

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT ELECTRONIQUE  
N° :



FILIÈRE : ELECTRONIQUE  
OPTION : MICRO ELECTRONIQUE

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

Par :ABDERAZZEK Samia et ZITOUNI Karima

THÈME

**L'influence de dopage sur les propriétés  
des oxydes transparents**

**Soutenu devant le jury composé de :**

Dr Moufdi HADJAB	Université M <sup>ed</sup> Boudiaf –M'sila	Président
Pr Idris BOUCHAMA	Université M <sup>ed</sup> Boudiaf –M'sila	Rapporteur
Pr Noubel GUERMAT	Université M <sup>ed</sup> Boudiaf –M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2021 /2022**

# DÉDICACE

*Je dédie le présent mémoire :*

*A mes chers parents*

*A mon épouse et mes enfants*

*Shams, Yacine et ma belle Sirine*

*A Toute ma famille*

*A tous mes amis*

*A ceux qui m'Encouragée*

*A tous ceux et celles que j'aime*

*de près Comme de loin.*

# أمي

بسم الله الرحمن الرحيم

{ قل إن صلّاتي ونسبتي ونسبتي ونسبتي لله رب العالمين } سورة الأنعام

المعلم الأول وقائر البشرية وهاويها إلى كل خير، رسول الله صلى الله عليه وسلم حبيبنا ونبينا وقروتنا  
وشفيعنا يوم الدين.

إلى الدالدين من ربياني منذ الصغر وأحسنوا تعليمي وتأويبي حتى صرت كبيرة حفظهما الله وأولام  
عمرهما...

أمي الحبيبة الغالية رمز الوفاء والتضحية والايثار، صاحبة القلب الكبير والحنان الدلاني والعطف  
الللامتناهي ( إلى سلاكي في الحياة ) إلى معنى الحب والحنان والتفاني إلى بسمه الحياة وسر الوجود إلى أمي، ثم  
أمي، ثم أمي إلى حد آخر يوم في عمري.

أبي، إلى من كلله الله بالهبة والوقار... إلى من علمني العطاء وبرون انتظار... إلى من أسمل اسمه بكل  
افتخار... إلى أبي وفاك الله شر نواب.

أخي العزيز، الذي ساندوني طيلة أوقاتي ووقف إلى جانبي وتنازل عن حقهم للإرضائي.

إلى كل أحبتي، ومنتم لي الرعم والقوة...

سلامية



## **REMERCIEMENTS**

*Nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail. Nous exprimons toute nos profondes gratitude, nos profondes reconnaissances et nos sincères remerciements au professeur Bouchama Idris pour nous avoir encadré tout le long de notre travail, qui par ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.*

*Nous avons l'honneur de remercier Dr. Yazid Bouzmit, et l'étudiant au magistère Akram Barket de l'Université M'sila.*

*Nous remercions chaleureusement monsieur Salim Ali Saoucha l'étudiant au doctorant à l'université de M'sila, pour les services prestigieuses qui nous a été apportés.*

*Nous remercions les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'évaluer notre travail et merci à tous les professeurs du département d'Electronique et de la faculté de Technologie.*

# Sommaire

Introduction générale .....	1
Chapitre I : Les propriétés physiques des oxydes transparents	
I. 1. Introduction .....	5
I. 2. Sciences nanotechnologies .....	5
I. 3. Echèles nanométriques .....	5
I. 4. Classification des nanomatériaux .....	6
I. 5. Matériaux en couches minces .....	7
I. 5. 1. Définition d'une couche mince .....	7
I. 5. 2. Mécanisme de formation d'une couche mince .....	8
I. 5. 3. Applications des couches minces .....	10
I. 6. Notions sur les semi – conducteurs .....	11
I. 6. 1. Différents types des semi – conducteurs .....	11
a. Semi – conducteur intrinsèque .....	11
b. Semi – conducteur extrinsèque .....	12
c. Semi – conducteur dopé $n$ .....	12
d. Semi – conducteur dopé $p$ .....	12
I. 7. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) .....	13
I. 8. Généralités sur les oxydes de Zinc : $ZnO$ .....	13
I. 8. 1. Définition .....	13
I. 8. 2. Propriétés structurales du $ZnO$ .....	14
I. 8. 3. Propriétés optiques .....	15
I. 8. 4. Propriétés électriques .....	16
I. 8. 5. Propriétés chimiques et catalytiques .....	16
I. 9. Dopage de l'oxyde de zinc .....	16
I. 9. 1. Dopage de type $n$ .....	18
I. 9. 2. Dopage de type $p$ .....	18
I. 10. Applications de l'oxyde de zinc .....	18
I. 11. Dopage de $ZnO$ par l'aluminium $ZnO: Al$ .....	19
I. 12. Dopage de $ZnO$ par l'indium $ZnO: In$ .....	20

I. 13. Le choix du <i>ZnO</i> .....	20
I. 14. Domaine d'utilisation de <i>ZnO</i> dopé .....	20
I. 15. Conclusion .....	21

**Chapitre II : Procèdes d'élaboration des couches minces**

II. 1. Introduction .....	23
II. 2. Techniques d'élaboration des couches minces .....	23
II. 2. 1. Généralités .....	23
II. 2. 2. Classification des méthodes de dépôt des couches minces .....	24
II. 3. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) .....	25
II. 3. 1. Evaporation thèrmique .....	25
II. 3. 2. Pulvérisation cathodique .....	26
III. 3. 3. Pulvérisation cathodique DC .....	27
II. 3. 4. Ablation laser .....	28
II. 4. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) .....	29
II. 4. 1. Dépôts assisté plasma (PECVD) .....	30
II. 4. 2. Technique Sol – Gel .....	31
II. 4. 3. Technique par Spray pyrolyse .....	33
II. 4. 3. 1. Principe général du procédé spray.....	35
II. 4. 3. 2. Solutions de départ (source) .....	35
II. 4. 3. 3. Génération des gouttelettes (transport) .....	36
II. 4. 3. 4. Réaction chimique sur le substrat (dépôt) .....	36
II. 5. Conclusion .....	36

**Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces *ZnO : Mn***

III. 1. Introduction .....	39
III. 2. Technique de fabrication des couches minces <i>ZnO: Mn</i> .....	39
III. 2. 1. Produits chimiques utilisés .....	41
III. 2. 2. Préparation des solutions .....	42
a. Préparation de la solution d'oxyde de zinc ( <i>ZnO</i> ) pure (non dopé) .....	42
b. Préparation de la solution d'oxyde de zinc ( <i>ZnO</i> ) dopé ( <i>Mn</i> ) .....	42
III. 2. 3. Substrats utilisés .....	42
III. 2. 4. Conditions expérimentales et démarche .....	43
III. 2. 5. Montage expérimental .....	44

<b>III. 3. Photographie des couches minces de <i>ZnO</i> élaborées .....</b>	<b>45</b>
<b>III. 4. Caractérisation des films déposés .....</b>	<b>45</b>
<b>III. 4. 1. Caractérisation structurale .....</b>	<b>46</b>
<b>III. 4. 1. 1. Diffraction des rayons X (DRX) : Présentation générale .....</b>	<b>46</b>
<b>III. 4. 1. 2. Paramètres obtenus par la caractérisation structurale des couches minces .....</b>	<b>48</b>
<b>III. 4. 2. Caractérisation optique : Spectroscopie UV-Visible .....</b>	<b>54</b>
<b>III. 5. Conclusion .....</b>	<b>59</b>

# **INTRODUCTION**

# **GÉNÉRALE**

## ***Introduction générale***

La civilisation humaine a toujours été étroitement associée à l'utilisation des matériaux. Les nanosciences et les nanotechnologies ont connu un développement croissant au cours des 15 dernières années, grâce au développement de nouveaux outils de démonstration, d'observation et d'analyse, et à leurs tailles nanométriques.

L'étude des propriétés physiques des matériaux nanostructurés présente un grand intérêt pour les communautés scientifiques et industrielles. En effet, lorsque l'on diminue la taille des composants d'un objet jusqu'à l'échelle nanométrique, les propriétés et la structure du matériau de ces objets s'en trouvent modifiées et même améliorées. Parmi les différents matériaux, Les oxydes transparents conducteurs (OTC) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en microélectronique, optoélectronique, et en photovoltaïque [1, 2].

La fine couche d'oxyde transparent soit utilisée comme matériau dans l'électronique, les champs énergétiques, les cellules solaires, les capteurs, le stockage des informations... au lieu des matériaux 3D traditionnels coûteux à produire par rapport aux couches minces qui nous permettent une préparation et une économie faciles. Bien que de nombreuses méthodes soient utilisées dans la production de couches minces avec leurs constituants différents et à différents degrés de qualité, de rapidité et de coût, ces méthodes peuvent être incluses dans deux méthodes appelées méthodes physiques et méthodes chimiques.

Les techniques de dépôt des couches minces d'oxyde peuvent intervenir aux différents stades de la préparation des cellules solaires pour introduire des solutions novatrices. Dans ce cadre, on peut envisager la substitution de la couche antireflet et de la couche de passivation par une seule couche mince qui puisse à la fois faire office de couche antireflet, tout en étant conductrice et transparente. Cela impliquera une grande simplification dans le procédé de fabrication.

Parmi la grande famille des oxydes transparents conducteurs (OTC), L'oxyde de zinc  $ZnO$  est un semi – conducteur présent des propriétés électriques et optiques intéressantes. L'importance de l'énergie de liaison de son exciton ( $60\ meV$ ), et de la largeur de sa bande interdite ( $3,37\ eV$ ), La non – toxicité et l'abondance sur la terre [3], fait de lui un bon candidat pour des applications dans différent secteurs technologiques, électroniques. Le dopage de  $ZnO$  par des éléments appropriés tel que le manganèse ( $Mn$ ), le fer ( $Fe$ ), le cobalt ( $Co$ ), l'aluminium ( $Al$ ), le magnésium

(Mg)...etc. peut améliorer ses caractéristiques optiques, électroniques et accélérer la course pour ses applications pratiques [1, 2, 4, 5].

De nos jours, les méthodes utilisées pour déposer des couches minces d'oxyde sont : dépôt chimique, sol – gel, pyrolyse par pulvérisation, dépôt chimique en phase vapeur, pulvérisation cathodique, évaporation du plasma et dépôt laser pulsé. Parmi ces méthodes, le spray pyrolyse est très simple, économique et permet un dépôt à grande échelle pour de nombreux films minces semi – conducteurs.

Le premier objectif de notre travail est de préparer des couches minces de  $ZnO$  non – dopé et dopé par différente concentration de manganèse ( $Mn$ ) de bonne qualité par le technique spray pyrolyse sur des substrats en verre. Le deuxième objectif consiste à étudier les propriétés de ces couches. Cette étape de caractérisation est indispensable pour déterminer les propriétés structurelles et optiques des couches obtenus en vue de les utiliser dans le domaine optoélectronique et photovoltaïque

Ce travail est organisé de la manière suivante : Dans le premier chapitre, on a fait une recherche bibliographique sur les couches minces et l'oxyde de zinc, ses propriétés et ses applications. Le deuxième chapitre présente la description de différentes techniques de dépôt, et le troisième chapitre, est consacré à la présentation des conditions expérimentales, expliquera les différentes étapes de la préparation des couches minces suivant la technique de spray pyrolyse, la définition des méthodes utilisées pour identifier différentes caractéristiques telles que la caractérisation structurelle et optique ainsi que la définition des équipements utilisés aux résultats de la caractérisation des couches obtenues. Nous allons donner une interprétation détaillée des spectres DRX obtenue à différentes concentration du dopant, ensuite on va expliquer les propriétés optiques des couches à partir des courbes de transmission mesurées. On va présenter à la fin de ce chapitre la variation de l'énergie de gap des couches minces de  $ZnO$  en fonction des différentes concentrations de dopage ; Enfin, on termine ce manuscrit par une conclusion générale et les perspectives d'avenir.

**CHAPITRE I**

**LES PROPRIÉTÉS**

**PHYSIQUES**

**DES OXYDES**

**TRANSPARENTS**

## I. 1. Introduction

Les matériaux de taille nanométrique sont regroupés sous le terme de «*nanomatériaux*» [6]. Les nanotechnologies recouvrent un grand nombre de domaines technologique ayant pour dénominateur commun la taille nanométrique des structures (*un nanomètre* =  $10^{-9}$  m). Parmi les domaines d'application, on peut citer par exemple l'électronique et les technologies de l'information et de la communication, qui font appel à des structures de plus en plus petites, atteignant la taille nanométrique [7].

Dans ce chapitre, nous présentons des définitions simples sur les couches minces et leurs applications des couches minces de *ZnO*, et nous avons aussi parlé sur le type des semi-conducteurs, l'oxyde de Zinc « *ZnO* » et le domaine d'utilisation de *ZnO: Mn*.

## I. 2. Sciences nanotechnologies

Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement multidisciplinaire qui reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit. Elles regroupent, plus précisément, l'ensemble des techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique.

Les nanotechnologies sont la formalisation des concepts et des procédés issus des nanosciences c'est à dire des sciences qui visent à étudier et à comprendre les propriétés de la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule. Selon la déclaration publiée par *NSTC* (National Science and Technology Council) des États – Unis en 2000, qui déclare que la nanotechnologie est : "L'essence de la nanotechnologie est la capacité de travailler au niveau moléculaire, atome par atome, pour créer de grandes structures avec une régulation moléculaire essentiellement nouvelle". L'objectif est d'utiliser ces propriétés en contrôlant les structures et les dispositifs aux niveaux atomiques, moléculaires et super moléculaires et en apprenant à fabriquer ces dispositifs et à les utiliser efficacement [8].

