

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

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N° : INST 01/2019



DOMAINE : SCIENCES TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : INSTRUMENTATION

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par:

TOUMIAT Zahra & BRABRI Hedda

Intitulé

Étude comparative des couches minces à
base de ZnO et SnO₂ déposées par la
technique spray pyrolyse

Soutenu devant le jury composé de:

Dr.F .KEBAILI	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Dr. N. GUERMAT	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Rapporteur
MR.F.SAADA KHALKHAL	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2018 /2019

Remerciements

Ce mémoire n'aurait pas été possible sans l'intervention, consciente, d'un grand nombre de personnes. Nous souhaitons ici les en remercier.

Nous tenons d'abord à remercier très chaleureusement MONSIEUR LE DOCTEUR GUERMAT Noubel qui nous a permis de bénéficier de son encadrement. Les conseils qu'il nous a prodigués, la patience, la confiance qu'il nous a témoignés ont été déterminants dans la réalisation de notre travail de recherche.

Nos remerciements s'étendent également à tous nos ENSEIGNANTS durant les années des études.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

* A nos chères famille

* A nos frères et sœurs

* À tous nos amis

* A ceux qui nous ont soutenus et
encouragés

Table des matières

Remerciements.....	i
Dédicaces.....	ii
Table des matières	iii
Liste des tableaux.....	vi
Liste des figures.....	vii
Introduction générale	1
Chapitre I : Etat de l'art sur les films des Oxydes Transparents et Conducteur(TCO)	
I.1. Introduction.....	4
I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	4
I.2.1. Définition des TCO.....	4
I.2.2. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs.....	5
I.2.3. Propriétés électriques et optiques des TCO	5
I.2.4. Applications des Oxydes transparent et conducteurs.....	7
I.3. Couches minces	7
I.3.1. Définition d'une couche mince.....	7
I.3.2. Mécanismes de croissance des couches minces.....	8
I.3.3. Applications des couches minces.....	10
I.3.4. Techniques de dépôts des couches minces.....	11
I.3.4.1. Méthodes de dépôt physiques.....	11
I.3.4.2. Méthodes de dépôt chimiques.....	14
I.4. L'oxyde de zinc (ZnO)	16
I.4.1. Propriétés de ZnO.....	17
I.4.1.1. Structure cristalline de ZnO.....	17
I.4.1.2. Propriétés électriques.....	17
I.4.1.3. Propriétés optiques.....	18
I.4.2. Les applications du ZnO.....	18
I.5. L'oxyde d'étain SnO₂.....	20
I.5.1. Propriétés de SnO ₂	21
I.5.2. Les application de SnO ₂	22

I.6. Conclusion.....	24
Chapitre II : Méthode d'élaboration et techniques de caractérisations	
II.1- Introduction.....	26
II.2- Technique de dépôt par "Spray Pyrolyse".....	26
II.2 .1. Définition de spray pyrolyse.....	26
II.2.2. Choix du substrat de dépôt	31
II.2.3. Nettoyage des substrats.....	31
II.2.4. Préparation des solutions.....	32
II.2.4.1. Oxyde de zinc (ZnO).....	32
II.2.4.2. L'oxyde d'étain (SnO₂).....	33
II.3. Techniques de caractérisations des couches minces.....	33
II.3.1. Caractérisation structurale.....	33
II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	34
II.3.1.2. Détermination des propriétés structurales.....	35
<u>II.3.1.2.1. Détermination de la taille des cristallites</u>	35
II.3.2. Caractérisation optique.....	36
II.3.2.1. La spectroscopie (UV-VIS).....	36
II.3.2.2. Spectre de transmission.....	37
II.3.2.3. Détermination du coefficient d'absorption.....	38
II.3.2.4. Détermination du gap optique.....	38
II.3.2.5. L'énergie d'Urbach.....	39
II.3.2.6. détermination de l'indice de réfraction	41
II.3.2.7. détermination de la porosité.....	41
II.3.3. Caractérisation électriques.....	41
II.3.3.1. Mesure de la résistivité électrique.....	41
II.4. Conclusion.....	44
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Introduction	46
III.2. Séries 1 : Couches élaborées à partir de ZnO pur.....	46
III.2.1. Vitesse de croissance.....	46
III.2.2. Caractérisation structurale.....	47
III.2.3. Caractérisation optiques.....	49

III.2.4. Caractérisation électrique.....	53
III.3. Séries 2 : Couches élaborées à partir de SnO₂ pur.....	54
III.3.1. Vitesse de croissance.....	55
III.3.2. Caractérisation structurale	55
III.3.3. Caractérisation optiques.....	56
III.3.4. Caractérisation électrique.....	59
III.4. Conclusion.....	60
Conclusion générale.....	62
Bibliographié.....	64
Résumé	
Abstract	
ملخص	

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés des couches minces des principaux TCOs préparés par différentes techniques du dépôt.....**6**

Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental pour ZnO.....**33**

Tableau II.2 : Les conditions du dépôt expérimental pour SnO₂.....**33**

Tableau III.1 : Valeurs des épaisseurs et des vitesses de croissance des couches ZnO.....**46**

Figure III.2 : Paramètres de structure des films ZnO pour différentes température du substrat.....**49**

Tableau III.3 : Les propriétés optiques en fonction de T_S des films de ZnO.....**53**

Tableau III.4 : Valeurs des épaisseurs et vitesse de croissance en fonction de T_S.....**55**

Tableau III.5 : Paramètres de structure des films SnO₂ pour différentes température de dépôt.....**56**

Tableau III.6 : Les valeurs de l'indice de réfraction et la porosité en fonction de T_S des films de SnO₂.....**59**

Tableau III.7 : Variation de la conductivité électrique des films SnO₂ en fonction de T_S.....**59**

Liste des figures

Figure. I.1 : Nombre de publications des couches minces à base de ZnO et SnO₂ d'après la littérature.....5

Figure. I.2 : Mécanismes de diffusion des électrons libres : (a) mécanisme de diffusion aux joints de grains et (b) mécanisme de diffusion des impuretés.....7

Figure. I.3 : Echantillon d'un substrat avec une couche mince.....8

Figure. I.4 : Schéma de la nucléation des couches minces.(a) : l'arrivé des atomes sur un substrat. Et (b) : la morphologie du substrat.....9

Figure. I.5 : schéma qui représente la coalescence.....9

Figure. I.6: La croissance des couches minces.....10

Figure. I.7 : Techniques de dépôt des couches minces.....11

Figure. I.8 : (a) Schéma de principe de l'évaporation (b) les procédés de chauffage en évaporation sous vide.....12

Figure. I.9 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode.....13

Figure I.10 : Schéma de principe de l'ablation laser.....14

Figure I.11 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.....15

Figure I.12 : (b) : Dépôt par de Spin-coating ;(a) : Dépôt par de deep-coating.....15

Figure I.13 : schéma de réacteur spray pyrolyse.....16

Figure I.14 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir...17

Figure I.15 : Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO₂/Si.....18

Figure I.16 : Exemple d'une cellule solaire à base de ZnO.....20

Figure I.17 : Maille élémentaire du SnO₂ (structure rutile).....21

Figure I.18 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO₂.....23

Figure II.1 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse type Holmarc.....27

Figure II.2 : Image d'un thermocouple et régulateur de température.....28

Figure II. 3 : Interface de logiciel de commande le boîte spray.....29

Figure II.4 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.....30

Figure II.5 : les étapes de nettoyage de substrat.....	32
Figure II.6 : Image d'un appareil à rayons X.....	34
Figure II.7 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices.....	35
Figure II.8 : Illustration montrant la définition de $\Delta(2\theta)$ à partir de la courbe de DRX	36
Figure II.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre.....	36
Figure II.10 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince de SnO ₂ déposée par spray pyrolyse.....	37
Figure II.11 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$	39
Figure II.12 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	40
Figure II.13 : Détermination de L'énergie d'Urbach par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$	40
Figure II.14 : Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes	42
Figure II.15 : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.....	43
Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des couches ZnO pour différents température du substrat (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C).....	47
Figure III.2 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films élaborés à base de ZnO pour différents températures.....	49
Figure III.3 : 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 en fonction de T_s	50
Figure III.4 : Variation du gap optique de couches minces élaborées à base de ZnO pur en fonction de la température du substrat.....	51
Figure III.5 : Variation du désordre E_{00} (énergie d'Urbach) de couches minces élaborées à base de ZnO en fonction de la température de substrat.....	52
Figure III.6 : Variation de la conductivité électrique des films de ZnO en fonction de T_s	54

Figure III.7 : Spectres de diffraction des rayons X des couches SnO₂ pour différents T_S.....55

Figure III.8 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films élaborés à base de SnO₂ pour différentes température de dépôt.....56

Figure III.9 : Variation du gap optique de couches minces élaborées à base de SnO₂ en fonction de la température de dépôt.....57

Figure III.10 : Variation de E₀₀ des films de SnO₂ en fonction de la T_S.....58



***Introduction
générale***

Introduction générale

Les semi-conducteurs transparents sont des oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) ou transparent Conductive Oxyde (TCO) [1]. Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande. Ils sont largement utilisés pour la fabrication des diodes électroluminescentes (LED), les détecteurs de gaz [2], dans les fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiment, four,...), et dans les cellules solaires comme couche antireflet à travers laquelle la lumière est captée par la cellule. En fait, une couche de TCO sert d'électrode transparente pour collecter les porteurs de charges électriques tout en laissant passer la lumière solaire. Ces matériaux, ont été déposés en couches minces par plusieurs méthodes de dépôt tel que : le dépôt pulsé de laser (PLD), la pyrolyse de jet (PS), pulvérisation cathodique [3], évaporation thermique [4], la technique sol-gel et la technique Spray pyrolyse [2],[5]. Parmi les méthodes de dépôt on s'intéresse dans ce travail à la technique Spray pyrolyse. Cette technique présente plusieurs avantages tel que : la possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, la facilité de dépôt sur des substrats de grandes surfaces et de forme complexe, et ce à des températures basses et avec un faible coût [5,6].

L'objectif de notre travail est d'étudier les effets de l'Oxyde d'Etain (SnO_2) et l'Oxyde de Zinc (ZnO) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces déposées par la technique spray pyrolyse. Pour cela, nous avons effectué une étude comparative entre les deux matériaux pour avoir les meilleurs résultats dans laquelle on peut l'utiliser comme couche sensible ou comme une électrode dans la cellule solaire.

Notre travail est construit en trois chapitres :

- ❖ Dans le premier chapitre intitulé «Etat de l'art sur les films des Oxydes Transparents et Conducteurs (TCO) » nous présenterons un état de l'art sur les films TCO ainsi que le principe de la couche mince. Dans un premier temps, une

explication détaillée sur les propriétés de ces oxydes transparents est donnée avec une attention particulière portée pour de l'Oxyde d'Etain (SnO_2) et l'Oxyde de Zinc (ZnO). Puis dans un deuxième temps, nous présentons les différentes applications possibles de ces matériaux avec leurs différentes techniques d'élaborations physiques et chimiques.

- ❖ Le chapitre II sera consacré en premier lieu à la présentation des conditions d'élaborations et la technique de dépôt spray pyrolyse utilisé dans ce travail pour déposés nos films. En second lieu nous présentons les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées la diffraction des rayons X (RDX), la technique de spectroscopie UV-Visible et la technique de deux pointes.
- ❖ Dans le chapitre III nous présenterons les résultats expérimentaux trouvés avec les couches minces de SnO_2 et l'autre avec les films de ZnO afin de faire une comparaison entre ces dernières.

Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale et quelques perspectives.



Chapitre I :

**Etat de l'art sur les films des
Oxydes Transparents et
Conducteur(TCO)**

I.1. Introduction

Ce premier chapitre est une étude bibliographique sur les Oxydes Transparents et Conducteur (TCO : en anglais Transparent Conductive Oxides). Ensuite, nous allons présenter les techniques d'élaborations de couches minces. La dernière partie sera consacrée à la description des propriétés de l'Oxyde d'Etain (SnO_2) et l'Oxyde de Zinc (ZnO), qui font l'objet de notre étude, ainsi que les principaux domaines de ses applications seront également rapportés.

I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

I.2.1. Définition des TCO

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux électriquement conducteurs avec une faible absorption des ondes électromagnétiques dans la région visible du spectre. Les TCOs ont été observés pour la première fois en 1907 lors de la découverte des couches minces de l'oxyde de cadmium (CdO) [7]. Les avancées dans le domaine TCOs n'ont réellement émergé que dans les années 1930-1940, avec notamment deux brevets portant sur l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé déposés respectivement en 1931 et 1942 [7]. Ils sont utilisés dans diverses applications telles que les écrans plats, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes (DEL), les interfaces opto-électriques, les écrans tactiles et les dégivreurs et antibuée de vitres d'automobiles. A ce jour, les TCOs les plus connus, performants et utilisés sont des composés binaires tels que In_2O_3 , ZnO ou SnO_2 , et/ou leurs dérivés comme par exemple $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$ ou encore $\text{SnO}_2:\text{F}$, qui sont élaborés par des techniques chimiques et physiques [7].

Parmi les matériaux TCO, on s'intéresse dans notre étude à ZnO et SnO_2 , car ils ont de nombreuses applications dans les objets du quotidien et ils ont démontré les meilleures propriétés par rapport aux autres matériaux. De plus, (la figure I.1) montre respectivement l'évolution de nombre des publications concernant le ZnO et le SnO_2 depuis les années 2000 jusqu'en 2015 [8].

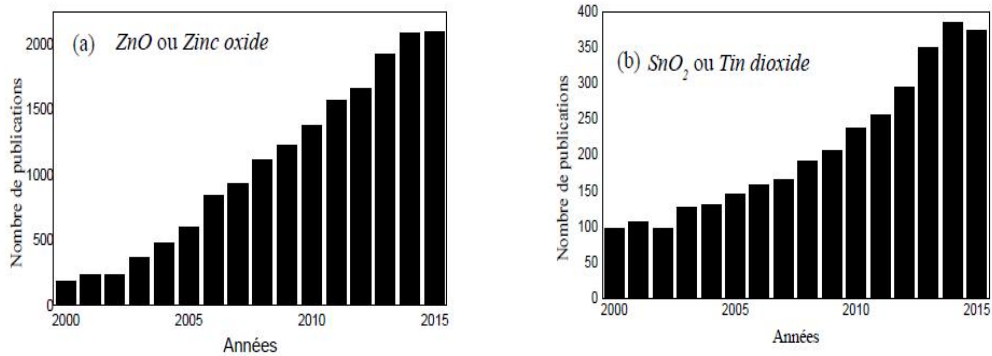


Figure I.1 : Nombre de publications des couches minces à base de ZnO et SnO₂ d’après la littérature [8].

I.2.2. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs

G. Haacke a suggéré en 1976 un facteur de mérite (Q) qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des oxydes transparent et conducteurs. Il est défini ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne (T) dans le domaine du visible et la résistance carrée (r). Ce facteur s’exprimant en Ω^{-1} et il donne par l’équation suivante [9].

$$Q = \frac{T}{r} \dots\dots\dots(I.1)$$

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique c’est-à-dire. un bon facteur de mérite [9].

Le critère de choix d’un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité, mais il y a autres paramètres qui jouent un rôle clé dans le choix des TCO, tels que les stabilités thermique, chimique et mécanique, la préparation peu coûteux, la toxicité, etc [9].

I.2.3. Propriétés électriques et optiques des TCO

Les TCOs sont des oxydes semi-conducteurs à large gap (E_g), et généralement ils sont caractérisés par leur conductivité et leur transmission. Il est convenu qu’un TCO pouvant être utilisé dans des dispositifs électroniques doit présenter une résistivité électrique supérieur à $10^{-3} \Omega.cm^{-1}$ et une transmission optique moyenne dépassant les 80% dans le domaine du visible [7]. Afin de mesurer quantitativement les performances d’un TCO selon ces deux principales propriétés, un autre paramètre rentre en considération c’est le facteur de mérite. Ainsi, si l’absorption du TCO est faible et si sa conductivité est élevée, le facteur de mérite va avoir une forte valeur, or plus ce facteur

de mérite est grande, meilleur est le TCO. Le tableau I.1 résume les principaux matériaux TCOs avec leurs propriétés électriques et optiques.

TCO	Méthode du dépôt	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	T (%)	F_{TC} ($10^{-3}\Omega^{-1}$)	Réf.
ITO	Sputtering	$2.4 \cdot 10^{-4}$	12	95	40.4	[10]
	Spray	$8.0 \cdot 10^{-4}$	12.4	85	2.15	[11]
	Sol gel	$5.0 \cdot 10^{-3}$	12			[12]
SnO₂	Spray	$4.3 \cdot 10^{-3}$	-	97	1.45	[13]
	Sputtering	$6.1 \cdot 10^{-3}$	7.7	95	56.4	[14]
ZnO :Al	Spray	$8.0 \cdot 10^{-2}$	-	< 80	-	[15]
	PLD	$1.1 \cdot 10^{-4}$	14	93	-	[16]
	Sputtering	$7.2 \cdot 10^{-4}$	18.1	85	-	[17]

Tableau I.1 : Propriétés des couches minces des principaux TCOs préparés par différentes techniques du dépôt [7].

Dans le cas des matériaux intrinsèques, la densité d'électrons de conduction a été souvent attribuée à la présence des centres donneurs introduits involontairement, généralement attribués aux interstitiels métalliques et, ou aux lacunes d'oxygène (niveaux donneurs peu profonds où des états d'impuretés localisés près de la bande de conduction). Les niveaux donneurs sont ionisés thermiquement à température ambiante et les électrons transitent à la bande de conduction. Les dopants ont un rôle déterminant dans l'augmentation de la densité des porteurs de charges et en conséquence l'augmentation de la conductivité électrique. Kilic et Zunger [7] ont montré que les interstitiels de l'étain et les lacunes d'oxygène, sont des défauts dominants dans la structure SnO₂ et sont responsables de son caractère semi-conducteur de type n.

