology of thin SnO₂ ”, Elsevier, Thin Solid Films, 186, p. 259 – 262, 1990.
- [23] S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee and J. H. Boo, “ Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties ”, Elsevier, Thin solid films, p. 435, 713 – 719, 2003.
- [24] S. Zerkout, Thèse de DOCTORAT, Université de Constantine.
- [25] G. K. Wehner, Phys.Rev, p. 690, 1971.
- [26] C. Pedoussat, Thèse de DOCTORAT, Université Paul Sabatier-Toulouse, 1999.
- [27] De la torre Y Ramos J. Thèse de DOCTORAT, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2003.
- [28] F-Josef Haug, Thesis of DOCTORAT, Swiss Federal Institute of technologie Zurich, 2001.
- [29] K. Okuyama, I.Wuled Lenggorro, Chemical Engineering Science, 58, p. 537 – 547, 2003.
- [30] www.librecours.org/document/4/402.pdf.
- [31] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2001.
- [32] HAFDALLAH Abdelkader, “ Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique ”, Mémoire de MAGISTER, Université de Mentouri-Constantine, 2007.
- [33] X. Yang, Z. Zhang, T. Ding, N. Wang, G. Chen, C. Dang, H. Volkan Demir and X. W. Sun, “ High-efficiency all-inorganic full-colour quantum dot light-emitting diodes ”, Elsevier, Nano Energy, 46, p. 229 – 233, 2018.

- [34] M. Lu, P. de Bruyn, H. T. Nicolai, G-J. A. H. Wetzelaer and Paul W.M. Blom, “ Hole-enhanced electron injection from ZnO in inverted polymer light-emitting diodes ”, Elsevier, *Organic Electronics*, 13, p. 1693 – 1699, 2012.
- [35] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann and J. Geurts, “ Zinc oxide from fundamental properties towards novel applications ”, Springer, 2010.
- [36] Noua Bouhssira, “ Elaboration des films minces d’oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés ”, Thèse de DOCTORAT, Université Constantine 1, 2013.
- [37] Z. Lu, X. Chen, J. Zhou, Z. Jiang, S. Huang, F. Zhu, X. Piao and Z. Sun, “ Performance enhancement in inverted polymer solar cells incorporating ultrathin Au and LiF modified ZnO electron transporting interlayer ”, Elsevier, *Organic Electronics*, 17, p. 364 – 370, 2015.
- [38] Luís F. da Silva, J.-C. M’Peko, Ariadne C. Catto, Sandrine Bernardini, Valmor R. Mastelaro, Khalifa Aguir, Caue Ribeiro and Elson Longo, “ UV-enhanced ozone gas sensing response of ZnO-SnO₂ heterojunctions at room temperature ”, Elsevier, *Sensors and Actuators B*, 240, p. 573–579, 2017.
- [39] P.M. Martin, M. S. Good, Elsevier, *Thin Solid Films*, 379, p. 253 – 258, 2000.
- [40] M. Maache, “ Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse ”, 2005.
- [41] K. L. Chopra. S. Major and D.K. Panday, Elsevier, *Thin Solid Films*, p. 102 – 105, 1983.
- [42] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université Montpellier II, France, 2002.
- [43] B.N. Pawar, S.R. Jadkar and M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell*.
- [44] F. M. Li, G. W. Hsieh, S. Dalal, M. C. Newton, J. E. Stott, P. Hiralal, A. Nathan, P. A. Warburton, H. E. Unalan, P. Beecher, A. J. Flewitt, I. Robinson, G. Amaratunga and W. I. Milne, “ Zinc oxide nanostructures and high electron mobility nanocomposite thin film transistors ”, *IEEE Transactions On Electron Devices*, Vol. 55, N°11, p. 3001 – 3011, 2008.
- [45] Joydip Ghosh, Ramesh Ghosha and P.K. Giri, “ Tuning the visible photoluminescence in Al doped ZnO thin film and its application in label-free glucose detection ”, Elsevier, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 254, p. 681–689, 2018.
- [46] Lilia Baghriche, “ Elaboration et caractérisation des couches minces d’oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique ”, Thèse de DOCTORAT, Université, Freres Mentouri, 2015.

