

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE  
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOUHMED BOUDIAF-M'SILA**

**Faculté de Technologies**

**Domaine des Sciences ET Technologies**

**Département Electronique**

**Filière : Electronique**

**N° Ordre : 2021/ ME /**

**Spécialité : Micro-électronique**



**Mémoire de fin d'étude**

**En vue de l'obtention du diplôme**

**MASTER**

Présenté par :

**MAHROUG ACHWAK  
CHEBABHI HALA**

Thème

**Etude de l'effet de la température de dépôt sur  
les propriétés optoélectroniques des couches  
minées de ZnO co-dopées F, Co et Mg**

**Membres de jury :**

<b>Présidente</b>	<b>Mlle. Farida KEBAILI</b>	<b>Université de M'sila</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>Mr. Noubel GUERMAT</b>	<b>Université de M'sila</b>
<b>Examineur</b>	<b>Mr. Faycal SAADAKHELKHAL</b>	<b>Université de M'sila</b>

**Année Universitaire : 2020/2021**

## Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré et étudié les propriétés structurales, optiques et électriques du ZnO/8%F/1%Co/3%Mg déposé par la technique de pyrolyse par pulvérisation préparé pour une température de substrat variant de 250 °C à 400 °C et un temps de dépôt égal à 10 min avec la concentration de 0,1 mol/l, afin d'optimiser le précurseur qui permet d'avoir une conductivité et une transmittance élevées. Les films minces préparés ont été caractérisés par spectrophotomètre UV-VIS, analyse par diffraction des rayons X (XRD) et électrique. La caractérisation structurale de la couche par analyse des spectres de diffraction des rayons X a montré que le ZnO/8%F/1%Co/3%Mg est de nature polycristalline. Le spectrophotomètre UV-Visible de ces films confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg avec une transmittance d'environ 80% ou 83% dans le visible, respectivement. L'énergie optique directe de la bande interdite calculée à partir des spectres de transmittance avec des valeurs comprises entre 3,28 eV et 3,32 eV avec augmentation de la température du substrat de 250°C à 400°C. La mesure de la résistivité électrique a également montré que l'augmentation de la conductivité du film mince ZnO/8 %F/1 %Co/3 %Mg avec l'augmentation de Ts.

**Mots clés :** Films minces, ZnO/8%F/1%Co/3%Mg, Pyrolyse par pulvérisation, XRD, Transmission.

## المخلص

في هذا العمل، قمنا بتفصيل ودراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لـ ZnO / 8% F / 1% Co / 3% Mg المخلوط بتقنية الانحلال الحراري بالرش المعدة لدرجات حرارة تتراوح من 250 درجة مئوية إلى 400 درجة مئوية ووقت ترسيب يساوي 10 دقائق بتركيز 0.1 مول / لتر ، من أجل تحسين المادة الأولية التي تسمح بالحصول على موصلية عالية ونفاذية عالية. تميزت الأغشية الرقيقة المحضرة بمقياس الطيف الضوئي UV-VIS وتحليل حيود الأشعة السينية (XRD) والكهربائية. أظهر التوصيف الهيكلي للطبقة عن طريق تحليل أطياف حيود الأشعة السينية أن ZnO / 8% F / 1% Co / 3% Mg متعدد البلورات بطبيعته. يؤكد مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية المرئية لهذه الأفلام أنه من الممكن الحصول على أغشية شفافة جيدة من ZnO / 8% F / 1% Co / 3% Mg بنفاذية تبلغ حوالي 80% أو 83% في المرئي ، على التوالي. يتم حساب طاقة فجوة النطاق البصري المباشر من أطياف النفاذية بقيم في حدود 3.28 فولت - 3.32 فولت مع زيادة درجة حرارة الركيزة من 250 درجة مئوية إلى 400 درجة مئوية. كما أظهر قياس المقاومة الكهربائية أن زيادة التوصيل للغشاء الرقيق ZnO / 8% F / 1% Co / 3% Mg مع زيادة Ts.

الكلمات الرئيسية: رقيقة fims ، ZnO / 8% F / 1% Co / 3% Mg ، رذاذ الانحلال الحراري ، XRD ، النفاذية

## **Abstract**

In this work, we have elaborated and studied the structural, optical, and electrical properties of the ZnO/8%F/1%Co/3%Mg deposited by the spray pyrolysis technique prepared for a substrate temperature varied from 250 °C to 400 °C and a deposition time equal to 10 min with the concentration of 0.1 mol/l, in order to optimize the precursor which allows to have a high conductivity and high transmittance. The prepared thin films were characterized by UV-VIS Spectrophotometer, X-Ray Diffraction analysis (XRD) and electrical. The structural characterization of layer by analysis of the spectra of diffraction of the X-ray showed that the ZnO/8%F/1%Co/3%Mg is polycrystalline in nature. The UV-Visible spectrophotometer of these films confirms that it is possible to obtain good transparent films of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg with a transmittance of about 80% or 83% in the visible, respectively. The direct optical band gap energy calculated from the transmittance spectra with the values in the range of 3.28 eV - 3.32 eV with augmentation of substrate temperature for 250°C to 400°C. The measurement of the electrical resistivity also showed that the conductivity increase of the ZnO/8%F/1%Co/3%Mg thin film with increasing Ts.

**Keywords:** Thin films, ZnO/8%F/1%Co/3%Mg, Spray pyrolysis, XRD, Transmittance.

## Remerciements

*Tout d'abord, Nous remercions ALLAH miséricorde de nous avoir donné la volonté, le courage et la patience qui nous ont permis de réaliser ce travail.*

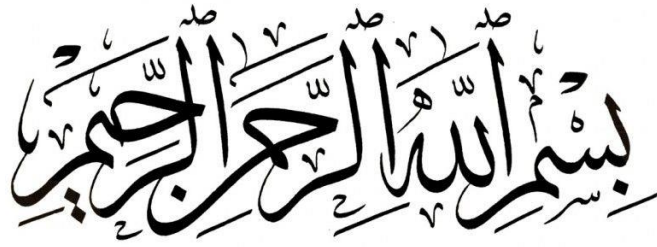
*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre encadreur Mr. Noubeil Guermat d'avoir proposé ce sujet et pour avoir dirigé notre travail durant la période d'élaboration de ce mémoire.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude pour nous avoir fait profiter de leurs connaissances, mais aussi de leurs méthodes de travail, et surtout de leur rigueur scientifique.*

*Nos remerciements s'adressent également à tous les membres de Jury, président Farida KEBAILI et Examineur Faycal SAADAKHELKH qui ont accepté de nous honorer, de leur présence et de juger notre travail.*

*Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants du département d'électronique sans oublier toutes les personnes de ce même département.*

*Enfin, nous remercions A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet de fin d'études.*



## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

✚ *A mon cher père et ma chère mère.*

✚ *A mes chers frères et sœurs.*

✚ *A toute ma famille.*

*A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science  
et à tous ceux qui utilisent la science pour le bien  
et la prospérité de l'humanité.*

LISTE DES FIGURES.....	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	v
ABREVIATION ET NOTATION.....	vi

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

### CHAPITRE I *Couches minces d'oxyde de zinc et techniques de dépôts*

<b>I.1. INTRODUCTION</b> .....	05
<b>I.2. LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS (OTCS)</b> .....	05
I.2.1 Définition .....	05
I.2.2 Théorie des bandes .....	05
I.2.3. Propriétés physico-chimiques .....	06
I.2.4 Les propriétés électriques .....	07
a. Conductivité.....	07
b. Résistivité.....	07
c. Le dopage des TCOs.....	07
c.1. Dopage n .....	07
c.2. Dopage p.....	08
I.2.5. Applications des TCOs .....	08
<b>I.3. Couches minces</b> .....	09
I.3.1. Définition .....	10
I.3.2. Mécanismes de croissance des couches minces.....	12
a. nucléation .....	12
b. La coalescence .....	13
c. La croissance .....	13
I.3.3. Techniques de dépôts des couches minces.....	14
I.3.3.1. Les méthodes physiques .....	15
a. Dépôt par pulvérisation cathodique.....	15
b. Dépôt par ablation laser(PLD: Pulsed Laser Deposition).....	16
c. Épitaxie par jet moléculaire (MBE).....	17
I.3.3.2. Les méthodes chimiques.....	17
a. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition).....	17
b. Dépôt spray pyrolyse .....	18
<b>I.4. L'OXYDE DE ZINC (ZNO)</b> .....	19
I.4.1. Les propriétés du ZnO.....	19
I.4.2 Propriétés électriques.....	21
I.4.3. Dopage de l'oxyde de zinc .....	21
a. Dopage de type n.....	23
b. Dopage de type p .....	23
I.4.4. Applications de l'oxyde de zinc.....	23
a. Les cellules solaires.....	23

b. Capteurs de gaz .....	24
<b>I.5. CONCLUSION.....</b>	<b>25</b>

## **CHAPITRE II : *Spray pyrolyse et les techniques de caractérisations***

<b>II.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>27</b>
<b>II.2. PROCEDE DE SPRAY PYROLYSE.....</b>	<b>27</b>
II.2.1. Préparation des solutions.....	27
II.2.2. Préparation des échantillons.....	28
II.2.3. Technique de spray pyrolyse .....	28
a. Principe général du procédé Spray.....	30
II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces.....	31
<b>II.3. Les appareils utilisés dans les caractérisations des films déposées</b>	
II.3.1. Caractérisation structural.....	32
a. Diffraction de rayons X (DRX) .....	32
b. Détermination de la taille des grains.....	34
II.3.2. Caractérisation optique.....	34
a. Spectroscopie UV-Visible .....	34
b. Les spectres de transmittance.....	35
c. Le coefficient d'absorption.....	36
d. La largeur de la bande interdite (le gap optique.....	37
e. Energie d'Urbach.....	37
II.3.3. Caractérisation électriques.....	39
a. mesure par quatre pointes.....	39
<b>II.4. Conclusion .....</b>	<b>41</b>

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>43</b>
<b>III.2. Vitesse de croissance.....</b>	<b>43</b>
<b>III.3. Caractérisation structurelle.....</b>	<b>44</b>
a. Taille des cristallite.....	44
<b>III.4. Caractérisation optiques.....</b>	<b>47</b>
a- Détermination d'énergie de Gap optique Eg.....	50
b- Energie d'Urbach (déordre) .....	51
c- Détermination de l'indice de réfraction .....	51
d- Détermination de la porosité.....	53
<b>III.5. Caractérisation électriques .....</b>	<b>53</b>
<b>III.6. Conclusion.....</b>	<b>54</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>55</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Applications de TCO.....	7
Figure I.2 : Echantillon d'un substrat avec une couche mince.....	8
Figure I.3 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat. ....	9
Figure I.4 : Représente l'étape de la coalescence.....	9
Figure I.5 : Représente l'étape de la croissance des couches minces, (a) : étape après coalescence, (b) : la croissance. ....	10
Figure I.6 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.....	11
Figure I.7 : Schéma de principe d'ablation laser.....	12
Figure I.8 : Schéma de principe CVD.....	13
Figure I.9 : Schéma de principe de dépôt par spray pyrolyse. ....	14
Figure I.10 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir.....	15
Figure I.11 : Diagramme électronique de ZnO.....	16
Figure I.12 : Emplacement d'états correspondant à des défauts du ZnO dont leur énergie est indiquée en eV.....	17
Figure I.13: Structure de la cellule solaire .....	19
Figure I.14 : Principe de travail des capteurs de gaz. ....	20
Figure II.1 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	27
Figure II.2 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.....	29
Figure II.3 : Géométrie de détection du diffractomètre. ....	30
Figure II.4 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de ZnO pur. ....	31
Figure II.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible .....	33
Figure II.6 : Le spectre de transmission d'une couche mince de ZnO pur.....	34
Figure II.7: Méthode de détermination du gap optique.....	36
Figure II.8 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	37
Figure II.9 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ .....	37
Figure (II.10) : Mesures par la technique des quatre pointes .....	39
Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des couches ZnO co-dopées 8%F, 1%Co et 3%Mg pour différentes températures du substrat (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C.....	42
Figure III.2 : Position de pic (100) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films ZnO/8%F/1%Co/3%Mg en fonction de la température du substrat.....	43

---

Figure III.3 : Variation de la taille des cristallites (D) et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de nos films en fonction de la température de dépôt.....	44.
Figure III.4 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de ZnO co-dopées 8%F, 1%Co et 3%Mg en fonction de la température de dépôt.....	45
Figure III.5 : Détermination du gap optique par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des couches minces de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg en fonction de $T_s$ .....	47
Figure III.6 : Variation du gap optique ( $E_g$ ) et du désordre $E_U$ (énergie d'Urbach) de couches minces élaborées à base de ZnO/%F/1%Co/3%Mg en fonction de la température de substrat.....	47
Figure III.7 : Variation du désordre (énergie d'Urbach) de couches minces élaborées à base de ZnO en fonction de la température de substrat.....	48
Figure III.8 : Variation du désordre (énergie d'Urbach) de couches minces élaborées à base de ZnO/%F/1%Co/3%Mg en fonction de la température de substrat.....	49
Figure III.9 : Variation de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) de nos films élaborés en fonction de température du substrat.....	50

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Facteurs de qualité $\sigma / A$ pour quelques TCO.....	7
Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental. ....	22
Tableau III.1 : Valeurs des épaisseurs et des vitesses de croissance de nos couches élaborées. La vitesse de croissance ( $V_d$ ) des films minces peuvent être estimé en utilisant l'équation suivante :.....	39
Tableau III.2 : Paramètres de structure des films ZnO/8%F/1%Co/3%Mg pour différentes températures du substrat ( $T_s$ ) .....	40
Tableau III.3 : Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des couches minces à base de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg pour différents températures.....	41
Tableau III.4 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de film ZnO/8%F/1%Co/3%Mg pour différents $T_s$ .....	44

## LISTE DES ABREVIATIONS

---

TCO : Oxyde Transparent et Conducteur

CdO: d'oxyde de cadmium

BC : bande conduction

UV: ultraviolet

*PLD*: Pulsed Laser Deposition

*CVD* : Chemical Vapor Deposition

*ZnO*: L'oxyde de zinc

*MBE* : Épitaxie par jet moléculaire

*BV* : la bande de valence

*DRX* : Diffraction de rayons X *E<sub>g</sub>* : gap optique *hν*: l'énergie d'un photon.

*E<sub>c</sub>* : énergie supérieure

*E<sub>v</sub>* : énergie inférieure

*RS* : résistance surfacique

*V<sub>d</sub>* : vitesse de croissance

*Mg* : magnesium

*F* : fluor

*Q* : facteur de qualité

$\sigma$  : le rapport Conductivité électrique

*A* : coefficient d'absorption

$\Sigma$  : Conductivité électrique

*R* : resistance carre

***T*** : transmission totale dans le visible

*R*: reflectevite totale dans le visible *d* : epaisseur du film

---

# **INTRODUCTION GENETALE**

---

## Introduction générale

Au milieu du 20<sup>e</sup> siècle, les couches minces ont connu une croissance industrielle significative en raison de leurs diverses applications potentielles [1]. La non-toxicité de l'oxyde de zinc (ZnO) et son abondance sur la terre en font un candidat idéal pour le développement de couches minces [2-4]. De plus, l'oxyde de zinc est considéré comme un semi-conducteur composé transparent de type II-VI, avec une conductivité naturelle de type n, caractérisé par une structure hexagonale de type wurtzite [1]. Les propriétés principales du ZnO sont son gap direct de 3.37 eV à la température ambiante qui correspond à une transition dans le proche ultraviolet (UV) et une énergie de liaison élevée à l'exciton (60 meV) [4-6]. Les couches minces de ZnO sont utilisées dans la mise en œuvre de plusieurs composants et dispositifs tels que : les détecteurs de gaz, les cellules solaires, les photodétecteurs UV, les électrodes transparentes, les transducteurs piézoélectriques et les guides d'ondes [6-8]. La qualité des couches minces doit être adaptée à l'application souhaitée, ce qui est une exigence fondamentale. Cette qualité peut être obtenue soit par les conditions de dépôt, le dopage ou la technique d'élaboration. Plusieurs techniques sont utilisées pour la préparation des couches de ZnO telles que : le sol-gel, la pulvérisation, le spray pyrolyse, le dépôt chimique en phase vapeur, l'ablation laser pulsée et l'épitaxie par faisceau moléculaire [9]. Cependant, spray pyrolyse apparaît comme une technique intéressante pour préparer des films minces de ZnO [10]. En effet, cette technique de préparation de couches minces est très intéressante car peu coûteuse, simple et capable de déposer des couches optiquement lisses, uniformes et homogènes. Il a également été utilisé avec succès pour préparer des matériaux binaires, ternaires et quaternaires tels que CuInS<sub>2</sub> [11], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12], Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [13], ZnS [14-15] et CZTS [16]. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la température du substrat sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO co-dopées 8%F/1%Co/3%Mg. Les résultats obtenus sont comparés et discutés avec les résultats spécifiés réalisés par plusieurs chercheurs.

La présentation de cette étude a été répartie sur trois chapitres avec au début une présentation générale et se termine à la fin par une conclusion et des quelques perspectives.

- ✚ Nous consacrons le premier chapitre de ce mémoire par une généralité sur les couches minces. Par la suite nous faisons une présentation assez générale sur les propriétés de l'oxyde de zinc ainsi que ses applications. A la fin de ce chapitre nous donnons une 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 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 et électriques utilisées dans ce travail.
- ✚ Le troisième chapitre regroupe les résultats de caractérisation que nous avons obtenue dans nos couches, la discussion de l'influence de la température du substrat sur les diverses propriétés du matériau étudié.
- ✚ Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus au cours de ce travail.

---

**Chapitre I: *Couches minces d'oxyde de zinc et techniques de dépôts***

---

## I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les propriétés structurales et électroniques des Oxydes Transparents Conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxyde), notamment l'Oxyde de Zinc (ZnO) qui est l'objectif de notre travail. La dernière partie sera consacrée à la présentation des différentes méthodes de dépôt utilisées pour élaborer le film à base de ZnO.