## I. 3. Echelles nanométriques

L'origine du mot nano est dérivée du mot grec « *nanos* », qui est un mot signifiant nain, signifiant tout ce qui est petit et dans le domaine de la science signifie une partie d'un milliard. Une nanoparticule est définie comme étant une particule dont au moins une direction de l'espace a une dimension inférieure à 100 nm. La particularité d'une nanoparticule réside dans le fait que la majorité des atomes qui la constituent se trouve en surface. Cela confère à la nanoparticule une

surface d'échanges (surface spécifique) très importante résultant dans des propriétés physiques et chimiques particulières. Ces propriétés peuvent entraîner des effets biologiques propres [9].

#### I. 4. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation :

- Nanomatériaux de dimension 0 (0D) (Figure I. 1. a) : Matériaux dont les dimensions sont toutes inférieures à 100 nanomètres, tels que les points quantiques, récemment utilisés dans la fabrication de cellules solaires et de transistors.
- Nanomatériaux de dimension 1 (1D) (Figure I. 1. b) : Ces matériaux, qui ne contiennent qu'une seule dimension supérieure à 100 nanomètres, tels que les nano fils et les nanotubes, joueront un rôle important dans la fabrication de composants électroniques et sont actuellement utilisés dans les revêtements de surface tels que les revêtements de surface pour les protéger de la corrosion et de la rouille, des aliments pour les protéger de la contamination et des dommages.
- Nanomatériaux de dimension 2 (2D) (Figure I. 1. c) : Ces matériaux ont deux dimensions supérieures à 100 nanomètres. On en trouve des exemples, tels que les films minces et les nanoparticules, entrant dans la fabrication de capteurs.
- Nanomatériaux de dimension 3 (3D) (Figure I. 1. d) : matériaux de toutes dimensions supérieures à 100 nanomètres, constitués de nanotubes cristallins ou contenant d'autres matériaux nuls, mono ou bidimensionnels, leur conférant certaines caractéristiques de l'échelle nanométrique et classés dans l'un des types de nanomatériaux, tels que nanoparticules. Les poudres métalliques et les matériaux céramiques sont très mous : il convient de noter ici que cette catégorie de nanomatériaux 3D figure en tête de la liste mondiale des nanomatériaux en général pour leurs diverses utilisations dans les applications technologiques [10].

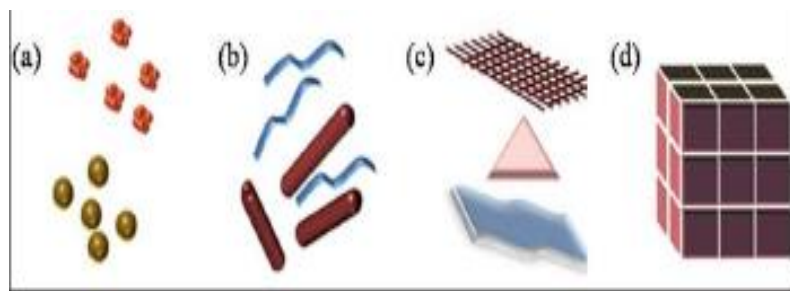
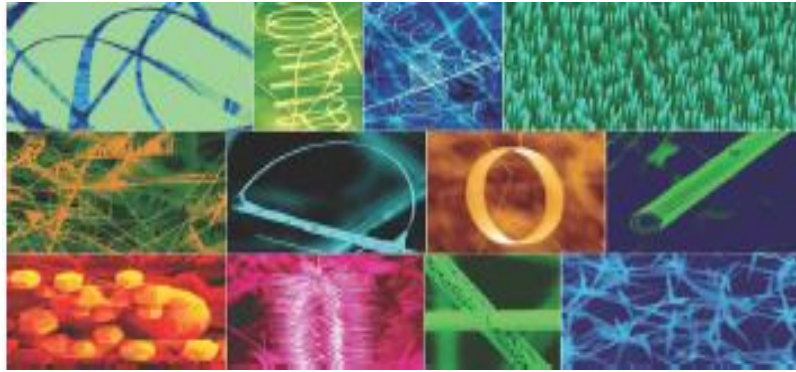


Figure I. 1 : Classification des nanomatériaux.

La figure I.2 représente des différents nanostructures de  $ZnO$ .



**Figure I.2** : Exemples de nanostructures de  $ZnO$ .

## I.5. Matériaux en couches minces

### I.5.1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bi-dimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celle en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minimal et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons par exemple : les métaux, les alliages, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince du son support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple [11].

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'années dans des domaines d'applications variés que l'optique avec les couches réfléchissantes et antireflets, le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices.

Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, majoritairement dans les applications optiques, électroniques. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage) [12].

### **I. 5. 2. Mécanisme de formation d'une couche mince**

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, elle se décompose comme suit :

- Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat ;
- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, elles vont interagir entre elles ; créant des amas (clusters) qui iront en se développant ;
- Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dimensionnellement. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, qui voit la formation d'îlots stables, chimie sorbes, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation ;
- Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation. La densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité ;

- Par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat ;
- Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot ;
- En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire ;
- L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat.
- On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens. Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. La structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques des dépôts et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :

- Du type îles (appelé **Volmer-Weber**).
- Du type couche (appelé **Frank-van der Merwe**).
- Du type mixte (appelé **Stranski-Krastanov**).

En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots

vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallinographique [13].

### **I. 5. 3. Applications des couches minces**

Une très grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces : métaux, alliages, semi-conducteurs, composés réfractaires, polymères. La technologie de fabrication des couches minces a permis de trouver des applications dans un grand nombre de secteurs de l'industrie.

La structure des couches minces peut aussi varier très largement, ce qui explique la grande diversité de leurs applications :

- **Dans la microélectronique :** Les exigences technologiques demandent une miniaturisation des équipements modernes. Cette filière a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices et isolantes et on peut les trouver sous types de couches passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED; supraconducteur...etc. Par ailleurs, l'explosion des moyens de communication présente une aubaine pour les technologies couches minces. Les téléphones portables, smartphones, tablettes, ordinateurs, disques durs, mémoires flash et autres écrans LCD sont des bijoux de technologie qui bénéficient tous de la miniaturisation.
- **Dans le domaine médical :** Les couches minces dans le milieu médical sont un élément clé dans la fabrication de certains implants. La tolérance du corps humain aux éléments extérieurs est limitée et demande une grande attention et un grand savoir-faire. Par exemple, le succès d'une greffe repose entre – autres sur la préparation d'implant permettant de le rendre biocompatible afin de réduire le risque de rejet. C'est pourquoi les couches minces biocompatibles rencontrent un succès grandissant.
- **Dans l'essai mécanique :** Fabrication des outils coupants ; propriété mécanique, de résistance à l'usure, à la corrosion, barrière thermique.
- **Dans la décoration :** Le dépôt de couches minces sur un support (métallique, plastique ou bien en verre) est une technologie propre, jolie et attractive pour le grand public. Elles permettent de produire des : miroirs décoratifs, objets cosmétiques, réflecteurs pour éclairages, accessoires de robinetterie.

Pour leur propriétés optiques ; revêtement décoratif ou antireflet. En utilisant des couches sur un support en silicium, on associe toutes les technologies silicium (nanotechnologies) aux technologies couches minces. Le silicium va servir non seulement de support pour les couches minces, mais aussi de corps d'épreuve pour le capteur et de support pour les composants électroniques associés au capteur [14].

## I. 6. Notions sur les semi – conducteurs

### I. 6. 1. Différents types des semi – conducteurs

Une manière commune de classer un matériel est par ses propriétés électriques. Selon le niveau de la résistivité d'un élément, elle peut être classée par catégorie comme isolateur, conducteur, ou semi-conducteur. La capacité de résister ou de conduire l'électricité d'un matériel dépend de beaucoup de facteurs ; la structure de réseau, les électrons libres, l'énergie de bande interdite, et la température. Quelques matériaux ont des propriétés électriques très discrètes qui les définissent en tant qu'un isolateur ou conducteur. Cependant, d'autres matériaux tels que le silicium et l'arséniure de gallium peuvent agir en tant qu'isolateur ou conducteur et sont donc considérés des semi-conducteurs.

#### a. Semi – conducteur intrinsèque

Un semi – conducteur dit intrinsèque est un matériau idéal ne possédant ni défaut physique ni défaut chimique [15]. Dans un semi-conducteur intrinsèque la concentration des électrons est identique à la concentration des trous [16].

$$n = p = n_i \quad (\text{I.1})$$

A l'équilibre thermique, les densités totales d'électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence sont données par les expressions suivantes :

$$n = N_C \exp \left[ \frac{E_C - E_F}{kT} \right] \text{ avec } N_C = 2 \left[ \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right]^{3/2} \quad (\text{I.2})$$

$$p = N_V \exp \left[ \frac{E_V - E_F}{kT} \right] \text{ avec } N_V = 2 \left[ \frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right]^{3/2} \quad (\text{I.3})$$

Où :  $N_C$  et  $N_V$  sont respectivement la densité effective d'états des électrons dans la bande de conduction et la densité effective d'états des trous dans la bande de valence dans un semi – conducteur intrinsèque la concentration des électrons est identique à celle des trous [17].

Le niveau de Fermi d'un semi – conducteur intrinsèque  $n_i$  est obtenu par conséquent [18]:

$$E_{Fi} = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{N_V}{N_C} \right) \quad (\text{I.4})$$

La concentration intrinsèque des porteurs de charge est donnée par [19]:

$$n_i^2 = n * p = N_C \cdot N_V \exp \left( \frac{-E_g}{2kT} \right) \quad (\text{I.5})$$

### b. Semi – conducteur extrinsèque

On peut modifier de façon considérable la concentration de porteurs de charge d'un semi – conducteur intrinsèque en lui ajoutant de faibles quantités d'atomes astucieusement choisis et que l'on appelle impuretés dopantes ou tout simplement dopants. On obtient alors un semi – conducteur extrinsèque ou dopé.

Selon la nature des atomes introduits, soit le nombre d'électrons devient très supérieur au nombre de trous et le semi – conducteur est appelé de type *n*, soit le nombre de trous devient très supérieur à celui des électrons et le semi – conducteur est appelé de type *p* [20].

### c. Semi – conducteur dopé *n*

Les atomes de silicium ou de germanium par exemple se cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à 4 atomes voisins par des liaisons covalentes impliquant 2 électrons pour chaque liaison. Si on introduit un atome ayant 5 électrons de valence (phosphore, arsenic ou antimoine), cet atome prend la place d'un atome du cristal: 4 des électrons de l'impureté participeront aux 4 liaisons avec les 4 atomes voisins du cristal, le 5ème électron restera célibataire. A cet atome d'impureté est associé un niveau d'énergie appelé niveau donneur  $N_d$  qui se situe juste en dessous de la bande de conduction. L'écart entre ce niveau et la bande de conduction étant faible, un électron d'un niveau donneur peut facilement passer dans la bande de conduction sous l'action de l'agitation thermique [21].

A température ambiante, presque toutes les impuretés sont ionisées et si la concentration en atomes donneurs est, la densité de porteurs libres du semi – conducteur sera [16]:

$$n = n_0 + N_d \quad (\text{I.6})$$

### d. Semi – conducteur dopé *p*

Si on introduit un atome d'impureté trivalent (bore, aluminium ou gallium), cet atome en se plaçant dans le réseau ne peut saturer que 3 liaisons sur 4. Il manque donc une liaison par atome d'impureté auquel correspond un niveau d'énergie situé juste au – dessus de la bande de valence. Ce niveau est appelé niveau accepteur  $N_a$ . Au zéro absolu, ces niveaux accepteurs sont vides ;

lorsqu'on augmente la température, ils peuvent être occupés par des électrons provenant de la bande de valence [21].

De la même façon que pour le semi – conducteur dopé, la concentration en trous du semi – conducteur sera :

$$p = p_0 + N_a \quad (I.7)$$

## I. 7. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

La découverte des TCO (Transparent Conductive Oxides) remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [22] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium ( $CdO$ ) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en Particulier :  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Cd_2SnO_4$ ,  $CdSnO_2$ ,  $In_2O_3:Sn(ITO)$ ,  $ZnO:Al$ ,  $SnO_2:Sb$ ,  $SnO_2:Cd$ ,  $SnO_2:F$ ,  $CdInOx$ ,  $In_2O_3:F$ ...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [23].

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. L'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'au 2008 [24].

Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires.

Les TCO se présentent comme des semi-conducteurs dégénérés de type n. Ces dernières années quelques TCO dopés p sont étudiés [25, 26].

## I. 8. Généralités sur les oxydes de Zinc : $ZnO$

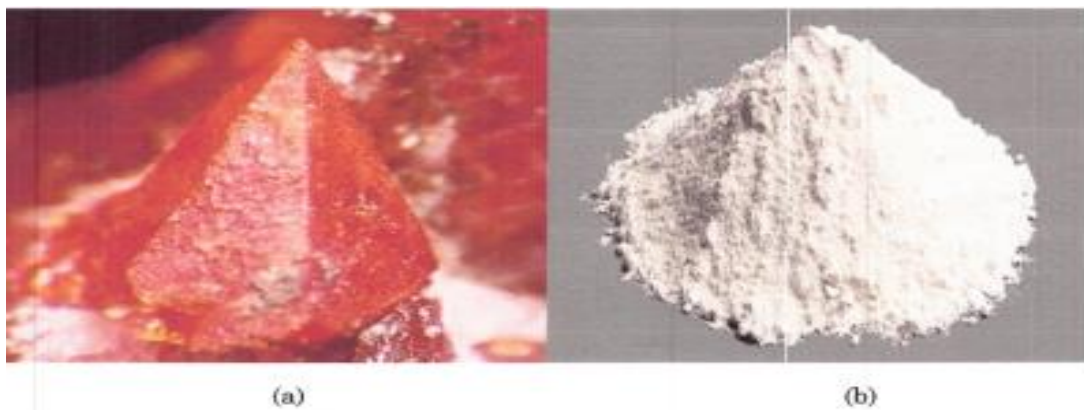
### I. 8. 1. Définition

Un semi – conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui

correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons excités, pouvant se déplacer dans le cristal [27].