A une concentration très élevée d'électrons libres, les porteurs de charges sont limités par la diffusion des impuretés ionisées (figure I.2 (b)). Par conséquent, la concentration élevée de dopant réduit la mobilité à un degré que la conductivité n'augmente plus (limite de la solubilité du dopant dans la matrice) et elle diminue aussi la transmission optique au bord du proche-infrarouge (PIR).

Bellingham et *al.* [7].étaient les premiers à rapporter que la mobilité et, par conséquent la résistivité électrique des oxydes transparents conducteurs (ITO, SnO₂, ZnO), sont limitées par la diffusion des impuretés ionisées à des concentrations des porteurs de charges d'environ $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La mobilité dépend aussi de la structure cristalline : les couches poly cristallines ont montré une mobilité faible, peut être due à la diffusion par les joints de grains (figure I.2 (a)). Les propriétés électriques d'un TCO

ne dépendent pas seulement de sa composition chimique, mais aussi des conditions de préparations et de la technique du dépôt utilisée [7].

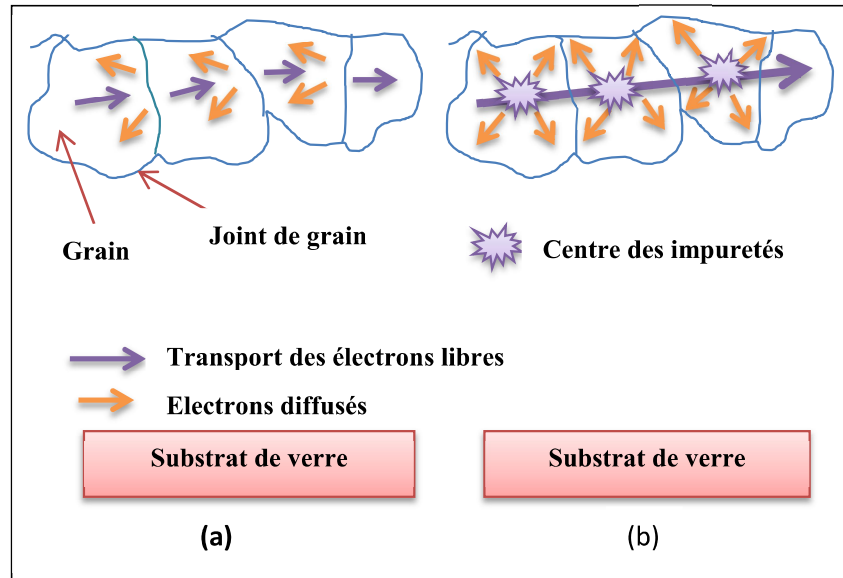


Figure I.2 : Mécanismes de diffusion des électrons libres : (a) mécanisme de diffusion aux joints de grains et (b) mécanisme de diffusion des impuretés.

I.2.4. Applications des Oxydes transparent et conducteurs

Ces TCO sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications industrielles cherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique.

Parmi les applications des TCO, on peut citer [18]:

- ✓ Ecrans plats
- ✓ Fenêtres antigel
- ✓ Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...)
- ✓ Dissipation des charges électrostatiques
- ✓ Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer.

I.3. Couches minces

I.3.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est la matière déposée sur un substrat, dont l'épaisseur peut varier de quelques couches d'atomes à une dizaine de micromètres (voir la figure I.3). L'épaisseur est une caractéristique essentielle pour les propriétés des films déposés. Par conséquent, les caractéristiques des films élaborés sont influencées généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode d'élaboration, la température de recuit, types des substrats et le taux de dopage [8].



Figure I.3 : Echantillon d'un substrat avec une couche mince.

I.3.2. Mécanismes de croissance des couches minces

Tous les procédés d'élaboration d'une couche mince se font en trois étapes [19] :

- ✚ La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- ✚ Le transport de ces espèces vers le substrat.
- ✚ La condensation sur ce même substrat se fait soit directement, soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent par trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

a- La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique [19].

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters") [19].

Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée par la figure suivante.

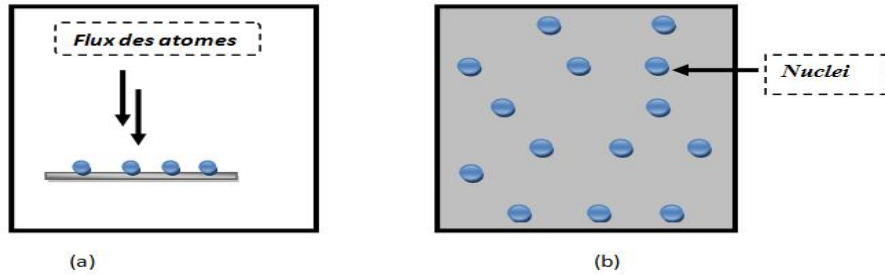


Figure I.4 : Schéma de la nucléation des couches minces.

(a) : l'arrivée des atomes sur un substrat.

(b) : la morphologie du substrat.

b- La coalescence

Les noyaux croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces noyaux aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation : d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats [19].

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général, la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La figure I.5 représente la phase de la coalescence pour une couche mince [19].

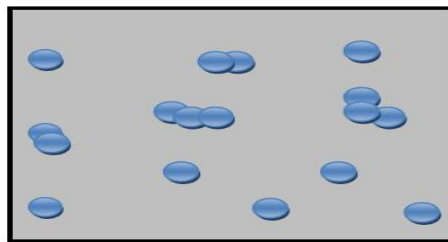


Figure I.5 : schéma qui représente la coalescence.

c- La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de croissance dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus

grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées, Cette amélioration est obtenue par l'augmentant de la température du substrat [19].

Plus les îlots sont grand dans la croissance plus on obtient des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change par le passage de type d'îlots discontinus vers le type de réseaux poreux (Figure I.6 (a)). Pour un film continu est formé par le remplissage les canaux et les trous (Figure I.6 (b)).

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [19].

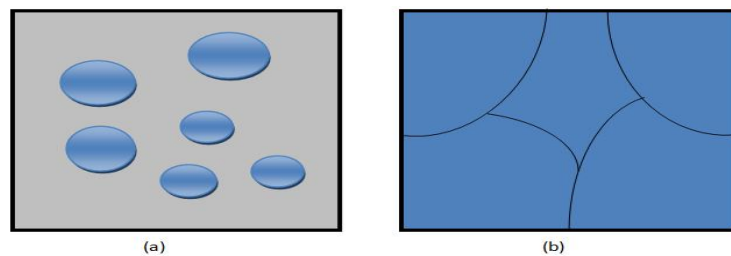


Figure I.6 : La croissance des couches minces.

I.3.3. Applications des couches minces

La mise en œuvre des technologies de fabrication de couches minces mène à de nombreuses applications telles que [9]:

- **Domaine Optique**
 - ✓ couches réfléchrices : miroirs astronomiques, phare de véhicules
 - ✓ couches anti reflet : couches anti UV, certains verres de lunettes, quelques parebrise de voiture, etc [9].
- **Domaine électrique**
 - ✓ couches conductrices métalliques utilisées pour les interconnexions entre éléments distants d'une même puce [9].
- **Domaine de la chimie** : des revêtements de surface (résistance aux agressions chimiques) [9].
- **Domaine thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne) [8].

- **Domaine médicale** : capteurs neurologiques, revêtement d'implants.
- **Domaine de magnétisme** : disque dur mémoire vive RAM.
- **Domaine de Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison [8].

I.3.4. Techniques de dépôts des couches minces

Le dépôt de couche mince désigne l'ensemble des techniques qui permettent de déposer une couche mince ou film mince de matériau sur un substrat ou sur des couches déposées antérieurement. Les techniques utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes physique ou chimique, comme le montre la (figure I.7).

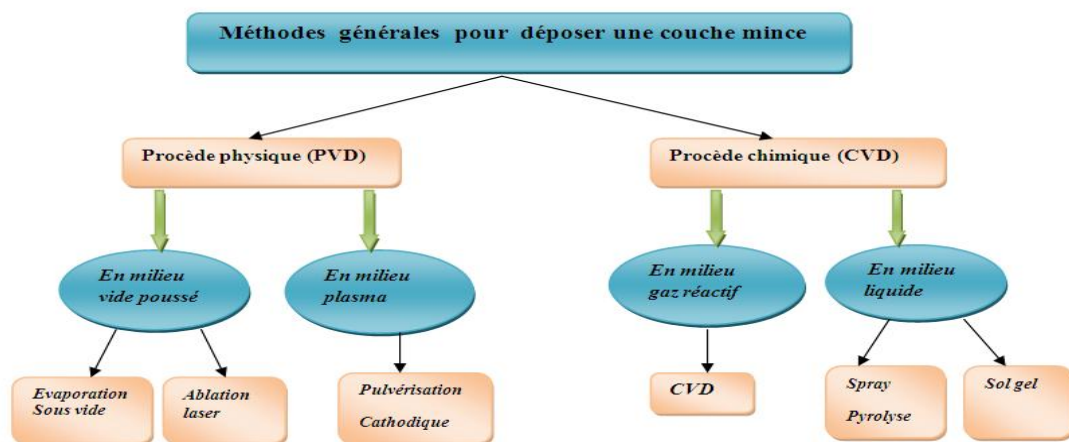


Figure I.7 : Techniques de dépôt des couches minces.

I.3.4.1. Méthodes de dépôt physiques

Un dépôt physique implique des procédés mécaniques, électromécaniques ou thermodynamiques pour produire une couche mince de solide. Le matériau à déposer sur le substrat est placé dans un environnement tel que les particules qui le composent échappent de sa surface. En face de cette source de matériau se situe une surface plus froide (substrat), qui récupère de l'énergie de ces particules lorsqu'elles arrivent, ce qui permet la formation d'une couche solide. L'ensemble de ce système est maintenu dans une chambre de dépôt sous vide, pour plusieurs raisons. Premièrement, cela rend le mouvement des particules plus rapide, et deuxièmement, cela limite la présence intempestive dans la couche déposée d'atomes ou molécules présentes dans l'atmosphère environnante. On peut citer comme exemples l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique et l'ablation laser pulsé.

a- L'évaporation sous vide

L'évaporation sous vide repose sur deux processus élémentaires : l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat (voir la figure I.8). Tous les systèmes d'évaporation sont équipés d'une chambre dans laquelle sont placées la source et la cible du dépôt, d'une pompe pour faire le vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) et d'une source d'énergie pour l'évaporation. Il existe différentes sources d'énergie :

- ✚ dans la méthode thermique, le matériel à déposer est placé dans un creuset qui est chauffé radialement par un filament électrique ; il est possible aussi que le filament lui-même soit la source.
- ✚ dans la méthode par faisceau d'électrons, la source est chauffée par un faisceau d'électrons d'une énergie allant jusqu'à 15 keV.
- ✚ par évaporation flash, la matière à déposer est sous forme d'un fil qui est continuellement dévidé et évaporé par contact avec une barre de céramique très chaude.

Dans certains systèmes, le support est monté sur un plateau qui tourne pendant le dépôt. Pour cela, il est souvent nécessaire de soumettre le substrat à un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. D'après la littérature, les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [20]. Lorsque la pression dans l'enceinte de dépôt n'est pas suffisamment basse, les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont [20]:

- la dissociation des oxydes.
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.

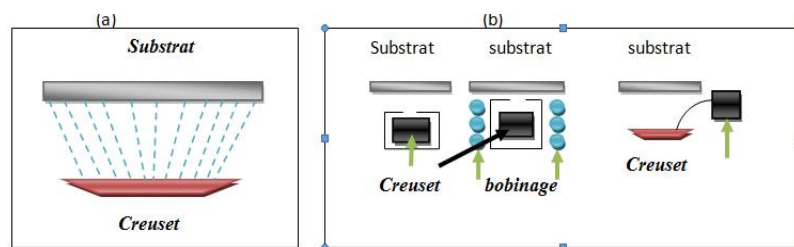


Figure I.8 : (a) Schéma de principe de l'évaporation (b) les procédés de chauffage en évaporation sous vide.

b- La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (ou sputtering) est phénomène dans lequel des particules sont arrachées à une cathode dans une atmosphère raréfiée. Autrement dit, c'est une technique qui autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat. Différents générateurs utilisés pour dissocier les molécules de vapeur tel que : continues (DC) ou alternatives (le plus souvent à haute radio fréquence (RF): 13.6 MHz) [20].

Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par des ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Lors du choc avec la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique. L'éjection d'atomes ou de groupement d'atomes du matériau a lieu et ces derniers viennent se déposer sur le substrat. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide qui peut atteindre $\sim 10^{-6}$ Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est placée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse et porte le substrat à recouvrir (voir la figure I.9) [20].

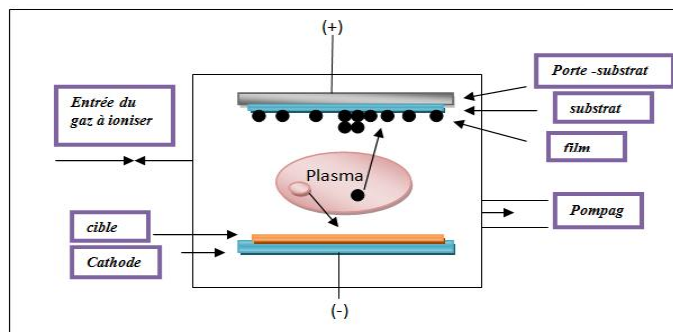


Figure I.9 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode.

c- Ablation laser pulsé

L'ablation laser (en anglais Pulsed Laser Deposition ou PLD)) est une méthode de dépôt en couche mince qui utilise un faisceau laser impulsionnel (impulsion de l'ordre de la nanoseconde) de forte énergie. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide (voir la figure I.10). Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panache de matière ainsi éjectée verticalement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement. De plus, cette technique permet de réaliser des dépôts de matériaux

complexes aux propriétés remarquables tel que : supraconducteurs et ferromagnétiques...

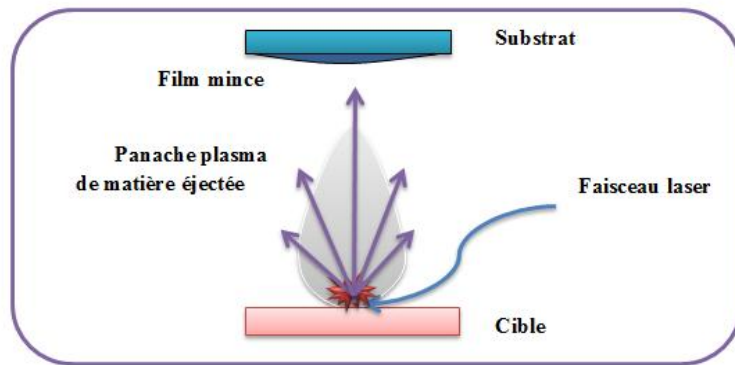


Figure I.10 : Schéma de principe de l'ablation laser.

I.3.4.2. Méthodes de dépôt chimiques

Plusieurs procédés appartenant à cette catégorie sont dominés par les réactions chimiques menant à la croissance de la couche mince. On retrouve plusieurs variantes de dépositions chimiques, on peut citer le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD), sol-gel et spray pyrolyse.....

a- Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport. Les méthodes CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide et le déposer sur un substrat (figure I.11). Pour activer cette réaction, il faut un apport énergétique. C'est pourquoi il existe plusieurs types de CVD où l'apport énergétique se fait de différentes façons.

- ✚ Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression.
- ✚ Le dépôt par couche atomique (ALD) ou epitaxiée (ALE).
- ✚ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant, en plus, une excellente adhérence [20].

Cependant, ces techniques ont l'inconvénient de donner lieu à des films contaminés par les résidus des précurseurs et de nécessiter une température de réaction souvent élevée [20].

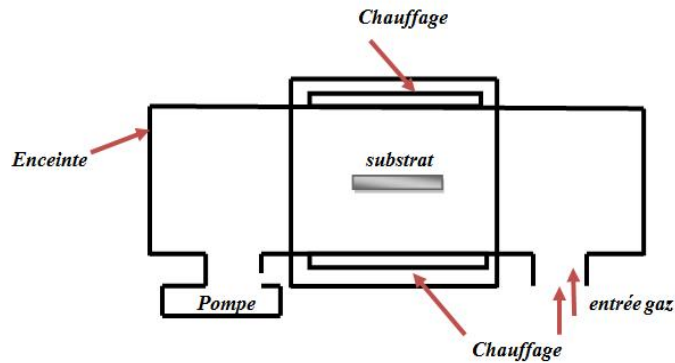


Figure I.11 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.

b- Sol-gel

Le principe de base du procédé sol gel (correspondant à l'abréviation de «solution gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [21]. Les techniques de spin-coating et de dip-coating sont les plus connues et les plus utilisées pour ce type de technique de dépôt (voir la figure I.12).