- [47] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT, 2001.
- [48] A. Benzagouta, Thèse de DOCTORAT, Université de Constantine, 2004.
- [49] A.N. Reed, P.J. Shamberger, J.J. Hu, C. Muratore, J.E. Bultman and A.A. Voevodin, “ Microstructure of ZnO thin films deposited by high power impulse magnetron sputtering ”, Elsevier, Thin Solid Films, 579, p. 30–37, 2015.
- [50] Christian Brox-Nilsen, Jidong Jin, Yi Luo, Peng Bao and Aimin M. Song, “ Sputtered ZnO Thin-Film Transistors With Carrier Mobility Over 50 cm²/Vs ”, IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, VOL. 60, NO. 10, p. 3424–3428, 2013.
- [51] M. Johan. Carlsson, Thesis for the degree of Doctor, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Sweden, 2002.
- [52] G. Byzinski, A. P. Pereira, D. P. Volanti, C. R. and E. Longo, “ High-performance ultraviolet-visible driven ZnO morphologies photocatalyst obtained by microwave-assisted hydrothermal method ”, Elsevier, J. of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 353, p. 358 – 367, 2018.
- [53] H. SEFARDJELLA, “ Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain ”, Thèse de DOCTORAT en Sciences, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.
- [54] K. DAOUDI, “ ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL ”, Thèse de DOCTORAT, l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1, 2003.
- [55] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S. Magalhaes, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva Jr, I. Pepe and A. Ferreira da Silva, Applied Surface Science, 252, p. 5361 – 5364, 2006.
- [56] M. MAACHE, “ Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel ”, Thèse de DOCTORAT, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA, 2014.
- [57] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar and Ch-H.Fischer, Appl. Phys. Lett, 80, p. 3518, 2002.
- [58] Chin-Yi Tsai, Jyong-Di Lai, Shih-Wei Feng, Chien-Hsun Chen, Fann-Wei Yang, Hsiang-Chen Wang and Li-Wei Tu, “ Characterizations and growth of textured well-faceted ZnO films by low-pressure chemical vapor deposition on ITO glass substrates ”, Elsevier, Superlattices and Microstructures, 111, p. 1073–1081, 2017.

- [59] A. TECARU, A.-I. DANCIU, V. MUŞAT, E. FORTUNATO and E. ELANGOVAN, “ Zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis ”, *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS* Vol. 12, N°9, p. 1889 – 1893, September 2010.
- [60] A. Bougrine, A. El. Hichou, M. Abdou, J. Ebothie, A. Kuchouna, M. Troyon, “ Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis ”, *Materials Chemistry and Physics*, 80, p. 438–445, 2003. Ecolepolytechnique de Grenoble, 2007.
- [61] Hassan Guendouz, Abdelhamid Bouaine and Noureddine Brihi, “ Biphasic effect on structural, optical, and electrical properties of Al-Sn codoped Zn O thin films deposited by sol-gel spin-coating technique ”, *Elsevier, Optik*, 158, p. 1342–1348, 2018.
- [62] M.D. Tyona, S.B. Jambure, C.D. Lokhande, A.G. Banpurkar, R.U. Osuji and F.I. Ezema, “ Dye-sensitized solar cells based on Al-doped ZnO photoelectrodes sensitized with rhodamine ”, *Elsevier, Materials Letters*, 220, 281–284, 2018.
- [63] J.P. Kar, S. Kim, B. Shin, K.I. Park, K.J. Ahn, W. Lee, J.H. Cho and J.M. Myoung, “ Influence of sputtering pressure on morphological, mechanical and electrical properties of Al-doped ZnO films ”, *Elsevier, Solid-State Electronics*, 54, p. 1447–1450, 2010.
- [64] Daniel Meljanac, Krunoslav Juraić, Vilko Mandić, Hrvoje Skenderović, Sigrid Bernstorff, Jasper R. Plaisier, Ana Šantić, Andreja Gajović, Branko Šantić and Davor Gracina, “ The influence of thermal annealing on the structural, optical and electrical properties of AZO thin films deposited by magnetron sputtering ”, *Elsevier, Surface & Coatings Technology*, 321, p. 292–299, 2017.
- [65] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida and N. Attaf, “ In doped ZnO thin films ”, *Elsevier, Journal of Alloys and Compounds*, 509, p. 7267–7270, 2011.
- [66] E. Muchuweni, T.S. Sathiaraj and H. Nyakoty, “ Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications ”, *Elsevier, Heliyon*, 3, p. e00285, 2017.
- [67] Yacine Aoun, Boubaker Benhaoua, Said Benramache and Brahim Gasmi, “ Effect of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by spray pyrolysis technique ”, *Elsevier, Optik*, 126, p. 5407–5411, 2015.