## I.2. Les oxydes transparents et conducteurs

### I.2.1. Définition

Les TCOs sont des semi-conducteurs dégénérés et possèdent un gap élevé (~ 3-4 eV), leur niveau de Fermi se situe proche de la bande de conduction (BC). Cela signifie que leur bande de conduction est déjà remplie même à température ambiante, rendant ainsi les TCOs conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible [1-2]. Suivant à ces caractéristiques intéressantes, les TCOs sont utilisés dans plusieurs domaines tels que les cellules solaires, les capteurs de gaz, les écrans plats, les diodes électroluminescentes, les écrans tactiles et les dégivreurs et antibuée de vitres d'automobiles. Les TCOs sont connus depuis près d'un siècle [3]. En effet, le premier film TCO est l'oxyde de cadmium (CdO) a été synthétisé et caractérisé en 1907 par Karl BaEdeker [4]. De plus, les TCOs les plus utilisés sont : l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>), l'oxyde d'indium (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'indium dopé à l'étain (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn ou ITO) [5]. Parmi ces matériaux, on s'intéresse dans notre étude aux couches minces à partir de ZnO.

### I.2.2. Théorie des bandes

Les oxydes métalliques en générale et les semi-conducteurs en particulier du point de vue énergétique peuvent être représentés par un schéma de bande, dans lequel la bande la plus haute occupé, s'appelle bande de valence (BV), regroupe les niveaux énergétiques occupés par les électrons de valence et la bande la plus basse vacante, nommée bande de conduction (BC), regroupe les niveaux occupés par les électrons libres. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite appelée gap (E<sub>g</sub>) du matériau, dont la largeur E<sub>g</sub> représente l'énergie à fournir aux électrons de la BV pour passer dans la BC. Le gap est déterminé par la relation suivante :

$$E_g = E_c - E_v \dots\dots\dots (I.1)$$

Avec :

E<sub>C</sub> : énergie du bas de la bande de conduction.

E<sub>V</sub> : énergie du haut de la bande de valence.

Si on apporte une énergie thermique ou lumineuse suffisante à un électron, il peut passer de la bande de valence à la bande de conduction. Le tableau I.1 regroupe les valeurs des bandes interdites des principaux semi-conducteurs utilisés pour la fabrication des cellules solaires.

Matériau	Résistance carré ( $\Omega/\square$ )	Absorbance dans le Visible :A	Facteur de qualité : $Q(\Omega^{-1})$
ZnO :F	5	0.03	7
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	7.2	0.02	7
ZnO :Al	3.8	0.05	5
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn	6	0.04	4
SnO <sub>2</sub> :F	8	0.04	3
ZnO/Ga	3	0.12	3
Zno :B	8	0.06	2
SnO <sub>2</sub> :Sb	20	0.12	0.4
ZnO :In	20	0.2	0.2

**Tableau I.1 :** Facteurs de qualité  $\sigma / A$  pour quelques TCO [9]

La diversité des TCOs et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels que la stabilité thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, jouent un rôle clé dans le choix des TCOs.

### I.2.3. Propriétés physico-chimiques

La présence simultanée d'une grande transparence optique (supérieure à 80%) dans la région du visible et d'une conductivité électrique élevée (environ  $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , n'est possible ni dans un matériau métallique ou diélectrique, ni dans un matériau semi-conducteurs intrinsèque parfaitement stœchiométrique) [6]. Des films métalliques (Au, Ag, Cu,...) très minces, de l'ordre de 10 nm d'épaisseur, sont transparents mais peu conducteurs; ils sont par ailleurs très fragiles à cause de leur faible épaisseur. Des films plus épais conduisent mieux mais ne sont que partiellement transparents. Donc, le seul moyen pour obtenir des matériaux transparents et en même temps conducteurs est de créer des électrons libres dans un semi-conducteur à large bande

interdite (supérieure à 3 eV) par l'introduction d'une non-stœchiométrie (présence de défauts lacunaires et/ou d'impuretés dopantes).

#### **I.2.4. Les propriétés électriques**

Les études effectuées sur les oxydes semi-conducteurs ont montré que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et de la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. En effet, ces deux phénomènes engendrent une conduction électrique de type n.

##### **a. Conductivité**

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCOs. La conductivité  $\sigma$  s'exprimant en  $S.cm^{-1}$  ou  $\Omega^{-1}.cm^{-1}$  est le produit de la densité de porteurs de charges  $n$  en  $cm^{-3}$ , de la mobilité  $\mu$  de ces charges en  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$  et de la charge électrique élémentaire de l'électron  $q$ . Plus une conductivité électrique ( $\sigma$ ) dans la gamme  $10^{-4}$  à  $10^5$  ( $\Omega.cm$ )<sup>-1</sup>. Notons que la conductivité électrique des TCOs de type n dépend de la densité d'électrons ( $n$ ) dans la bande de conduction et de leur mobilité ( $\mu$ ). Ce dernier est dépendante intrinsèquement des mécanismes de diffusion et par conséquent, ne peut être contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un facteur important comme paramètre influençant la conductivité.

##### **b. Résistivité**

Dans le commerce, on trouve couramment des TCOs ayant une résistivité électrique de l'ordre de quelques  $10^{-4}$  ( $\Omega.cm$ ) combinée à une transmission optique de l'ordre de 90 %. La figure I.1 montre la résistivité des TCOs binaires de 1972 jusqu'à 2005 [1]. Les TCOs dopés sont préparés sur des substrats en verre par différentes techniques de dépôts et des conditions d'élaboration variables.

##### **c. Le dopage des TCOs**

Le dopage des oxydes transparents conducteurs se fait généralement avec des dopants de type n au regard de l'aspect dégénéré n de ce type de matériaux. Le premier dopage TCO type n est réalisé en 1947 par J.M. Mochel, qui a dopé l'oxyde d'étain par de l'antimoine (Sb) [7]. Ces dernières années certains travaux de recherche se sont dirigés vers l'étude des TCOs dopés P

##### **c.1 Dopage de type n**

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur. Le dopage de l'Oxyde d'Etain est possible avec les éléments comme : le Fluor (F), l'Antimoine (Sb), le Niobium (Nb), le Tantale (Ta), ainsi que par certains métaux comme : le

Cuivre (Cu), le Fer (Fe), le Cobalt (Co) et le Nickel (Ni). Quant à l'Oxyde de Zinc il est dopé généralement par l'Aluminium (Al) mais aussi par du Gallium (Ga) et de l'Indium (In).

**c.2 Dopage de type p**

Les TCO à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCO de type p reste à l'état de la recherche. Ces dernières années le dopage de type p fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu par substitution de l'oxygène, par l'aluminium-azote (Al-N) et par l'azote (N). La figure I.2 montre les structures de bandes paraboliques du TCO non dopé et de TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés. Où «  $E_{g0}$  » la valeur du gap de matériau intrinsèque et  $E_g$  : la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque [8-9].

$$E_{v0}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{v0}} \dots\dots\dots (I.2)$$

$$E_{c0}(k) = E_{g0} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{c0}} \dots\dots\dots (I.3)$$

Le changement du gap est dû au dopage : l'augmentation du gap résultant de la concentration en porteur se traduit par l'équation :

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g \dots\dots\dots (I.4)$$

Avec :

$E_{g0}$  : Le gap original (correspond au matériau non dopé).

$\Delta E_g$  : Le décalage du gap (quantité positive) dû à l'effet Burstein-Moss [8].

La valeur  $\Delta E_g$  est donnée par la théorie de Burstein-Moss [10] :

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2m_{vc}} (3n\epsilon\pi^2)^{2/3} \dots\dots\dots (I.5)$$

**I.2.5. Applications des TCOs**

Les TCOs sont des matériaux très utilisés car beaucoup d'applications industrielles (voir la figure I.3) recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Parmi les applications des TCOs, on peut trouver [6].

- ✓ Capteurs de gaz.
- ✓ Isolation des fenêtres et l'isolation thermique des lampes.
- ✓ Production de couches chauffantes de protection de pare-brise de véhicule contre le gel et le brouillard (dégivrage).
- ✓ Ecrans plats et les écrans tactiles.
- ✓ Vitrages intelligents.
- ✓ Diodes électroluminescentes.

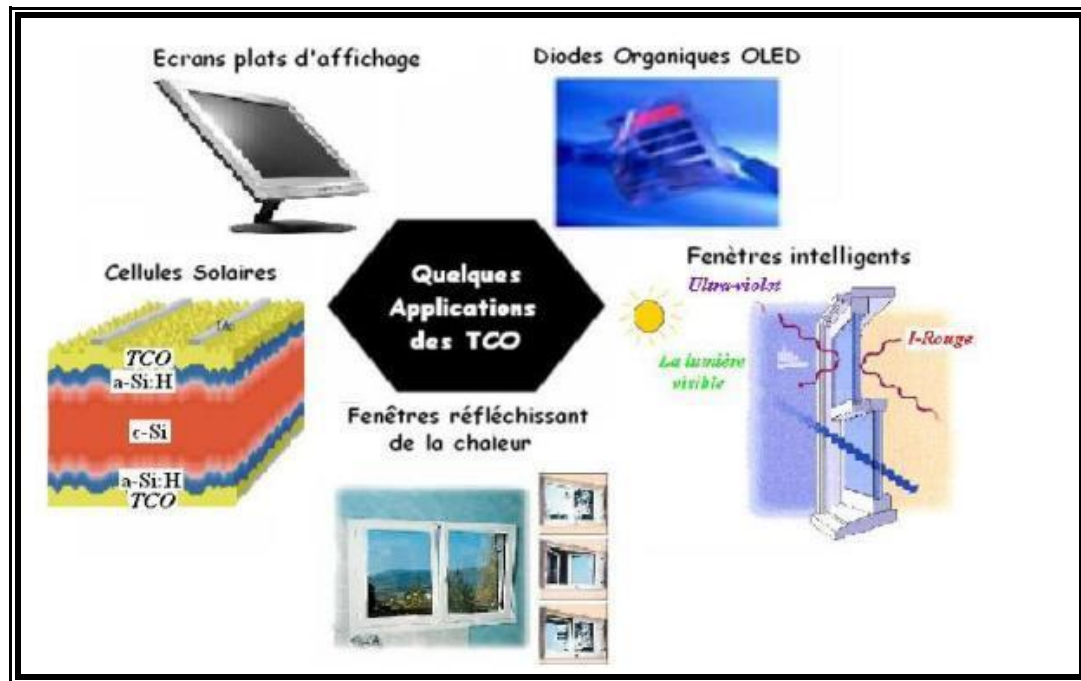
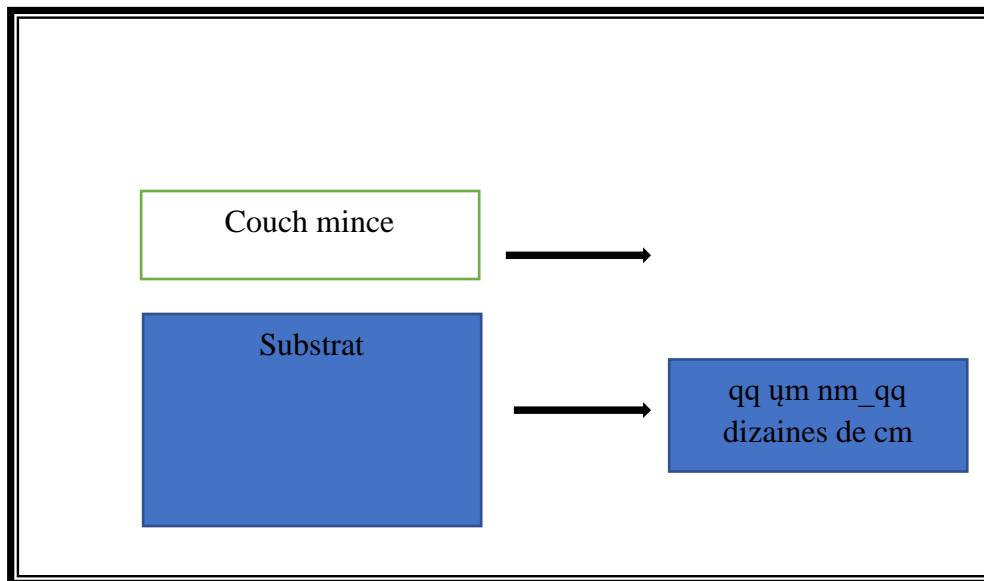


Figure I.1 : Applications des TCOs [6].

### I.3. Couches minces

#### I.3.1. Définition

La couche mince est une pellicule fine 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 que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du  $\mu\text{m}$  (voir la figure I.3), ce qui confère à la couche son caractère quasi bidimensionnel, cela entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident qu'à chaque épaisseur plus faible, cet effet de bidimensionnelle sera plus important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [11].



**Figure I.2 :** Echantillon d'un substrat avec une couche mince.

### I.3.2. 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'élaboration des films minces sont soumises à trois étapes :

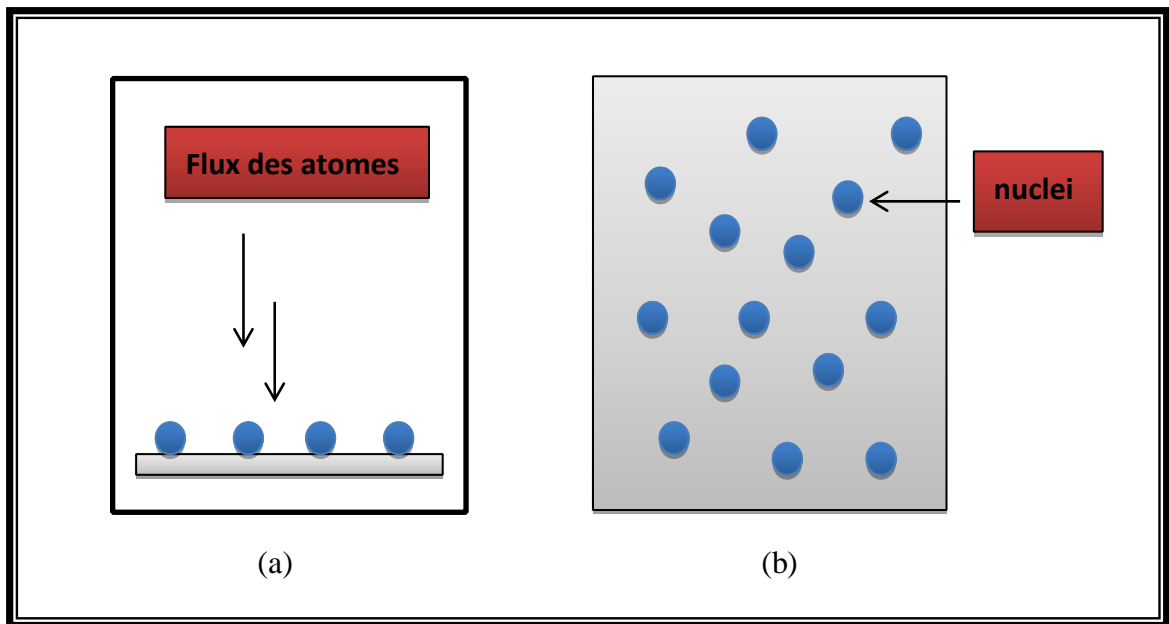
- La production de matériaux déposés (ions, molécules, atomes ... etc) est appropriée.
- Transférer ces matériaux déposés (ions, molécules, atomes) sur le substrat.
- Les précipités sont condensés sur le substrat.

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

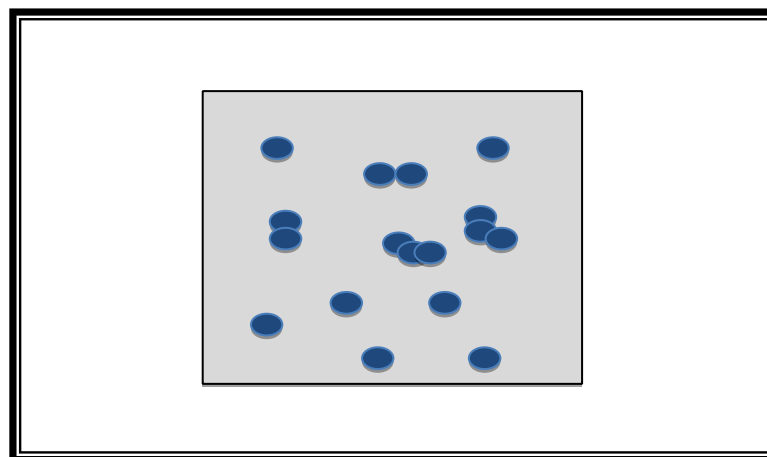
qu'on appelle groupes ou des noyaux et aussi appelés noyaux établis, comme le montre la figure I.4 :



**Figure I.3:** Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivé des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat [11].

**b- La coalescence**

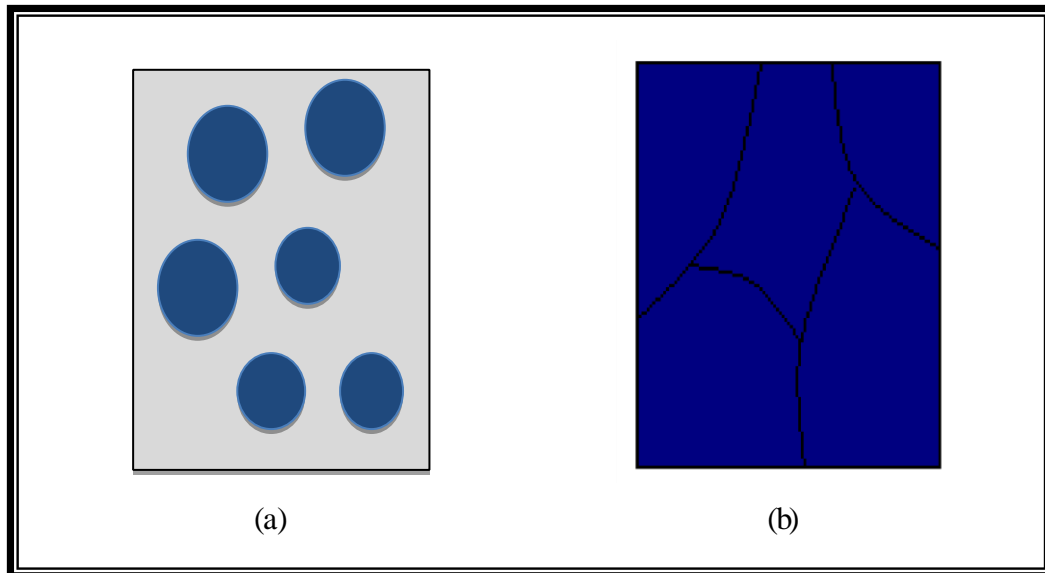
lorsque la taille des noyaux formés dans la phase précédente augmente, ils se rejoignent et se rapprochent progressivement les uns des autres produit d'îlots à la surface du substrat, où cette phase est caractérisée par la fusion de groupes entre eux pour former une couche recouvrant progressivement le substrat comme le montre la figure I.5 :



**Figure I.4 :** Représente l'étape de la coalescence [11].

**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.6) :



**Figure I.5 :** Représente l'étape de la croissance des couches minces, (a) : étape après coalescence, (b): la croissance [11].