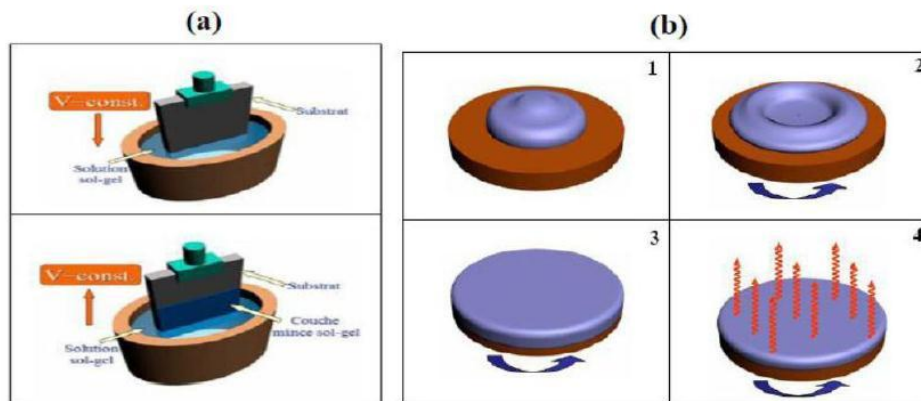


Figure I.12 : (b) : Dépôt par de Spin-coating ;(a) : Dépôt par de deep-coating [21].

Cette technique peut présenter certains inconvénients, tels que les nombreux critères chimiques à contrôler notamment les quantités relatives (oxydes/eau/solvant) qui gouvernent la structure finale du matériau, ainsi que l'utilisation de composés d'un coût souvent élevé qui limitent encore beaucoup d'applications [20].

Autrement dit, parmi les principaux avantages de cette méthode de dépôt on peut citer [20]:

- ✚ Le travail à basse température par rapport aux techniques utilisées actuellement pour la synthèse de verres (fusion ou procédé en phase vapeur, pour la silice : 1400-1800°C).
- ✚ La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques.
- ✚ Les nombreuses textures (formes) réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- ✚ La possibilité de dopage, c'est-à-dire l'insertion d'éléments actifs, d'une façon relativement simple en phase sol.
- ✚ La porosité du matériau obtenu qui permet un dopage en phase gel.

c- Spray pyrolyse

Une solution de différents réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé (voir la figure I.13). La température élevée du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. La procédure de déposition des couches minces peut être réalisée à l'air, ou dans une enceinte (chambre de réaction) sous un vide, environ 50 Torr [8].

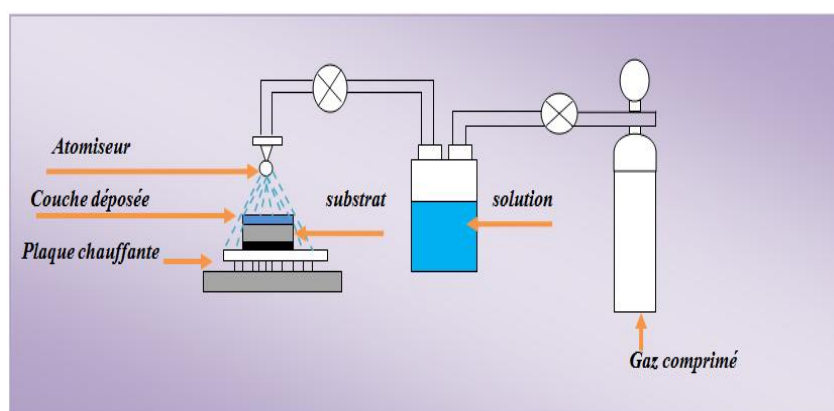


Figure I.13 : schéma de réacteur spray pyrolyse.

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit [22].

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé [22].

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

L'oxyde de zinc (ZnO) a attiré beaucoup d'attention au sein de la communauté scientifique comme étant « le matériau de futur ». À partir de 1935, l'intérêt porté à l'oxyde de Zinc (ZnO) n'a cessé de croître depuis qu'ont été montrées ses remarquables

propriétés d'émissivité dans l'ultraviolet et le bleu, une large énergie de gap optique (~ 3.4 eV), une grande énergie de liaison excitonique (~ 60 meV) à la température ambiante, ainsi que la capacité d'élaboration sur des substrats monocristaux. On peut citer d'autres aspects favorables de ZnO qui sont le faible seuil de puissance pour le pompage optique et la biocompatibilité [23].

De plus, le ZnO présente aussi des avantages tels que : non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO) et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production [24].

I.4.1. Propriétés de ZnO

I.4.1.1. Structure cristalline de ZnO

D'après la littérature, l'Oxyde de Zinc peut cristalliser selon trois forme: la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rocksalt cubique (NaCl). Pour la structure zinc-blende le ZnO ne peut être stable que si la croissance du film est sur des substrats cubiques, la structure rocksalt peut être synthétisée à haute pression (au-dessus de 10 Gpa à température ambiante). Dans les conditions ambiantes, Wurtzite hexagonale est la structure la plus stable thermodynamiquement [25].

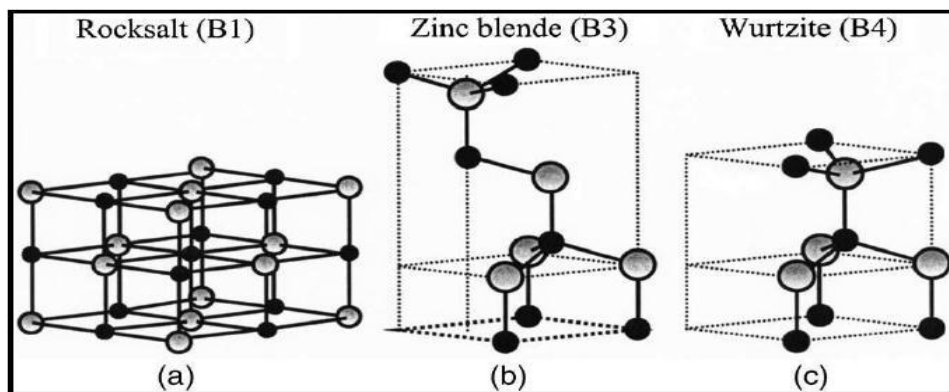


Figure I.14 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir [26].

I.4.1.2. Propriétés électriques

La propriété la plus importante dans un semi-conducteur est sa structure de bande, puisque celle-ci permet de tirer d'autres propriétés importantes, telles que l'énergie de gap et les masses efficaces des électrons et des trous. Elle permet aussi d'expliquer les propriétés électriques et beaucoup d'autres phénomènes [23].

I.4.1.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur sont associées aux effets intrinsèques et extrinsèques. Les transitions optiques intrinsèques ont lieu entre les électrons se trouvant dans la bande de conduction et les trous de la bande de valence, y compris les effets d'excitants dus à l'interaction de coulomb. Les propriétés extrinsèques sont liées aux dopants ou aux défauts, qui créent habituellement des états électroniques discrets dans la bande interdite, et influencent les processus d'absorption et d'émission. Ces transitions optiques intrinsèques et extrinsèques sont étudiées par une série de techniques expérimentales, telles que la photoluminescence, la spectroscopie optique, l'ellipsométrie spectroscopique, etc....[23].

I.4.2. Les applications du ZnO

a- Piézoélectricité

La piézoélectricité, découverte en 1817 par l'abbé René Just Haüy, est la propriété que possèdent certains matériaux à se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse) [27]. L'oxyde de zinc présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car les atomes d'Oxygène et de Zinc forment des tétraédriques, ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition du moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal [27].

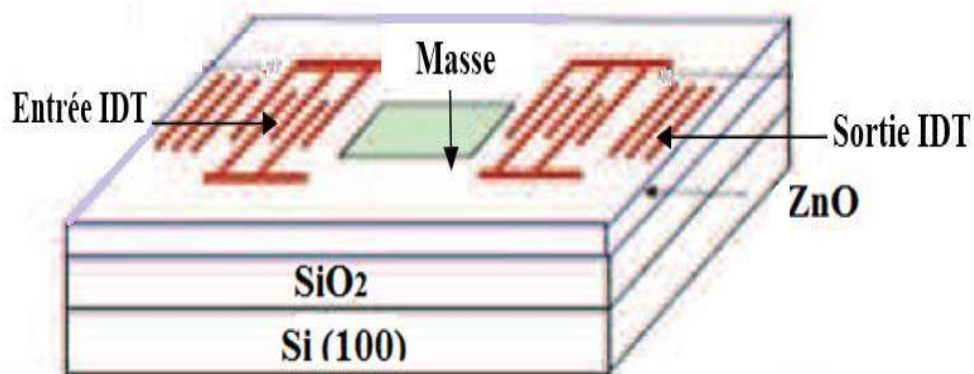


Figure I.15 : Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO₂/Si [28].

b- Diodes électroluminescentes LED

Le principe de la diode électroluminescente (LED : Light-Emitting Diode) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. LED est une jonction de semi-conducteur p-n. Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED), l'Oxyde de Zinc est un candidat intéressant grâce à sa valeur de gap de 367 nm qui se situe dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le domaine UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 MeV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est voisine de 25 MeV [27].

c- Les produits pharmaceutiques

L'industrie pharmaceutique et cosmétique emploie le ZnO sous forme de poudres fines pour ses propriétés anti-inflammatoires, antiseptique et cicatrisantes sur les lésions cutanées. On le trouve notamment dans des crèmes solaires, des produits pour le visage et pour le soin des nourrissons. De plus, l'Oxyde de Zinc est un écran solaire naturel qui protège la peau contre toute la gamme des rayons UVA (Rayons ultraviolets longs avec une longueur d'onde de 320 nm à 400 nm.) et UVB (Rayons ultraviolets courts d'une longueur d'onde comprise entre 280 et 320 nm.) et ne se dégrade pas au soleil. C'est le seul filtre solaire à exercer une protection à large spectre. Il forme une barrière protectrice contre les rayons nocifs du soleil [27].

d- Cellules solaires photovoltaïques

Par principe, une cellule solaire est un système constitué de matériaux semi-conducteurs qui consiste à transformer l'énergie solaire en en courant électrique continu [28]. Ceci nécessite des électrodes transparentes et conductrices dans le domaine du visible, afin d'assurer le passage du courant électrique généré à travers le composant tout en laissant passer la lumière [28]. Grâce à ses propriétés optiques, électriques et électroniques (forte transparence dans l'UV, conductivité électrique considérable, large gap optique), l'oxyde de zinc peut servir comme électrode transparente dans les cellules solaires photovoltaïques et les photopiles [28], comme le montre l'exemple suivant (Figure I.16).

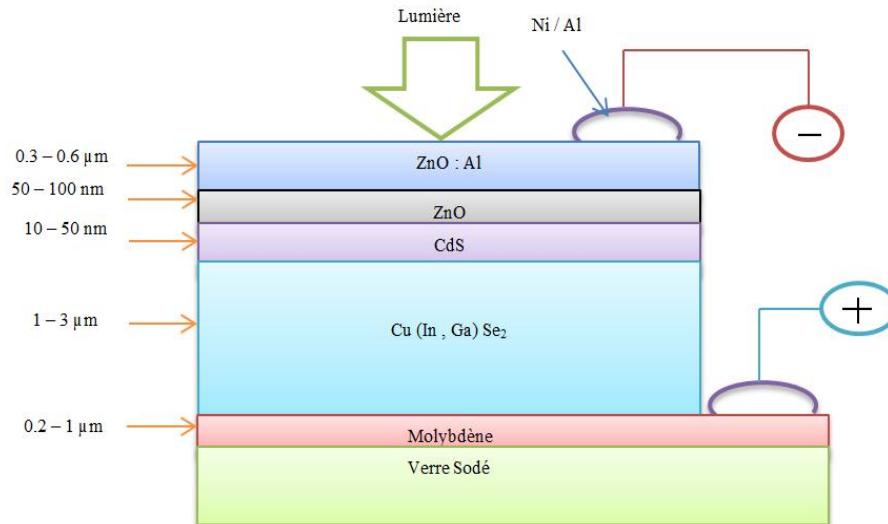


Figure I.16 : Exemple d'une cellule solaire à base de ZnO.

Nous notons, également à travers cette figure que deux couches de ZnO sont utilisées une pure (non dopée) permet d'éviter tous les courants de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur et l'autre dopée à l'aluminium, sert de contact transparent et conductrice [28].

e- Capteur de Gaz

L'oxyde de Zinc et un semi-conducteur à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO , $\text{H}_2\dots$) va entraîner une augmentation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO, tandis que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. En effet les performances d'un capteur à gaz (Sensibilité, Sélectivité, Stabilité, Réversibilité, Recouvrement et la répétabilité) sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface [28].

En raison de ses propriétés chimiques, l'oxyde de zinc devient un bon candidat pour la détection de gaz. Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone. D'autres capteurs de gaz à base de ZnO dopées à l'Aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine [28].

I.5. L'oxyde d'étain SnO_2

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un oxyde transparent conducteur (TCO) de type "n" qui présente des propriétés optiques et électriques liées à la densité d'électrons libres c'est-à-dire qu'il peut présenter une large gamme de conductivité électrique (de l'ordre

de 10^{-1} à $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Il a été le premier TCO à être commercialisé. SnO_2 est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement, il résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère [7].

I.5.1. Propriétés de SnO_2

a- Propriétés structurales

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (voir la figure I.17). La maille élémentaire est généralement (tétragonal) quadratique ($a = b = 0.475 \text{ nm}$ et $c = 0.318 \text{ nm}$) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. Toutefois il a été observé que sous des pressions assez élevées, il peut se cristalliser dans une structure orthorhombique. De plus, cette structure est une phase instable et intermédiaire [7].

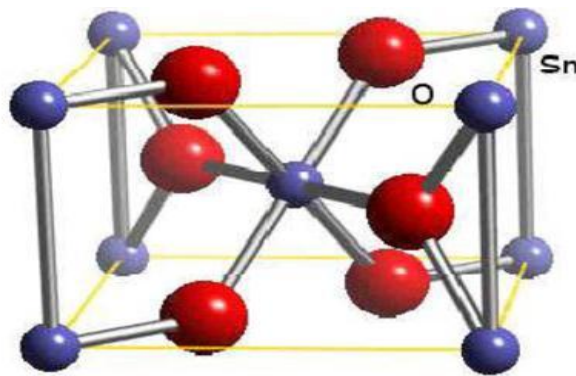


Figure I.17 : Maille élémentaire du SnO_2 (structure rutile) [7].

b- Propriétés électriques

L'oxyde d'étain (SnO_2) pur monocristallin est un matériau semi-conducteur avec un gap de 3.8 eV . A température ambiante, ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant (stœchiométrique), mais une fois dopé il devient relativement un bon conducteur (non stœchiométrique) [20].

c- Propriétés optiques

Les propriétés optiques de SnO_2 dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons de la bande de valence du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci, si l'énergie associée $E = h\nu = hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent

dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 à 800 nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV [20]. D'après la littérature, une couche mince de SnO₂ avec un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [20].

I.5.2. Les application de SnO₂

Les propriétés de dioxyde d'étain démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux [7] :

a- Vitrage à isolation thermique

Pour réduire l'échauffement dû au rayonnement solaire à l'intérieur des locaux, des bâtiments et aussi dans les moyens de transports, on utilise des verres revêtus d'une couche transparente d'oxyde métallique absorbant le rayonnement infrarouge (IR).

L'oxyde d'étain est l'un des oxydes transparent qui employé comme un revêtement optique, spécialement dans les recouvrements réflecteurs pour l'IR "miroir chauds" et en particulier pour les verres architecteurs automobiles. Il est utilisé comme dégivrage dans l'application pare-brise en verre feuilleté, les fenêtres d'avion et des lampes à vapeur de sodium. Il est aussi utilisé comme un revêtement isolant dans l'industrie verrière "vitrage à isolation thermique renforcée" [7].

b- Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur [7].

Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité [7].

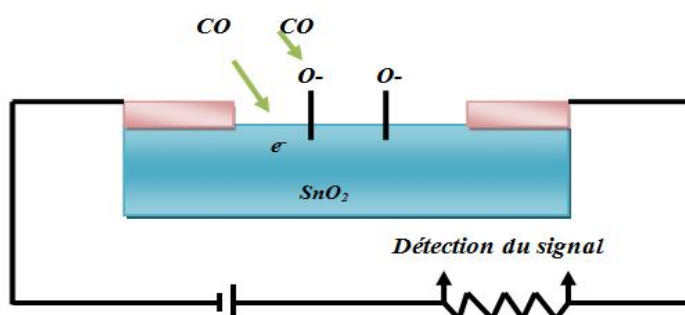


Figure I.18 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 .

Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la figure I.16 pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [7].

c- Applications photovoltaïques

Le principe de la photopile réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap (EOPT), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction. Une fois les électrons formés, il est nécessaire de séparer les électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices. Cette séparation est obtenue par un champ électrique qui est le plus souvent généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente (hétérojonction), par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur ou bien par l'interface entre deux semi-conducteurs dont la densité de porteurs de charges est différente. En fait, comme on peut le voir dans de nombreux travaux, l'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une photopile pour les trois propriétés suivantes : forte conductivité électrique, transmission optique élevée et bonne résistance chimique [7].