L'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) est un matériau binaire de type ( $II - VI$ ), non toxique et de large gap ( $3,3 eV$ ) ayant une grande énergie de liaison d'exciton ( $60 meV$ ). Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge et présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans certains domaines d'applications scientifiques et technologiques [28].

Le matériau  $ZnO$  se trouve à l'état naturel sous forme de «Zincite» (Figure I.3). Le matériau  $ZnO$  existe sous forme naturelle, sous le nom de «Zincite», mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive. C'est un semi-conducteur  $II - VI$  à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stoechiométrie [29].



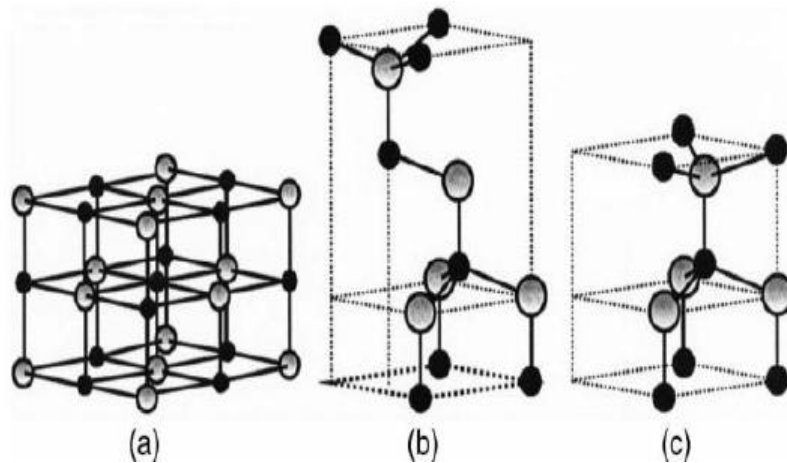
**Figure I.3 :** (a) Oxyde de Zinc ( $ZnO$ ) massif sous forme naturelle  
(b) sous la forme d'une poudre blanche appelée « zinc blanc ».

### I.8.2. Propriétés structurales du $ZnO$

L'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) est un semi-conducteur de groupe  $II - VI$ , qui cristallise dans une structure hexagonale de type wurtzite (figure I.4) appartenant au groupe d'espace  $P63mc$ . La différence d'électronégativité entre l'atome d'oxygène et l'atome de zinc place l'oxyde de zinc à la frontière entre semi-conducteur à caractère polaire covalent et semi-conducteur à 4 caractères ioniques. La forme wurtzite est largement privilégiée dans les conditions normales de température et pression. Elle est formée par l'empilement de plans d'atomes d'oxygène chargés négativement et de plans d'atomes de zinc chargés positivement.

Les paramètres de maille d'un réseau hexagonale de  $ZnO$  sont :  $a = 3.25 \text{ \AA}$  et  $c = 5.2 \text{ \AA}$ . Le rapport  $c/a$  est d'environ 1.60 qui est proche de la valeur idéale pour une cellule hexagonale c'est à dire :  $c/a = 1.633$ . Les cristaux d'oxyde de zinc montrent plusieurs orientations préférentielles.

Pour une meilleure transparence et une bonne conductivité, l'orientation des cristaux constituant le  $ZnO$  doit se faire suivant le plan (002) [30].



**Figure 1.4 :** Représentation des structures de  $ZnO$  :

- (a) Cubique rocksalt ;
- (b) Cubique zinc blende ;
- (c) Hexagonal wurtzite.

Les sphères grises représentent les atomes de  $Zn$  et les noires ceux d'oxygène.

### I. 8. 3. Propriétés optiques

Comme tous les oxydes transparents conducteurs TCO, le  $ZnO$  possède un très grand gap optique pouvant varier de 3,1 à 3,4 eV, mais plus généralement proche de 3,3 eV. Ce grand gap caractérise la transparence du  $ZnO$  qui n'absorbe pas les photons d'énergie au – delà de cette valeur, soit à des longueurs d'onde supérieures à 370 – 380 nm (transparent dans le visible et les infrarouges).

Le spectre UV du  $ZnO$  présente une bande d'adsorption proche du 350 nm donc du domaine du visible (400 – 800 nm). Avec une forte énergie excitatrice qui est respectivement de 60 meV [30], le  $ZnO$  est très prometteur pour les applications dans le domaine des lasers [31].

La transmission optique mesurée en fonction de l'énergie des photons est représenté sur la figure 1.5, représente des spectres typiques de la transmission des couches de  $ZnO$  relevés dans l'intervalle de longueur d'onde 1,55 – 4 eV, dans des films déposés à différentes températures de substrat entre 300 et 400 °C et à partir de la solution de acétate de zinc. Nous pouvons distinguer que le maximum de la transmission est situé dans la gamme du visible qui varie entre 80 % jusqu'à 85 %, ces valeurs ont été rapportées par plusieurs auteurs [32, 33].

#### I. 8. 4. Propriétés électriques

Il est aujourd'hui admis que le composé  $ZnO$  est un semi – conducteur à large bande interdite, égal à  $3,36\text{ eV}$  à température ambiante. Cette valeur est élevée, si bien qu'un cristal parfait de  $ZnO$  posséderait un caractère isolant ; de plus, cette dernière varie suivant le mode de préparation (création des défauts cristallins comme des lacunes de  $O$ ) et le taux de dopage (qui consiste à remplacer un certain nombre d'atomes de  $Zn$  par un autre élément du tableau périodique, souvent les métaux de transition comme le  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cu$  etc. et les terres rares comme  $Er$ ,  $Nd$ , etc.), entre  $3,30$  et  $3,39\text{ eV}$ .

La résistivité de  $ZnO$  varie de  $1$  à  $10\ \Omega\cdot cm$  en fonction de l'écart à la stœchiométrie, il ne constitue donc pas une varistance s'il est seul [34].

#### I. 8. 5. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface.

L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi – conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...). L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac que en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de  $ZnO$  ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de  $ZnO$  pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de  $Zn(OH)_2$ .

Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $NH_3$  et  $Zn(OH)_2$  par activation ultrasonique en milieu aqueux [35].

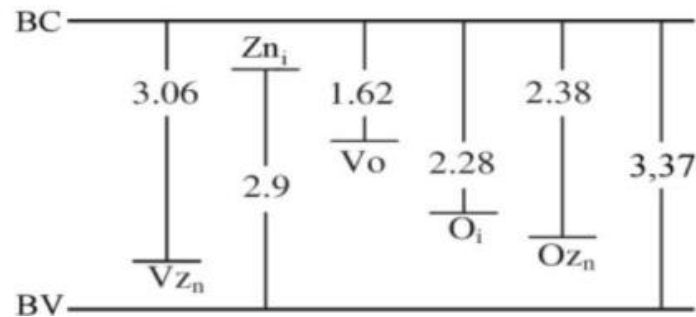
#### I. 9. Dopage de l'oxyde de zinc

Beaucoup d'attention a été focalisée sur les matériaux semi – conducteurs possédant une énergie de gap plus grande, en raison de leur excellente émission en lumière bleue utilisée essentiellement dans la fabrication des diodes laser et les détecteurs travaillant dans la gamme spectrale UV – Bleue. Le gap assez grand du  $ZnO$  et sa capacité d'émission à l'ultra – violet à la

température ambiante, a permis à ce matériau de gagner beaucoup d'importance pour beaucoup d'applications.

Avant de développer les types de dopage effectués, il est important de connaître les types de défauts superficiels dans un cristal de  $ZnO$ . La figure 1.5 récapitule les principaux, types de défauts pouvant se produire dans un simple cristal du  $ZnO$ , bien que se ne soient pas tous des défauts superficiels.

Malgré une formulation chimique simple, le  $ZnO$  présente une structure relativement complexe due à la présence de défauts structuraux dans le matériau. Ces défauts ponctuels peuvent être vus comme des « fautes » d'empilement des atomes de zinc et d'oxygène. Parmi les défauts les plus couramment cités, on retrouve notamment les lacunes de zinc notées  $V_{Zn}$  en notation de Kröger et  $V_{ink}$  (atomes de zinc manquant dans le réseau) ainsi que des lacunes d'oxygène  $V_O$ , les atomes de zinc et d'oxygène placés en position interstitielle (c'est à dire des atomes occupant des sites tétraédriques ou octaédriques vacants dans la structure de base de  $ZnO$ ) notés respectivement  $Zn_i$  et  $O_i$  et les atomes d'oxygène occupant les positions du zinc  $O_{Zn}$ . Enfin, on notera également la présence d'atomes d'hydrogène en position interstitielle notés  $H_i$  dans la structure de  $ZnO$ , en tant que dopant extrinsèque non intentionnel.



**Figure 1.5** : Emplacement d'états correspondant à des défauts du  $ZnO$  dont leur énergie est indiquée en eV.

La présence de ces défauts conduit à la formation de niveaux d'énergie dans la bande interdite plus ou moins profonds et peut ainsi favoriser la conductivité de type  $n$  si ces niveaux sont proches de la BC (bande de conduction) ou favoriser le type  $p$  si ces niveaux sont proches de la BV (bande de valence). La figure 1.5 nous indique que les niveaux du type  $V_O$ ,  $O_i$  et  $O_{Zn}$  sont trop profonds en énergie ( $E > 1$  eV) pour générer une conductivité tandis que les niveaux associés à  $V_{Zn}$  et  $Zn_i$  sont assez proches de la BC et de la BV pour générer respectivement, une conductivité de type  $p$  et  $n$ .

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

### I. 9. 1. Dopage de type $n$

Le  $ZnO$  est un semi – conducteur  $II - VI$  présentant une large bande interdite de  $3,35 eV$ . Il est naturellement de type  $n$  en raison du dopage électronique introduit par le zinc en positions interstitiels  $Zn_i$  et les lacunes d'oxygène  $V_O$  dans la matrice du  $ZnO$ . Il a été également suggéré que le dopage involontaire de  $ZnO$  est uniquement due à l'hydrogène ( $H$ ) qui agit tant que donneur superficiel avec une énergie d'ionisation de l'ordre de  $30 meV$ . Cette hypothèse est valide, puisque l'hydrogène est toujours présent dans toutes les techniques de croissance et il peut facilement diffuser dans le  $ZnO$  en grande quantité à cause de sa grande mobilité.

### I. 9. 2. Dopage de type $p$

Le dopage du  $ZnO$  par le cuivre est devenu un sujet de recherche très convoité ces dernières années à cause des avantages du cuivre et de la possibilité d'améliorer les propriétés optiques comme activateur de luminescence et électriques comme dopant pour avoir une conduction de type  $p$ . Il apparaît finalement que les dopants les plus prometteurs pour obtenir un dopage de type  $p$  du  $ZnO$ , appartiennent aux métaux de transition tels que  $V$ ,  $Ni$ ,  $Mn$  et  $Cu$ . Parmi ces éléments, le cuivre semble être le meilleur candidat, il possède un rayon atomique et une électronégativité proche de ceux du zinc ( $Zn^{2+}$ ) et aussi des propriétés physiques et chimiques similaires à celles du zinc ; ce qui lui permet de se substituer plus facilement au  $Zn$  [36].

## I. 10. Applications de l'oxyde de zinc

Grâce à ses propriétés semi – conductrices, piézo – électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo – électriques des films de  $ZnO$  peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image.

En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés

ou réduits. Nantou et *al.* Montrent que des couches minces de  $ZnO$ , dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diéthylamide et triméthylamine. M. H. Mamat et *al.*, S. Mridha et *al.*, S. K. Panda et *al.*, Z. Q. Xu et *al.*, et J. Liu et *al.*, rapportent des études sur la fabrication et la caractérisation de photo – détecteurs ultraviolets à base de films de  $ZnO$  non dopé et dopé  $Al$ , ainsi que l'influence de la concentration de dopage d'aluminium sur les propriétés des films pour des applications de capteur d'ultraviolet et photoconductrices.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles.

D'autres travaux indiquent que les couches minces de  $ZnO$  présentent des propriétés électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et *al.* ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de  $ZnO$  réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques.

Sa caractéristique de réflectivité dans le proche infrarouge et loin de l'infrarouge est exploitée pour la réalisation de dispositifs à base de couches réfléchissantes. Ces dernières laissent passer la lumière visible tout en réfléchissant les infrarouges.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de  $ZnO$  déposées par *PECVD*. D'autres polymères, comme le polyester et le poly (éthylène – naphthalène) (*PEN*), revêtus de  $ZnO$  par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

Après avoir montré les nombreuses applications de l'oxyde de zinc, nous allons maintenant décrire les divers principaux avantages [37].