**I.3.3. Techniques de dépôts des couches minces**

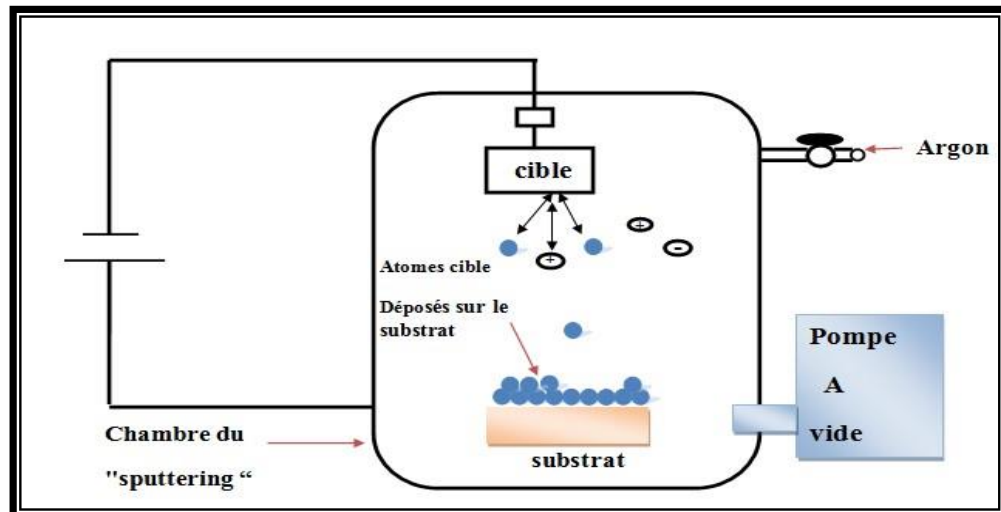
Les techniques utilisées pour la synthèse des couches minces peuvent être divisées en deux groupes physiques et chimiques.

**I.3.3.1. Les méthodes physiques**

Dans les méthodes physiques, le matériau est élaboré par extraction de la matière. L'avantage du processus physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères.

**a. Dépôt par pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique consiste en l'éjection de matière suite à l'impact de particules (atomes ou ions) sur le matériau à déposer comme indiqué dans la figure I.7.



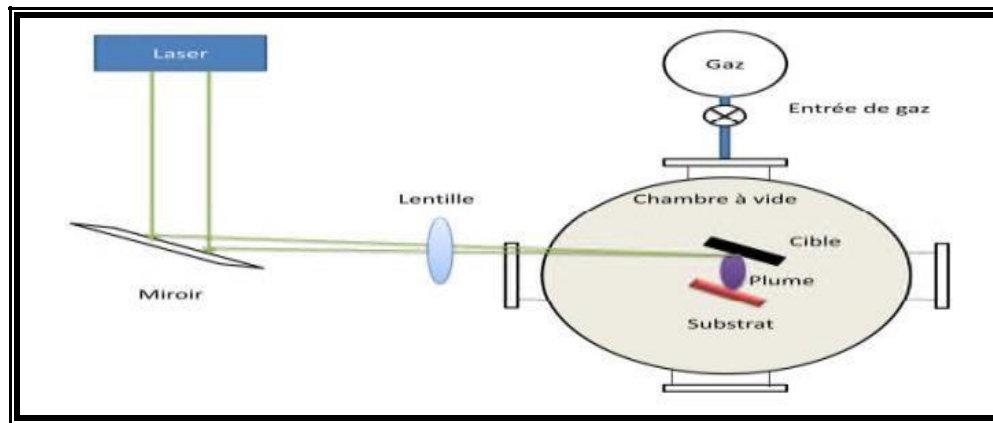
**Figure I.6 :** Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [8].

Dans cette technique, le matériau à déposer, appelé cible, se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres [7]. Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui agit sur la vitesse de dépôt et la température du substrat [9].

### **b. Dépôt par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Déposition)**

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (voir la figure I.8) est relativement simple. Un faisceau laser impulsionnel (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide.

Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat [9-12].



**Figure I.7 :** Schéma de principe d'ablation laser [9].

### c. Épitaxie par jet moléculaire (MBE)

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination le long du parcours. Le principe consiste à évaporer une source sous vide par chauffage. Pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules. Le contrôle des cellules d'évaporation permet de créer un jet de molécules en direction du substrat ; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les diodes laser et les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). Cette technique est très couteuse. Toutefois, elle permet un contrôle in situ de la croissance et des épaisseurs des couches [10,12].

#### I.3.3.2. Les méthodes chimiques

Les méthodes chimiques consistent à élaborer la matière par réaction chimique, ou décomposition de molécules

##### a. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition)

Le dépôt chimique en phase vapeur est un procédé mettant en jeu la dissociation et la réaction chimique de gaz réactifs par le biais d'un apport d'énergie. Cet apport d'énergie peut être de différente nature ; chaleur, photons, impact électronique. Une fois dissociées, les espèces réactives sont transportées jusqu'au substrat chauffé et seront ensuite adsorbées à sa surface [9, 13, 14]. Ces espèces adsorbées peuvent réagir entre elles ou avec les espèces présentes dans la phase gazeuse pour former le film mince comme indiqué dans la figure I.9.

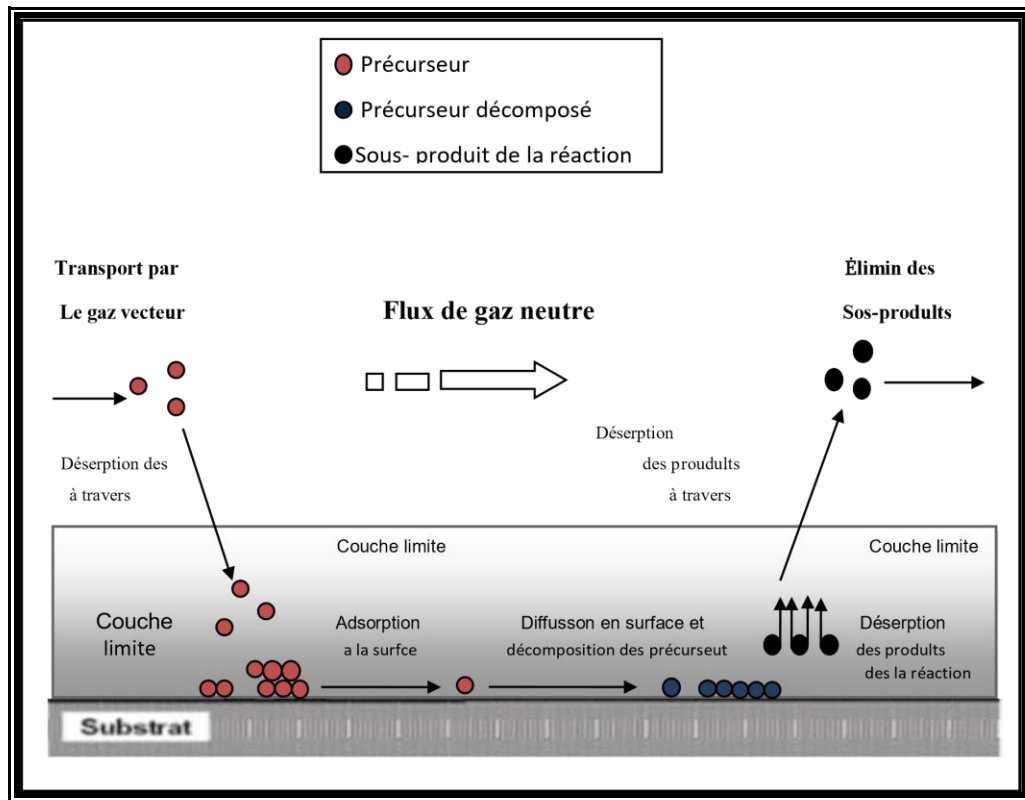


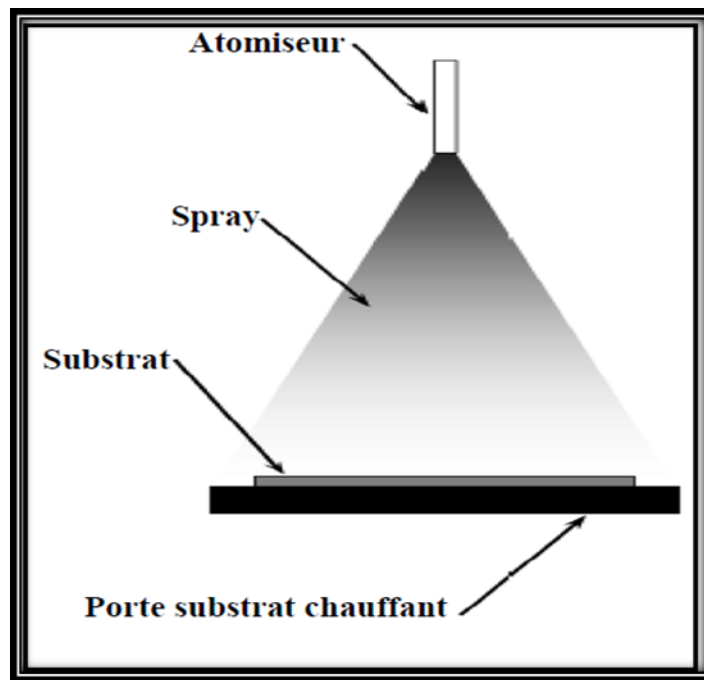
Figure I.8 : Schéma de principe de CVD [12].

**b. Dépôt spray pyrolyse**

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. C'est une méthode très simple qui n'exige pas de produits chimiques de haute qualité.

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, substrat chauffé avec un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray pyrolyse [13].

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (voir la figure I.10). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface.



**Figure I.9** : Schéma de principe de dépôt par spray pyrolyse [13].

#### I.4. L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un matériau binaire de la famille des oxydes transparents conducteurs, très abondant sur terre, ses composants sont non toxiques stables dans un plasma d'hydrogène [15], grande stabilité thermique, avec un grand facteur électromécanique d'accouplement et un bas constant diélectrique. L'oxyde de zinc diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets. Il a été étudié dans les années 70, le premier film de ZnO a été réalisé par pulvérisation en 1965.

Dans ce qui suit, nous allons évoquer de façon succincte quelques-unes des propriétés qui font de l'oxyde de zinc un matériau d'une grande richesse tant par l'originalité de ces propriétés physiques que par les domaines d'exploitation dans lesquels il joue un rôle irremplaçable.

##### I.4.1. Les propriétés de ZnO

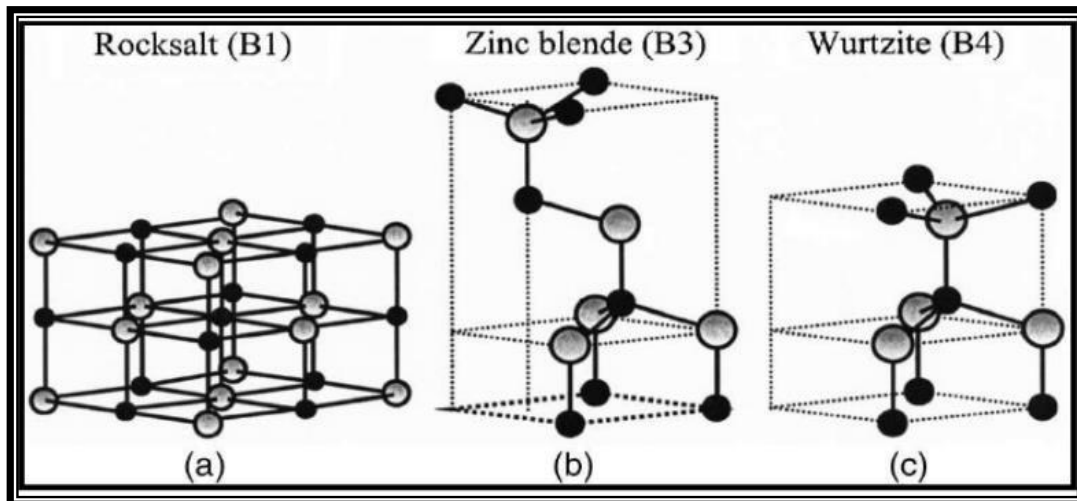
###### I.4.1.a. Propriétés structurales

ZnO est connu sous trois formes cristallographiques : la forme cubique (Rocksalt), la forme blende, et la forme hexagonale (Wurtzite). La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, zincite, avec une structure de type wurtzite, appartenant à la classe 6 mm. Cette structure est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c.

Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (voir la figure I.12). La maille élémentaire

comprend deux côtés  $a = b = 3.25 \text{ \AA}$  séparés par un angle de  $120^\circ$  et  $c = 5.12 \text{ \AA}$ . L'axe  $c$  est perpendiculaire au plan formé par les axes  $a$  et  $b$ . Les coordonnées du premier atome de la base sont  $(000)$ , et celles du deuxième atome sont  $(2/3 \ 1/3 \ 1/2)$ . Cela signifie que, selon l'axe  $c$ , les atomes s'empilent "tous les  $1/2 c$ ". La structure wurtzite contient deux atomes de zinc par maille.

Les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquent que les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon  $0.95 \text{ \AA}$ . Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [16].



**Figure I.10** : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir [16].

#### I.4.1. b. Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 suivant les auteurs. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3.4 \text{ eV}$ ) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons; ce phénomène correspond à de la

luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm) [17].

#### I.4.1.c. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un excellent semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3.37 eV à température ambiante. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3.30 à 3.39 eV [26].

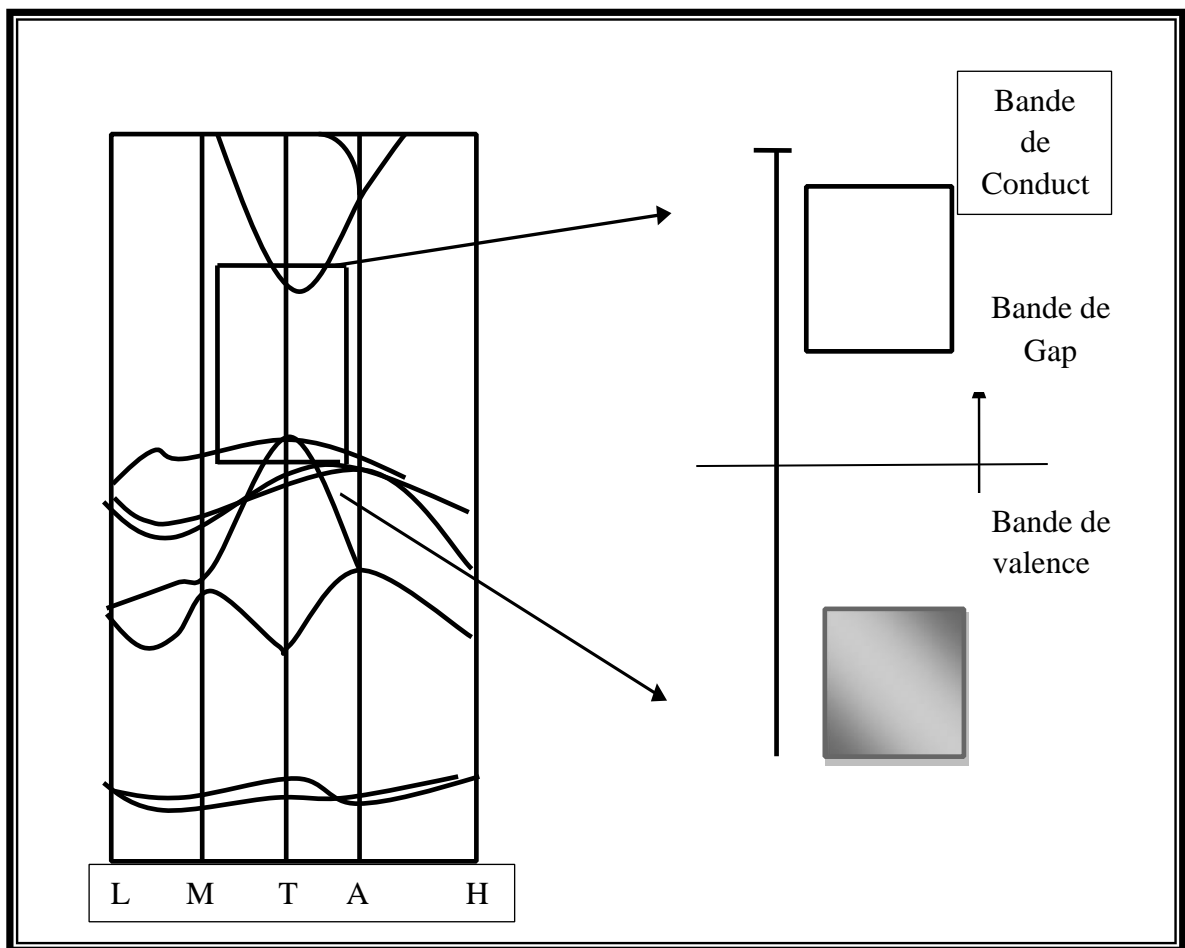


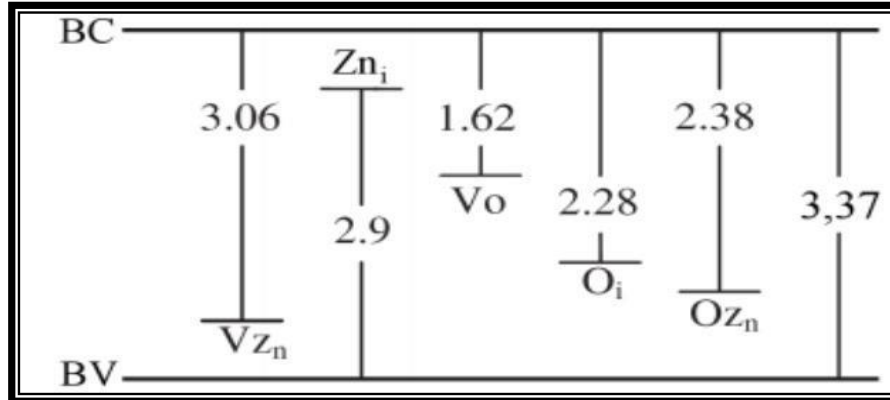
Figure I.11 : Diagramme électronique de ZnO [26].