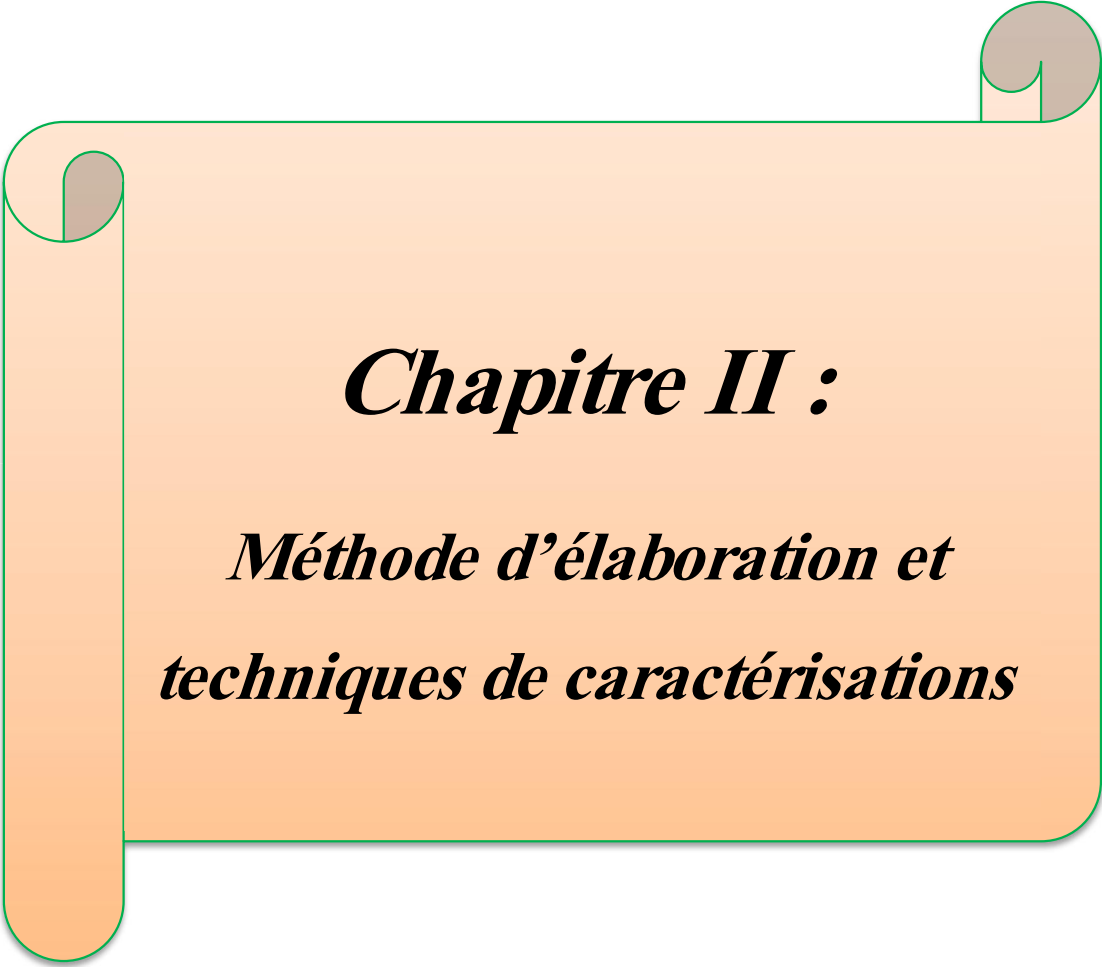
d- Application photo-catalytique

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Les systèmes à base de SnO_2 peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs

à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150 °C [7].

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fourni des généralisations sur les couches minces d'oxydes de zinc et d'oxydes d'étain, avec leurs propriétés telles que: propriétés structurales cristalline, électriques et optiques. Nous avons également abordé diverses applications en couches minces pour ZnO et SnO₂ (cellules photovoltaïques, capteurs de gaz, etc.). de ce fait, nous avons révélé les différentes méthodes de développement et les techniques physiques et chimiques de dépôt pour élaborer des films à base de ZnO et SnO₂, notamment le procédé de spray pyrolyse qui est l'objectif même notre travail.



Chapitre II :
Méthode d'élaboration et
techniques de caractérisations

II.1. Introduction

Dans ce deuxième chapitre nous essayerons de présenter la technique d'élaboration Spray pyrolyse utilisé dans ce travail pour déposer des couches minces transparentes à base de ZnO et SnO₂, ainsi que les différentes méthodes de caractérisations tels que ; les spectres de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie (UV-VIS) et les deux pointes.

II.2. Technique de dépôt par "Spray Pyrolyse"

II.2 .1. Définition de spray pyrolyse

Spray pyrolyse est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxydes semi-conducteurs (ZnO et SnO₂) pour des applications en dans les cellules photovoltaïques, les capteurs de gaz et l'industrie de verre. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr.

II.2 .1. 1. Description du boîité Spray pyrolyse type Holmarc

Une solution contenant Zn (CH₃COO) ₂·2H₂O + CH₃OH et SnCl₂ .2H₂O +CH₃OH à déposer est pulvérisée, en fines gouttes par un système pneumatique. Ce système permet de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de µm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante (250°C, 300°C, 350°C et 400°C) pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat.

Le dispositif expérimental utilisé dans notre étude pour déposer des couches minces à base de ZnO et SnO₂ est un boîité spray de type Holmarc (voir la figure II.1). Le schema de principe du notre systeme de depôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II.1.

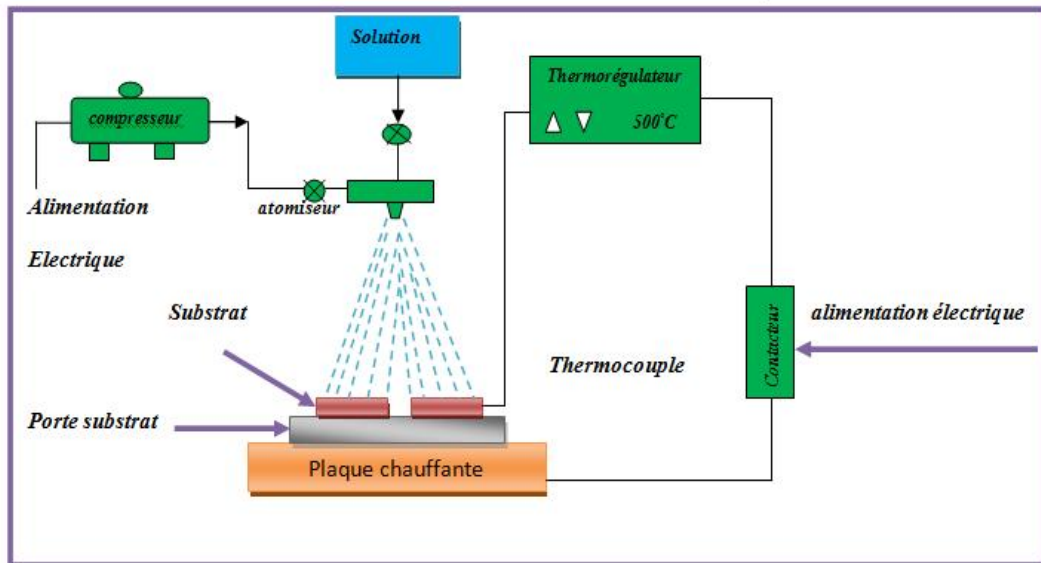


Figure II.1 : Montage expérimental du système de spray pyrolyse type Holmarc.

Les parties les plus importantes de notre système spray pyrolyse de type Holmarc système sont :

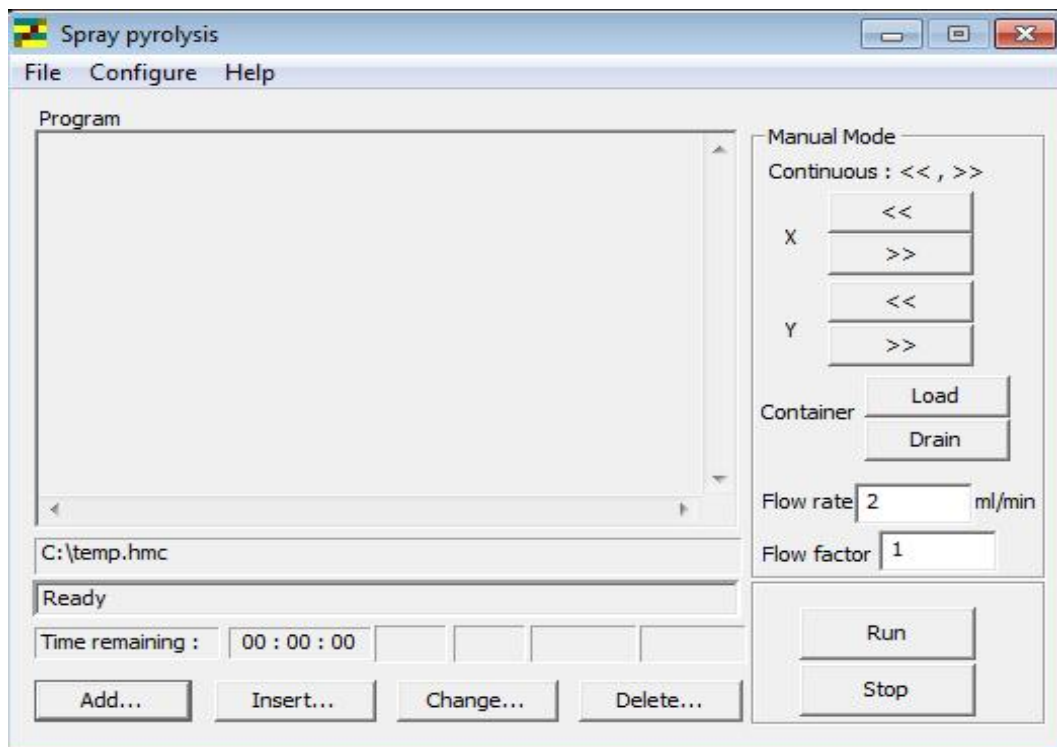
- **Atomiseur** : l'emplacement où se déroule la transformation de la solution en gouttelettes.
- **Thermocouple de contrôle** : le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple de type K, placé dans un trou dans la plaque chauffante permettant ainsi le contrôle et le suivi de la température des substrats.
- **Régulateur de température de type Sensrs** : il sert à contrôler la température et c'est l'élément le plus important dans le boîtier Spray pyrolyse.
- **Porte substrat** : qui est formé d'une plaque chauffante d'une épaisseur de 5 mm (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température et un thermocouple.
- **Compresseur** : qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable (2 bar). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- **Un flacon porte solution**: alimente un atomiseur à faible débit par la solution.
- **Résistance**: pour chauffer le substrat.
- **Un chronomètre** : ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.

La figure II.2 montre une image d'un thermocouple et régulateur de température avec une résistance chauffante a été réalisé et calibrer au niveau de l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila.



Figure II.2 : Image d'un thermocouple et régulateur de température.

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



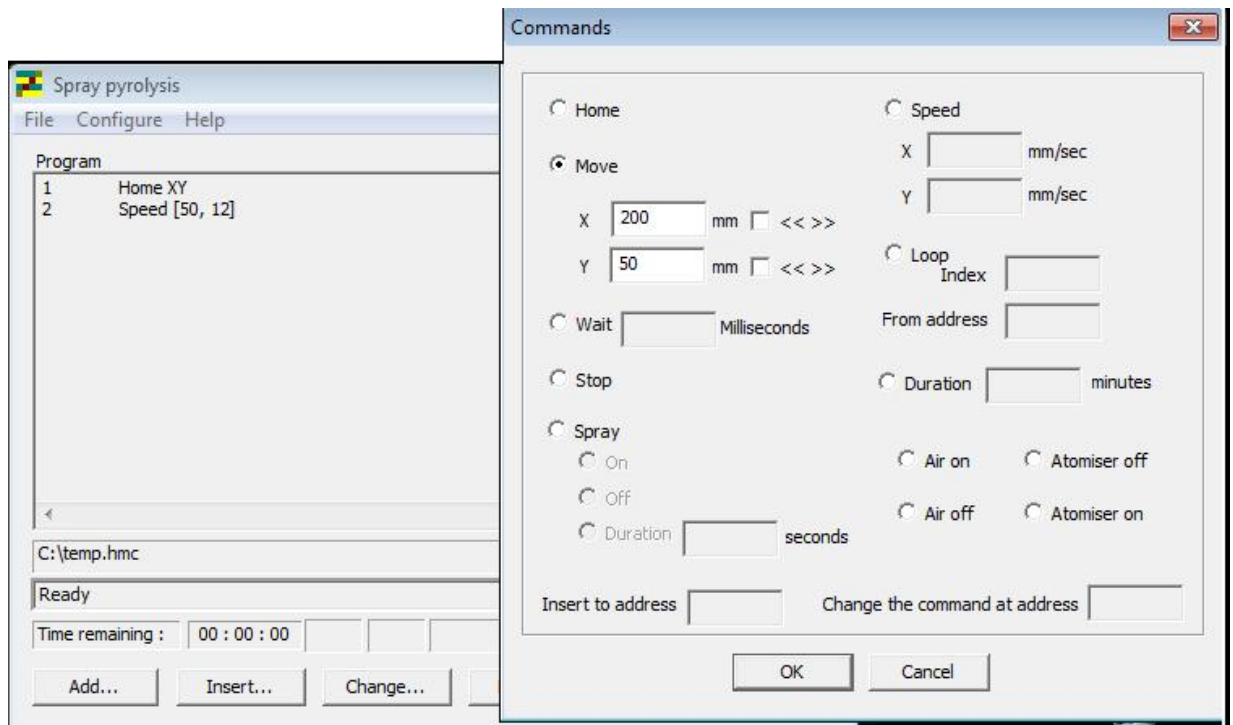


Figure II.3 : Interface de logiciel de commande le boîtier spray.

Le choix de cette technique revient aux nombreux avantages tels que [29] :

- ✚ Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- ✚ Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- ✚ Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.
- ✚ Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- ✚ Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- ✚ Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De ce fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt.

II.2.1.2. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

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

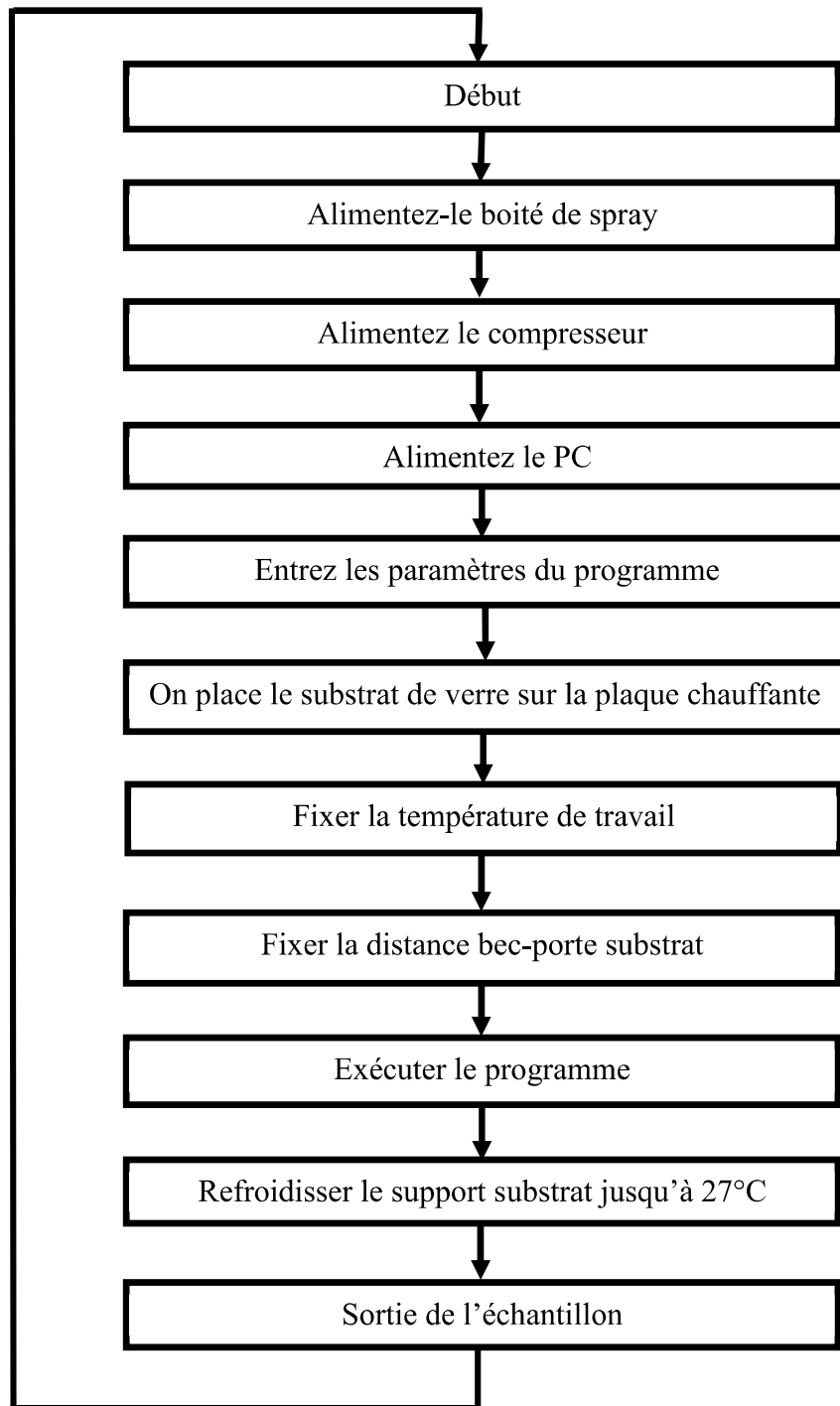


Figure II.4 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

II.2.2. Choix du substrat de dépôt :

Le choix de la qualité du substrat est l'un des facteurs contribuant au succès du processus de dépôt de la solution sous forme de couches minces. Nous avons donc adopté pour utiliser un substrats de verre ordinaire pour la réalisation des films à base de ZnO et SnO₂.

Le choix du verre comme substrat de dépôt est dû aux raisons suivantes :

- ✓ leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.
- ✓ bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}}=8,5*10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}}=7,2 *10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche – substrat[30]. bon accord du coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec SnO₂ ($\alpha_{\text{verre}}=85.10^{-7}\text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{SnO}_2}=-45.10^{-7} \text{ C}^{-1}$) [9].
- ✓ Raisons économiques : moins couteux et disponible.