### **I. 11. Dopage de $ZnO$ par l'aluminium $ZnO: Al$**

L'aluminium est un élément chimique, de symbole  $Al$  et de numéro atomique 13. C'est un métal pauvre, malléable, de couleur argent, qui est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de la croûte terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium. En solution, l'aluminium se trouve le plus

généralement sous la forme d'ions  $Al^{3+}$ . Le  $ZnO$  dopé  $Al$  appartient à une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs de type  $n$  (On appelle ces oxydes les oxydes transparents conducteurs TCO), dont le dopage de la matrice de  $ZnO$  par l'atome d'aluminium à travers la substitution des ions  $Zn^{2+}$  par des ions  $Al^{3+}$  contribuerait à apporter respectivement des électrons libres supplémentaires dans la bande de conduction de  $ZnO$ . Ce qui permettra d'améliorer les propriétés optoélectroniques de  $ZnO$  de façon significative sans compromettre sa transparence. Ceci a conduit divers groupes de recherche à mener des investigations dans le cadre du dopage de ce matériau par l'atome d'Aluminium.

### I. 12. Dopage de $ZnO$ par l'indium $ZnO:In$

L'indium est un élément post – transition, avec le numéro atomique 49 et de symbole chimique  $In$ , et présente des propriétés chimiques intermédiaires entre le gallium et le thallium. Ce matériau rare est un élément argenté brillant, souple et malléable avec une température de fusion relativement basse en dessous de  $160\text{ }^{\circ}C$ . Le dopage de la matrice de  $ZnO$  par l'atome d'indium, les ions  $In^{3+}$  à travers la substitution des ions  $Zn^{2+}$ , cela conduit à l'amélioration des propriétés optoélectroniques de  $ZnO$ , en raison d'une augmentation du nombre d'électrons libres dans la bande de conduction de l'oxyde de zinc [38].

### I. 13. Le choix du $ZnO$

Le principal avantage du  $ZnO$  est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le  $ZnO$ , lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le  $SnO_2$  et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle – ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma [39].

### I. 14. Domaine d'utilisation de $ZnO$ dopé

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique, du photovoltaïque et de l'optoélectronique. Le  $ZnO$  en couche mince occupe désormais une place de choix. Dans ce qui suit nous citons quelques – unes de ces principales applications :

- Les films minces de  $ZnO$  sont utilisés comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin ainsi ils peuvent être utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques. De plus, ils sont

utilisés dans les varis tors et dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs et les filtres ;

- Ils sont également utilisés en télécommunications dans les résonateurs, (pour les communications radio), et dans les traitements d'images ainsi que dans les dispositifs à onde acoustique de surface ;
- Pour la détection de gaz : capteurs à gaz conducteurs ;
- Les films minces de  $ZnO$  sont utilisés dans les systèmes lasers et les diodes Electroluminescentes ;
- Pour la détection de pression ;
- Les propriétés optiques de  $ZnO$  en couche mince sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut être également utilisé pour la fabrication de photo détectrice ultraviolette.

### I. 15. Conclusion

L'oxyde de zinc existe comme on a vu sous trois formes : massif, couche mince et nanoparticule ; il a des propriétés très intéressante, il est piézoélectrique, pyroélectrique, très conducteur, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. C'est pourquoi, il trouve des applications dans d'innombrables domaines. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies.

Dans l'étude bibliographique de ce chapitre nous avons présenté, les principales notions sur les nanomatériaux, nanostructures et les couches minces, mécanisme de formation d'une couche mince.

Nous avons montré que l'oxyde de zinc sous forme des couches minces a des propriétés très intéressantes, tel que propriétés structurales, électriques, optiques... avait une multitude d'application l'oxyde de zinc et domaine d'utilisation de  $ZnO$  dopé.

# **CHAPITRE II**

# **PROCÈDES**

# **D'ÉLABORATION**

# **DES COUCHES**

# **MINCES**

## II. 1. Introduction

Il existe plusieurs technologies utilisées pour la fabrication des couches minces d'oxyde de zinc. La diversification des méthodes influe sur le rendement des cellules solaires fabriquées. Chaque méthode a un processus complexe et très précis, elle permet aussi d'obtenir des caractéristiques et des propriétés physiques qui influent directement sur les performances de la cellule obtenue. Il existe des procédés d'élaboration dite physique et d'autre appelé chimique.

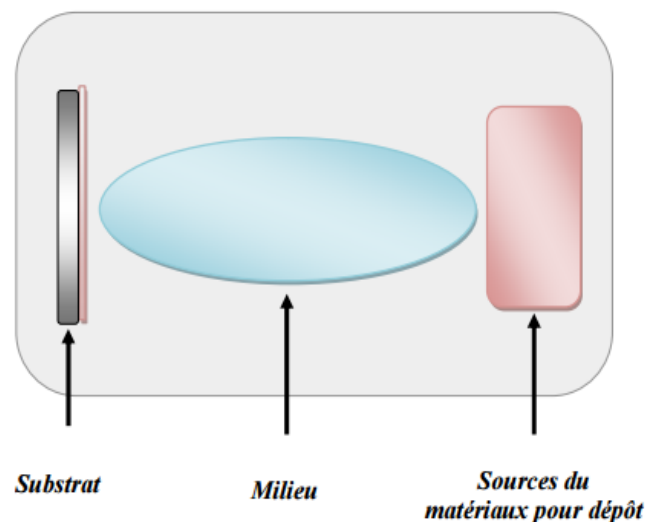
Dans le but de mieux comprendre les différents processus d'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc, nous allons présenter dans ce chapitre un aperçu sur quelques méthodes d'élaboration et de dépôt des couches minces, les mécanismes de formation des couches minces et plus précisément la méthode utilisée dans nos expérimentation, c'est à dire la technique de dépôt dite Spray pyrolyse.

## II. 2. Techniques d'élaboration des couches minces

### II. 2. 1. Généralités

Le dépôt des couches minces sur les différents substrats est une étape essentielle dans la majorité des domaines de la technologie moderne, il existe plusieurs méthodes pour fabriquer des matériaux (semi – conducteurs, métaux, isolants, et oxydes,...etc.).

Ces méthodes font appeler à trois composantes différentes : Substrat, le milieu et la source du matériau à déposer (figure II. 1):



**Figure II. 1:** Procédé du dépôt des couches minces.

**La source :** le matériau à déposer est concentré dans un creuset, plaque métallique, solution liquide ...etc.

**Le substrat** : c'est la pièce à revêtir, c'est ici qu'intervient le phénomène de condensation et la fabrication de la couche.

**Le milieu** : c'est l'espace compris entre la source et le substrat, c'est le siège du phénomène de transfert de la matière, cela peut être le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz réactif.

Le dépôt est formé à partir d'espèces constituantes (atome, molécules, particules solides, et particules liquides). Ces espèces viennent d'une source et sont par la suite transportés vers un substrat à travers un milieu de type :

- Passif (vide ou basse pression, air à pression atmosphérique et atmosphère inerte) ;
- Actif (plasma, gaz réactif et liquide...).

### II. 2. 2. Classification des méthodes de dépôt des couches minces

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) et de dépôt physique en phase vapeur (PVD: Physical Vapor Deposition) [40]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure II. 2.

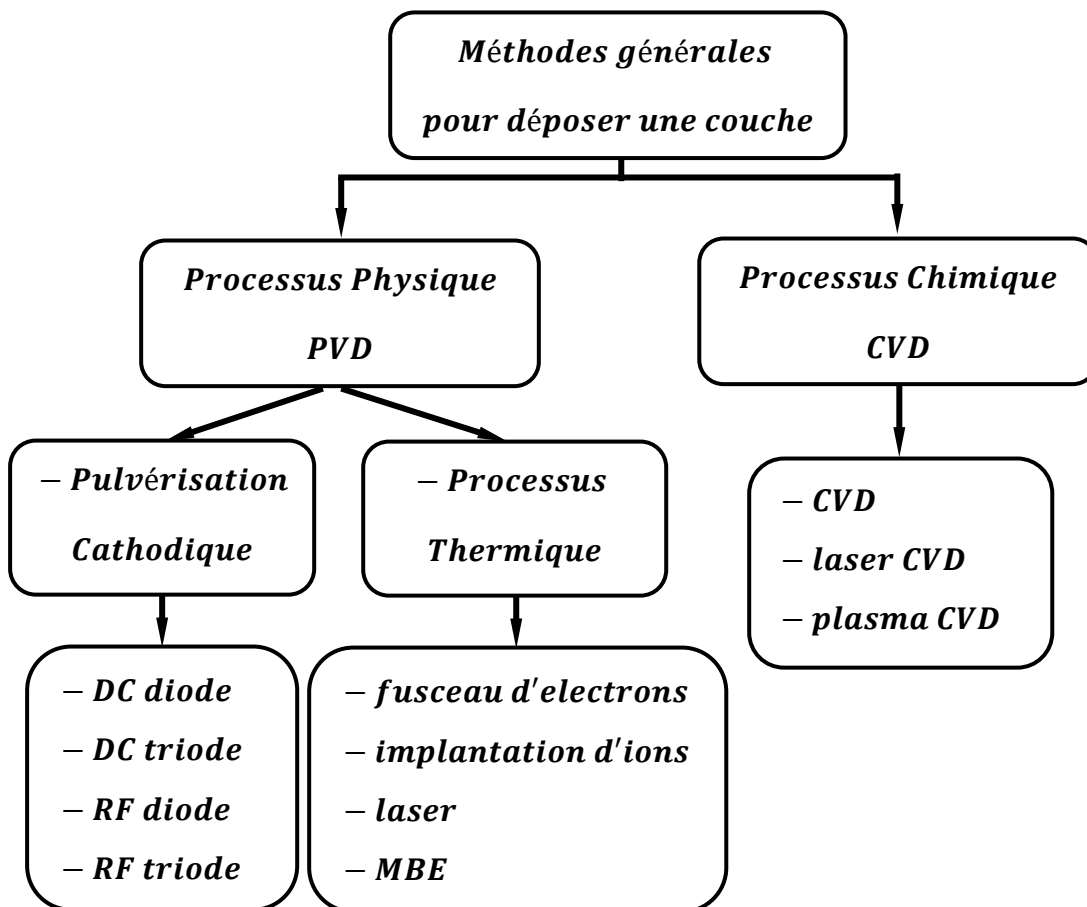
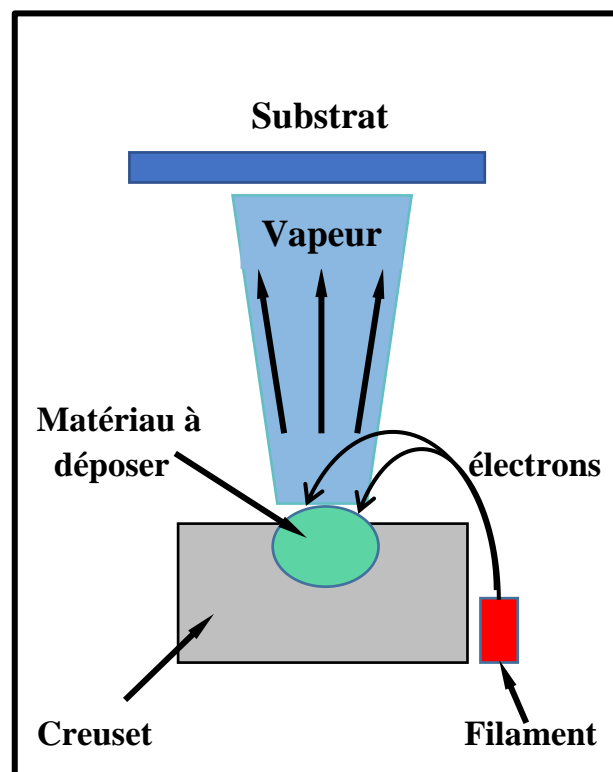


Figure II. 2 : La classification des méthodes de dépôt des couches minces d'oxyde de zinc.

## II. 3. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

### II. 3. 1. Evaporation thermique

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure II. 3). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve : le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser.



*Figure II. 3* : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent : il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous –

stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé.

### II. 3. 2. Pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et rôle viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible).

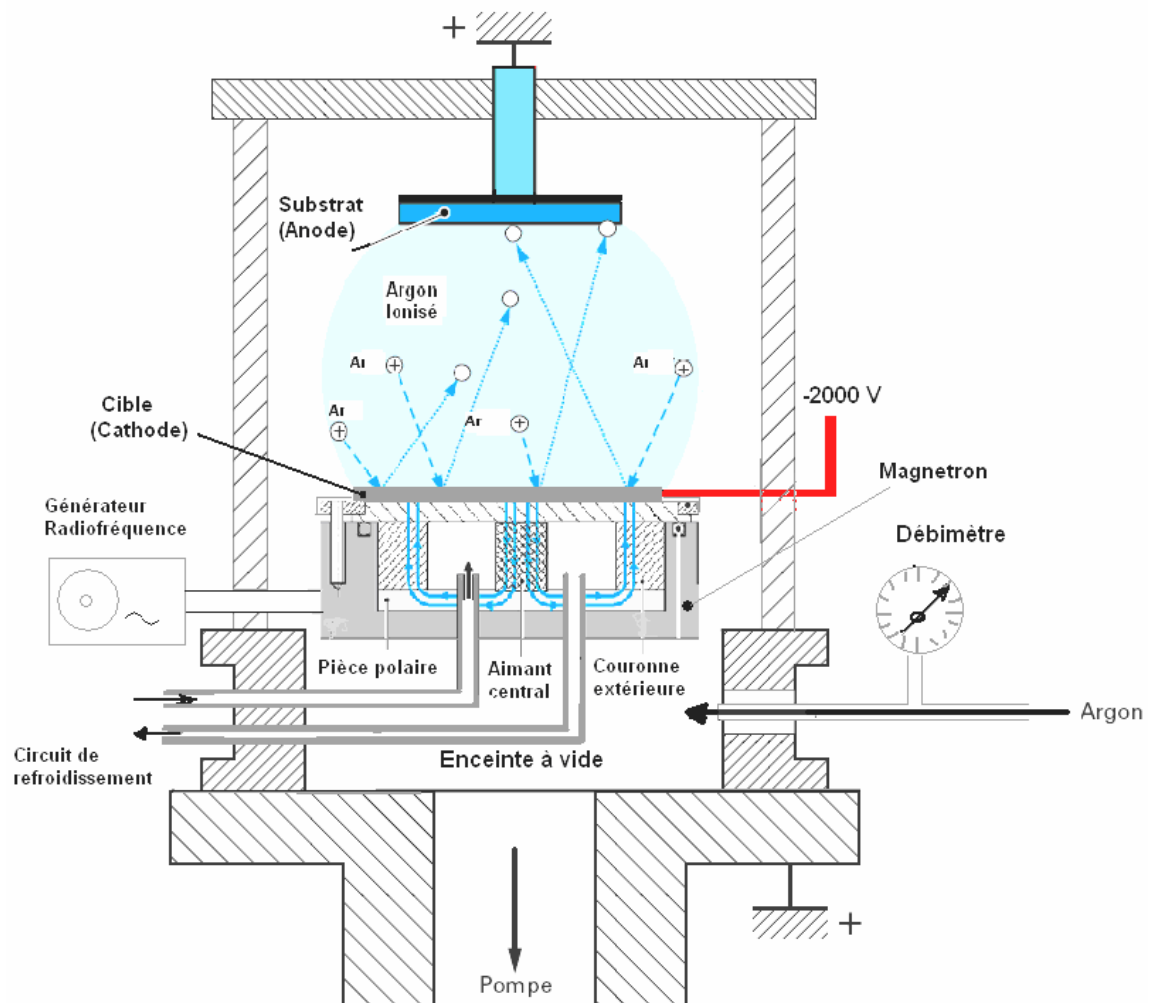
Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir.

Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible. L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

Le matériau  $ZnO$  peut être obtenu par pulvérisation cathodique soit en utilisant des cibles élémentaires soit des cibles constituées de composés binaires. Plusieurs systèmes de dépôt peuvent être énumérés comme suit :

- La pulvérisation cathodique diode en courant continue (DC) classique ;
- La pulvérisation cathodique DC pulsée à magnétron ;
- La pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) à magnétron.

La Figure II. 4 présente le schéma de principe du dispositif de pulvérisation cathodique RF à magnétron.

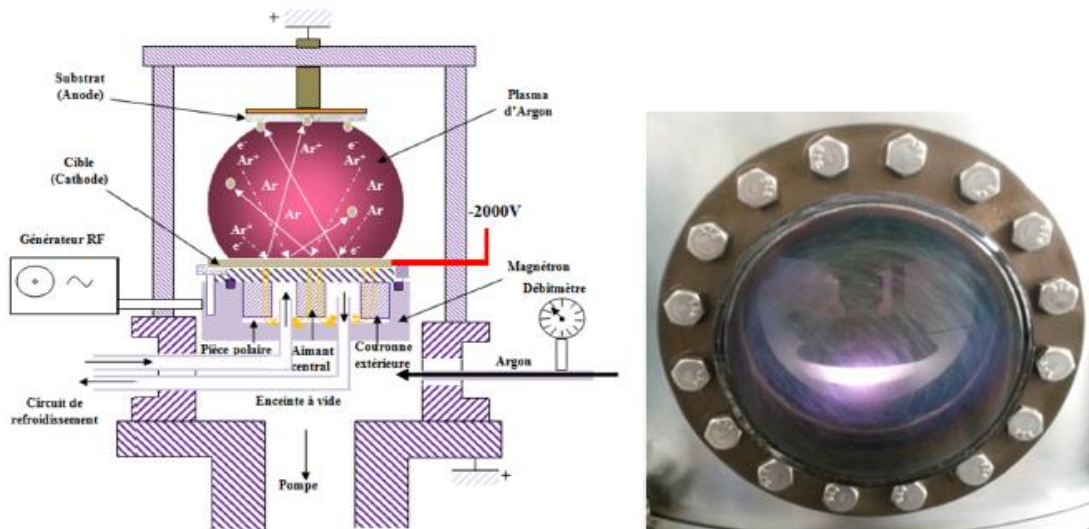


**Figure II.4** : Schéma de principe du dispositif de pulvérisation cathodique RF à magnétron.

### II. 3. 3. Pulvérisation cathodique DC

C'est la technique la plus simple et la plus ancienne. Elle est bien adaptée pour déposer des matériaux conducteurs et semi-conducteurs. Le plasma est créé par décharge lumineuse entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel continue (de 100 V à 10 kV) : la cible (cathode) est portée à une tension négative et le porte substrat et l'ensemble de la chambre de dépôt joue le rôle d'anode. Lors de l'impact des ions positifs sur la cible, les ions du plasma se neutralisent. Lorsque la cible est conductrice, il y a compensation de charge par l'apport d'électrons via le circuit extérieur.

La figure **II. 5** présente le schéma de principe de la pulvérisation cathodique DC et le plasma créé entre l'anode et la cathode au cours d'un dépôt de  $ZnO:Al$ .



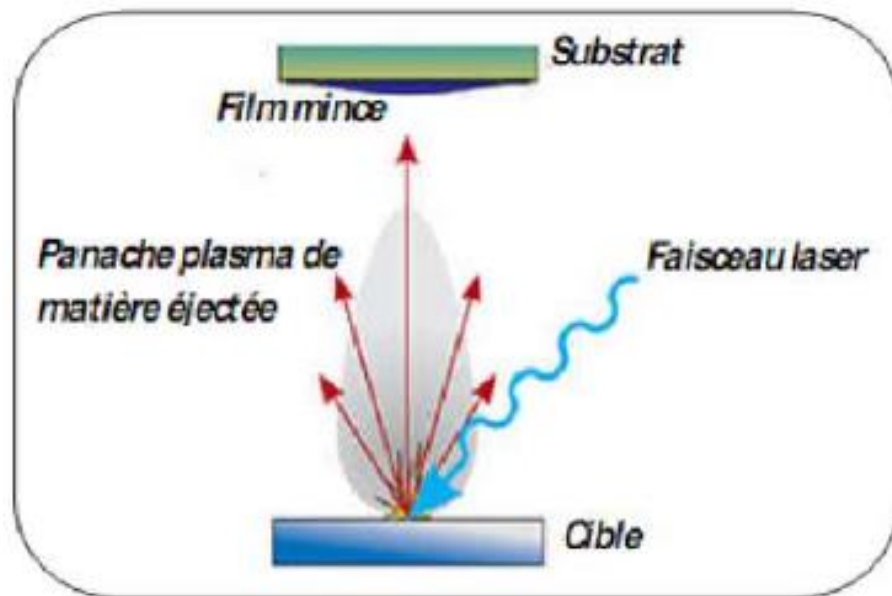
**Figure II.5 :** Schéma de principe de la pulvérisation cathodique et le plasma créé.

La couche obtenue de  $ZnO$  par pulvérisation cathodique DC est isolante, il y a accumulation de charges à la surface de la cible qui ne peut pas être compensée par le circuit extérieur ; il y a donc arrêt de la pulvérisation et du plasma à cause de la répulsion de surface engendrée par l'accumulation des charges positives. Ceci entraîne également un risque accru de fissuration de la cible. Une des solutions à ce problème consiste à travailler en mode DC pulsé. Dans ce cas, la cible est polarisée négativement pendant un temps limité, période durant laquelle la pulvérisation a lieu et où la cible recouverte d'une couche isolante se charge positivement. Ces charges sont ensuite dissipées au travers du plasma en polarisant positivement la cible pendant une très courte période, de l'ordre de quelques. Une autre solution proposée pour déposer des matériaux isolants est la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) [41].

### II. 3. 4. Ablation laser

L'ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts). Le dépôt de couches minces de  $ZnO$  par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de  $ZnO$  sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène. Dans ce contexte Tomasini et *al.* ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ils ont expliqué ceci par l'augmentation de

la réactivité de l'oxygène moléculaire incorporé dans les couches de  $ZnO$ . L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains. L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique.



**Figure II.6** : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

#### II. 4. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

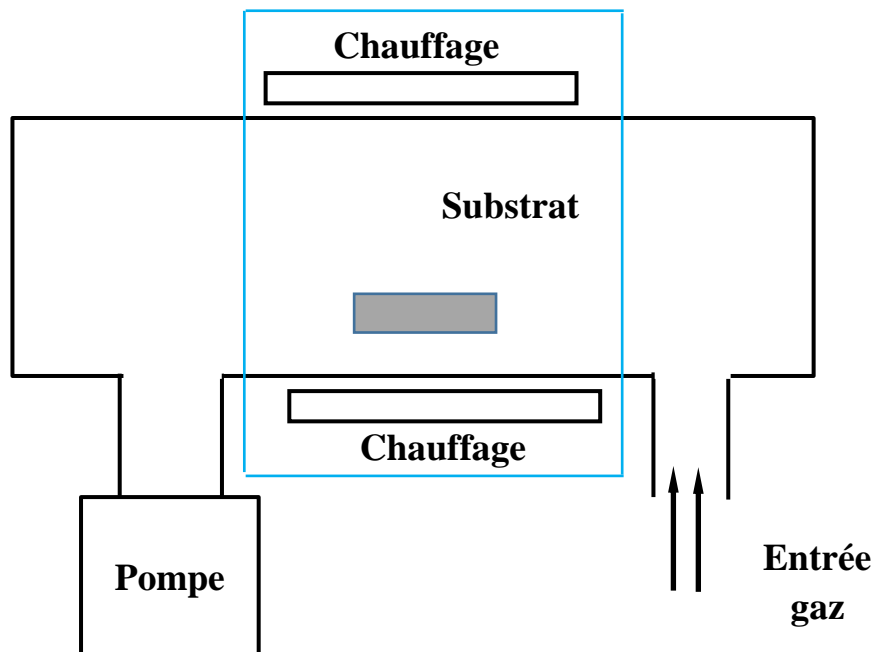
La déposition par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La réaction est activée par la température du substrat qui fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique (Figure II.8). Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont :

- La nature et la température du substrat ;
- La composition chimique des produits de départ ;
- Le ou les flux de gaz ;
- La pression totale et la géométrie de la chambre de réaction.

Parmi les méthodes de synthèse on distingue :

- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) ;
- Le CVD à pression atmosphérique (AP – CVD) ;
- Le CVD à basse pression (LP – CVD).

Ces procédés permet d'obtenir des couches cristallisés sans avoir recours à un recuit avec des épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs possédant en plus une excellente adhérence. Les principales faiblesses associées à ces techniques sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé [42].



**Figure II.7** : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD).

#### II. 4. 1. Dépôts assisté plasma (PECVD)

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Déposition).

Ce dépôt est donc fondé sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radio fréquence en général). Cette technique évite donc des passages à haute température qui peut entraîner une redistribution des dopants par exemple. Toutefois, afin d'améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer "légèrement" les substrats (quelques centaines de degrés éventuellement) [43]. Industriellement, deux types de fours sont proposés :

- Four à platine porte-substrats horizontale ;
- Four à "mur chaud".

Les deux figures **II.8** et **II.9** présentent le schéma d'un réacteur plasma à platine porte – substrats horizontale et le schéma d'un réacteur plasma à mur chaud.

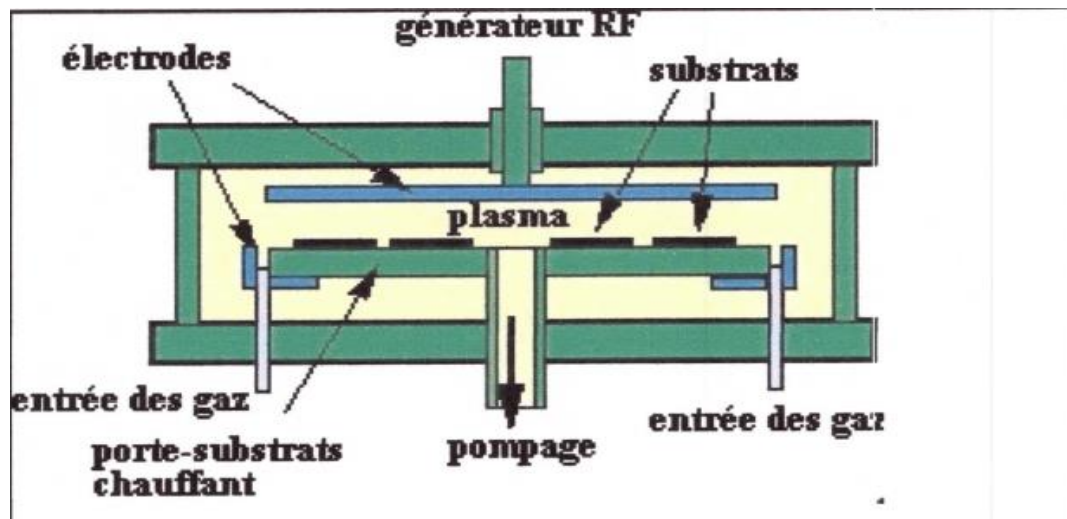


Figure II.8 : Réacteur plasma à platine porte-substrats horizontale.