#### I.4.2. Dopage de l'oxyde de zinc

Beaucoup d'attention a été focalisée sur les matériaux semi-conducteurs possédant une énergie de gap plus grande, en raison de leur excellente émission en lumière bleue utilisée

essentiellement dans la fabrication des diodes laser et les détecteurs travaillant dans la gamme spectrale UV-Bleue. Le gap assez grand du ZnO et sa capacité d'émission à l'ultra-violet à la température ambiante, a permis à ce matériau de gagner beaucoup d'importance pour beaucoup d'applications.

Avant de développer les types de dopage effectués, il est important de connaître les types de défauts superficiels dans un cristal de ZnO. La figure I.13 récapitule les principaux types de défauts pouvant se produire dans un simple cristal du ZnO, bien que se ne soient pas tous des défauts superficiels. Malgré une formulation chimique simple, le ZnO présente une structure relativement complexe due à la présence de défauts structuraux dans le matériau. Ces défauts ponctuels peuvent être vus comme des « fautes » d'empilement des atomes de zinc et d'oxygène. Parmi les défauts les plus couramment cités, on retrouve notamment les lacunes de zinc notées  $V_{Zn}$  en notation de Kröger et  $V_{ink}$  (atomes de zinc manquant dans le réseau) ainsi que des lacunes d'oxygène  $V_O$ , les atomes de zinc et d'oxygène placés en position interstitielle (c'est-à-dire des atomes occupant des sites tétraédriques ou octaédriques vacants dans la structure de base de ZnO) notés respectivement  $Zn_i$  et  $O_i$  et les atomes d'oxygène occupant les positions du zinc  $O_{Zn}$ . Enfin, on notera également la présence d'atomes d'hydrogène en position interstitielle notés  $H_i$  dans la structure de ZnO, en tant que dopant extrinsèque non intentionnel [18].



**Figure 1.12** : Emplacement d'états correspondant à des défauts du ZnO dont leur énergie est indiquée en eV [18].

La présence de ces défauts conduit à la formation de niveaux d'énergie dans la bande interdite plus ou moins profonds et peut ainsi favoriser la conductivité de type-n si ces niveaux sont proches de la BC ou favoriser le type-p si ces niveaux sont proches de la BV. La figure 1.13 nous indique que les niveaux du type  $V_O$ ,  $O_i$  et  $O_{Zn}$  sont trop profonds en énergie ( $E > 1$  eV) pour générer une conductivité tandis que les niveaux associés à  $V_{Zn}$  et  $Zn_i$  sont assez proches de la BC

et de la BV pour générer respectivement, une conductivité de type-p et-n. Afin d'améliorer la conductivité des matériaux et le potentiel d'émission, il est nécessaire d'augmenter le nombre des porteurs de charge au moyen d'un dopage. Selon la nature des dopants, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p.

#### **I.4.2.a. Dopage de type n**

Le ZnO est un semi-conducteur II-VI présentant une large bande interdite de 3.35 eV. Il est naturellement de type n en raison du dopage électronique introduit par le zinc en positions interstitiels  $Zn_{ni}$  et les lacunes d'oxygène  $Vo$  dans la matrice du ZnO. Il a été également suggéré que le dopage involontaire de ZnO est uniquement due à l'hydrogène (H) qui agit en tant que donneur superficiel avec une énergie d'ionisation de l'ordre de 30 meV. Cette hypothèse est valide, puisque l'hydrogène est toujours présent dans toutes les techniques de croissance et il peut facilement diffuser dans le ZnO en grande quantité à cause de sa grande mobilité [14].

#### **I.4.2.b. Dopage de type p**

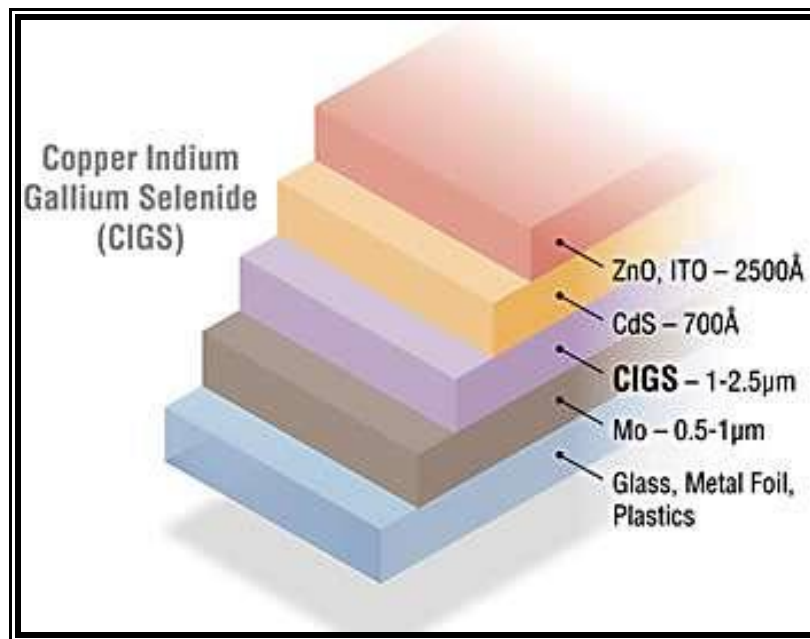
Le dopage du ZnO par le cuivre est devenu un sujet de recherche très convoité ces dernières années à cause des avantages du cuivre et de la possibilité d'améliorer les propriétés optiques comme activateur de luminescence et électriques comme dopant pour avoir une conduction de type p. Il apparait finalement, que les dopants les plus prometteurs pour obtenir un dopage de type p du ZnO, appartiennent aux métaux de transition tels que V, Ni, Mn et Cu. Parmi ces éléments, le cuivre semble être le meilleur candidat, il possède un rayon atomique et une électronégativité proche de ceux du zinc ( $Zn^{+2}$ ) et aussi des propriétés physiques et chimiques similaires à celles du zinc; ce qui lui permet de se substituer plus facilement au Zinc.

### **I.4.3. Applications de l'oxyde de zinc**

#### **I.4.3.a. Les cellules solaires**

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau de la famille des oxydes qui, en plus d'être transparents (n'absorbent pas les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible), 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. De plus, les films minces de ZnO de bonnes conductivités et possédant une forte transparence dans le visible ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires (voir la figure I.14).

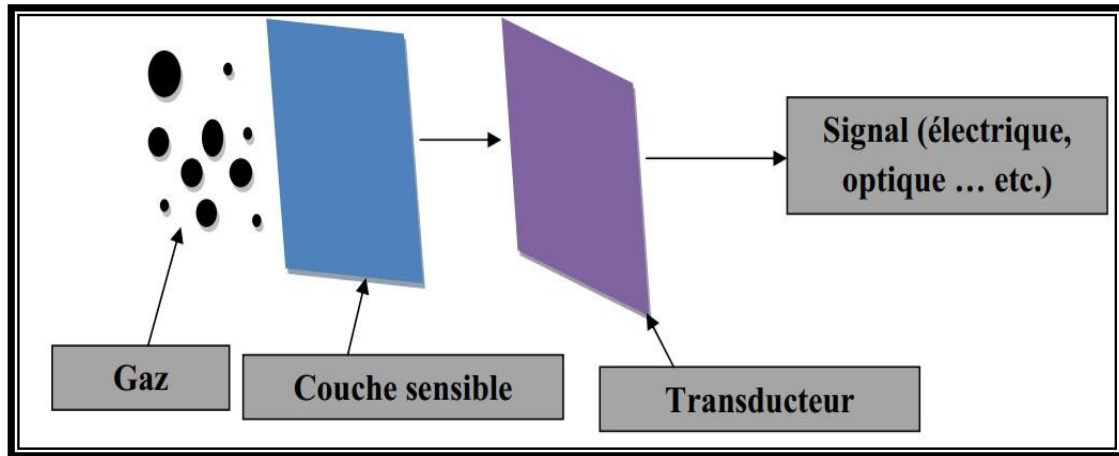
Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière. Ainsi que l'intégration de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière.



**Figure I.13:** Structure de la cellule solaire [18].

#### I.4.3.b. 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 (voir la figure I.15), 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).



**Figure I.14** : Principe de travail des capteurs de gaz [18].

### I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des notions générales sur les oxydes transparents conducteurs (TCOs) 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 : Spray pyrolyse et les  
techniques de caractérisations*

---

## II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces à base de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg pour différentes températures du substrat (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C) élaborées par la technique spray pyrolyse ainsi que les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques tels que : structurale (DRX, le spectre de diffraction des rayons), optique (UV-visible) et électrique (les quatre pointes).

## II.2. Procédé de spray pyrolyse

### II.2.1. Préparation des solutions

Dans notre étude nous avons préparés nos films pour différentes température de dépôt (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C), dont la solution a été préparée à partir d'un mélange de l'acétate du Zinc dihydraté ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) de masse 2.2 g et de l'eau distillé avec une source de Magnésiums ( $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), une source de Manganèse ( $\text{MnSO}_4$ ) et une source de Fluor ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), et on fixe les autres paramètres, tels que la molarité égale à 0.1 mol/litre et le temps de dépôt égal à 10 min comme illustré dans le tableau II.1.

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt
Technique	Spray pyrolyse
Précurseurs	Zn ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> F Mg( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O MnSO <sub>4</sub>
Concentration de la solution	0.1 mol/l
Substrat	Verre
Débit de la solution	1 ml/min
Temps de dépôt	10 min
Débit de l'air	2 bar
Distance porte substrat-atomiseur	17 cm

*Tableau II.1* : Les conditions du dépôt expérimental.

### II.2.2. Préparation des échantillons

La qualité du dépôt dépend de la propriété et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape nécessaire (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 dans ce travail comme substrat le verre ordinaire dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces de nos films élaborés propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats en verre ordinaire car les caractéristiques structurales, optiques et électriques 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 pyrolyse.

### II.2.3. Technique de spray pyrolyse

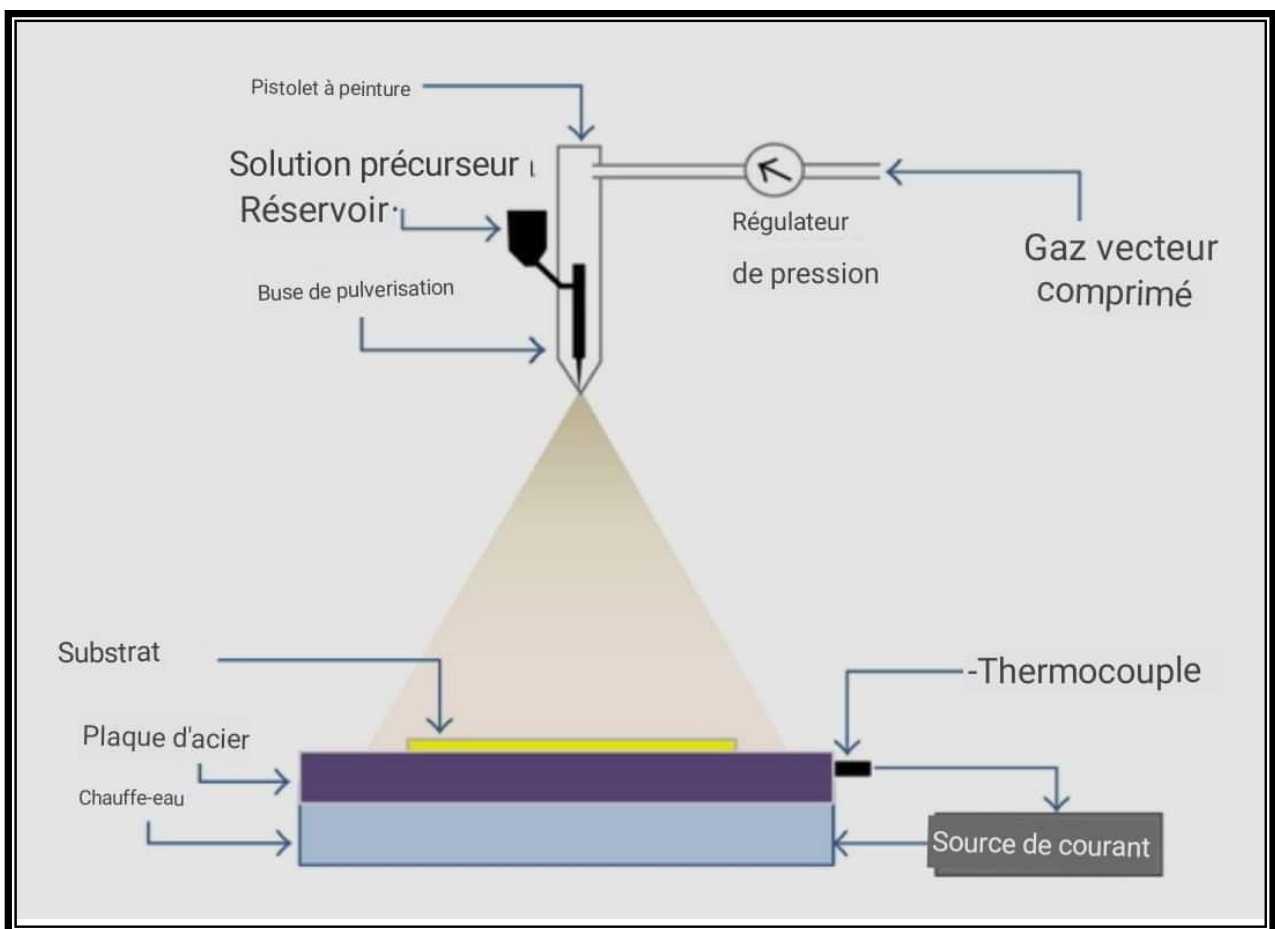
Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à l'élaboration de couches minces et épaisse.

- ✚ **"Spray"** est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- ✚ **"Pyrolyse"** vient de pyrolytique est indiqué le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés.

Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages :

- ✓ Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- ✓ La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- ✓ L'obtention des couches de grande surface.
- ✓ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un Spray.
- ✓ Le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- ✓ La bonne qualité des couches minces préparées par cette technique.
- ✓ Le faible coût de la technique.

Le dispositif expérimental utilisé, pour l'élaboration des couches minces de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg pour différentes températures du substrat (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C) est illustré dans la figure suivante.



**Figure II.1 :** Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

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 réglée à l'aide **d'un thermorégulateur et un thermocouple**.

### II.2.3.a. 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. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une chambre de réaction sous un vide, environ, de 50 Torr. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs (voir la figure II.1).

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [14].

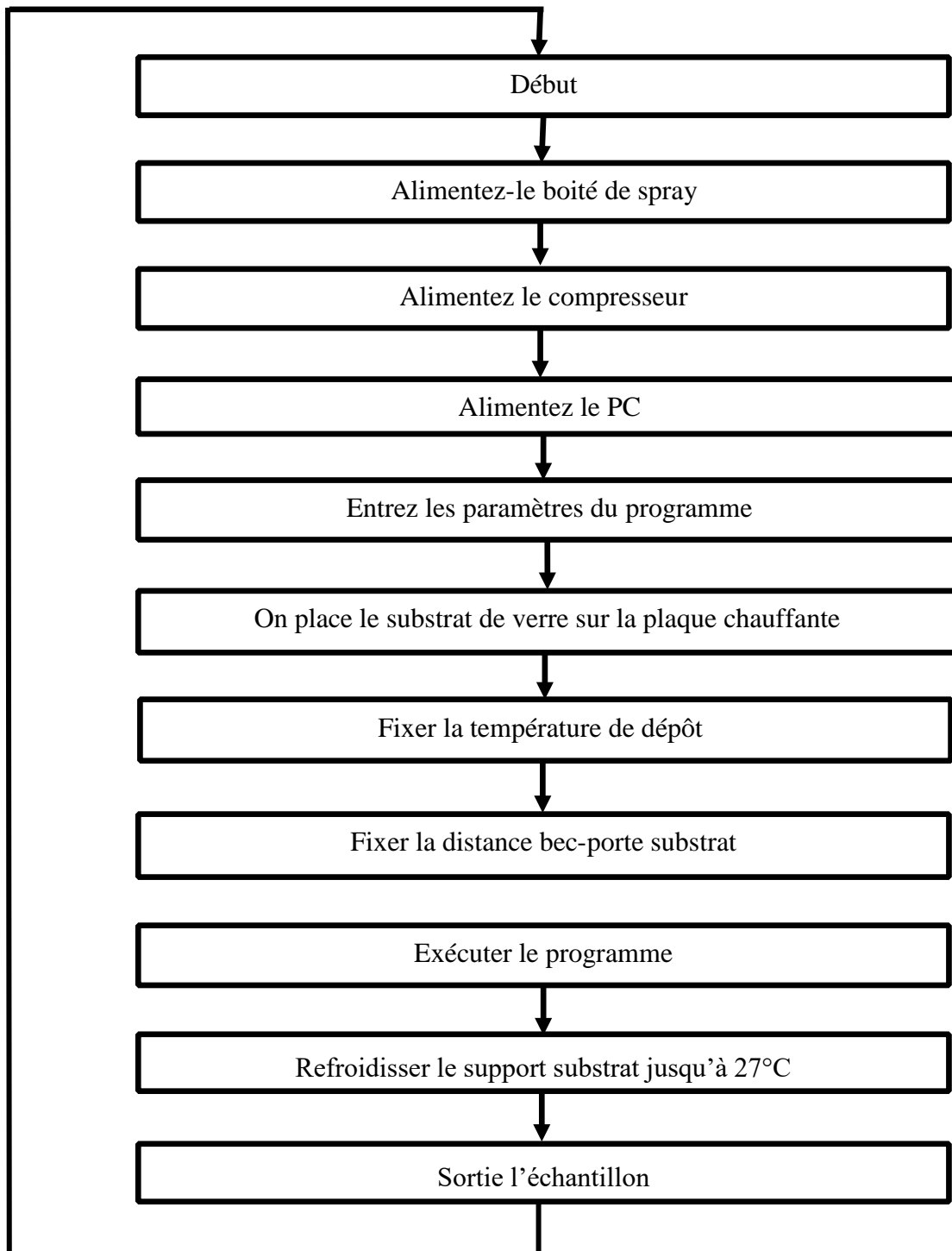
- 1) changements de la température, due au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat;
- 2) changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
- 3) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat. La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

#### II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

Le diagramme suivant résume la procédure expérimentale de dépôt suivie pour l'élaboration de nos films.