II.2.3. Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt et par conséquent celle de l'échantillon dépendent de la propreté et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante: nous devons éliminer toute trace de la graisse et la poussière et vérifier avec les yeux que la surface du substrat ne présente pas de rayures ou défauts de planéité. Ces conditions sont essentielles pour la bonne adhésion du dépôt sur le support substrat et son uniformité (épaisseur constante).

La méthode de nettoyage de la surface des substrats est la suivante (voir la figure II.5) :

- ✓ Les substrats sont coupés avec un stylo à pointe de diamant.
- ✓ Rincer à l'eau distillée puis à l'acétone pendant 10 minutes.
- ✓ Rincer à l'eau distillée pendant 5 minutes.
- ✓ Lavez à l'éthanol à la température ambiante pour éliminer les traces de graisse et les impuretés accrochées à la surface du substrat, puis ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée pendant 10 minutes.
- ✓ Enfin, utilisez le séchoir pendant 5 minutes.

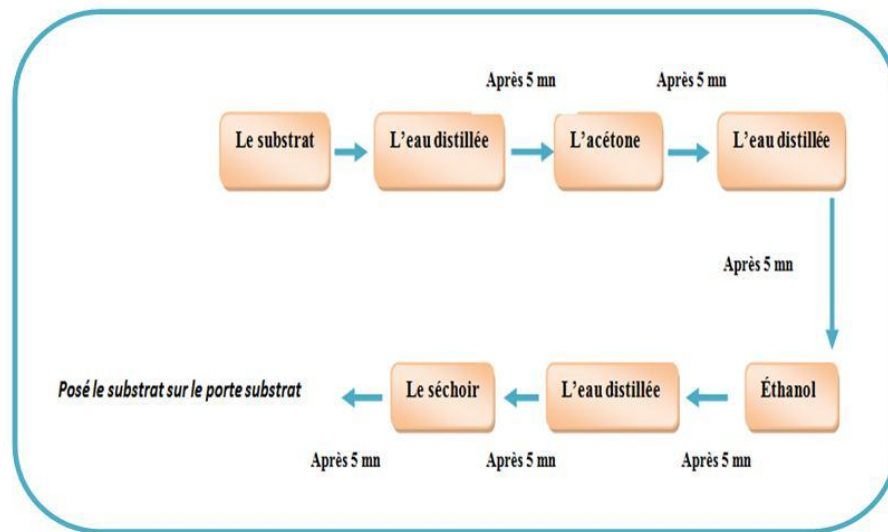


Figure II.5 : les étapes de nettoyage de substrat.

II.2.4. Préparation des solutions

Dans notre étude nous avons utilisé deux précurseurs l'acétate du Zinc dihydraté et le Chlorure d'Etain Hydrate pour obtenir respectivement des films ZnO et SnO₂.

II.2.4.1. Oxyde de zinc (ZnO)

Pour déposer une couche mince à base de ZnO, il est nécessaire de préparer les solutions. Il existe plusieurs sources de zinc (par exemple: acétates, nitrates ou chlorures métalliques, sulfate, etc.). Ces précurseurs sont dissous dans du méthanol ou de l'eau distillée (solvant) selon le rapport molaire souhaité.

Dans notre travail, nous avons utilisé comme source de Zinc l'acétate du Zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) d'une masse de 2.2 g est préparé avec le méthanol (CH_3OH) (dissolvant). La qualité de ces couches minces à base d'oxyde de zinc est basée sur les conditions expérimentales appropriées, en plus d'un ensemble de conditions pour la préparation de telles couches, ces conditions expérimentales sont indiquées dans le tableau suivant :

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt
Technique	Spray pyrolyse
Substrat	Verre ordinaire
Précurseurs	Zn (CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O + CH ₃ OH
Concentration de la solution	0.1 mol/l
Temps de dépôt	10 min
Débit de l'air	2 bar
Distance porte substrat-atomiseur	17 cm
Température de substrat	250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C.

Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental pour ZnO.

II.2.4.2. L'oxyde d'étain (SnO₂)

Nous avons utilisé le Chlorure d'Etain Hydrate (SnCl₂ .2H₂O) de masse 2.2 g comme source de l'Etain qui est préparé avec le méthanol (CH₃OH) (dissolvant) selon le rapport molaire désiré. Les conditions expérimentales utilisées pour la préparation de telles couches sont indiquées dans le tableau suivant :

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt
Technique	Spray pyrolyse
Substrat	Verre ordinaire
Précurseurs	SnCl ₂ .2H ₂ O +CH ₃ OH
Concentration de la solution	0.1 mol/l
Temps de dépôt	10 min
Débit de l'air	2 bar
Distance porte substrat-atomiseur	17 cm
Température de substrat	250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C.

Tableau II.2 : Les conditions du dépôt expérimental pour SnO₂.

II.3. Techniques de caractérisations des couches minces

Après la réalisation des couches minces de ZnO et SnO₂ il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de la température du substrat. C'est dans ce contexte que ces couches seront analysées par différentes techniques de caractérisation.

II.3.1. Caractérisation structurale

Cette étude faite par la diffraction des rayons X qui a pour but de préciser la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, de mesurer les

paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts.

II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) (X-Ray Diffraction) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées (voir la figure II.6).



Figure II.6 : Image d'un appareil à rayons X.

- **Principe d'analyse**

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II.7). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée : [29].

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots (II.1)$$

Ou :

d : est la distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : est un entier.

λ : est la longueur d'onde des rayons X.

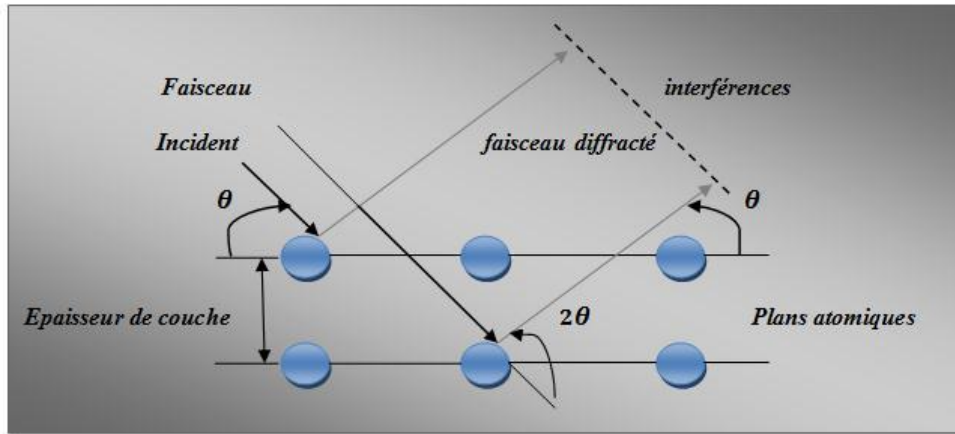


Figure II.7 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices.

Dans le même composé, plusieurs familles peuvent avoir un plan existant. Pour cette raison, un balayage assez grand angle est effectué. La variation d'angle vous permet de spécifier les angles qui ont n entier dans l'équation de Bragg. Si l'angle est connu et que la longueur d'onde est fixe et constante, il est alors possible de déterminer la distance réticulaire.

II.3.1.2. Détermination des propriétés structurales

II.3.1.2.1. Détermination de la taille des cristallites

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer donnée par la relation.[31].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos\theta} \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Ou :

D :est la taille des grains en Å .

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

θ :la position du pic de diffraction considéré.

$\Delta(2\theta)$:la largeur à mi- hauteur exprimé en radian.

La figure II.8 montre comment définir $\Delta(2\theta)$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

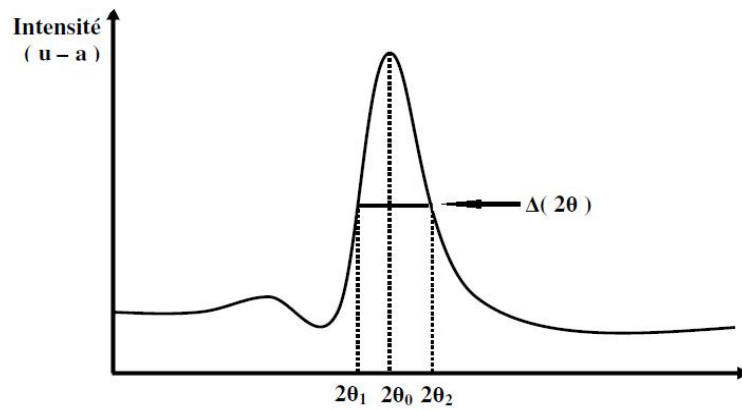


Figure II.8 : Illustration montrant la définition de $\Delta(2\theta)$ à partir de la courbe de DRX [32].

II.3.2. Caractérisation optique

Les ZnO et SnO₂ présentent des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications, en particulier pour les revêtements photoprotecteurs. La caractérisation optique consiste donc à la détermination des principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le gap optique et l'énergie d'Urbach.

II.3.2.1. La spectroscopie (UV-VIS)

Les champs de spectroscopie sont généralement distingués en fonction de l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont effectuées. On peut distinguer les domaines: ultraviolets, infrarouges et micro-ondes visibles. Dans notre cas, nous avons utilisé spectrophotomètre d'enregistrement à double faisceau, dont le principe est représenté sur la figure II.9. Nous avons pu dessiner des courbes représentant la variation de transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans la plage UV-visible et dont la gamme spectrale (200-800 nm). [33]

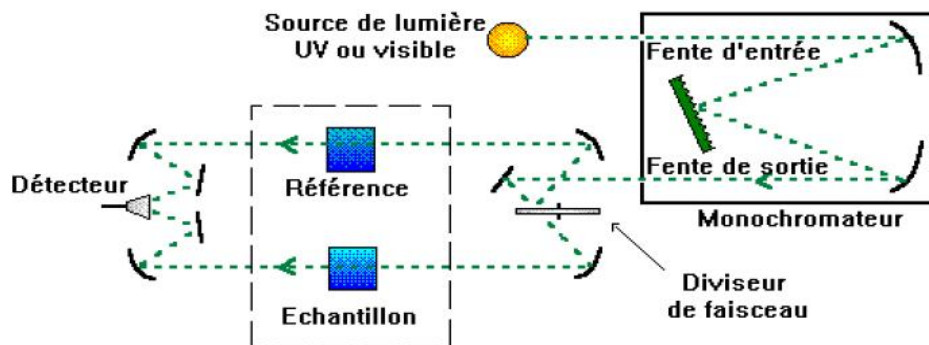


Figure II.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre.[19]

- principe

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission. Cette spectroscopie électronique consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur d contenant une espèce absorbante[33].

Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de lampe comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteur. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm)[33].

II.3.2.2. Spectre de transmission

Le coefficient de transmission, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport entre l'intensité lumineuse transmise et l'intensité lumineuse incidente.[19].

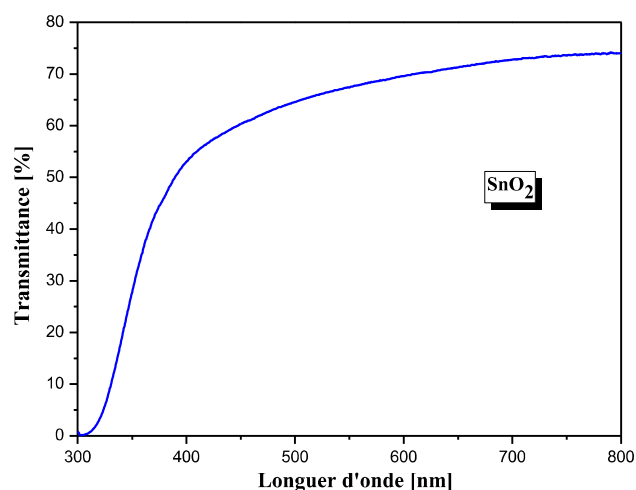


Figure II.10 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince de SnO_2 déposée par spray pyrolyse.

II.3.2.3. Détermination du coefficient d'absorption

Dans la gamme spectrale où la lumière est absorbée et connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie de la loi de Beer-Lambert [34].

$$T = \frac{I}{I_0} 100 \quad \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

Ou

$$\frac{I}{I_0} = e^{-ad} \quad \frac{T}{100} = e^{-ad} \quad \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente.

I : l'intensité lumineuse transmise.

a : le coefficient d'absorption .

d :l'épaisseur de la couche .

cette relation peut s'écrire :

$$a = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

Si on exprime T en (%), cette expression devient :

$$a = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

II.3.2.4. Détermination du gap optique

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante : [31]

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

Ou :

A : constante .

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: l'énergie d'un photon

La représentation graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$ (figure II.11), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique .

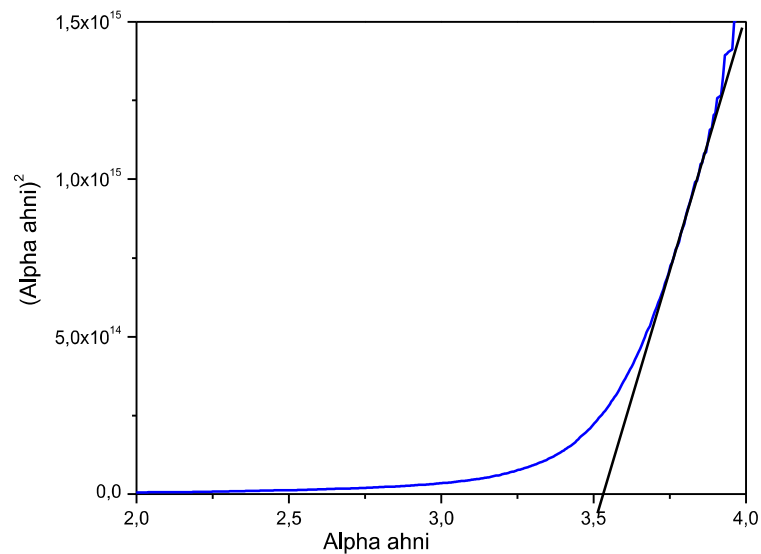


Figure II.11 : Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.

II.3.2.5. L'énergie d'Urbach

Lorsque dans un matériau se produisent des variations dans les 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 des réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure II.12). 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_u) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction. [35].

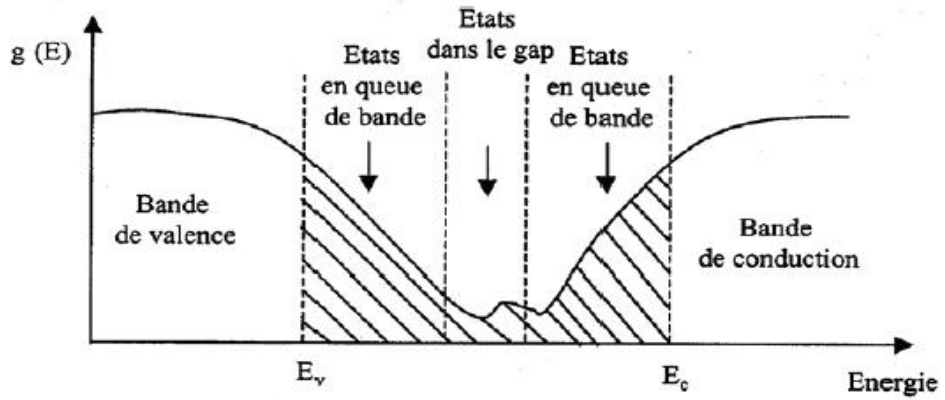


Figure II.12: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.[35] .

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :
 .[35]

$$a = a_0 \exp(h\nu/E_u) \dots \dots \dots (II.9)$$

Et

$$\ln(a) = \ln(a_0) + (h\nu/E_u) \dots \dots \dots (II.10)$$

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_u .

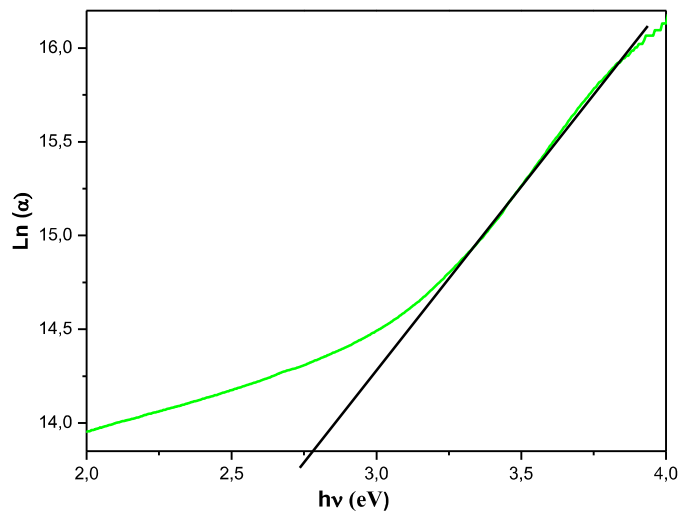


Figure II.13 : Détermination de l'énergie d'Urbach par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

II.3.2.6. détermination de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction peut être défini comme : "la manifestation macroscopique de la réponse microscopique du matériau à une force périodique"[36]. L'indice de réfraction résulte d'un phénomène microscopique de polarisation des atomes dû à l'onde électromagnétique incidente. L'indice de réfraction est parfois appelé la "constante optique" d'un matériau, cette quantité étant à la fois variable et liée aux propriétés optiques, cristallographiques ou même diélectriques du matériau.[36]

L'indice de réfraction du film peut être calculé à partir de la relation de Herve et Vandamme suivante :[37]

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13,6 eV et 3,4 eV respectivement.