- [68] Ilican S, Caglar Y, Caglar M and Demirci B, “ Polycrystalline indium-doped ZnO thin films : preparation and characterization ”, *J. Optoelectron. Adv. Mater*, 10, p. 2592, 2008.
- [69] Paul G K, Bandyopadhyay S, Sen S K and Sen S, “ Structural, optical and electrical studies on sol–gel deposited Zr doped ZnO films ”, *Mater. Chem. Phys*, 79, p. 71, 2003.
- [70] Malle Krunks, Enn Mellikov, “ Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method ”, Elsevier, *Thin Solid Films*, 270, p. 33–36, 1995.
- [71] R.V. Ingle, A.T. Supekar, S.D. Sartale, P.K. Baviskar and H.M. Pathan, “ Cadmium sulfide coated zinc oxide photoelectrode: Preparation and characterization ”, Elsevier, *Optik*, 161, p. 166–171, 2018.
- [72] Luciana D. Trino, Leonardo F.G. Dias, Luiz G.S. Albano, Erika S. Bronze-Uhle, Elidiane C. Rangel, Carlos F.O. Graeff and Paulo N. Lisboa-Filho, “ Zinc oxide surface functionalization and related effects on corrosion resistance of titanium implants ”, Elsevier, *Ceramics International*, 44, p. 4000–4008, 2018.
- [73] Sara Teixeira, P.M. Martins, S. Lanceros-Méndez, Klaus Kühna and Gianaurelio Cuniberti, “ Reusability of photocatalytic TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized in poly(vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene ”, Elsevier, *Applied Surface Science*, 384, p. 497–504, 2016.
- [74] Roberto López, Enrique Vigueras-Santiago, Alfredo Rafael Vilchis-Nestor, Victor Hugo Castrejón-Sánchez, Marco A. Camacho-López and Nayely Torres-Gómez, “ Ether gas-sensor based on Au nanoparticles-decorated ZnO microstructures ”, Elsevier, *Results in Physics*, 7, p. 1818–1823, 2017.
- [75] Biao Wan, Yupeng Yan, Yuanzhi Tang, Yuge Bai, Fan Liu, Wenfeng Tan, Qiaoyun Huang and Xionghan Feng, “ Effects of polyphosphates and orthophosphate on the dissolution and transformation of ZnO nanoparticles ”, Elsevier, *Chemosphere*, 176, p. 255–265, 2017.
- [76] Yang Zhao, Xifei Li, Lei Dong, Bo Yan, Hui Shan, Dejun Li and Xueliang Sun, “ Electrospun SnO₂-ZnO nanofibers with improved electrochemical performance as anode materials for lithium-ion batteries ”, Elsevier, *international journal of hydrogen energy*, 40, p. 14338–14344, 2015.
- [77] Renyun Zhang, Magnus Hummelgård and Håkan Olin, “ A facile one-step method for synthesising a parallelogram-shaped single-crystalline ZnO nanosheet ”, Elsevier, *Materials Science and Engineering B*, 184, p. 1–6, 2014.