*Figure II.2* : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

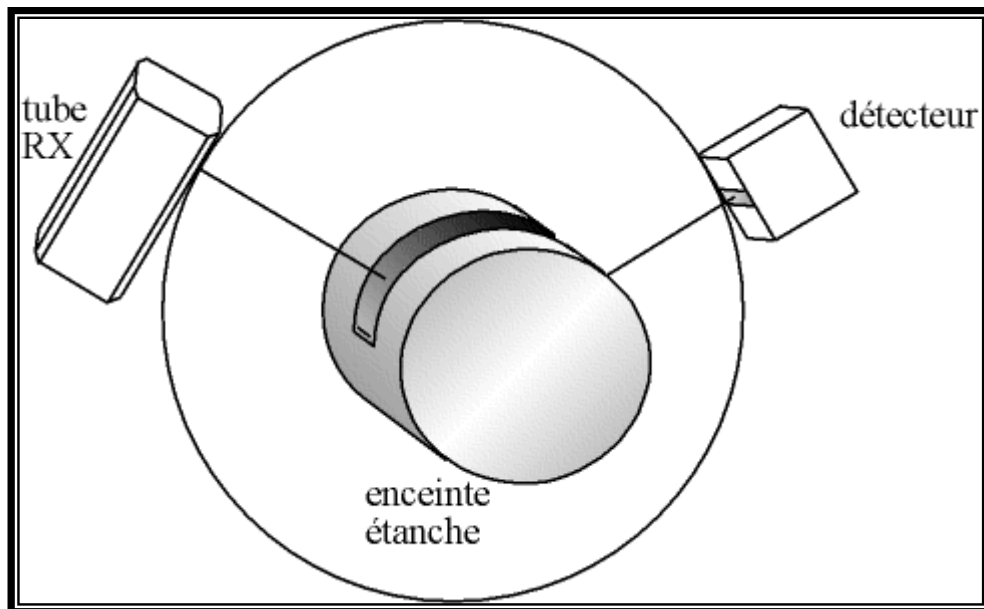
**II.3. Les appareils utilisés dans les caractérisations des films déposés**

**II.3.1. Caractérisation structural**

**II.3.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X ( $\theta$ - $2\theta$ ) est l’outil le plus utilisé pour l’analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d’organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre.

L’appareil utilisé est de conception Bragg- Brentano de marque Philips. La source du Rayons X est, dans ce dispositif, un tube en cuivre de rayonnement  $K\alpha$  de longueur d’onde  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ . La figure II.3 montre le schéma du principe de cet appareil.



**Figure II.3 :** Géométrie de détection du diffractomètre.

La surface de l’échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X à un angle de  $2\theta$  avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffractogramme. Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l’échantillon diffractent en privilégiant certaines directions suivant la loi de Bragg [41]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \dots\dots\dots (II.6)$$

$d_{hkl}$  : Distance inter réticulaire séparant les plans de même famille (hkl).

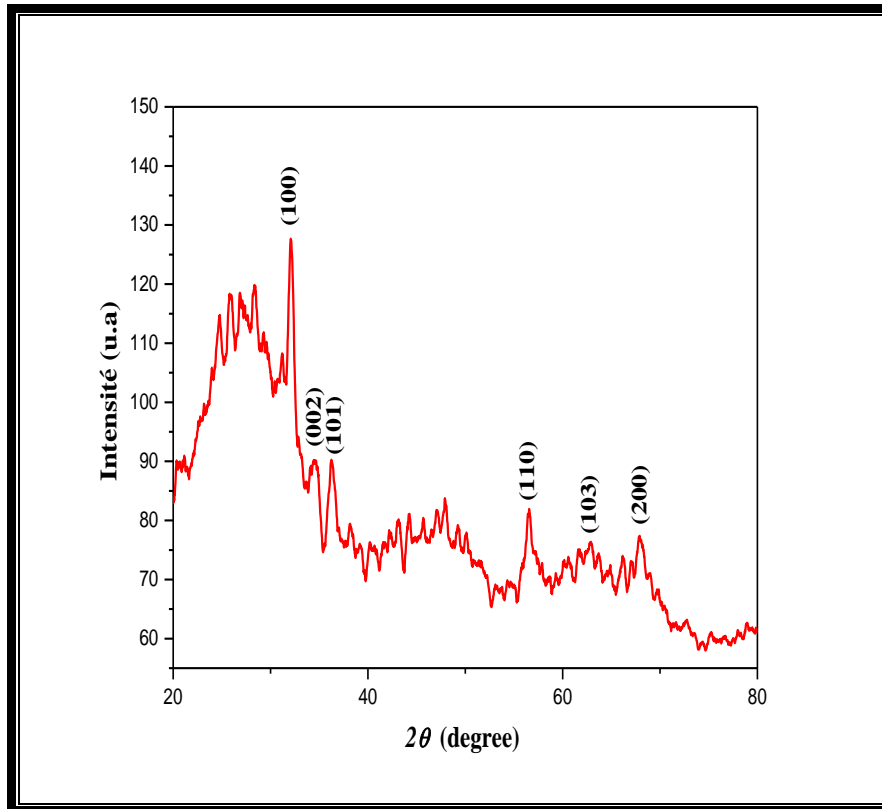
$\lambda$  : Longueur d'onde de rayonnement x incident ( $\lambda = 0.15418$  nm correspondant à la raies  $K\alpha$  du cuivre).

$n$ : L'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl).

$\theta$ : L'angle de diffraction.

L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour laquelle un plan (hkl) vérifié la loi de Bragg sont révélés par le détecteur qui va les à un ordinateur en donnant un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire ( $2\theta$ ). L'intensité des pics de diffraction des différents plans repérés par leurs indices de Miller (hkl) et on peut alors établir la structure et l'orientation des couches réalisées.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un diffractomètre Philips X' Pert. Les rayon-X ont été produit à partir d'une source de radiation  $CuK\alpha$ , ayant une longueur d'onde de 0.15418 nm, avec une tension d'accélération de 20 KV et un courant de 40 mA. Le balayage a été fait pas par pas entre 20 et 60 °, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPDS (36-1451) [Noubeil]. Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg est présenté sur la figure II.4.



**Figure II.4 :** Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg élaboré à 300 °C pendant 10 min.

**a. Détermination de la taille des grains**

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille *D* des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [18]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta_{hkl})} \dots \dots \dots (II.8)$$

Où : *D* est la taille des grains,  $\lambda$  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  $\theta$  est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [nm] et les angles en radian.

### II.3.2. Caractérisation optique

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. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer. On peut distinguer deux types de méthodes optiques:

- 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'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction ;
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la photo-luminescence.
  
- II.3.2.a. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.5, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge et dont la gamme spectrale (300-1500 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach (désordre) et l'indice de réfraction [20].

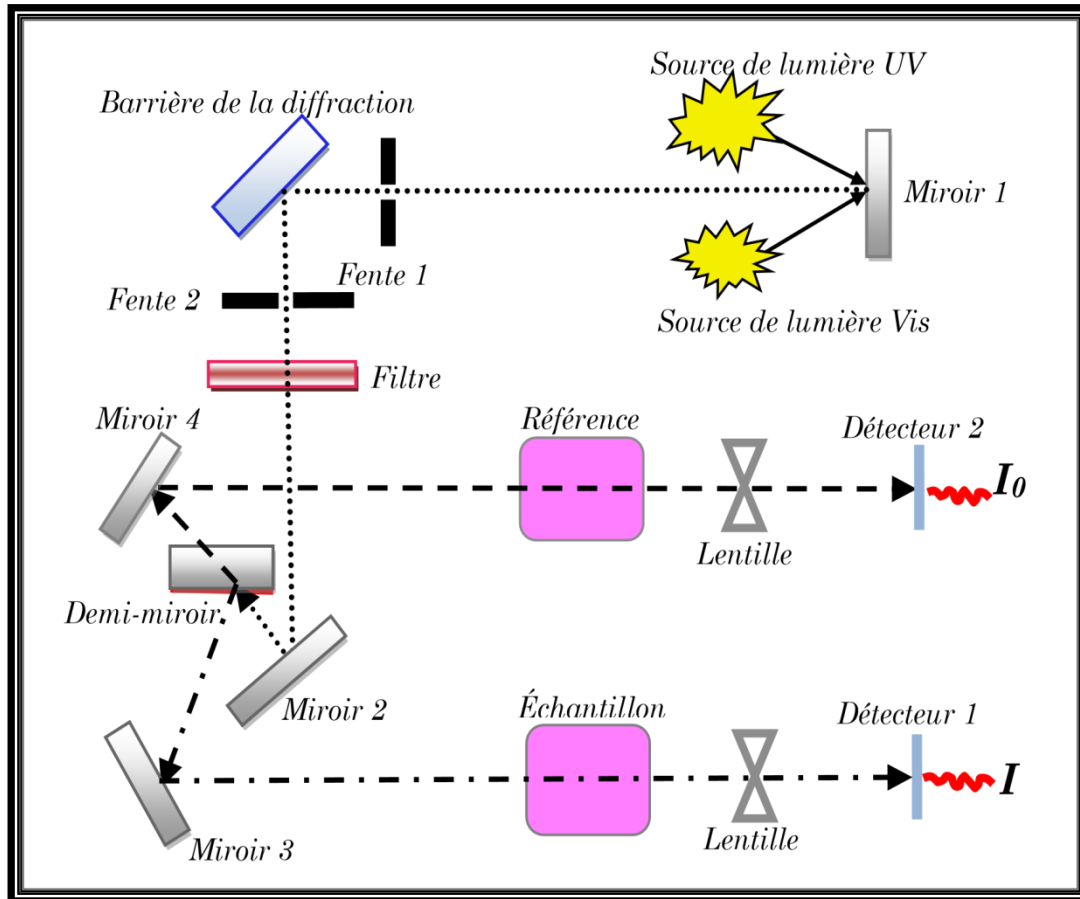


Figure II.5 représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [23]

### II.3.2.b. Les spectres de transmittance

Le coefficient de transmittance, ou transmittance  $T$ , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [21]. Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg en fonction de la température de substrat ( $T_s$ ), ont été déposées sur les substrats en verre ordinaire. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour la trace des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

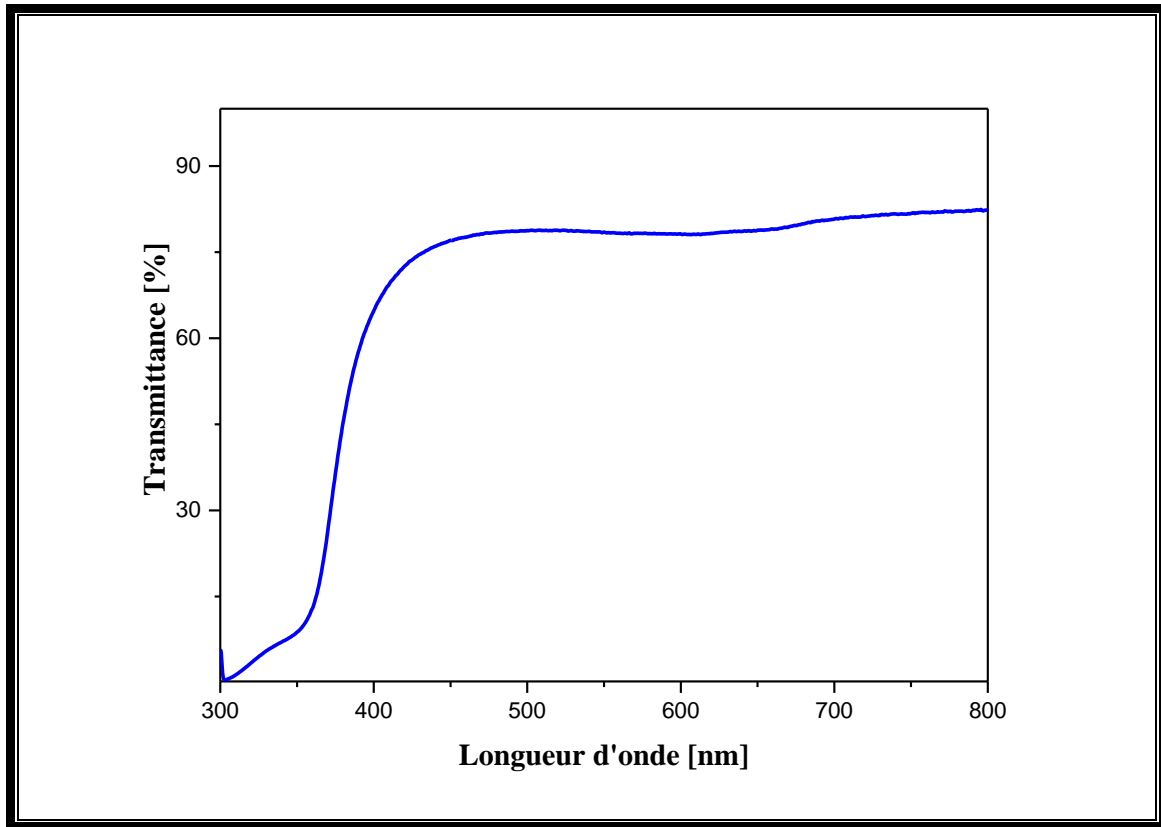


Figure II.6 : Le spectre de transmission de film de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg élaboré à 400 °C pendant 10 min.

**a. Le coefficient d'absorption**

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée habituellement la loi de Beer qui est donnée par la relation suivante [49]:

$$T = e^{-\alpha \cdot d} \dots\dots\dots(II.9)$$

Où  $d$  est l'épaisseur du revêtement, ( $T$ ) la transmittance en (%) et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption en ( $cm^{-1}$ ) du matériau et  $k$  d'extinction (sans unité) sont donnés [22].

$$\alpha(cm)^{-1} = \frac{1}{d(cm)} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right); k = \frac{\delta\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(II.10)$$

Il faut noter que ce calcul sous-entend que  $(1-T)$  est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchiée. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer  $\alpha$  pour des épaisseurs de couche très différentes.

### b. La largeur de la bande interdite (le gap optique)

Pour un gap direct tel que celui de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [12] :

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots (II.11)$$

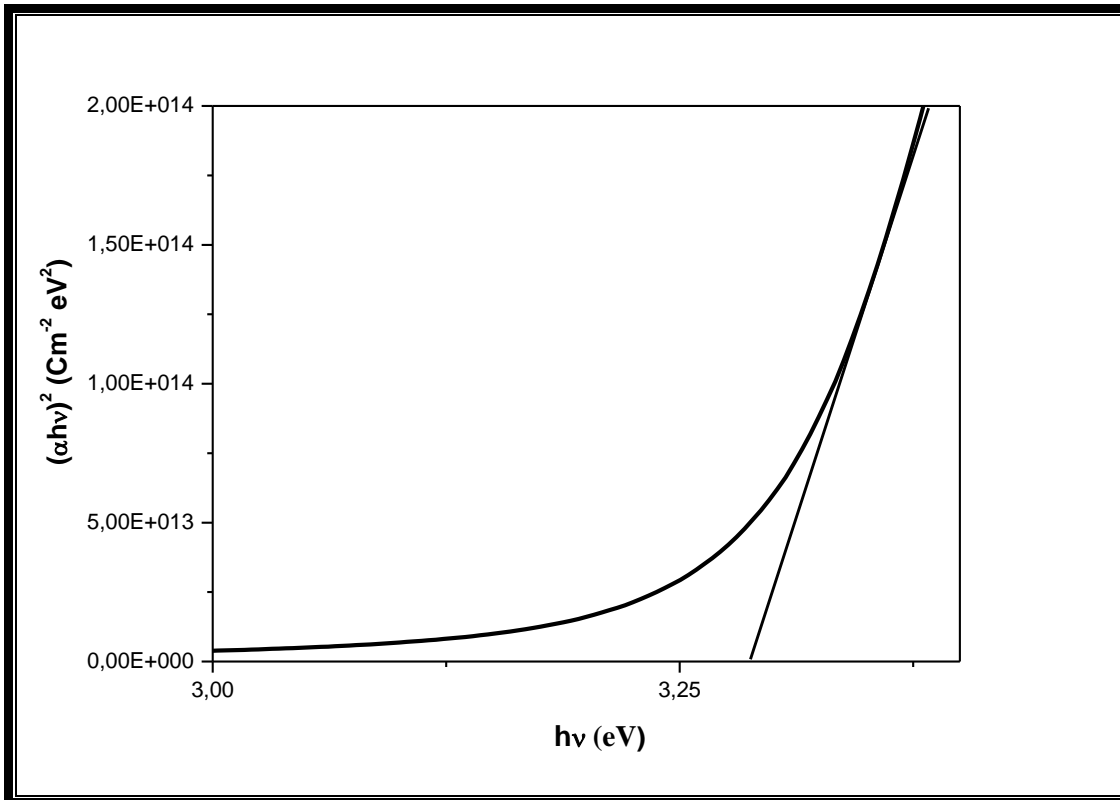
Avec :

K : constant.