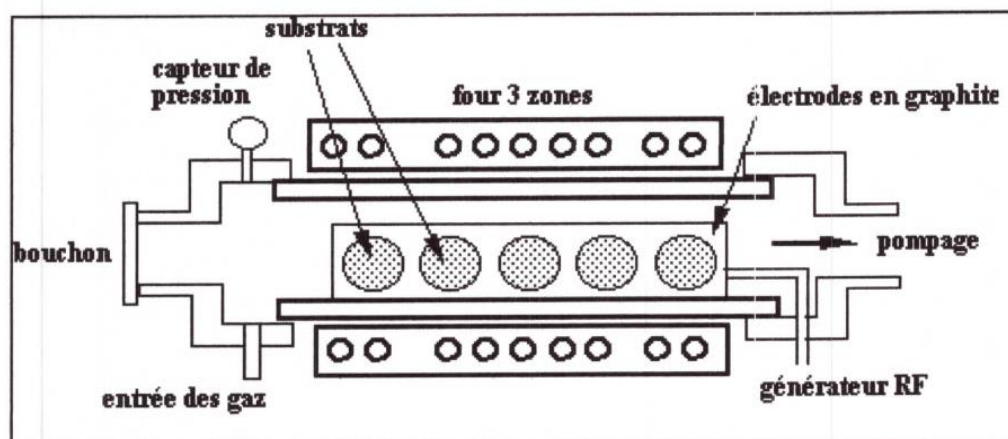


Figure II.9 : Schéma d'un réacteur plasma à mur chaud.

#### II. 4. 2. Technique Sol – Gel

Le Sol – Gel est une technique assez récente de synthèse de matériaux céramiques à l'état solide ou des oxydes de zinc sous forme des couches minces. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de Précurseurs chimiques. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température.

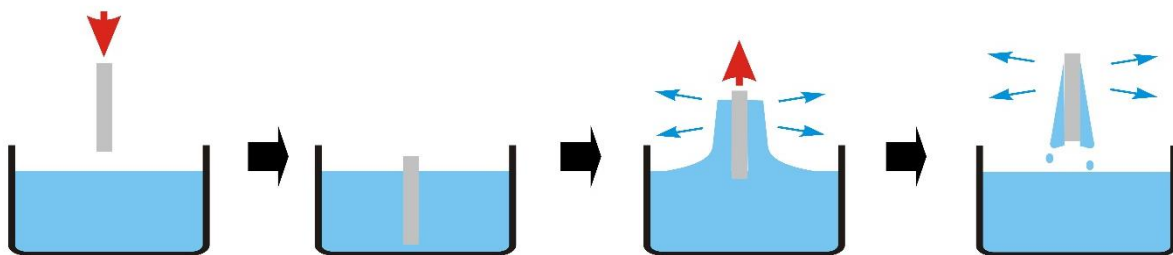
Deux familles de précurseurs sont fréquemment utilisées : les sels métalliques en solution aqueuse (nitrates, chlorures, etc.) et les métal-organiques (al oxydes, acétates, etc.). Le procédé sol-gel est lorsqu'un substrat est recouvert par une solution, l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimiques qui ensuite peuvent réagir entre elles pour former une couche (xérogel).

Les techniques les plus utilisées pour le sol-gel sont :

- Le spin – coating ;
- Le dip – coating.

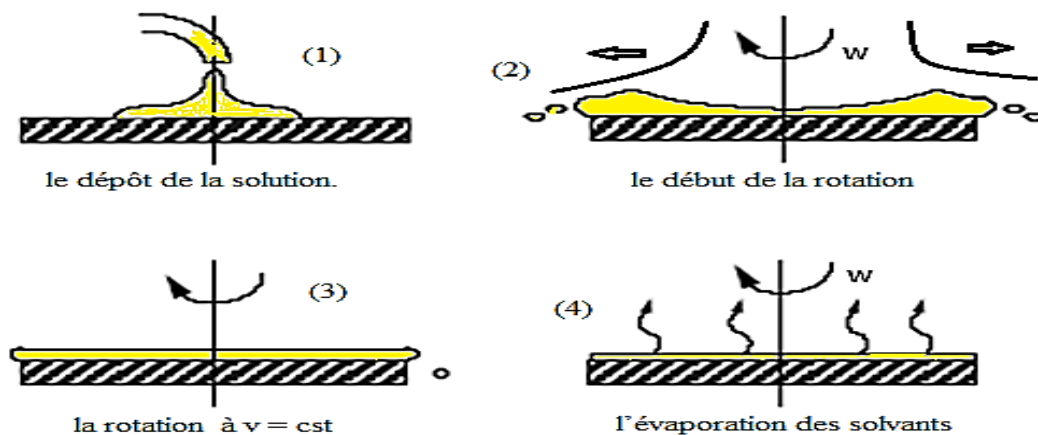
Pour le dip – coating (technique de trempage), le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans le sol de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduit, après évaporation du solvant, drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à une couche xérogel (gel contenant encore du solvant) [44].

La figure II. 10 présente le schéma simplifié du procédé discontinu d'enduction par trempage. La pièce peut avoir besoin d'être immergée plusieurs fois dans la même matière ou dans des matières différentes pour donner l'épaisseur recherchée ou lorsque plusieurs propriétés sont recherchées.



**Figure II. 10.** Schéma simplifié du procédé discontinu d'enduction par trempage.

La technique spin – coating a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques centimètres carrés. Cette technique est réalisée généralement en quatre étapes principales (voir figure II. 11).



**Figure II. 11.** Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin – coating.

### II. 4. 3. Technique par Spray pyrolyse

Cette technique a été utilisée dans notre travail. Elle a été motivé au regard de nombreux avantages :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée ;
- 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 des gouttelettes générées. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu. La figure **II.12** illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température, de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

**Processus I** : Les gouttes de la solution sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ( $< 1 \mu\text{m}$ ). Evidemment, ce processus nécessite du temps. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

**Processus II** : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

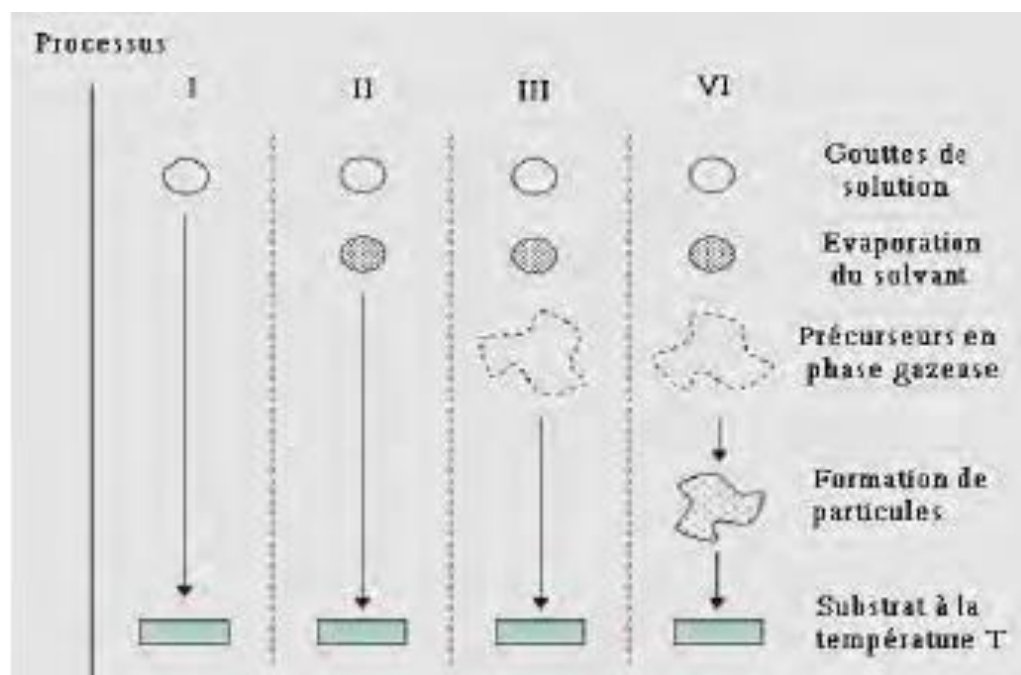
**Processus III** : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se

décomposant et /ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD.

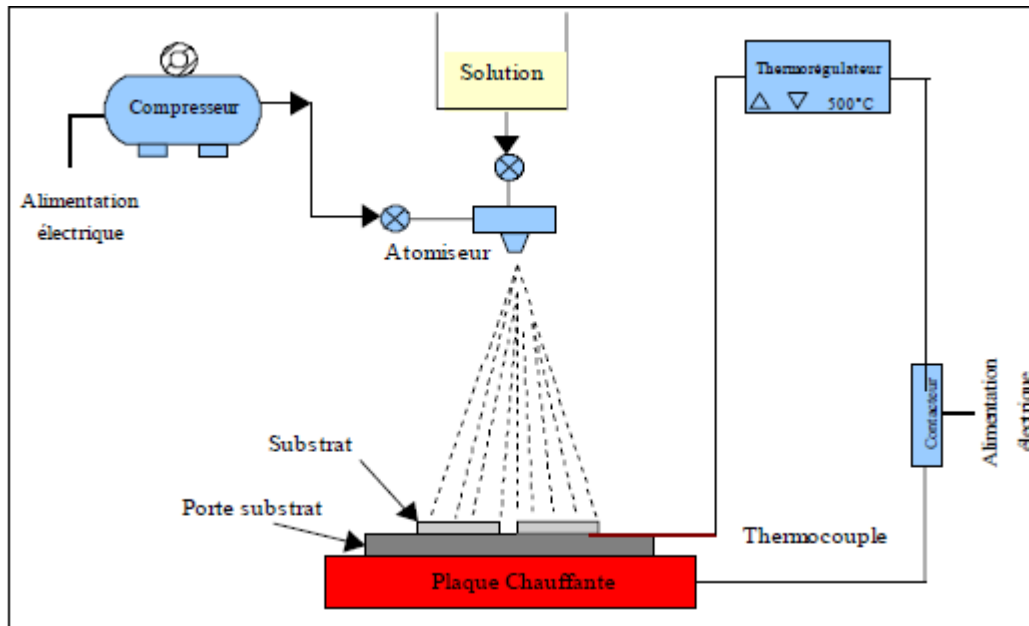
**Processus IV:** Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

La réaction recherchée dans notre travail est le processus I, une réaction équivalente au procédé de spray pyrolyse avec des facilités des dépôts. Cette technique de dépôt est appelée : Spray pyrolyse. Pour optimiser le processus I, une géométrie horizontale a été envisagée. La description complète de la manip de Spray ultrasonique employés est consultable [45].

La figure II.13 présente le diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.



**Figure II.13 :** Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray pyrolytique selon la température de dépôt [28].



**Figure II. 14 :** Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

#### II. 4. 3. 1. Principe général du procédé spray :

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [46]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs, et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr dans le cas inverse. La description de la formation des couches par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolyses » peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec ;
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

#### II. 4. 3. 2. Solutions de départ (source)

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

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des dissolutions

homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique). La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque *mole /litre*. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des gouttes fluides éjectées. D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité de couches résultantes.

#### II. 4. 3. 3. Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut-être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs. Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air sous pression est le gaz vecteur), ultrasonique, par gravitation ...etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que l'oxygène pour  $ZnO$ . Cependant, pour la plupart des semi – conducteurs composés, de l'azote  $N_2$  ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés. Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de  $N_2$  et  $H_2$  est employé en tant que gaz porteur [47].

#### II. 4. 3. 4. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200 – 600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de couches fortement adhérentes [48].

### II. 5. Conclusion

L'oxyde de Zinc est un semi – conducteur transparent, de type de conductivité n à fort gap (3.3 eV), suscite depuis peu un intérêt important. Nous avons tout d'abord vu dans ce chapitre, les

mécanismes de formations des couches minces et les méthodes de dépôt de la couche mince, les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

La technique Spray pyrolyse est la méthode la plus utilisée que nous avons détaillé dans ce chapitre ainsi les différentes conditions d'élaboration. Spray pyrolyse est la technique utilisée dans notre travail, on a donné plusieurs informations concernant la solution de départ (la source), la génération des gouttelettes (le transport) et la réaction chimique sur le substrat (le dépôt).

**CHAPITRE III**

**ELABORATION**

**ET**

**CARACTÉRISATION**

**DES**

**COUCHES MINCES**

*ZnO : Mn*

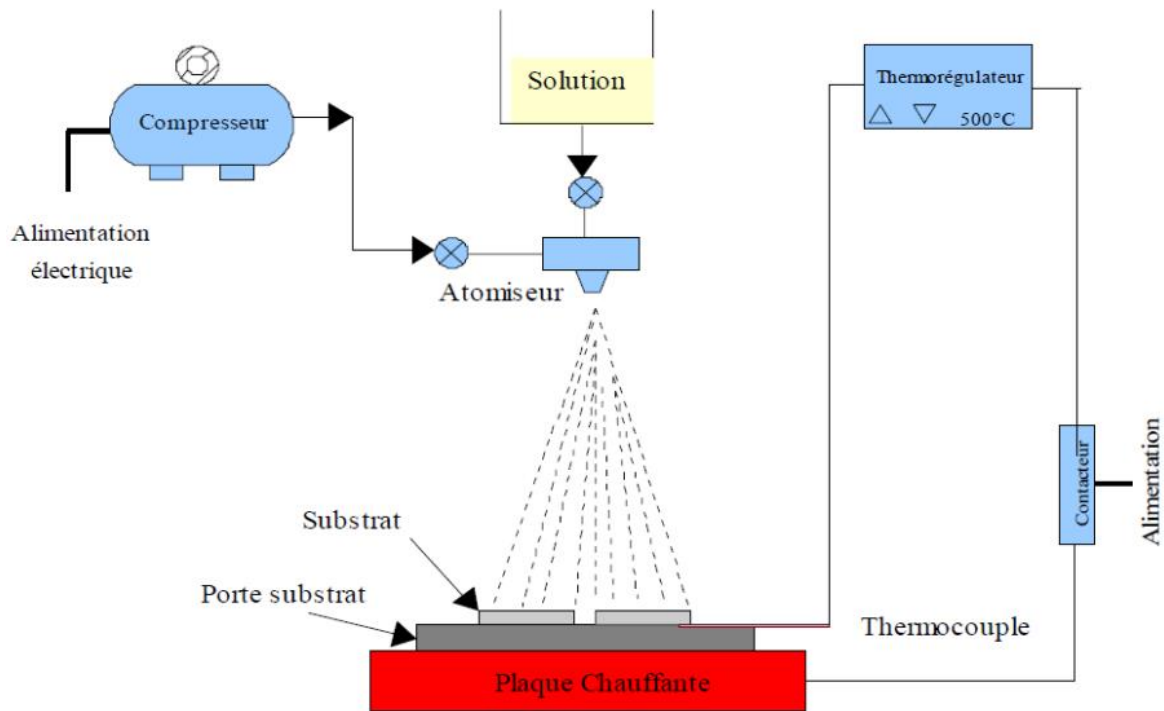
### III. 1. Introduction

Actuellement nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition que nous avons utilisé pour élaborer les films de TCO, en l'occurrence celle d'un spray pyrolyse. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition des gouttelettes, ce qui compose la réaction des précurseurs [49]. Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [50] :

- Changements de la température, au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat ;
- Changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique ;
- Changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation. Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie du profil de la température entre le bec et le substrat.