II.3.2.7. détermination de la porosité

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

$$P(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} \times \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2}\right) 100 \dots\dots\dots(\text{II.12})$$

Où N = 2

II.3.3. Caractérisation électriques

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 électrique.

II.3.3.1. Mesure de la résistivité électrique

La méthode de la pointe chaude a été effectuée pour déterminer le type des porteurs dominants dans nos échantillons. Partant d'un échantillon témoin (Si de type p), le coefficient de Seebeck (FEM: force électromotrice) donné par le voltmètre est de signe positif. On chauffe une extrémité de la couche mince (pointe du fer à souder), le champ thermoélectrique dirige vers l'extrémité froide positionnée à 2 mm par rapport à

l'extrémité chaude. Si le voltmètre donne un signe positif, notre échantillon est de type p si non il est de type "n".

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas les plus simples deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteur vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter-électrodes valant 2 mm (figure II.14).

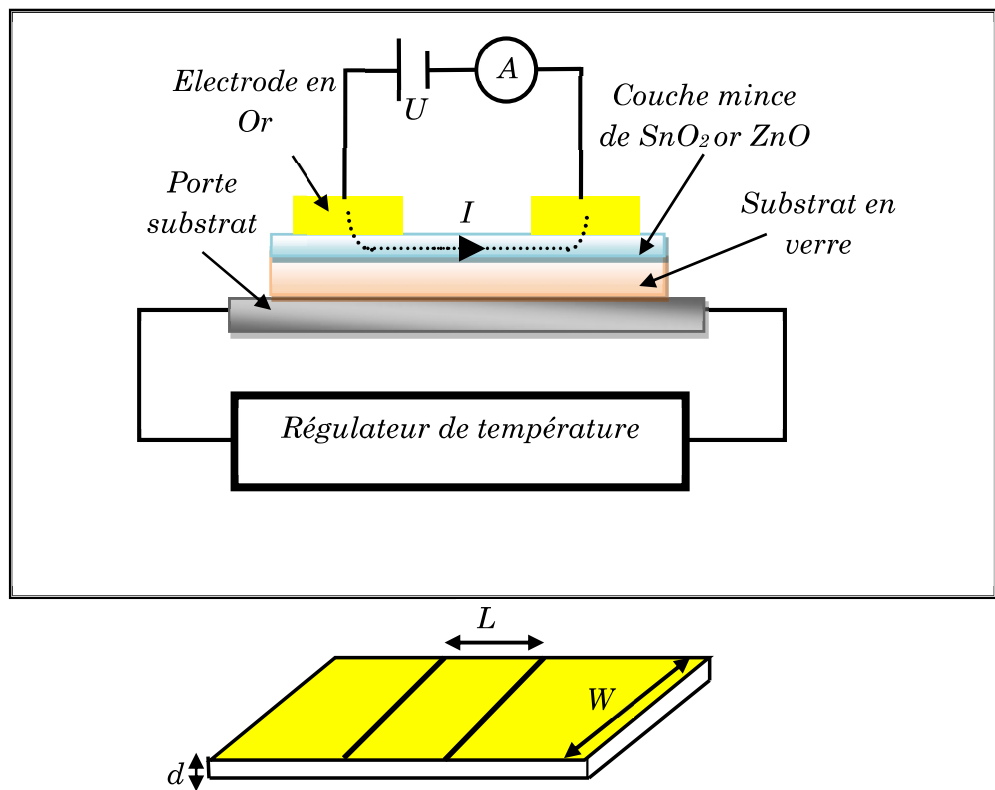


Figure II.14 : Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.

La différence de potentielle V entre les deux points est:

$$V = RI \dots\dots\dots(II.13)$$

Où :

I : est le courant qui passe entre les points.

R : est la résistance de la couche.

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

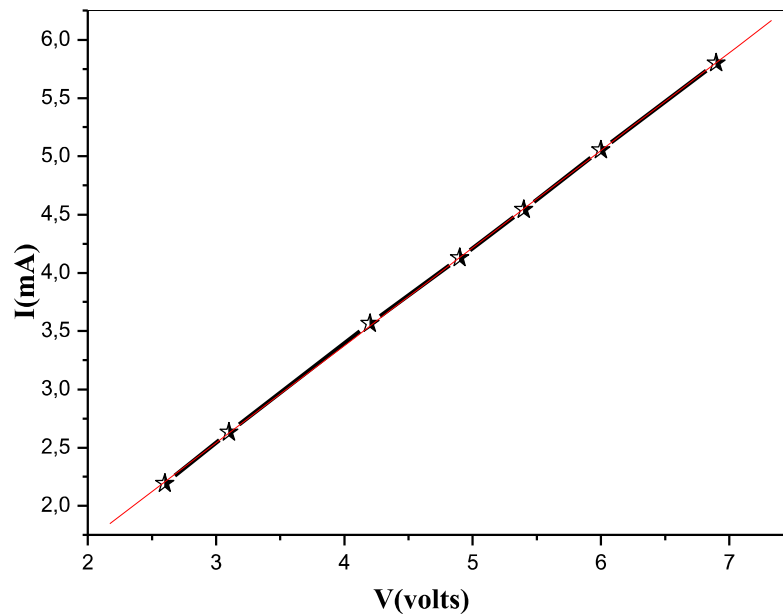


Figure II.15 : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I(V)$). En variant la tension de polarisation de 0-20 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à 10^{-12} A. Ces courbes servent pour calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire $I(V)$ (figure II.15).

Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique R , de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes L , l'épaisseur d , et W la section de la couche conductrice. La conductivité σ , est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{L}{W \cdot d} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \dots \dots \dots (\text{II.14})$$

II.4. Conclusion

Dans ce deuxième chapitre nous avons commence par une description du technique spray pyrolyse utilisé pour élaborer des couches minces à base de SnO₂ et ZnO en fonction de la température du substrat (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C), ainsi que les étapes de nettoyage des substrats de verre et les conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous avons présenté les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail.



Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude de l'influence des principaux paramètres de dépôt (température du substrat, T_S) sur les propriétés des couches minces de ZnO et SnO₂. L'objectif est de déterminer les conditions optimales de synthèse des couches minces qui seront ensuite peut être utilisé pour fabriquer des cellules solaires ou capteur de gaz. Pour cela, nous avons fait une étude plus rigoureuse par la comparaison des propriétés structurales, optiques et électriques de couches élaborés avec deux sources de précurseur ZnO et SnO₂ en fonction de la température du substrat (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C). De plus, les autres paramètres d'élaboration ont été maintenus constants et sont reportés dans la suite de ce chapitre.

III.2. Série 1 : Couches élaborées à partir de ZnO pur

Dans cette série, nous avons étudié l'effet de la variation de la T_S sur les propriétés structurales, optiques, et électriques des couches minces de ZnO. Pour cette série, la T_S variée entre 250 – 400 °C avec un pas de 50°C et les autres paramètres de dépôt sont fixés : (Distance Bec (atomiseur)-porte substrat = 17 cm, Temps de dépôt = 10 min et Molarité = 0.1 mol/litre).

III.2.1. 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 en fonction de la température du substrat, qui passe de 990 nm à 345 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	203	20.3
300 °C	204	20.4
350 °C	201	20.1
400 °C	198	19.8

Tableau III.1 : Valeurs des épaisseurs et des vitesses de croissance des couches ZnO.

La vitesse de croissance (V_d) des films minces peuvent être estimé en utilisant

l'équation suivante :

$$V_d = d/t \dots\dots\dots(III.1)$$

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. 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.

III.2.2. Caractérisation structurale

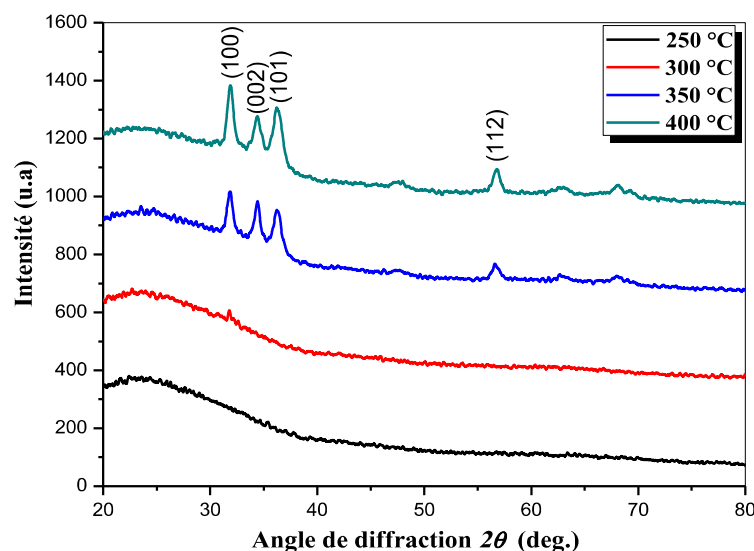


Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des couches ZnO pour différents température du substrat (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C).

La figure III.1, présente les Spectres de diffraction des rayons X des couches ZnO pour différents température du substrat (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C). D'après la figure III.1 on constate que pour une température du substrat égale à 250 °C, le film déposé est de nature amorphe (aucune pic obtenu). On remarque aussi, que l'intervalle de la température du substrat entre 300 °C et 400 °C l'apparition des pics pour des angle de diffraction $2\theta = 31.8^\circ, 34.5^\circ, 36.4^\circ$ et 56.55° qui sont respectivement liés aux plans suivants (100), (002), (101) et (112). 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 31.8° de grand d'intensité a été observé pour les trois films de ZnO élaborés (300°C , 350°C et 400°C), 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 littératures [38,39]. Autrement dit, une transition abrupte dans la microstructure du ZnO apparaît aux environs de 300°C , passant d'une structure amorphe à une structure cristalline suivant l'axe a qui correspondent au plan (100). La température du substrat est le principal élément qui fournit de l'énergie au processus de dépôt des couches de ZnO. Lorsque l'on élève T_s , on fournit donc plus d'énergie au système de dépôt. Ceci pourrait donc expliquer pourquoi à basse température, donc lorsque peu d'énergie est fournie au système, on obtient pas des pics qui apparaissent la structure amorphe ; puis, lorsque plus d'énergie est fournie au système, le ZnO arrive à croître selon les plans (100), (002), (101) et (112) qui nécessitent un peu plus d'énergie de formation.

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 [40]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(\text{III.2})$$

Ou,

λ : la longueur d'onde des rayons X.

θ : l'angle de diffraction de Bragg.

β : est la largeur à mi-hauteur FWHM en radian.

D'une part, la variation de la taille des cristallites et la largeur à mi-hauteur (FWHM) est donné dans le tableau III.2. D'après le tableau III.2 on constate que le FWHM est diminué avec l'augmentation de T_s .

Température du substrat, (°C)	Taille des cristallites, (nm)	FWHM
250	-	-
300	32	0.347
350	47	0.307
400	61	0.255

Tableau III.2 : Paramètres de structure des films ZnO pour différentes température du substrat.

D'autre part, la croissance de la température du substrat de 300 °C à 400 °C conduit à une augmentation de la taille des cristallites de 32 nm à 61 nm, respectivement. D'après le travail de F. Zahedi et al. [41], l'évolution similaire a été trouvé pour les T_S égal à 200 °C jusqu'à 400 °C les valeurs de D est de 32 nm à 41 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. Ce résultat est en bon accord avec ce que nous avons trouvé dans XRD (figure III.1). Il est à noter que la largeur à mi-hauteur (FWHM) présente une variation inverse à celle de la taille des cristallites.

III.2.3. Caractérisation optiques

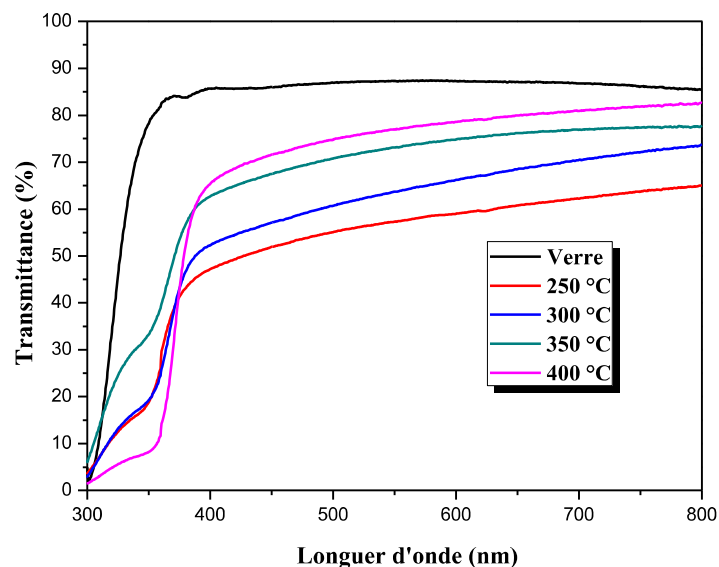


Figure III.2 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films élaborés à base de ZnO pour différents températures.

Les spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films élaborés à base de ZnO pour différents températures sont reportés dans la figure III.2. On

observe d'après cette figure, qu'il y a une amélioration dans la transmittance de 65% à 82% pour les températures de 250 °C jusqu'à 400 °C, respectivement. De plus, elle est d'environ 70% pour les films déposés à de basses températures du substrat (≤ 350 °C) et dépassée 80% pour les températures supérieures à 350 °C. D'après la littérature [38], ce comportement est observé par plusieurs auteurs, qui sont confirmés l'amélioration de la transmittance des films 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, ce fait déjà observé par Zahedi et al. [41] 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 qui varie entre 990 nm et 345 nm (tableau III.2). De plus, toujours sur la même figure on remarque aussi que chaque film mince d'oxyde de zinc était composé de deux phases à 250 °C et 300 °C (voir la figure III.3). La phase cristalline présente la transition principale et la phase amorphe présentait la transition de la queue [42]. Chou et al. [43] ont retrouvé le même résultat, à savoir la présence de deux phases de films minces de ZnO co-dopés par Al/Sn. De plus, la réduction de la transmittance a également été observée pour le ZnO amorphe dopé à l'aluminium (α -AZO) [42] et pour le revêtement de verre au ZnO [44].

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

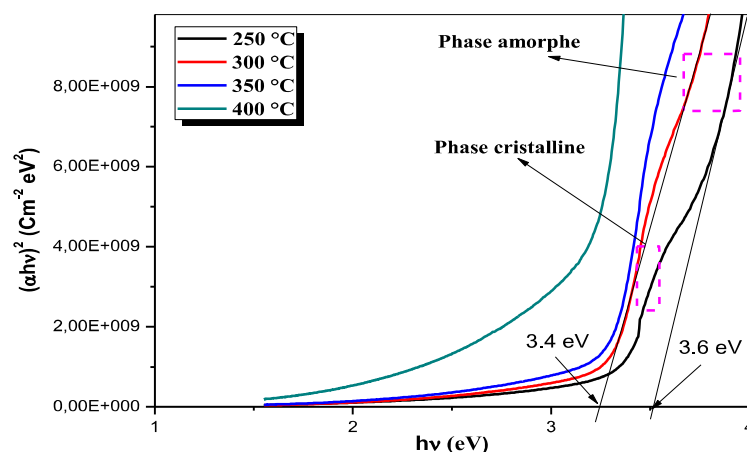


Figure III.3 : Détermination du gap optique par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des couches minces de ZnO en fonction de T_s .

A partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le gap optique (E_g) de nos films suivant les méthodes détaillées dans le chapitre II. La valeur E_g est déterminée en traçant $(ah\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$ et extrapolant la région linéaire de la pente à l'absorption zéro ($(ah\nu)^2 = 0$) (voir la figure III.3).

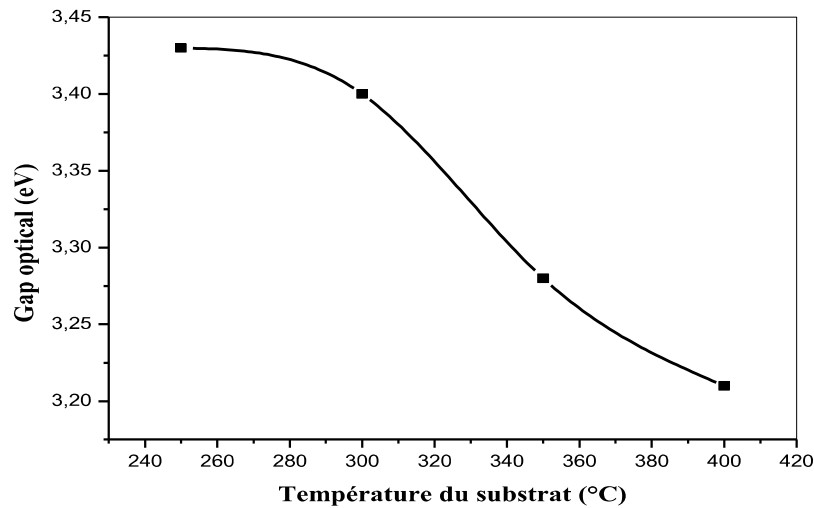


Figure III.4 : Variation du gap optique de couches minces élaborées à base de ZnO pur en fonction de la température du substrat.