$E_g$  [eV] : gap optique.

$h\nu$  [eV] : énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  et l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient alors la valeur de  $E_g$  (voir la figure II.7).



**Figure II.7 :** Méthode de détermination du gap optique pour un film de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg élaboré à 250 °C pendant 10 min.

### c. Energie d'Urbach

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (voir la figure II.8). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach ( $E_{00}$ ) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

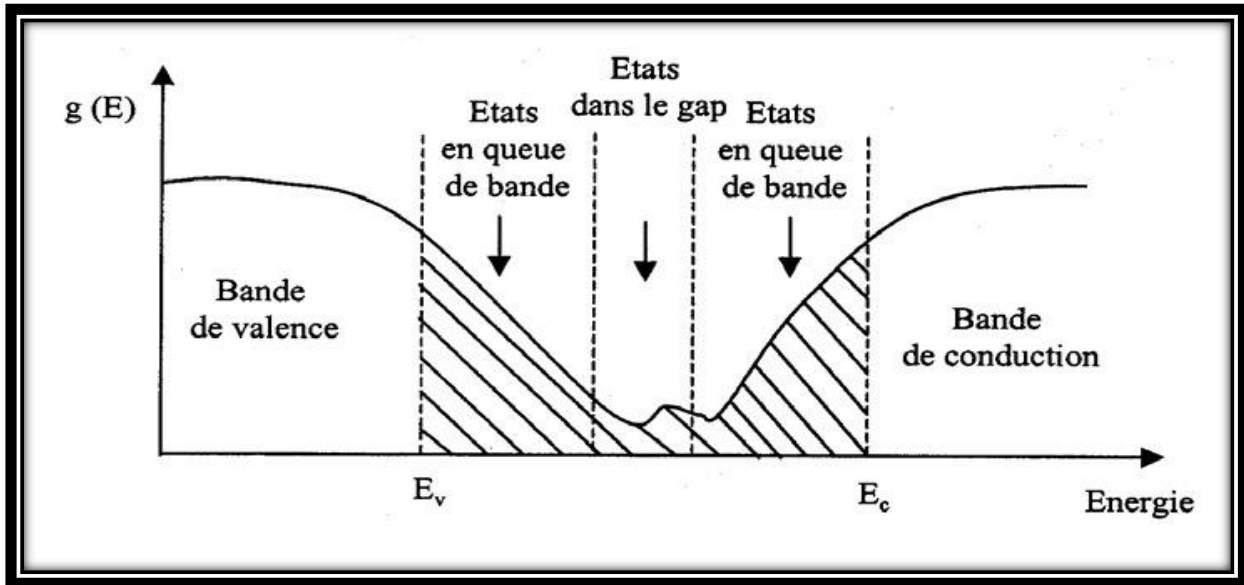


Figure II.8 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [23].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [12]:

$$\alpha(\lambda) = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_{00}}} \dots\dots\dots(\text{II.12})$$

Pour déterminer la valeur de  $E_{00}$  ; en traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  comme indiqué dans la figure II.9.

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots\dots\dots(\text{II.13})$$

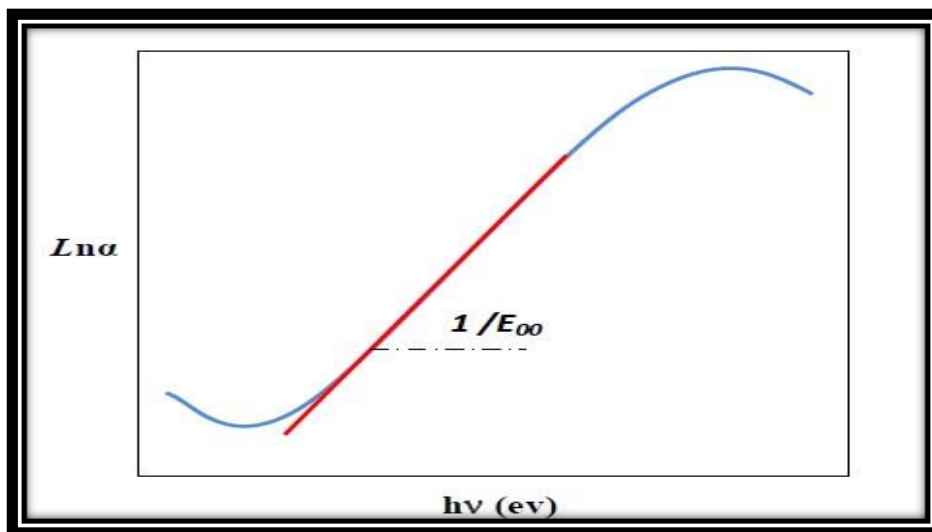


Figure II.9 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  [21].

### II.3.3. Caractérisation électriques

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO/8%F/1%Co/3% en fonction de la température de dépôt sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires et les écrans plats. Parmi ces propriétés la conductivité électrique et l'énergie d'activation.

La mesure des propriétés électriques nous permet de donner une idée sur les applications de nos échantillons. Parmi les propriétés électriques on s'intéresse à la résistivité (conductivité) électrique.

#### II.3.3.a. Mesure de la résistivité électrique

Pour connaître directement la résistance surfacique  $R_s$ , nous avons employé un dispositif quatre pointes (voir la figure II.14). La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés. Le courant est envoyé par un générateur de courant entre les pointes A et D, tandis que la tension est mesurée entre les pointes B et C. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance  $a$  entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne [28] :

$$\frac{U}{I} = k \frac{\rho}{d} \dots\dots\dots(\text{II.14})$$

Où :  $\rho$  : la résistivité de la couche et  $d$  l'épaisseur

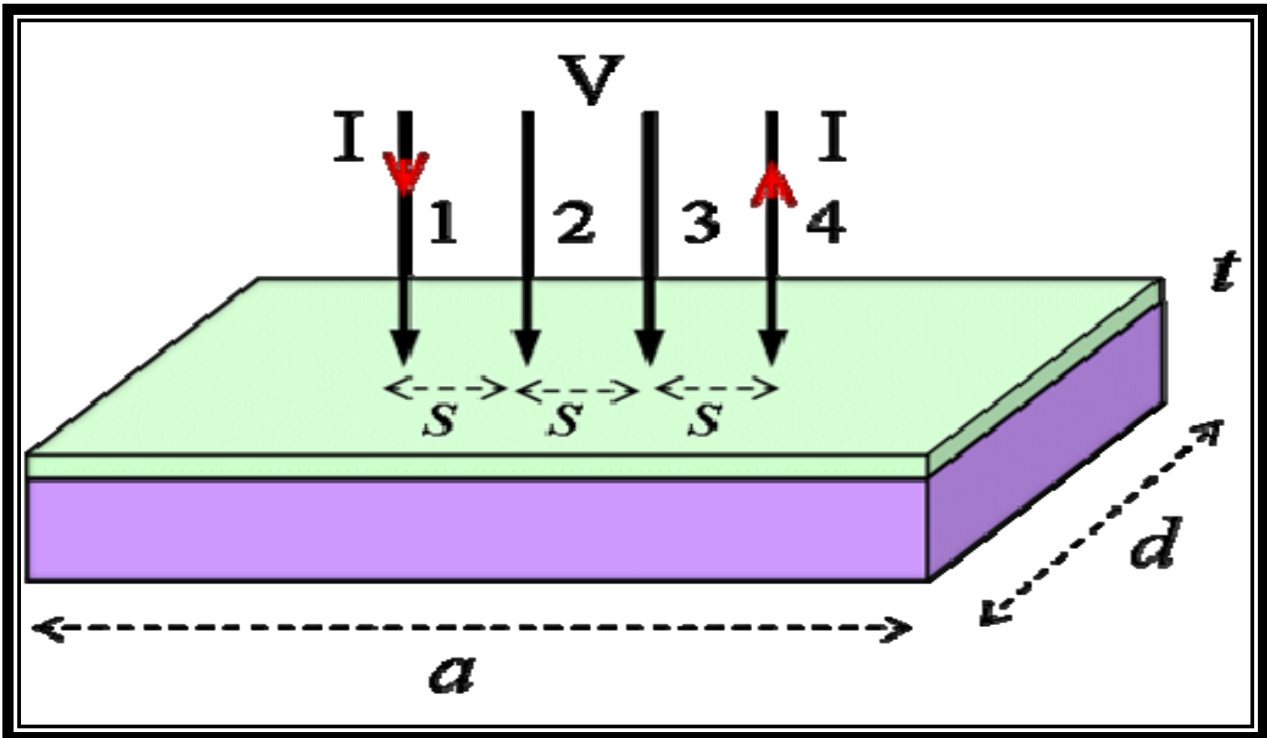


Figure II.10 : Mesures par la technique des quatre points.

Le rapport caractérisant la couche se note  $R_s$  et s'exprime en  $\Omega$ . A un coefficient  $k$  prêt,  $R$  est le rapport entre la tension  $U$  et le courant  $I$ . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient  $k$  vaut  $(\ln 2/\pi)$ . D'après la relation (II.18), nous avons la formule (II.19) pour déduire la résistivité de la mesure quatre points en connaissant l'épaisseur  $d$  de la couche mince :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \cdot d = R_s * d \dots\dots\dots(II.15)$$

**II.4. Conclusion**

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description de la technique spray pyrolyse utilisé pour déposées des couches minces à base de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg en fonction de la température du substrat, ainsi que les étapes de nettoyage des substrats de verre et les conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques utilisés pour caractériser nos films structurelle, optique et électrique utilisés dans ce travail ont été également présentées.

---

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

---

### III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence des principaux paramètres de dépôt (température du substrat,  $T_s$ ) sur les propriétés optoélectroniques des couches minces de ZnO co-dopées 8%F/1%Co/3%Mg. L'objectif est de déterminer les conditions optimales de synthèse des couches minces qui seront ensuite peut être utilisé pour fabriquer une couche transparente conducteur dans les cellules solaires. Pour cela, nous avons fait une étude de l'effet de la température du substrat (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C) sur les propriétés structurales, optiques et électriques de nos films élaborés. De plus, les autres paramètres d'élaboration ont été maintenus constants et sont reportés dans le chapitre II.

### III.2. Vitesse de croissance

L'épaisseur de film ( $d$ ) a été mesurée par la méthode gravimétrie, la variation de l'épaisseur de couches minces de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg en fonction de la température du substrat, qui passe de 645 nm à 558 nm, est présentée dans le tableau III.1. Il est clair que l'épaisseur du film diminue avec l'augmentation de la température du substrat.

Echantillon	Epaisseur, (nm)	Vitesse de croissance, (nm/min)
250 °C	667	66.7
300 °C	645	64.5
350 °C	601	60.1
400 °C	558	55.8

**Tableau III.1** : Valeurs des épaisseurs et des vitesses de croissance de nos couches élaborées.

La vitesse de croissance ( $V_d$ ) des films minces peuvent être estimé en utilisant l'équation suivante :

$$V_d = d/t \dots\dots\dots(III.14)$$

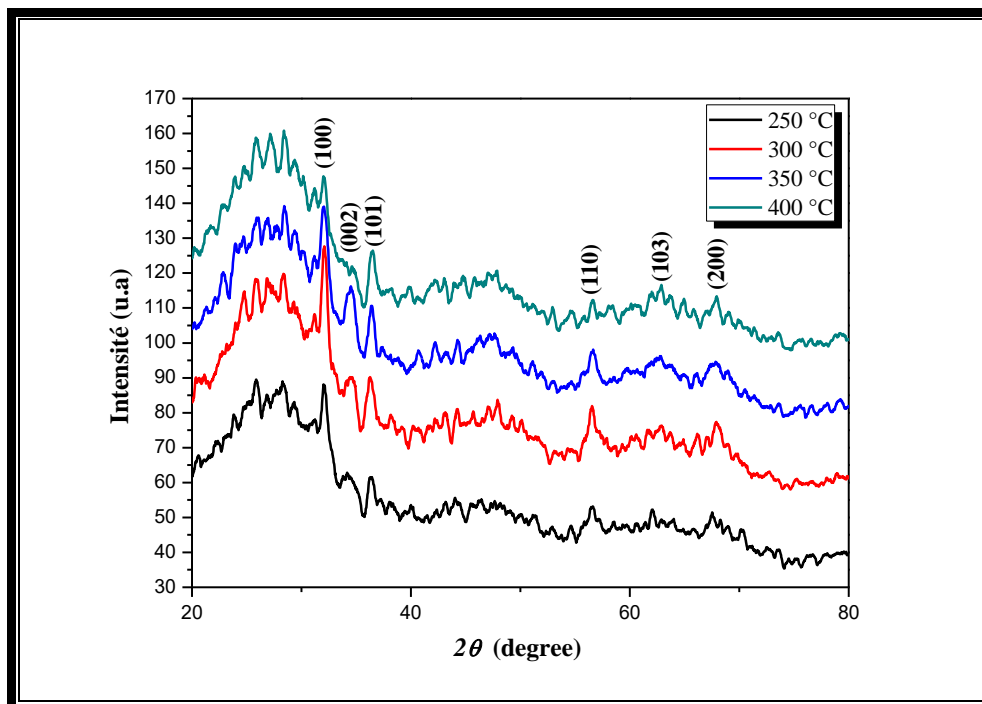
Où  $d$  : l'épaisseur du film.

$T$  : le temps de dépôt.

Les valeurs de la vitesse de croissance calculées sont présentées dans le tableau III.1, la vitesse de croissance diminue avec l'augmentation de la température du substrat. Le même résultat a été observé par N. Guermat et al. [1] en des films de ZnO pur déposés par la technique de dépôt spray pyrolyse pour une température de substrat varie entre 250 °C-400 °C et un temps de dépôt égal à 10 min. Cette diminution de l'épaisseur et la vitesse est provoquée par l'accroissement, avec la température, du flux convectif ascendant de l'air chaud qui dévie les fines gouttelettes de leur trajectoire vers le substrat et augmente aussi leur taux de re-évaporation d'où cette chute de l'épaisseur et de la vitesse de déposition [1].

### III.3. Caractérisation structurale

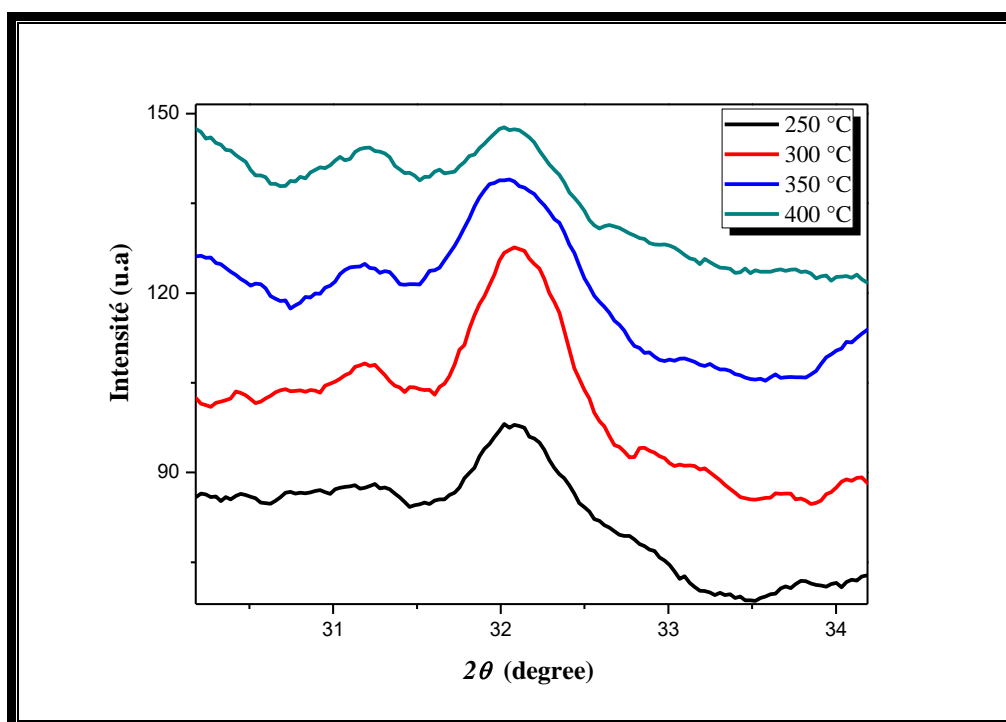
A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état de nos couches déposées. Ces films élaborés, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, polycristallines ou bien amorphe. Pour comparer les effets de la température de dépôt, nous avons entrepris des mesures DRX des couches minces ZnO/8%F/1%Co/3%Mg pour différentes température de substrat (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C).



**Figure III.1 :** Spectres de diffraction des rayons X des couches ZnO co-dopées 8%F, 1%Co et 3%Mg pour différents température du substrat (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C).

La figure III.1, représente les Spectres de diffraction des rayons X de nos couches pour différents température du substrat. D'après la figure III.1 on constate l'apparition des pics pour des angle de diffraction  $2\theta = 32.08^\circ, 34.5^\circ, 36.4^\circ, 56.55^\circ, 62.34^\circ$  et  $67.84^\circ$  qui sont liés aux plans suivants (100), (002), (101), (110), (112), (103) et (200) respectivement pour tous les films élaborés. Les spectres de diffraction des rayons X obtenus correspondent à l'utilisation du logiciel HighScore couplé au diffractomètre sur poudre Xpert de la structure de ZnO wurtzite. Autrement dit, un pic de diffraction significatif à l'angle de diffraction  $32.08^\circ$  de grand d'intensité a été observé pour les quatre films de ZnO co-dopés élaborés, ce qui indique que le film de ZnO a une orientation préférentielle de l'axe a perpendiculaire aux plans cristallographiques (100). Les résultats trouvés sont en bon accord avec les refs.

[23-25].



**Figure III.2 :** Position de pic (100) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films ZnO/8%F/1%Co/3%Mg en fonction de la température du substrat.