- [78] A. Zaier, A. Meftah, A.Y. Jaber, A.A. Abdelaziz and M.S. Aida, “ Annealing effects on the structural, electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by thermal evaporation technique ”, Elsevier, Journal of King Saud University – Science, 27, p. 356–360, 2015.
- [79] Chu SY, Water W and Liaw JT, “ Influence of post- deposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering ”, Journal of the European Ceramic Society, 23, p. 1593–8, 2003.
- [80] Mohsen Ghasemi Varnamkhasti, Hamid Reza Fallah and Mehdi Zadsar, “ Effect of heat treatment on characteristics of nanocrystalline ZnO films by electron beam evaporation ”, Elsevier, Vacuum, 86, p. 871–875, 2012.
- [81] Al Asmar R, Ferblantier G, Mailly F, Gall-Borrut P and Foucaran A, “ Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films ”, Elsevier, Thin Solid Films, 473,p. 49–53, 2005.
- [82] S. Benramache, B. Benhaoua, “ Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique ”, Superlattices Microstruct, 52, p. 1062–1070, 2012.
- [83] S. Benramache, B. Benhaoua, “ Influence of substrate temperature and Cobaltconcentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by ultrasonic spray technique ”, Superlattices Microstruct, 52, p. 807–815, 2012.
- [84] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua and M. Jlassi, “ Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic ”, Superlattices Microstruct, 70, p. 61–69, 2014.
- [85] M. Stamataki, I. Fasaki, G. Tsonos, D. Tsamakis and M. Kompitsas, “ Annealing effects on the structural, electrical and H₂ sensing properties of transparent ZnO thin films, grown by pulsed laser deposition ”, Elsevier, Thin Solid Films, 518, p. 1326–1331, 2009.
- [86] F. Bittau, A. Abbas, K.L. Barth, J.W. Bowers and J.M.Walls, “ The effect of temperature on resistive ZnO layers and the performance of thin film CdTe solar cells ”, Elsevier, Thin Solid Films, 633, p. 92–96, 2017.

Abstract

In this work, we studied the influence of the deposition time on the structural, morphological, electrical and optical properties of zinc oxide thin films (ZnO) deposited on glass substrates by the ultrasonic pyrolysis spray method. The solution used in this deposit is composed of methanol and zinc acetate ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$). XRD analysis confirmed that the deposited ZnO thin films have a hexagonal Wurtzite structure with a preferential orientation (002) along the c axis perpendicular to the substrate. The analysis by the UV-Visible spectrophotometer represents an important characteristic making it possible to evaluate the quality of the deposited layers. In addition, the elaborate samples showed good transmission that is greater than 80 % in the UV-Vis region. The increase of the optical gap from 3.03 to 3.23 eV with the increase of the crystalline phase deposition time with a decrease in the optical gap (4.09 and 3.22 eV) in the amorphous phase.

Keywords : Thin films, deposit time effect, optical properties, spray pyrolysis, ZnO.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence du temps de dépôt sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées sur des substrats en verre par la méthode de spray pyrolyse ultrasonique. La solution utilisée dans ce dépôt est composée de méthanol et d'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$). L'analyse par DRX a confirmé que les couches minces ZnO déposées ont une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c perpendiculaire au substrat. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. De plus, les échantillons élaborés ont présenté une bonne transmission qui est supérieure à 80 % dans la région UV-Vis. L'augmentation du gap optique de 3.03 à 3.23 eV avec l'augmentation du temps de dépôt de la phase cristalline avec une diminution dans le gap optique (4.09 et 3,22 eV) dans la phase amorphe.

Mots-clés : Couches minces, effet temps de dépôt, propriétés optique, spray pyrolyse, ZnO.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير وقت الترسيب على الخصائص البنيوية، المورفولوجية، الكهربائية والضوئية للأغشية الرقيقة المكونة من أكسيد الزنك (ZnO) المودعة على ركائز زجاجية بواسطة طريقة رذاذ الانحلال بالموجات فوق الصوتية. المحلول المستخدم في هذا الترسيب يتكون من الميثانول و أسيتات الزنك ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$). انعراج الأشعة السينية (DRX) أكد أن الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) لها هيكل سداسي مع اتجاه تفضيلي (002) على طول المحور c عمودي على الركيزة. يمثل التحليل بواسطة الطيف (UV-Vis) خاصية مهمة تسمح بتقييم جودة الطبقات المودعة. بالإضافة الى ذلك، أظهرت العينات المحضرة نفاذية جيدة أكبر من 80 % في المنطقة (UV-Vis). زيادة زمن الترسيب أدى الى زيادة فجوة الطاقة البصرية للمرحلة البلورية من 3.03 eV الى 3.23 eV و أدى الى انخفاض فجوة الطاقة البصرية للمرحلة غير المتبلورة من 4.09 eV الى 3.22 eV.

الكلمات الدالة : الطبقات الرقيقة، تأثير زمن الترسيب، الخصائص الضوئية، رذاذ الانحلال الحراري، أكسيد الزنك.