La variation du gap optique de couches minces élaborées à base de ZnO en fonction de T_s est illustré dans figure III.4. D'après la figure III.4, les valeurs de gap optique (E_{g1}) obtenu de ZnO pour les températures du substrat de 250 °C à 300 °C varient entre 3.43 eV et 3.4 eV. Ces valeurs sont nettement supérieures à la bande interdite (E_g) de l'oxyde de zinc macroscopique (3.37 eV) [45]. Le même comportement a été trouvé par d'autres travaux dans la littérature [46]. Autrement dit, ces augmentations dans les valeurs E_{g1} obtenues expliquent l'apparition de la phase amorphe. De plus, les grandes valeurs de bande interdite observées dans nos films déposés peuvent être expliquées par la faible cristallinité et la métastabilité de la structure du matériau. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de DRX lorsque la température du substrat a été modifiée dans la plage allant de 250 °C à 300 °C. Autrement dit, l'augmentation de la température du substrat de 350 °C à 400 °C entraîne une disparition de la phase amorphe avec la subsistance de la phase cristalline (voir la figure III.3). Les valeurs de gap optique (E_g) trouvés variaient dans la gamme de 3.23 eV à 3.15 eV, ce qui est proche de la valeur de E_g de ZnO idéal [47].

b- Energie d'Urbach (désordre)

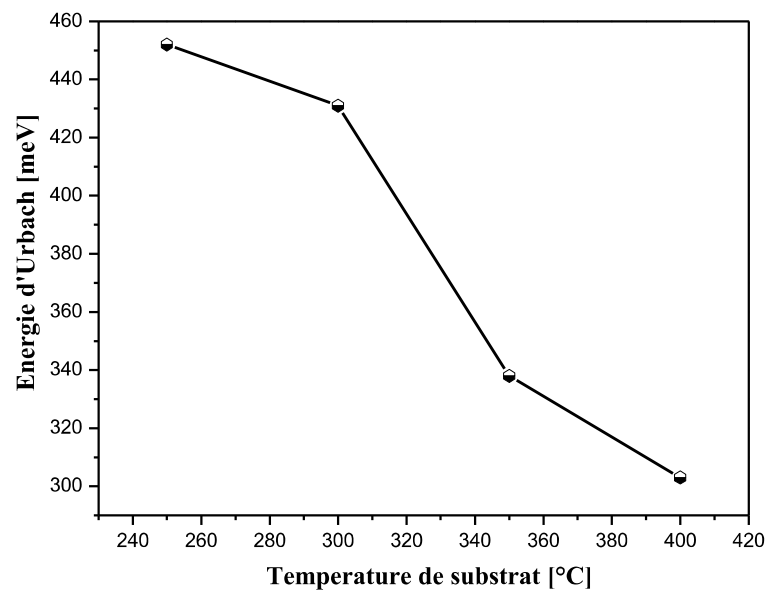


Figure III.5 : Variation du désordre E_{00} (énergie d'Urbach) de couches minces élaborées à base de ZnO en fonction de la température de substrat.

La figure III.5 montre la variation du désordre E_{00} (énergie d'Urbach) de couches minces élaborées à base de ZnO pur en fonction de T_S . D'après la figure III.5, on remarque une décroissance de E_{00} en fonction de T_S . Ce comportement a été trouvé par plusieurs auteurs [48]. De plus, Zhang et al. étudier les films de ZnO:Fe déposés par la technique de pulvérisation [48], montre que la diminution de l'énergie d'Urbach même à l'amélioration de la qualité du film. Donc la diminution de l'énergie d'urbach en fonction de T_S confirme les résultats trouvés par le DRX et la transmittance de nos films de ZnO élaborés par la technique spray pyrolyse.

c- Détermination de l'indice de réfraction et la porosité

L'indice de réfraction, souvent noté n , est une grandeur sans dimension caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci ; il dépend de la longueur d'onde de mesure mais aussi des caractéristiques de l'environnement dans lequel se propage la lumière. A partir des spectres de transmission obtenue pour les couches ZnO, 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] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \dots\dots\dots(III.3)$$

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.3.

Température du substrat, (°C)	Indice de réfraction	Porosité, (%)
250	2.228	13.842
300	2.236	14.281
350	2.282	16.753
400	2.304	17.902

Tableau III.3 : Les propriétés optiques en fonction de T_s des films de ZnO.

Le tableau III.3 présente les valeurs d'après l'équation III.3 pour des films ZnO pur en fonction de la température du substrat. On remarque une croissance de l'indice de réfraction en fonction de T_s . Ce comportement est dû à la décroissance du gap optique (figure III.4).

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] :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} \times \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2}\right) 100 \dots\dots\dots(III.4)$$

Où $N = 2$ [37], les valeurs de la porosité calculées pour des films ZnO pur en fonction de T_s sont regroupées dans le tableau III.3. Suivant le tableau III.3, on constate une augmentation de la porosité en fonction de T_s . Ce comportement est dû à l'augmentation de l'indice de réfraction (équation III.4).

III.2.4. Caractérisation électrique

La figure III.6, représente la variation de la conductivité électrique des films de ZnO en fonction de T_s . On constate que la conductivité augmente avec l'augmentation de la température du substrat. L'augmentation de la conductivité peut être due à l'apparition d'atomes de zinc dans le site interstitiel ou dans les lacunes en oxygène. Il

est bien connu que ces défauts se comportent comme des donneurs, ce qui induit une augmentation de la concentration en porteurs libres principalement des électrons. Avec l'augmentation de T_s , le réseau de films est réorganisé, ce qui s'accompagne de la réduction des défauts de structure. Ces résultats sont fortement confirmés par l'énergie d'Urbache (figure III.5), 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 taille des cristallites dans les films et par conséquent à la mobilité des porteurs

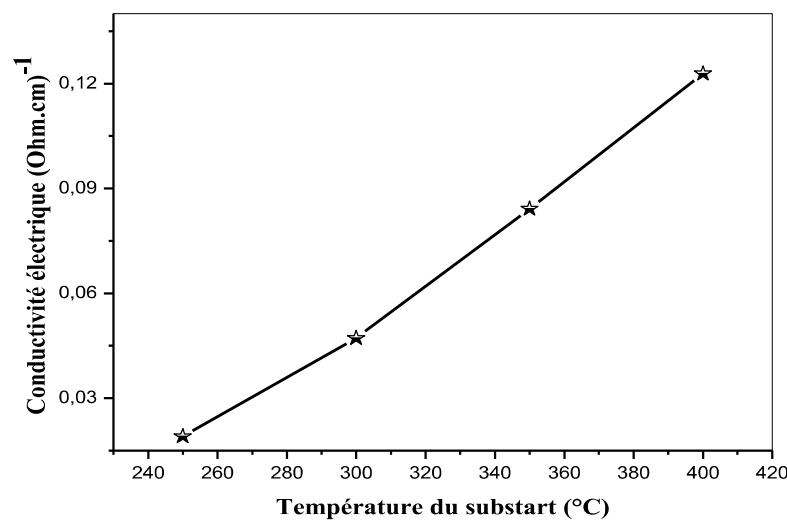


Figure III.6 : Variation de la conductivité électrique des films de ZnO en fonction de T_s .

III.3. Série 2 : Couches élaborées à partir de SnO₂ pur

Pour cette série, l'influence de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain (SnO₂), nous avons réalisé une deuxième série d'échantillons avec les mêmes conditions expérimentales de la première série (températures des substrats, temps de dépôt, distance atomiseur-port du substrat et molarité) des couches minces de ZnO.

III.3.1. Vitesse de croissance

Température du substrat, (°C)	Épaisseur, (nm)	Vitesse de croissance, (nm/min)
250	990	99
300	760	76
350	663	66.3
400	345	34.5

Tableau III.4 : Valeurs des épaisseurs et vitesse de croissance en fonction de T_S .

Il a été nécessaire dans un premier temps pour les films de SnO_2 de déterminer la vitesse de croissance en fonction de la température de dépôt. Le tableau III.4, représente les valeurs obtenues de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films SnO_2 en fonction de T_S . On constate d'après le tableau III.4, une diminution de la vitesse de croissance de 99 nm/min – 34.5 nm/min pour T_S variées entre 250 °C à 400 °C, respectivement. Ce comportement est comparable à ce qui est reporté dans la littérature [37].

III.3.2. Caractérisation structurale

La figure III.7, présente les spectres de diffraction des rayons X des couches SnO_2 en fonction de la température du substrat (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C).

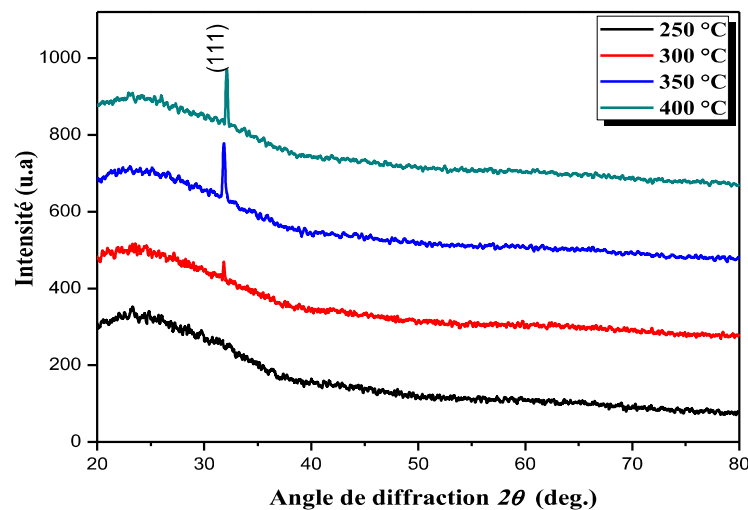


Figure III.7 : Spectres de diffraction des rayons X des couches SnO_2 pour différents T_S .

D'après la figure III.7, on observe l'absence du pic pour le film de SnO_2 déposé à une température du substrat égal à 250 °C qui nous donne une structure amorphe. De plus, on remarque aussi pour la gamme de température du substrat entre 300 °C et 400 °C la présence d'un seul pic. Suivant les fichiers ASTM (JCPDS 50-1429), les couches sont cristallines avec une structure cubique due à l'existence du pic plus intense relatif à

l'orientation (111) situé autour de l'angle 31.88° pour tous les films déposés [50]. Par contre, pour les films de ZnO dans les même température du substrat (300°C - 400°C) le pic le plus intense à l'orientation (100) observée autour de $2\theta = 34^\circ$ et possède une structure hexagonale. Donc on peut conclure que, la structure cristalline dépend le précurseur.

a- Taille des cristallites

La variation de la taille des cristallites (D) et FWHM en fonction de la température de dépôt sont indiquées dans le tableau III.5.

Les valeurs de la taille des cristallites et de FWHM sont calculés d'après le pic (111), on remarque d'après le tableau III.5, une croissance de la taille des cristallites de 45 nm à 57 nm avec la croissance de T_S de 300°C à 400°C , respectivement. Cette augmentation du D en fonction de T_S est une transformation de l'amélioration de la structure cristalline des films déposés. Ce résultat est en bon accord avec ce que nous avons trouvé dans XRD.

Température du substrat, (°C)	Taille des cristallites, (nm)	FWHM
250	-	-
300	45	0.1560
350	51	0.1535
400	57	0.1512

Tableau III.5 : Paramètres de structure des films SnO_2 pour différentes température de dépôt.

II.3.3. Caractérisation optiques

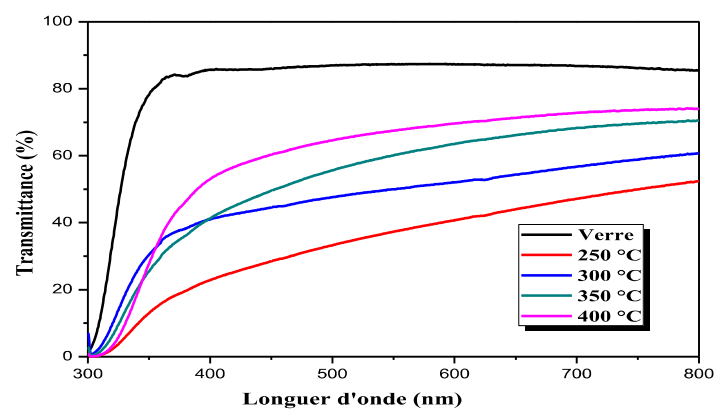


Figure III.8 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films élaborés à base de SnO_2 pour différentes température de dépôt.

La figure III.8, présente les spectres de transmission de nos films de SnO₂ dans la l'intervalle spectrale de longueur d'onde de 300 nm à 800 nm, en fonction de T_S. D'après la figure III.8, on remarque une augmentation de la transmittance de 53% à 74% pour des températures de dépôt égal à 250 °C et 400 °C, respectivement. Ce comportement est du probablement à la nature du structure des films déposés (structure amorphe pour T_S = 250 °C et cristalline pour T_S = 400 °C). Cette résultat est confirmé par la caractérisation DRX et la taille des cristallites (D). La même évolution de la transmittance en fonction de la température de dépôt a été trouvée par A. Allag et al. [37]. Autrement dit, les valeurs de transmittance en fonction de température de dépôt est plus petit des films de SnO₂ par rapport aux couches minces de ZnO est due aux valeurs de la tailles de cristallites qui sont petites de SnO₂ (T_S = 400 °C, D = 57 nm) par rapport de ZnO (T_S = 400 °C, D = 61 nm) confirme ce résultat. De plus, ce comportement est confirmé par la diminution de l'épaisseur des films de ZnO par rapport de SnO₂.

a- Détermination d'énergie de Gap optique E_g

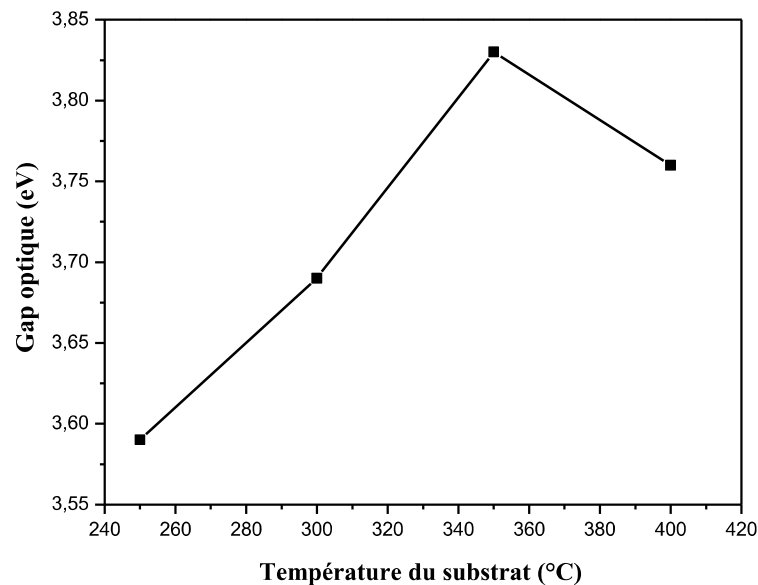


Figure III.9 : Variation du gap optique de couches minces élaborées à base de SnO₂ en fonction de la température de dépôt.

La variation du gap optique est représentée dans la figure III.9. Les valeurs de mesurées varient entre 3.59 eV et 3.83 eV pour différentes températures de dépôt, ce qui est similaire aux valeurs trouvées dans la littérature [50]. De plus, on constate aussi que l'augmentation de T_S augmente l'énergie du gap jusqu'à 350 °C. Cette augmentation de

l'écart reflète l'effet Burstein-Moss [51]. Les porteurs de charge introduits par la température du substrat et qui résultent de l'ionisation des donneurs remplissent les bandes d'énergie, films de SnO₂, situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement de l'intervalle optique décrit comme la différence de énergie entre la bande de conduction et de valence de la couche (effet Burstein-Moss).

b- Energie d'Urbach (désordre)

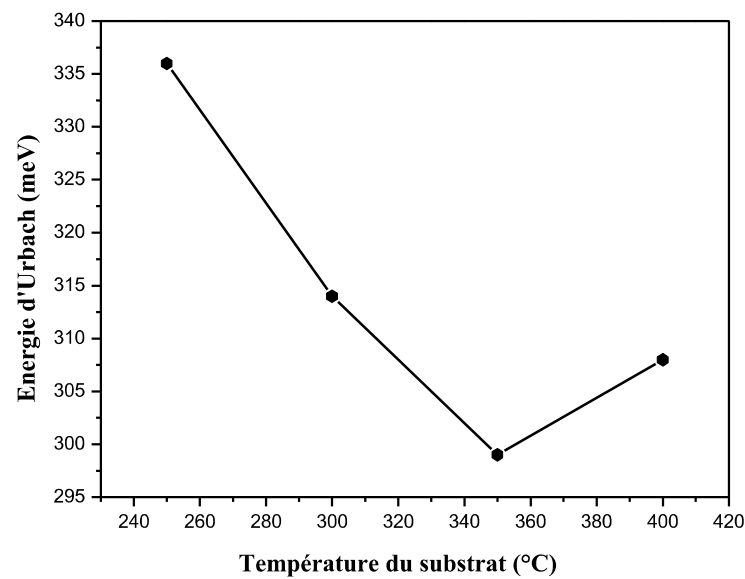


Figure III.10 : Variation de E_{00} des films de SnO₂ en fonction de la T_s .

La figure III.10, montre la variation de E_{00} des films de SnO₂ pour différents températures du substrat. D'après la figure III.10, on constate une décroissance de E_{00} en fonction de T_s . Ce comportement est due probablement que les films déposés sont ordonnés. Ce résultat a été trouvé par plusieurs travaux [37]. De plus, ce résultat est inversement proportionnel à l'évolution du gap optique.

c- Détermination de l'indice de réfraction et la porosité

Le tableau III.6, regroupe les valeurs de l'indice de réfraction et la porosité pour des couches minces à base de SnO₂ en fonction de T_s suivant les équations III.3 et III.4.