La figure III.2 montre un zoom du pic (100) de nos films. On remarque d'après la figure III.2 une augmentation de l'intensité du pic (100) de film déposé à 300 °C par rapport au film élaboré à 250 °C. Ce comportement est du probablement à l'amélioration de la cristallinité des films élaborés. De plus, on constate aussi au-delà de 250 °C jusqu'à 400 °C on obtient une diminution de de l'intensité du pic (100) des films déposé. Le même comportement a été observé par S. Snega et al. [26] sur des couches du ZnO dopé Mg préparées par la technique Spray pyrolyse.

#### a- Taille des cristallites

Les tailles de cristallites ( $D$ ) des films d'oxyde de zinc pour l'orientation (100) ont été calculées à l'aide de la formule de Scherrer, exprimée par [27-31]:

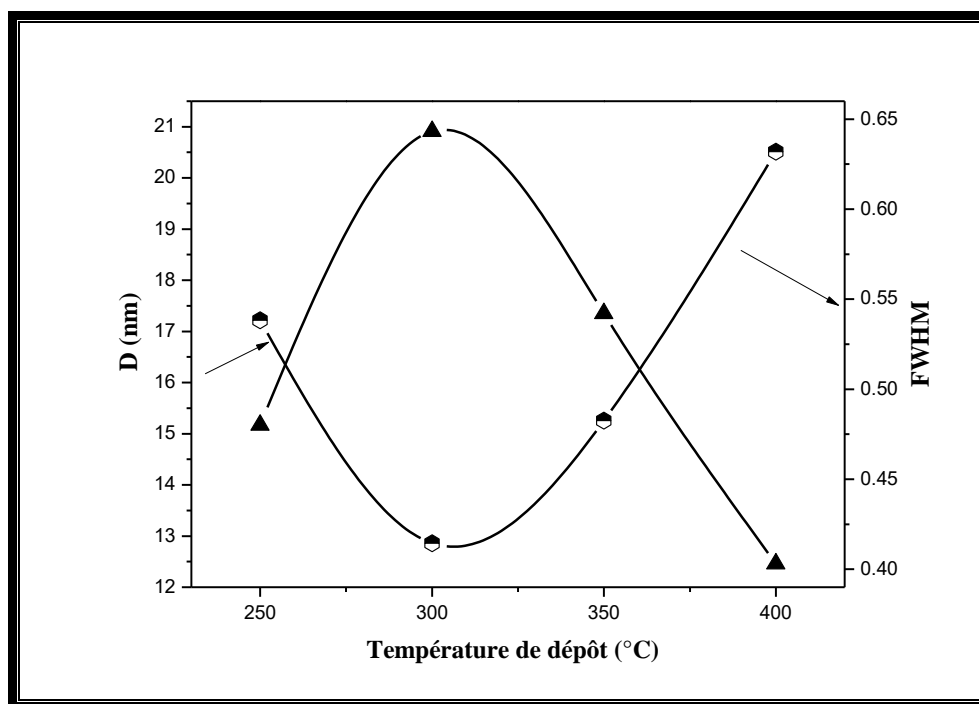
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (III.15)$$

Ou,

$\lambda$ : la longueur d'onde des rayons X.

$\theta$  : l'angle de diffraction de Bragg.

$\beta$ : est la largeur à mi-hauteur FWHM en radian.



**Figure III.3 :** Variation de la taille des cristallites (D) et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de nos films en fonction de la température de dépôt.

Les valeurs de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur (FWHM) est donné dans le tableau III.2.

Echantillon	Taille des cristallites, (nm)	FWHM
250 °C	17.221	0.4801
300 °C	12.857	0.6432
350 °C	15.255	0.5421
400 °C	20.516	0.4030

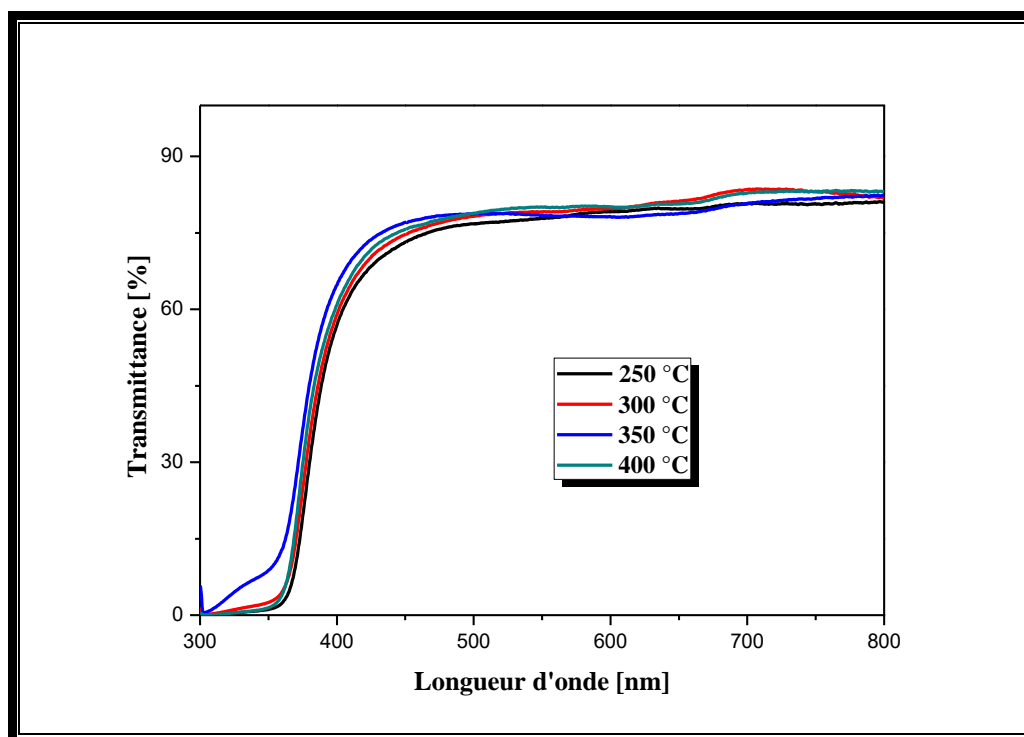
**Tableau III.2 :** Paramètres de structure des films ZnO/8%F/1%Co/3%Mg pour différentes température du substrat ( $T_s$ ).

La figure III.3 représente la variation de la taille des cristallites (D) et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de nos films en fonction de la température de dépôt. D'après la figure III.3 on constate que la largeur à mi-hauteur (FWHM) présente une variation inverse à celle de la

taille des cristallites ( $D$ ) avec l'augmentation de  $T_S$ , d'une part. D'autre part, la croissance de la température du substrat de entre 250 °C à 300 °C conduit à une décroissance de la taille des cristallites de 17.221 nm à 12.857 nm (voir le tableau III.2), respectivement. De plus, au-delà de 300 °C jusqu'à 400 °C on remarque une augmentation dans les valeurs de  $D$  d'une valeur égal à 20.516 nm ( $T_S = 400$  °C). D'après le travail de N. Guermat et al. [23], l'évolution similaire a été trouvé pour les  $T_S$  égal à 300 °C jusqu'à 400 °C les valeurs de  $D$  est de 32 nm à 61 nm, respectivement. Cette croissance de la taille des cristallies en fonction de  $T_S$  est une transformation de l'amélioration de la structure cristalline des films déposés.

### III.4. Caractérisation optiques

L'utilisation des couches du ZnO comme conducteur d'électrons et couche tampon 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 co-dopées 8%F, 1%Co et 3%Mg en fonction de la température de dépôt ( $T_S$ ) sont effectués dans la gamme des longueurs d'onde du visible (300-800 nm). Les spectres de la transmission  $T(\lambda)$  pour nos films déposés sur les substrats en verre ordinaire sont obtenus à la température ambiante dans la gamme de longueur d'onde (300 - 800 nm), et sont reportés dans la figure III.4.



**Figure III.4 :** Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de ZnO co-dopés 8%F, 1%Co et 3%Mg en fonction de la température de dépôt.

D'après la figure III.4, on constate que toutes les couches ont une transparence relativement élevée avec une valeur de la transmission moyenne autour de 81.90% (tableau III.3) dans le domaine du visible.

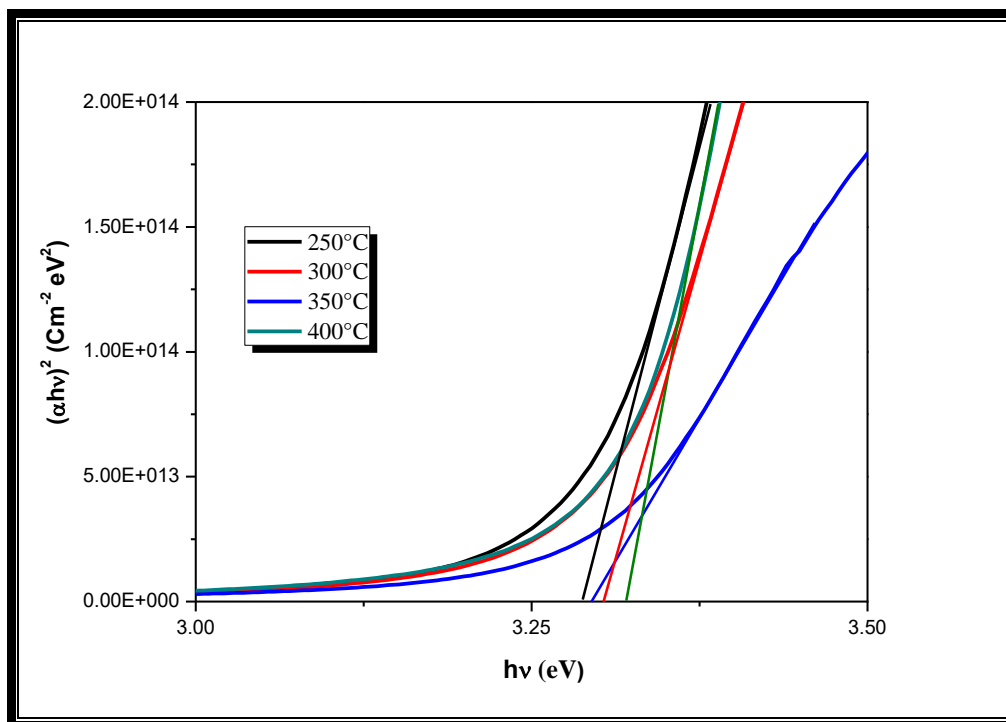
Echantillon	Max. Transmittance pour $\lambda = 800$ nm, (%)	Epaisseur, (nm)
250 °C	80.90	66.7
300 °C	81.70	64.5
350 °C	82.30	601
400 °C	83.10	558

**Tableau III.3 :** Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des couches minces à base de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg pour différents températures.

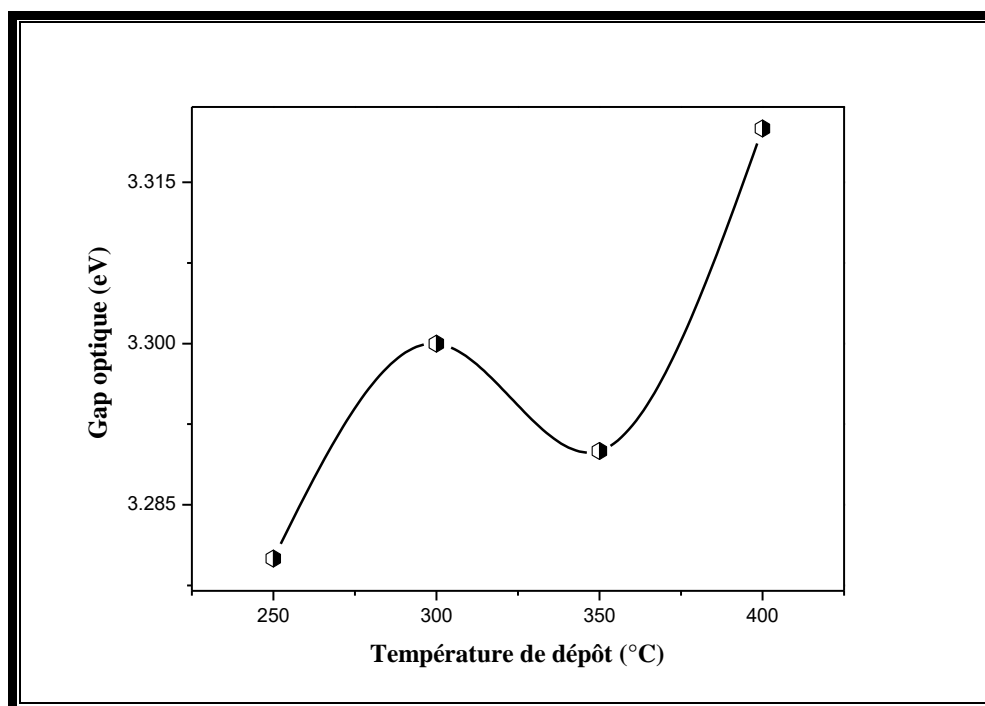
On observe d'après cette figure, qu'il y a une augmentation dans la transmittance de 80.9% à 83.1% pour les températures de 250 °C jusqu'à 400 °C, respectivement. D'après la littérature [1-2, 10], ce comportement est observé par plusieurs auteurs, qui sont confirmés l'amélioration de la transmittance des films à base de ZnO en fonction de la température du substrat dans la région visible (300 - 800 nm). Nous associons ce comportement à une amélioration de la qualité de la couche avec la température pendant la croissance, comme déjà observé par Zahedi et al. [33] qui ont montré la même tendance de leurs couches minces de ZnO déposées à une température variant de 200 °C à 500 °C. Autrement dit, l'augmentation de la transmittance est probablement due à la réduction de l'épaisseur des films déposés de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg qui varie entre 667 nm et 558 nm (tableau III.3).

#### a- Détermination d'énergie de Gap optique ( $E_g$ )

La méthode pour déduire la valeur du gap optique ( $E_g$ ) est détaillée dans le chapitre II. En traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , on peut déterminer par extrapolation jusqu'à  $((\alpha h\nu)^2 = 0)$  (voir la figure III.5), les valeurs obtenues de  $E_g$  sont reportées dans la figure III.6.



**Figure III.5 :** Détermination du gap optique par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour des couches minces de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg en fonction de  $T_s$ .

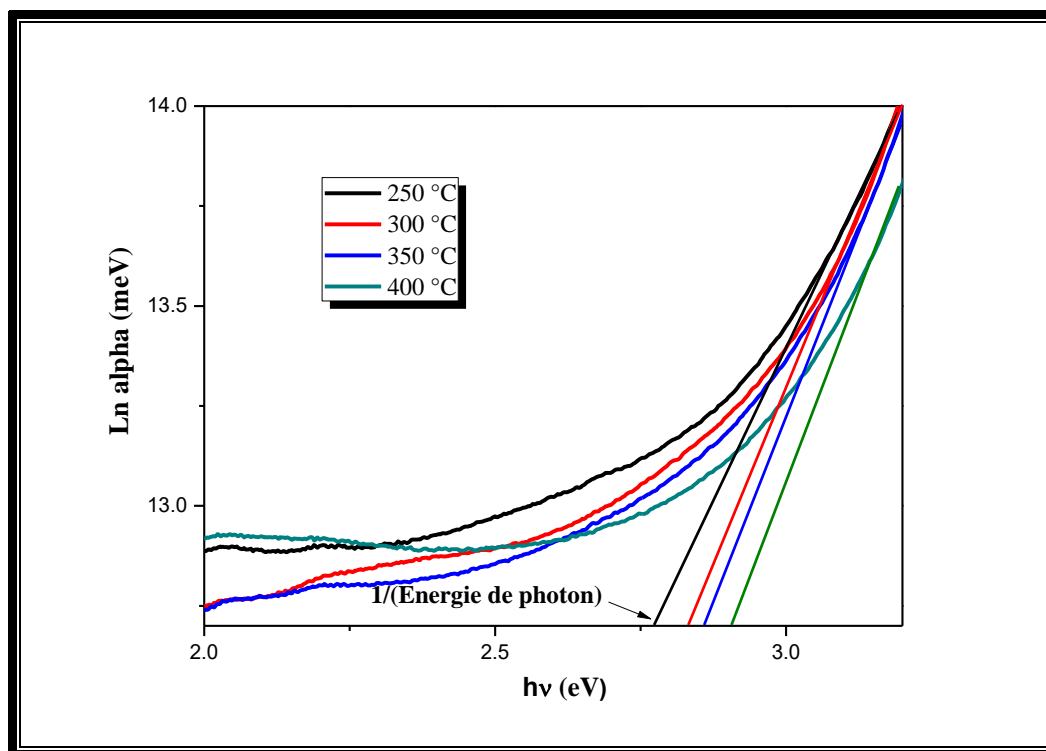


**Figure III.6 :** Variation du gap optique ( $E_g$ ) et du désordre  $E_U$  (énergie d'Urbach) de couches minces élaborées à base de ZnO/%F/1%Co/3%Mg en fonction de la température de substrat.

D'après la figure III.6 on constate les valeurs de  $E_g$  obtenus sont dans la gamme de 3.28 eV - 3.32 eV pour nos films. Cette variation du gap optique de nos couches minces est en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [34-35].