### III. 2. Technique de fabrication des couches minces ZnO: Mn

La méthode spray pyrolyse est la technique de dépôt choisie et utilisée pour préparer les couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de film, le spray pyrolyse représente une méthode très simple, n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, système de chauffage de substrat et un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont aussi utilisés dans la technique spray pyrolyse. Dans un atomiseur ultrasonique, les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine. Le dépôt de couches minces par cette technique se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chaud (figure III. 1). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface.



**Figure III. 1 :** Montage expérimental du système de spray pyrolyse.

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

- a. Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne ;
- b. Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

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

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée ;
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux ;
- Méthode simple ;
- Haute vitesse de croissance ;
- Environnement contrôlable, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.

Cependant, l'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt final. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de spray CVD.

Dans notre travail, des couches minces de ZnO non – dopées et dopées par Mn ont été déposées par cette technique basée sur la pulvérisation pneumatique, sur des substrats en verre chauffés en utilisant une solution préparée. L'objectif visé dans notre travail consiste à étudier l'influence du dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches. Comme caractérisation, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour les caractérisations structurales, la spectroscopie de transmission optique UV Visible pour les caractérisations optiques.

### III. 2. 1. Produits chimiques utilisés

Plusieurs éléments chimiques sont utilisés :

- a. L'Acétate de zinc déhydraté : comme un précurseur, formule:  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ .
- b. Méthanol (2 – Propanol) : Alcool comme un solvant, formule :  $CH_3CH(OH)CH_3$
- c. Sulfate de manganèse hydraté : comme une source de dopant Mn, formule:  $MnSO_4 \cdot H_2O$ .

Le tableau suivant regroupe les différents produits utilisés pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc dopées par Mn.

Propriétés physiques et chimiques	Acétate de zinc déhydraté	Sulfate de manganèse monohydrate	Méthanol
Formule	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	$MnSO_4 \cdot H_2O$	$CH_3CH(OH)CH_3$
Forme et Couleur	Solide, Blanc	Solide,	Liquide, Incolore
Point de fusion(°C)	237	710	
Masse molaire g/mol	219,49	169 ,029	32,4
Densité à 20 °C g/cm <sup>3</sup>	1,74	2,95	(0,791 – 0.793)
Solubilité dans l'eau à 20 °C (g/l)	430		

**Tableau III. 1** : Tableau des éléments chimiques pour préparer la solution.

### III. 2. 2. Préparation des solutions

Les différentes étapes de préparation de la solution d'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) non dopé et dopé ( $Mn$ ) sont les suivantes :

#### a. Préparation de la solution d'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) pure (non dopé)

Pour obtenir une couche mince d'oxyde de zinc, nous avons utilisé les précurseurs suivants: l'acétate de zinc  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol d'une concentration de  $0.2 M$ . Cette solution a servi pour le dépôt de couches minces d'oxyde de zinc pur. On mélange par un agitateur magnétique une masse «  $m$  » de l'acétate de zinc déshydraté avec un volume «  $V$  » de solvant méthanol pendant 15 minutes à  $50^\circ C$ , on obtient une solution blanche. Le Tableau **III. 2** donne les valeurs de  $m$  et de  $V$  utilisées pour la préparation de la solution de ZnO pure.

#### b. Préparation de la solution d'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) dopé ( $Mn$ )

Pour la préparation des solutions  $ZnO$  dopées  $Mn$ , nous avons suivi le même procédé de la préparation d'oxyde de zinc pure. Dans un bécher fermé on mélange «  $m_1$  » de l'acétate de zinc dihydraté avec «  $m_2$  » de sulfate de manganèse, et comme ce dernier ne se dissout pas dans le méthanol on ajoutant un volume d'eau  $V_{eau}$ . Afin d'obtenir différents pourcentages de manganèse  $Mn$ : 0%, 2%, 4%, 6%, 8% et 10%, on mélange la masse calculée «  $m_2$  » de sulfate de manganèse dans le volume «  $V_1$  » du solvant (méthanol) et «  $V_2$  » de l'eau par un agitateur magnétique pendant 15 minutes à  $50^\circ C$ , et pour éviter la précipitation de  $Mn(OH)_2$  on ajoute des gouttes d'acide. Le Tableau **III. 2** donne les valeurs de  $m_1$  et  $m_2$ ,  $V_1$  et  $V_2$ .

### III. 2. 3. Substrats utilisés

Les couches minces de  $ZnO$  ont été déposées sur des lames de verre. Ce choix de substrat a été fait en raison de sa nature amorphe, son état de surface et sa transparence nous a permis d'effectuer une bonne caractérisation optique et électrique des couches.

Pour obtenir un dépôt des couches minces  $ZnO:Mn$  propres, il faut passer par une étape très importante : nettoyage des substrats, car les caractéristiques des films (optiques, électriques...) sont très sensibles aux états de la surface, donc il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière (contaminants). Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence couche-substrat.

Molarité (mol.L <sup>-1</sup> )	% Sulfate de manganèse MnO <sub>4</sub> ; H <sub>2</sub> O	% Acétate de Zinc Zn (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> . 2 H <sub>2</sub> O	Masse de MnO <sub>4</sub> ; H <sub>2</sub> O (g)	Masse de Acétate de Zinc (g)	Volume de Méthanol (ml)	Volume de l'eau (ml)	Volume total (ml)
0.2	0	100	0.000	18.437	50	20	70
0.2	2	98	0.048	18.068	50	20	70
0.2	4	96	0.097	17.700	50	20	70
0.2	6	94	0.151	17.331	50	20	70
0.2	8	92	0.206	16.962	50	20	70
0.2	10	90	0.263	16.593	50	20	70

**Tableau III. 2 :** Volumes et masses des précurseurs utilisés, la molarité  $M$  et les deux volumes du solvant et de l'eau pour la préparation de la solution finale.

Les étapes du nettoyage des substrats sont :

- Lavage à la main à l'eau et savonneuse ;
- Rinçage au  $HCl$  dilué (5 min) ;
- Rinçage par l'acétone (5 min) ;
- Rinçage par le méthanol (5 min) et puis à l'eau distillée.

**Remarque :**

Nous avons utilisé les solvants organiques : acétone, éthanol pour éliminer les impuretés organiques, et des solvants non organiques ( $HCl$  et eau distillée) pour éliminer les impuretés non organiques.

**III. 2. 4. Conditions expérimentales et démarche**

Les conditions expérimentales utilisées lors du dépôt sont listées comme suit :

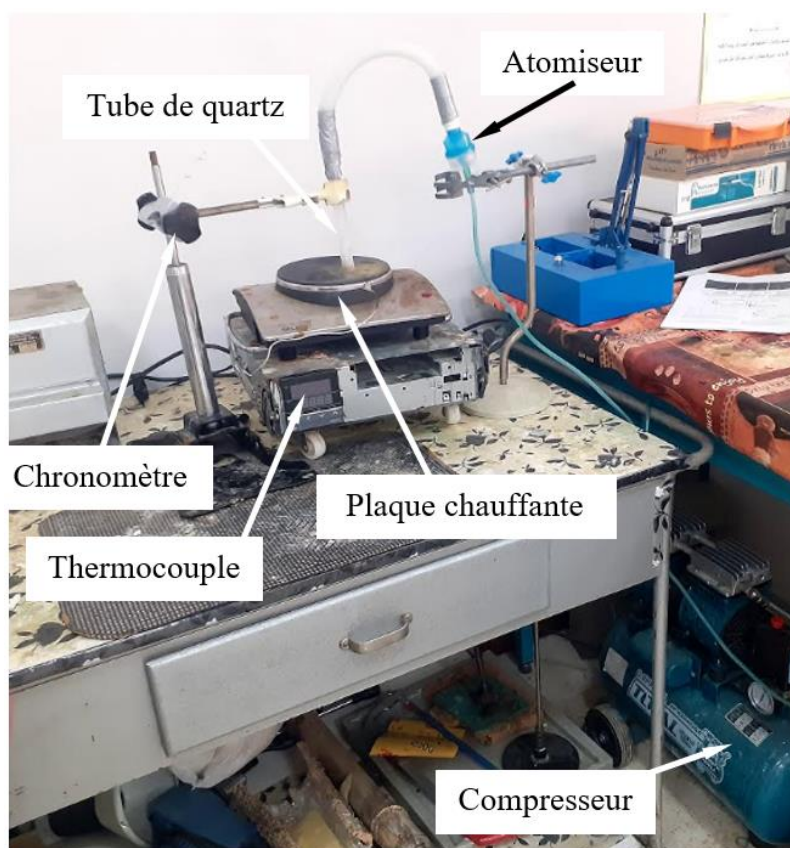
- Débit du liquide : 1 ml/min ;
- Pression statique d'air : 3 bar ;
- Durée de dépôt : 12 min ;
- Température de dépôts : 380 °C.

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et les solutions : on place le substrat au-dessus d'une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur

de température (contrôleur de température). Pour éviter le choc thermique, les substrats sont chauffés progressivement de la température ambiante jusqu'à la température de dépôt. Lorsque la température atteint sa valeur de consigne, on déclenche le compresseur qui va entraîner la solution précurseur en fines gouttelettes à la surface du substrat chauffé et par conséquent la couche d'oxyde commence à se former.

### III. 2. 5. Montage expérimental

Pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc, nous avons utilisé un montage de spray pyrolyse qu'est représenté schématiquement sur la figure **III. 2**. Le dispositif expérimental est agencé de la façon suivante : l'air sortant du compresseur à travers un tuyau est envoyé à l'atomiseur. C'est à cause de l'effet Bernoulli que l'air entrant subisse une chute de pression résultant de sa grande vitesse, entraînant avec lui la solution précurseur sous forme d'un brouillard de taille allant jusqu'à  $1 \mu\text{m}$ . Cette vapeur est conduite vers la surface du substrat à l'aide d'un tube en quartz.



**Figure III. 2** Montage expérimental utilisé (spray).

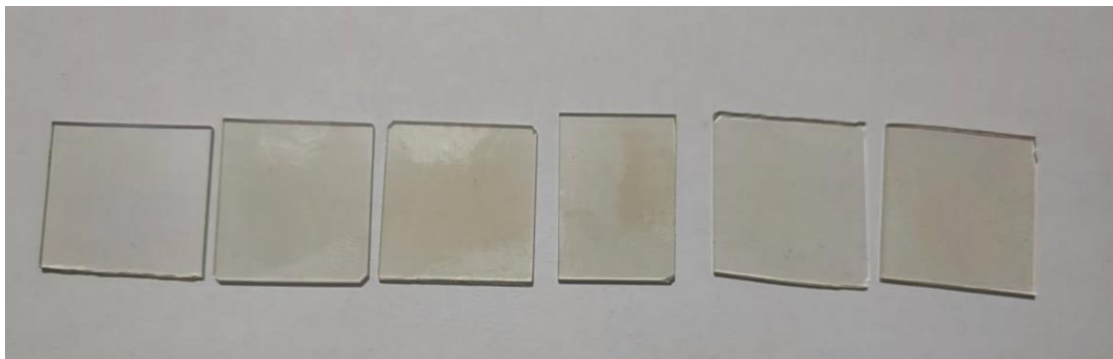
Le rôle de chaque éléments du montage est présenté comme suit:

- **Le Compresseur:** permet de délivrer une force mécanique (dans notre cas une pression contrôlable);

- **L'Atomiseur** : ou nébuliseur, qui sous l'effet de la pression permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines ;
- **Le Tube de conduction** : assure le transport des gouttelettes fines venues d'atomiseur jusqu'au voisinage du substrat ;
- **Système de chauffage** : permet d'atteindre la température de formation des couches d'oxyde ;
- **Le Thermocouple** : permet de contrôler la température ;
- **Chronomètre** : ou une minuterie qui permet de calculer la durée du dépôt.

### III. 3. Photographie des couches minces de ZnO élaborées

La figure **III. 3** représente une photographie des couches minces de ZnO non dopées et dopées par le manganèse. Le film mince de ZnO non dopé est incolore et transparent, tandis que les films minces de ZnO dopés manganèse sont transparents avec une légère teinte marron claire, qui devient plus sombre lorsque on augmente la concentration de Mn. Tous nos films sont homogènes et uniformes et d'épaisseur d'environ 100 nm.