Température du substrat, (°C)	Indice de réfraction	Porosité, (%)
250	2.187	11.543
300	2.163	10.160
350	2.130	8.213
400	2.146	9.164

Tableau III.6 : Les valeurs de l'indice de réfraction et la porosité en fonction de T_S des films de SnO_2 .

D'après le tableau III.6, on observe l'évolution de l'indice de réfraction est similaire au changement de la porosité en fonction de T_S . De plus, on remarque aussi une diminution de l'indice de réfraction en fonction de la température du dépôt. Ce comportement est du probablement à la diminution de l'épaisseur (tableau III.4) et l'augmentation de la taille des cristallites (tableau III.6).

III.3.4. Caractérisation électrique

Température du substrat, (°C)	Conductivité, $(\Omega.\text{cm})^{-1}$
250	12.04
300	15.66
350	20.98
400	23.37

Tableau III.7 : Variation de la conductivité électrique des films SnO_2 en fonction de T_S .

Le tableau III.7 regroupe les valeurs de la conductivité électrique des films SnO_2 en fonction de température de dépôt. On remarque une augmentation de la conductivité de $12.04 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ à $23.37 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ avec l'augmentation de T_S de 250°C à 400°C , respectivement. Cette variation est en bon accord avec la variation du gap optique (figure III.9), ce qui est probablement due à l'augmentation de la densité des porteurs libres. De plus, on remarque aussi une amélioration dans la conductivité des films de SnO_2 par rapport à celle trouvés pour les couches minces de ZnO .

III.4. Conclusion

Ce chapitre a porté sur une étude comparative de la caractérisation structurelle, optique et électrique des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde d'étain (SnO₂) déposées par spray pyrolyse en fonction de la température du substrat (250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C).

La première série à base de ZnO montrée une bonne propriété structurelle (DRX) par rapport au film SnO₂ par la présence des quatre pics (100), (002), (101) et (112) pour la température du substrat 400°C. De plus, le ZnO présente aussi une meilleure transmittance de 82% pour T_S = 400 °C par rapport à celle de SnO₂ qui égale à 72%. Par contre, la deuxième série de SnO₂ présentée une conductivité élevée de 23.37 (Ω.cm)⁻¹ par rapport à ZnO de 0.12 (Ω.cm)⁻¹.



Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur une étude comparative de la caractérisation structurale, optique et électrique des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde d'étain (SnO₂) déposées par la méthode spray pyrolyse en fonction de la température du substrat.

Dans cette étude, on a préparées deux séries des couches minces à base de SnO₂ pur à partir de chlorure d'étain (SnCl₂.2H₂O : comme précurseur de l'étain) et de 100% ZnO à partir de l'acétate du Zinc dihydraté (Zn (CH₃COO)₂.2H₂O), un temps de dépôt égal à 10 min, une distance Bec (atomiseur)-porte substrat fixée à 17 cm et une molarité de la solution = 0.1 mol/litre. La température du substrat est variée dans cette mémoire entre 250 °C et 400 °C avec un pas de 50 °C.

Les résultats essentiels obtenus à partir de ce travail pour les couches minces de ZnO non dopées et SnO₂ pur en fonction de la température du substrat avec les différentes caractérisations sont :

1- Pour la première série des films ZnO, on a trouvé :

- ✚ Les résultats de la caractérisation de DRX montrent une bonne propriété structurale par la présence des quatre pics (100), (002), (101) et (112). De plus, les couches élaborées ont une structure cubique avec une orientation préférentielle (100).
- ✚ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées par l'amélioration dans les valeurs de la transmittance de 65% à 82% pour les températures de 250 °C jusqu'à 400 °C, respectivement. Autrement dit, une diminution du gap optique de 3.43 eV à 3.21 eV avec une décroissance de l'énergie d'Urbach en fonction de la température du substrat. De plus, une croissance de l'indice de réfraction de 2.096 à 2.210 avec une augmentation de la porosité toujours en fonction de T_S.
- ✚ L'analyse électrique montre que la conductivité augmente légèrement de 0.019 (Ω.cm)⁻¹ à 0.12 (Ω.cm)⁻¹ avec la croissance de la température du substrat de 250 °C à 400 °C respectivement, ceci est bon accord avec les résultats de DRX.

2- Pour la deuxième série des films SnO₂, on a trouvé :

- ✚ Les résultats de la caractérisation de DRX montrent pour la couche mince déposée à 250 °C une structure amorphe. Par contre, pour les températures entre 300 °C et 400 °C on obtient une structure Cubique avec une orientation préférentielle (111).
- ✚ La caractérisation optique présente une faible transmittance de 53% à 74% pour les films de SnO₂ par rapport aux films de ZnO (de 65% à 82%) en fonction de T_s. Autrement dit, le gap optique varie entre 3.59 eV et 3.83 eV dans la gamme de température du substrat. De plus, une décroissance de l'indice de réfraction et la porosité en fonction de la température de dépôt
- ✚ La caractérisation électrique montre que la conductivité augmente de 12.04 (Ω.cm)⁻¹ à 23.37 (Ω.cm)⁻¹ avec la croissance de la température du substrat de 250 °C à 400 °C respectivement, d'une part. D'autre part, on obtient une amélioration dans les valeurs de la conductivité par rapport à celle trouvée pour les films ZnO préparés dans les mêmes conditions d'élaboration.

Après les résultats trouvés on peut conclure que pour les mêmes conditions d'élaboration les films à base de ZnO montrent une meilleure transmittance par rapport aux films de SnO₂. Par contre, les couches minces à base de SnO₂ présentent des valeurs élevées de la conductivité par rapport aux films de ZnO. Comme perspective, pour améliorer certaines de ces caractéristiques de ces films on peut étudier l'effet de dopage ou la variation des conditions d'élaboration (source, temps de dépôt, technique d'élaboration,...).

Bibliographié

- [1] Warda DARANFED, Kamel MIROUH, Noubel GUERMAT, Mehdi KHALFALLAH, “Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, IEEE Xplore Publication ISBN #978-1-7281-0112-5, pp. 01-04, 2019.
- [2] Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, “Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique”, Applied Surface Science, Vol. 252, pp. 7844–7848, 2006.
- [3] Ziad Y. Banyamin, Peter J. Kelly, Glen West and Jeffery Boardman, “Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering”, Journal of Coatings, Vol. 4, pp. 732-746, 2014.
- [4] Shadia J. Ikhmayies, “Properties of Amorphous SnO₂ Thin Films, Prepared by Thermal Evaporation”, International Journal of Materials and Chemistry, Vol. 4, pp. 173-177, 2012.
- [5] V. Bilgin, I. Akyuzb, E. Ketenci, S. Kose, F. Atay, “Electrical, structural and surface properties of fluorine doped tin oxide films”, Applied Surface Science, Vol. 256, pp. 6586–6591, 2010.
- [6] W. Daranfede, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, “Cu₂ZnSnS₄ thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 542, pp. 22–27, 2012.
- [7] BEDIA Fatima Zohra, «CHARACTERISATIONS ET OPTIMISATIONS DES DEPOTS DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC (ZnO) EN VUE D'APPLICATIONS DANS LES ENERGIES RENOUVELABLES», thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2015.
- [8] BELAOURA Asma, « Etude de l'effet du dopage par Sn sur les propriétés des couches minces de ZnO », MEMOIRE DE MASTER, Université Labri Tébessi – Tébessa, 2016.
- [9] Somia GATTAL, « Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO₂ », MEMOIRE DE MASTER, Université Larbi Tébessi – Tébessa, 2016.

- [10] K. Sreenivas, T. Sudersena Rao, A. Mansingh, and S. Chandra, *Journal of Applied Physics* 57 (1985) 384.
- [11] M. Ait Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, M. Abd-Lefdil, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 1458.
- [12] P.K. Biswas, A. De, N.C. Pramanik, P.K. Chakraborty, K. Ortner, V. Hock, and S.Korder, *Materials Letters* 57 (2003) 2326.
- [13] H.H. Afify, R.S. Momtaz, W.A. Badawy, S.A. Nasser, *Journal of Materials Science* 2 (1991) 40. 75.
- [14] A. De, S. Ray, *Journal of Physics D: Applied Physics* 24 (1991) 719.
- [15] A. Douayarh, thèse doctorat, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Université Rabat (2013).
- [16] S. M Parka, T. Ikegama, K. Ebiharab, P.K. Shinc, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 1522–1527.
- [17] X. L. Chen, F. Wang, X. H. Geng, D. K. Zhang, C. C. Wei, X. D. Zhang, Y. Zhao, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 4092–4096.
- [18] HAFDALLAH Abdelkader, « Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices », thèse de doctorat, UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE, 2016.
- [19] DARANFAD OUARDA, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », MEMOIRE de Magister, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE.
- [20] SAKER Fatima, «Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) et de couple d'oxydes » , Mémoire De Magister, Université Constantine, 2014.
- [21] Mr MELOUKI Mohamed,« Réalisation et caractérisation des couches minces SnO₂,TiO₂ pour cellules solaires de type Gratzel », MEMOIRE de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF, 2012.
- [22] GAHTAR ABD ELOUAHAB, « Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique », MEMOIRE de Magister, Centre Universitaire El oued, 2010.

- [23] M. Amara Saâd, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, 2015.
- [24] Belkacemi Hamida, « Dépôt et Caractérisations des Couches minces de ZnO Avec Différentes Sources de Zinc » ,MEMOIRE DE MAGISTER, Université Mohamed kheider-Biskra, 2011.
- [25] Saâd RAHMANE, «ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON», these de Doctorat, Universite Mohamed Kheider - Biskra, 2008.
- [26] Vincent Roge, « Etude, fabrication et caractérisation de nanostructure catalytique de type ZnO/SnO₂ intégrées à des membranes modèles pour la dépollution de l'eau » ,thèse de doctorat, Université de starsbourg, 2015.
- [27] OUADAH Ouahiba, « Etude comparative des effets de dopage et co-dopage (Al, Ga) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de ZnO » , mmoire de master, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMEN, 2017.
- [28] BOULMELH SALAH, «Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse» , mmoire de magister, Université de Frères Mentouri Constantine, 2015.
- [39] BOUBRIK Nacer , « Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction » , mmoire de magister, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, 2013 .
- [30] Benkhetta Youcef, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique » ,Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [31] Lilia Baghriche, ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC ET SULFURE DE ZINC PREPAREES PAR SPRAY ULTRASONIQUE, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE FRERES MENTOURI, 2015.

- [32] DERBALI AMMAR, « L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO)» ,MEMOIRE DE Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2011.
- [33] Bourahla Meriem, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel », MEMOIRE DE Magister, Université M'hamedBougara de Boumerdès, 2017 .
- [34] Mme. DARANFED Ourda, «Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ », These de doctorat, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2013.
- [35] LARBAH YOUSSEF, « Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS», MEMOIRE de Magister , Université des Sciences et de la Technologie d'Oran,2011.
- [36] Melle Hellal Mouna, « Elaboration et caractérisation des couches minces nanocristallines», mémoire de magister, UNIVERSITE CONSTANTINE 1, 2014.
- [37] Allag Abdelkrim, Sa'ad Rahmane, OuahabAbdelouahab, Attouche Hafida, and Kouidri Nabila, Optoelectronic properties of SnO_2 thin films sprayed at different deposition times, Chin. Phys. B Vol. 25, No. 4 (2016) 046801.
- [38] A. Rahal, S. Benramache and B. Benhaoua, "Substrate temperature effect on optical property of ZnO thin films," Eng. J., pp. 81-88, 2014.
- [39] 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.
- [40] A. Mahmood, N. Ahmed, Q. Raza, T.M. Khan, M.M. Hassan and N. Mahmood, "Effect of thermal annealing on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by the reactive e-beam evaporation technique," Phy. Scri., vol 82, pp. 1 – 8, 2010.
- [41] 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.
- [42] H. Guendouz, A. Bouaine and N. Brihi, "Biphase effect on structural, optical, and electrical properties of Al-Sn codoped ZnO thin films deposited by sol-gel spin-coating technique," Optik., vol. 158, pp. 1342–1348, 2018.

- [43] H. Chou, M.S. Yang, C.P. Wu, Y.C. Tsao, B.J. Chen, T.F. Liao, S.J. Sun and J.W. Chiou, "Extended wide band gap amorphous aluminium-doped zinc oxide thinfilms grown at liquid nitrogen temperature," *J. of Phy. D: Appl. Phy.*, vol. 44, pp. 1-7, 2011.
- [44] S.K. Evstropiev, Y.A. Gatchin, K.S. Evstropiev and E.B. Romanova, "Spectral properties of ZnO and ZnO-Al₂O₃ coatings prepared by polymer-salt method," *Opti. Engi.*, vol. 55, pp. 1-5, 2016.
- [45] R. Vittal and K.C. Ho, "Zinc oxide based dye-sensitized solar cells," *Renew. Sust. Ener. Revie.*, vol. 70, pp. 920-935, 2017.
- [46] V. Devabharathi, K.L. Palanisamy, N. Meenakshi Sundaram, "Influence of pH on the performance of ZnO nanocrystal based dye sensitized solar cells", *Superlattices and Microstructures* 75, pp. 99–104, 2014.
- [47] E. Arakelova, A. Khachatryan, A. Kteyan, K. Avjyan and S. Grigoryan, "ZnO film deposition by DC magnetron sputtering: Effect of target configuration on the film properties," *Thin Solid Films*, vol. 612, pp. 407-413, 2016.
- [48] R. Zhang, M. Hummelgard and H. Olin, "A facile one-step method for synthesising a parallelogram-shaped single- crystalline ZnO nanosheet," *Mater. Scien. and Engi.: B*, vol. 184, pp. 1–6, 2014.
- [49] E. F. Keskenler, G. Turgut, S. Aydin, S. Dogan and B. Duzgun, "The effect of fluorine and tungsten co-doping on optical, electrical and structural properties of tin (IV) oxide thin films prepared by sol–gel spin coating method," *Opt. App.*, vol. 33, pp. 663-678, 2013.
- [50] G. Gordillo, L.C. Moreno, P. Teheran, "Preparation and characterization of SnO₂ tin films deposited by spray pyrolysis from SnCl₄ precursors", *Thin Solid Films* 252, pp. 61-66, 1994.
- [51] Y. Kim, Y. Park, J. Y. Leem, "Influence of annealing temperature on band gap shift and optical constants of Al-doped ZnO thin films deposited on muscovite mica substrates", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, pp. 5566–5569, 2017.

Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré et étudié les propriétés optiques, structurelles et électriques des deux couches d'oxydes ZnO et SnO₂ déposées par la technique de pyrolyse par pulvérisation préparée pour une température de substrat variant de 250 ° C à 400 ° C et une durée de dépôt égale à 10 min avec la concentration de 0,1 mol / l, afin d'optimiser le précurseur ce qui permet d'avoir une conductivité et une transmittance élevées. Les couches minces préparées ont été caractérisées 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 film de SnO₂ avait une phase cubique d'orientation préférentielle (111) avec une taille de cristallite égale à 57 nm. Pour le film de ZnO est de nature polycristalline et la taille des cristallites à 12 nm. Le spectrophotomètre UV-Visible de ces films confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de SnO₂ et de ZnO avec une transmittance d'environ 74% ou 82% dans le visible. La mesure de la résistivité électrique a également montré que la valeur de la résistivité du film mince de ZnO était améliorée par rapport à celle du film de SnO₂.

Mots clés: Fins minces, ZnO, SnO₂, spray pyrolyse, DRX, transmittance.

Abstract

In this work, we have elaborated and studied the optical, structural and electrical properties of the two oxides layers ZnO and SnO₂ 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 SnO₂ film have cubic phase with preferential orientation (111) with a crystallite size equal to 57 nm. For the film of ZnO is polycrystalline in nature and the crystallite size at 12 nm. The UV-Visible spectrophotometer of these films confirms that it is possible to obtain good transparent films of SnO₂ and ZnO with a transmittance of about 74% or 82% in the visible, respectively. The measurement of the electrical resistivity also showed that the resistivity value of the ZnO thin film improved by over that of the SnO₂ film.

Keywords: Thin films, ZnO, SnO₂, Spray pyrolysis, XRD, Transmittance

ملخص

في هذا العمل ، قمنا بتطوير ودراسة الخواص البصرية والهيكلية والكهربائية لطبقتين من الأكاسيد ZnO و SnO₂ المفصولين بواسطة تقنية الانحلال الحراري للرش المحضرة لدرجة حرارة الركيزة تتراوح بين 250 درجة مئوية إلى 400 درجة مئوية ووقت الترسيب يساوي 10 دقيقة مع تركيز 0.1 مول / لتر ، من أجل تحسين السلائف التي تسمح بالحصول على موصلية عالية ونفاذية عالية. تميزت الأفلام الرقيقة المحضرة بواسطة UV-VIS Spectrophotometer ، تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) والكهربائية. أظهر التوصيف الهيكلي للطبقة من خلال تحليل أطياف الحيود للأشعة السينية أن فيلم SnO₂ له مرحلة مكعبة ذات اتجاه تفضيلي (111) بحجم بلوري يساوي 57 نانومتر. لفيلم ZnO هو متعدد الكريستالات في الطبيعة وحجم البلورات في 12 نانومتر. يؤكد مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئي لهذه الأفلام أنه من الممكن الحصول على أفلام شفافة جيدة من SnO₂ و ZnO بنفاذية تبلغ حوالي 74% أو 82% في المرئية ، على التوالي. أظهر قياس المقاومة الكهربائية أيضاً أن قيمة المقاومة للفيلم الرفيع ZnO قد تحسنت مقارنة بفيلم SnO₂.

كلمات البحث : الأغشية الرقيقة ، ZnO ، SnO₂ ، ، رذاذ الانحلال الحراري ، DRX ، النفاذية.