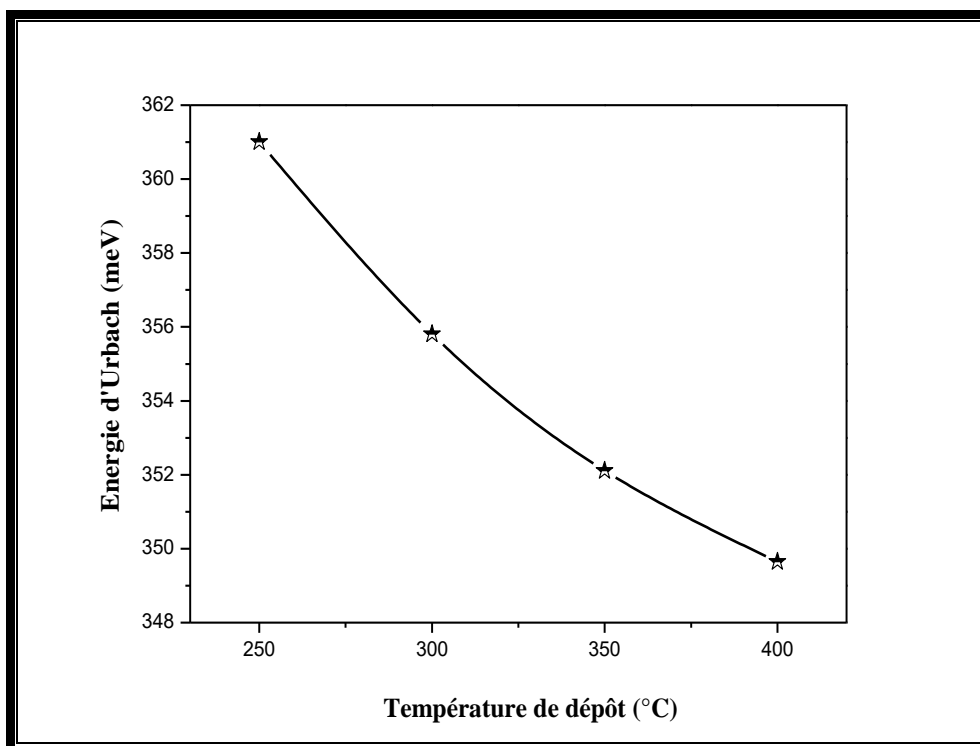
### b- Energie d'Urbach (désordre)

En traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder à la détermination de la valeur de l'énergie d'Urbach ( $E_U$ ) comme le montre la figure III.7.



**Figure III.7 :** Variation du désordre (énergie d'Urbach) de couches minces élaborées à base de ZnO en fonction de la température de substrat.

La figure III.8 montre la variation du désordre ( $E_U$ ) de couches minces élaborées à base de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg en fonction de  $T_S$ .



**Figure III.8 :** Variation du désordre (énergie d'Urbach) de couches minces élaborées à base de ZnO/%F/1%Co/3%Mg en fonction de la température de substrat.

D'après la figure III.8, on remarque une décroissance de  $E_U$  de 360.98 meV jusqu'à 349.66 meV en fonction de  $T_s$  de 250 °C jusqu'à 400 °C, respectivement. Ce comportement a été trouvé par plusieurs auteurs [23-26]. De plus, Zhang et al. étudier les films de ZnO:Fe déposés par la technique de pulvérisation [26], montre que la diminution de l'énergie d'Urbach même à l'amélioration de la qualité du film. Cette amélioration est confirmée aussi par le travail de Guermat et al. [23].

### c- Détermination de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction ( $n$ ) est très important dans la détermination des propriétés optiques des semi-conducteurs, la connaissance de ce dernier est essentiel dans la conception des hétérostructures de lasers, des dispositifs opto-électroniques, ainsi que dans des applications de piles solaires. A partir des spectres de transmission obtenue pour nos films, on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [37] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{Eg+b}\right)^2} \dots\dots\dots(III.16)$$

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13.6 eV et 3.4 eV, respectivement. La variation de l'indice de réfraction (n) de film est présentée dans le tableau III.4.

Echantillon	Gap optique, (eV)	Indice de réfraction
250 °C	3.28	2.268
300 °C	3.30	2.262
350 °C	3.29	2.265
400 °C	3.32	2.257

**Tableau III.4 :** Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique de film ZnO/8%F/1%Co/3%Mg pour différents T<sub>s</sub>.

Le tableau III.4 présente les valeurs d'après l'équation III.2 pour des films ZnO/%F/1%Co/3%Mg en fonction de la température du substrat. On remarque une diminution de l'indice de réfraction de 2.268 jusqu'à 2.257 en fonction de T<sub>s</sub>. Ce comportement est dû à la transparence des films élaborés. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans le tableau III.3.

#### d- Détermination de la porosité

La porosité est la propriété d'un matériau avec des pores de petite taille ou des cavités pouvant contenir des fluides (liquides ou gaz). La porosité volumique p (%) du film est estimée à partir de l'indice de réfraction en utilisant la relation de Lorentz-Lorentz [37]

$$p(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} * \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2}\right) * 100 \dots \dots \dots (III.17)$$

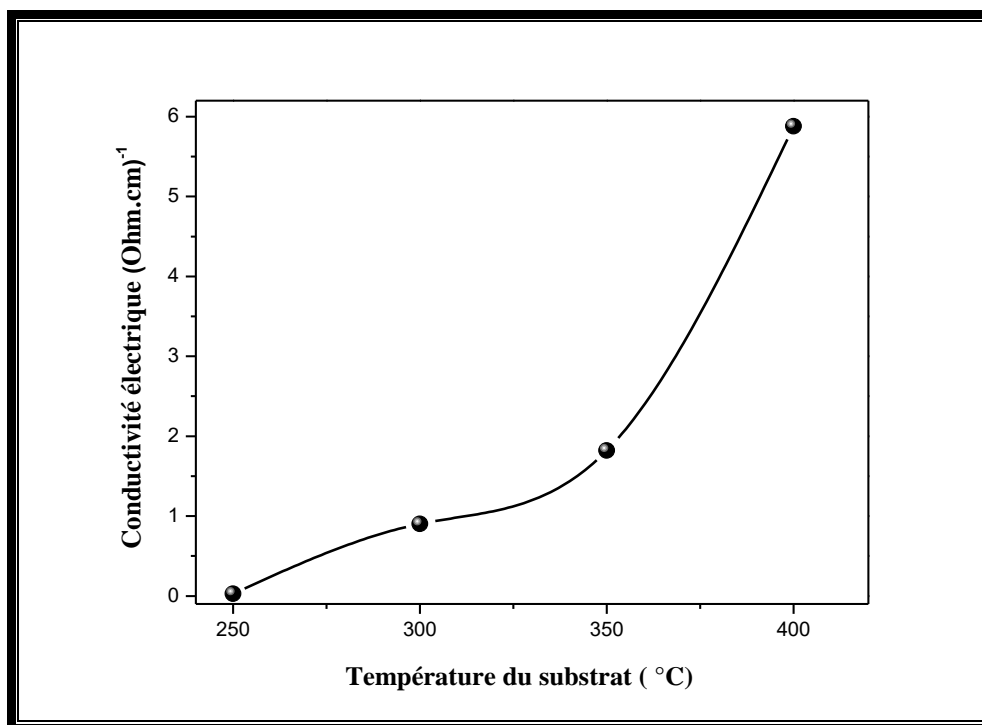
Où N = 2 [37], les valeurs de porosité calculées des films minces en fonction de dopage sont présentées dans le tableau III.5.

Echantillon	Porosité, (%)
250 °C	16.011
300 °C	15.690
350 °C	15.851
400 °C	15.422

**Tableau III.5 :** Les valeurs de la porosité de film ZnO/8%F/1%Co/3%Mg pour différents T<sub>s</sub>.

Suivant le tableau III.5, on constate une diminution de la porosité entre 16.011 jusqu'à 15.422 des films ZnO/8%F/1%Co/3%Mg avec l'augmentation de la température de substrat. Ce comportement est dû probablement à l'homogénéité des films déposés en fonction de la température de dépôt. Comme on le voit, les variations de la taille des cristallites, la transmittance et la porosité sont très bien corrélées.

### III.5. Caractérisation électriques



**Figure III.9 :** Variation de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) de nos films élaborés en fonction de température du substrat.

La variation de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) des films de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg en fonction de température de dépôt ( $T_s$ ) est représenté dans la figure III.8. On constate d'après la figure III.9 une croissance de la conductivité électrique de  $0.038 (\Omega.cm)^{-1}$  jusqu'à  $5.920 (\Omega.cm)^{-1}$  de nos films déposés en fonction de la température du substrat entre  $250^\circ C$  jusqu'à  $400^\circ C$ , respectivement. Le même résultat a été observé par N. Guermat et al. [23] en étudiant des films de ZnO pur déposés par la méthode spray pyrolyse pour température de substrat variée entre  $250^\circ C$ -  $400^\circ C$  et un temps de dépôt fixé à 10 min. L'augmentation de la conductivité électrique en fonction de  $T_s$  est du probablement à la diminution de l'épaisseur des couches minces élaborées (Tableau III.1). De plus, suivant les résultats de N. Guermat et al. [23] l'augmentation de la température de dépôt conduit à un réseau de films réorganisé, ce qui s'accompagne de la réduction des défauts de structure. Ces résultats sont fortement

confirmés par la diminution de l'énergie d'Urbache (figure III.8), ce qui indique que le désordre diminue avec l'augmentation de  $T_s$ , c'est-à-dire la réorganisation des atomes dans les films. De plus, l'augmentation de la conductivité électrique avec la température du substrat peut être due à l'augmentation de la mobilité des porteurs.

### III.6. Conclusion

Ce chapitre a porté sur une étude de l'effet de la température du substrat (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C) sur la caractérisation structurale, optique et électrique des couches minces de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg déposées par la technique spray pyrolyse. L'analyse par DRX montre que tous les films élaborés sont polycristallins par la présence des pics (100), (002), (101), (110), (112), (103) et (200) par rapport au film SnO<sub>2</sub> par la présence des quatre pics (100), (002), (101) et (112). La taille des cristallites ( $D$ ) montre que le film déposé à 400 °C présente la taille des cristallites la plus grande valeur (20.516 nm) par rapport aux autres films élaborés. De plus, l'analyse par spectrophotomètre UV-Visible représente une amélioration de la transparence en fonction de  $T_s$  avec une valeur de la transmission moyenne autour de 81.90%. La caractérisation électrique montre que la température de dépôt améliore la conductivité électrique (de  $5.920 (\Omega.cm)^{-1}$  pour le film déposé à  $T_s = 400$  °C par rapport au film élaboré à  $T_s = 250$  °C ( $0.038 (\Omega.cm)^{-1}$ ).

---

# **CONCLUSION GENETALE**

---

## Conclusion générale

Ce travail de mémoire de Master, a porté sur la caractérisation des couches minces de semi-conducteur à base de ZnO co-dopées 8%F/1%Co/3%Mg sur des substrats en verre ordinaire élaborées par la technique spray pyrolyse. L'objectif de cette étude est d'étudier l'influence de la température du substrat sur les propriétés physico-chimiques qui en résultent : structural, optique et électrique de nos films.

A partir des résultats obtenus en fonction de la température de dépôt pour différentes caractérisations menées et les discussions correspondantes, on peut conclure que :

➤ L'analyse par DRX a confirmé que les couches minces de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg déposées ont une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (100) suivant l'axe c perpendiculaire au substrat.

➤ La taille des cristallites varie entre 12.857 nm à 20.516 nm pour les températures du substrat de 250 °C et 400 °C, avec une valeur grande pour le film élaboré à 400 °C. De plus, une diminution de l'énergie d'Urbach qui confirme l'amélioration de la qualité des films déposés.

➤ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. De plus, les élaborés ont présenté une bonne transmission qui est supérieure à 80 % dans la région UV-Vis, avec une valeur de transmittance moyenne autour de 81.90%

➤ Une augmentation du gap optique de 3.28 eV à 3.32 eV avec l'augmentation de la température de dépôt.

➤ Une amélioration de la conductivité électrique de  $5.920 (\Omega.cm)^{-1}$  pour le film déposé à  $T_s = 400$  °C par rapport le film élaboré à  $T_s = 250$  °C ( $0.038 (\Omega.cm)^{-1}$ ).

➤ Échantillons Après les résultats trouvés on peut conclure que la condition optimale est obtenue pour une meilleur transmittance et une conductivité élevée pour le film déposé à 400 °C on peut l'utiliser comme électrode transparente dans les cellules solaires comme couche mince. Comme perspective, en vue d'identifier les autres paramètres des couches minces de ZnO/8%F/1%Co/3%Mg, nous projetons d'effectuer ce qui suit :

- Effectuer des mesures de morphologiques de la surface par microscopie électronique à balayage (MEB) et surtout d'étudier la structure et le mode de croissance par MET.
- Explorer l'influence des autres paramètres de dépôt : la variation de la distance, le temps de dépôt, le pourcentage de dopant.
- Elaborer des couches analogues par une autre méthode afin de comparer l'effet de la technique sur les propriétés des couches.

## Références

- [1] K. daoudi, « élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie sol-gel », thèse de doctorat, université clude bernard-lyon 1, 2002.
- [2] E. elangovan and k. ramamurthi, applied surface science, vol. 249, p. 183, 2005.
- [3] P. drude, ann. phys., vol. 3, p. 369, 1900
- [4] A. n. banerjee, r. maity, s. kundoo, and k. k. chattopadhyay\*poole–frenkel effect in nanocrystalline  $\text{SnO}_2:\text{F}$  thin films prepared by a sol–gel dip-coating technique phys. stat. sol. (a) 201, no. 5, 983–989 (2004).
- [5] E. shanthi, et al., electrical and optical properties of tin oxide films doped with f and (sb+f), journal of applied physics, 1982, 53(3), p. 1615-1621
- [6] S.abed, « élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc obtenues par spray pyrolyse » thèse de magister en physique de science des matériaux (2006).
- [7] M. paul, « laser et applications », laboratoire traitement du signal et instrumentation. université jean monnet saint- étienne. equipe de recherche (2003)
- [8] O. jean – christophe, « optimisation du depot par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tetraedrique amorphe pur et dope ; proprietes des couches et integration dans la fabrication de composants mems rf », thèse doctorat de l'université de limoges (2003)
- [9] H.lekiket , « elaboration et caracterisation des films zns par bain chimique »thèse doctorat en science des matériaux université frères mentouri constantine (2016).
- [10] M.edderiet, « l'ultra-vide pour l'épitaxie par jets moléculaires », institut des nanosciences de paris (insp) université pierre et marie curie & cnrs.
- [11] A.p.roth, d.f.williams, journal of applied physics, 11 (1981) 6685.
- [12] A.f. kohn, g. ceder, d. morgon, c. g. van de walle, phys. rev.b., 61(2000) 15019.
- [13] F. ng-cheng-chin, m. roslin, z.h. gu. t.z. fahidy, j. phys. d: appl. phy 31(1998) 71.
- [14] H.yoshiki, k.hashimoto, a.fujishima, j.elctrochem.soc., 142 ((1995) 428.
- [15] G. korotcenkov, s.d. hana., (cu, fe, co, or ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis : doping influence on thermal stability of the film structure, materials chemistry and physics, 2009, 113, p. 756–763.
- [16] W. daranfed, “élaboration et caractérisation des couches minces absorbants à base de czts”, thèse de doctorat, université de constantine 1, 2013.
- [17] Hiba s. rasheed, naser m. ahmed, m. z. matjafri, fayroz a. sabah, hamzah n. al-rawi, “the effect of the annealing on the properties of zno/cu/zno multilayer structures”, procedia chemistry 19 (2016) 38 – 44.

- [18] Q. sun, g. li, t. tian, z. man, l. zheng, m. barré, j. dittmer, f. goutenoire, a. h. kassiba, “controllable microstructure tailoring for regulating conductivity in al-doped ZnO ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society* 40 (2020) 349–354.
- [19] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO
- [20] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, “Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, pp. 347 – 352, 2020.
- [21] A. Rahal, S. Benramache and B. Benhaoua, “Substrate temperature effect on optical property of ZnO thin films,” *Eng. J.*, pp. 81-88, 2014.
- [22] S. Benramache and B. Benhaoua, “Influence of substrate temperature and cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by ultrasonic spray technique,” *Super. and Micros.*, vol. 52, pp. 807-815, 2012.
- [23] S. Snega, K. Ravichandran, N. Jabena Begum, K. Thirumurugan, “Enhancement in the electrical and antibacterial properties of sprayed ZnO films by simultaneous doping of Mg and F”, *J Mater Sci: Mater Electron* 24, pp. 135–141, 2013.
- [24] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Idris Bouchama, Nadir Bouarissa, “Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1225, pp. 129134, 2021.
- [25] Mehdi Khalfallah, Noubel Guermat, Warda Daranféd, Nadir Bouarissa, Haddi Bakhti, “Hydrophilic nickel doped porous SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis”, *Physica Scripta*, Vol. 95, pp. 95805, 2020.
- [26] Warda Daranféd, Noubel Guermat, Kamel Mirouh, “Experimental study in the effect of precursors in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films used as solar absorbers”, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol. 44, pp. 121 – 126, 2020.
- [27] W. Daranféd, N. Guermat, I. Bouchama, K. Mirouh, S. Dilmi and M. A. Saeed, “Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, Vol. 11, pp. 6001-6005, 2019.
- [28] Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Noubel Guermat, Mehdi Khalfallah, “Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *International Conference on Communications and Electrical Engineering (ICCEE'18)*, 17-18 December 2018, El Oued – Algeria, IEEE Xplore Publication, ISBN: 978-1-7281-0112-5, pp. 01-04.
- [30] Noubel Guermat, Warda Daranféd, Kamel Mirouh, Zahra Toumiat, Hedda Brabri, “Investigation of properties thin films ZnO and SnO<sub>2</sub> prepared with spray pyrolysis”, *The International Conference on Sustainable Systems and Applications (ICSRESA'19)*, 04-05 December 2019, Tebessa –Algeria, IEEE Xplore Publication, ISBN : 978-1-7281-5356-8, pp. 01 – 04.
- [31] F. Zahedi, R.S. Dariani and S.M. Rozati, “Effect of substrate temperature on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis,” *Mater. Scie. in Semi. Proce.*, Vol. 16, pp. 245–249, 2013.

- [32] Shweta Jagtap, K.R. Priolkar, “Evaluation of ZnO nanoparticles and study of ZnO–TiO<sub>2</sub> composites for lead free humidity sensors”, *Sensors and Actuators B*, Vol. 183, pp. 411– 418, 2013.
- [33] Yacine Aoun, Boubaker Benhaoua, Said Benramache, Brahim Gasmi, “Effect of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by spray pyrolysis technique”, *Optik*; Vol. 126, pp. 5407–5411, 2015.
- [34] R. Zhang, M. Hummelgard and H. Olin, “A facile one-step method for synthesising a parallelogram-shaped single- crystalline ZnO nanosheet,” *Mate. Scien. and Engi.: B*, Vol. 184, pp. 1–6, 2014.
- [35] Allag Abdlekrim, “Optimisation des conditions d’élaboration des couches minces d’oxyde d’étain SnO<sub>2</sub> par spray”, *Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2016. thin films*”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1225, pp. 129134, 2021.