**Figure. III. 3.** Photographie des films minces de ZnO non – dopés (échantillon à gauche) et dopés avec différentes concentrations de dopant Mn (échantillons à droite).

### III. 4. Caractérisation des films déposés

En ce qui suit, on va présenter les différentes techniques de caractérisation utilisées et les résultats obtenus dans notre travail.

### III. 4. 1. Caractérisation structurale

#### III. 4. 1. 1. Diffractométrie des rayons X (DRX) : Présentation générale

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence, ce phénomène est connu sous le nom de diffusion de Rayleigh. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important ou très faible des photons X, ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X [49, 50]. Ce phénomène découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914) a été, par la suite, longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Laurence Bragg (prix Nobel commun en 1915). Puisque la longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$d$ : la distance inter – réticulaire (la distance entre deux plans cristallographiques) ;

$\theta$ : l'angle d'incidence des Rayons X ;

$n$  : l'ordre de diffraction (nombre entier) ;

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

A partir des diffracto – grammes obtenus, on peut identifier plusieurs paramètres :

- **Les phases** : en comparant les spectres obtenus (positions et intensité des raies diffractées) avec les spectres de phases connues de composées de référence stockés dans la base de données PDF (Powder Diffraction File).
- **Les paramètres de mailles** : à partir des positions des pics.
- **La taille des grains** : en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum).

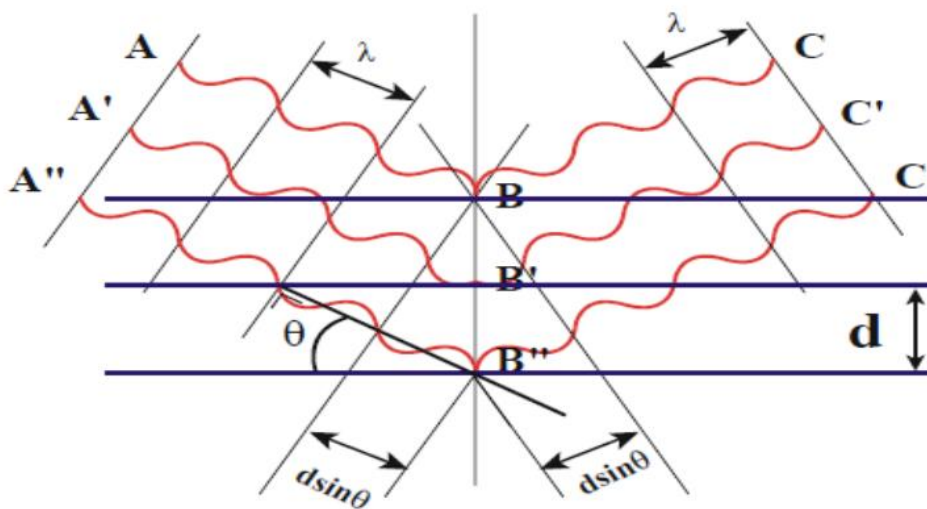


Figure III. 4 Famille de plans cristallins en condition de Bragg [51].

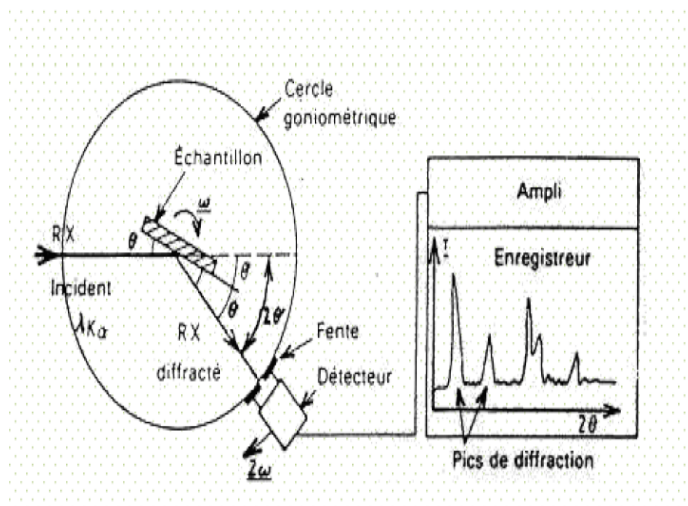


Figure III. 5 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [52].

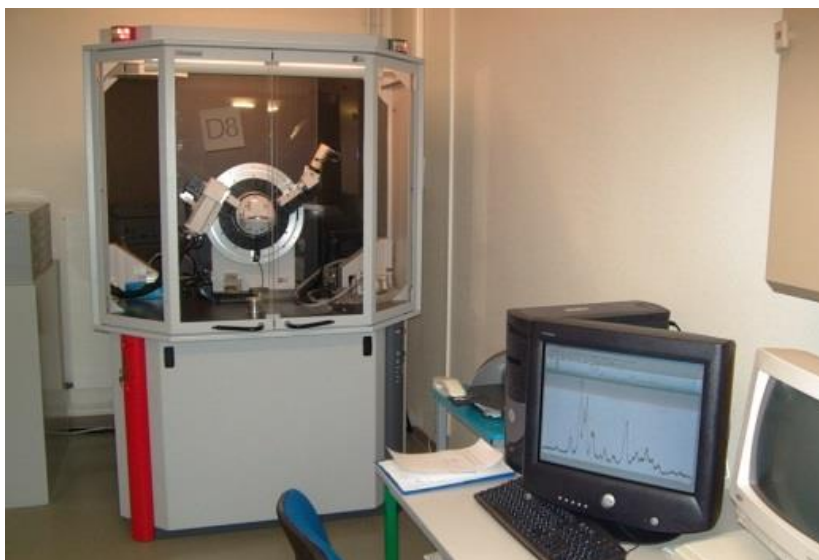


Figure III. 6 : Appareil expérimental d'un diffractomètre de rayons X[53].

### III.4.1.2. Paramètres obtenues par la caractérisation structurale des couches minces ZnO:Mn

Dans le but d'étudier la structure cristalline des couches minces élaborées et pour obtenir des informations sur la qualité des couches déposées, sur la taille des grains et sur les paramètres de maille, nous avons procédé à l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX).

#### a. Paramètres de maille

Pour ce type de structure hexagonale wurtzite de ZnO, la distance inter-réticulaire et les paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont relié via les indices de Miller  $hkl$  suivant la formule [54] :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{k^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (\text{III.2})$$

Où

$\theta$  : l'angle de diffraction ;

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incidente ; Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) ;

$h, k,$  et  $l$  : sont les indices de Miller.

De cette formule, on peut déterminer les deux paramètres en prenant les positions de deux pics (100) et (002), on trouve :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \quad (\text{III.3})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \quad (\text{III.4})$$

#### b. Taille et nombre de cristallites

La taille des cristallites peut être aussi déterminée à partir des spectres de diffraction enregistrés en utilisant la formule de Scherrer, le  $N$  est le nombre de cristallites [54] :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{III.5})$$

$$N = \frac{d}{D^3} \quad (\text{III.6})$$

Où

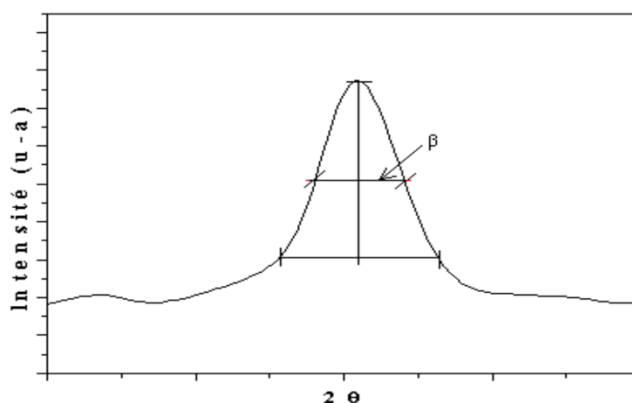
$D$  : est la taille de cristallite ;

$K$  : est une constante de valeur 0.9 ;

$\theta$  : est l'angle de diffraction ;

$\lambda$  : est la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) ;

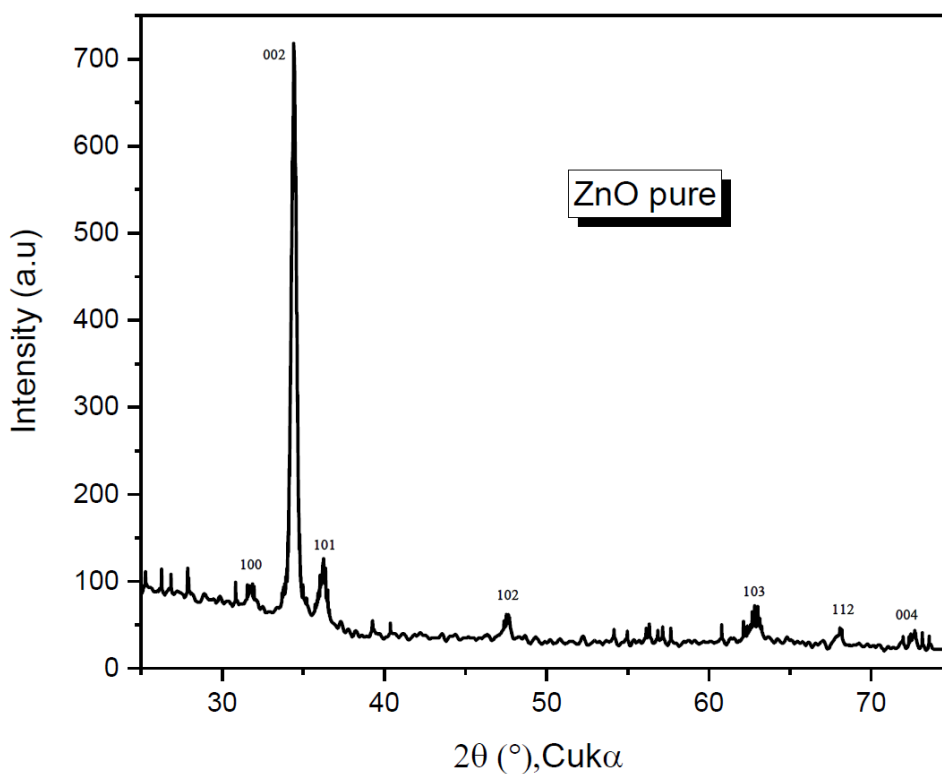
$\beta$  : est largeur à mi – hauteur (en anglais full width at half maximum FWHM) du pic le plus intense de position  $\theta$  (Figure III. 7).



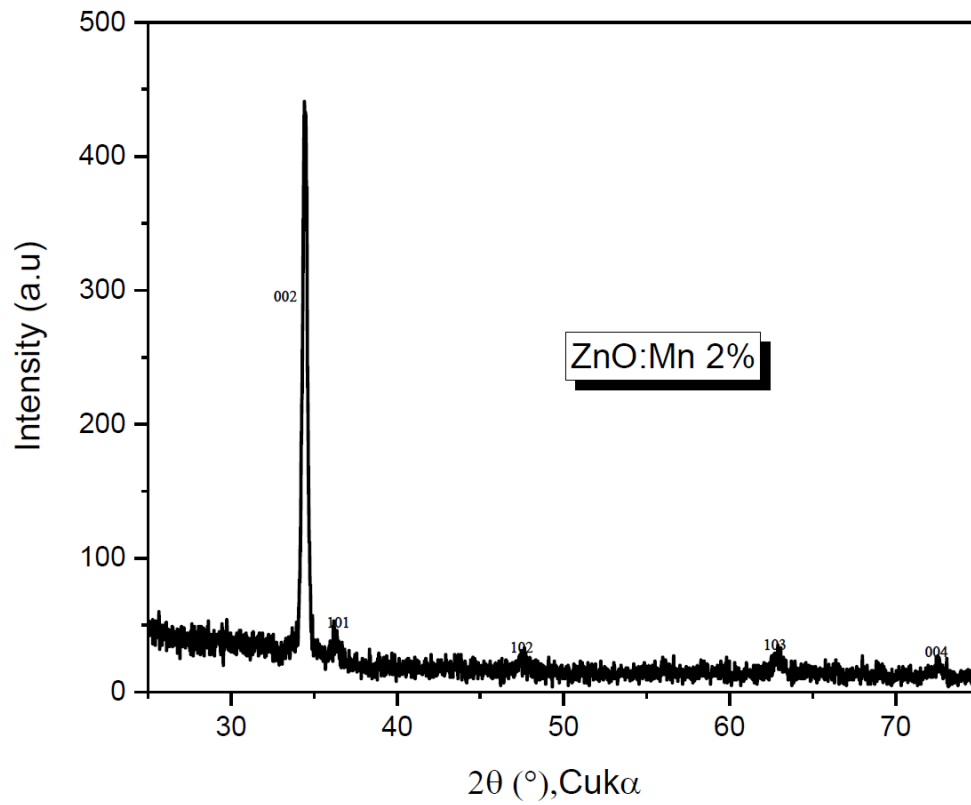
**Figure III. 7** Largeur à mi-hauteur  $\beta$  d'un pic de diffraction des rayons X.

La figure III. 8(a – f) présente les spectres DRX des couches minces de ZnO non dopé et dopé manganèse à différentes concentrations de Mn: 0%, 2%, 4%, 6%, 8% et 10%. Pour tous les films, nous constatons l'enregistrement de différents pics : (100), (002), (101), (110), (103), qui correspondent à la structure hexagonale de ZnO, et aucune autre phase cristalline (phase secondaire) a été détectée. Ainsi que l'orientation préférentielle suivant l'axe  $c$  (plan (002)) pour tous les films.

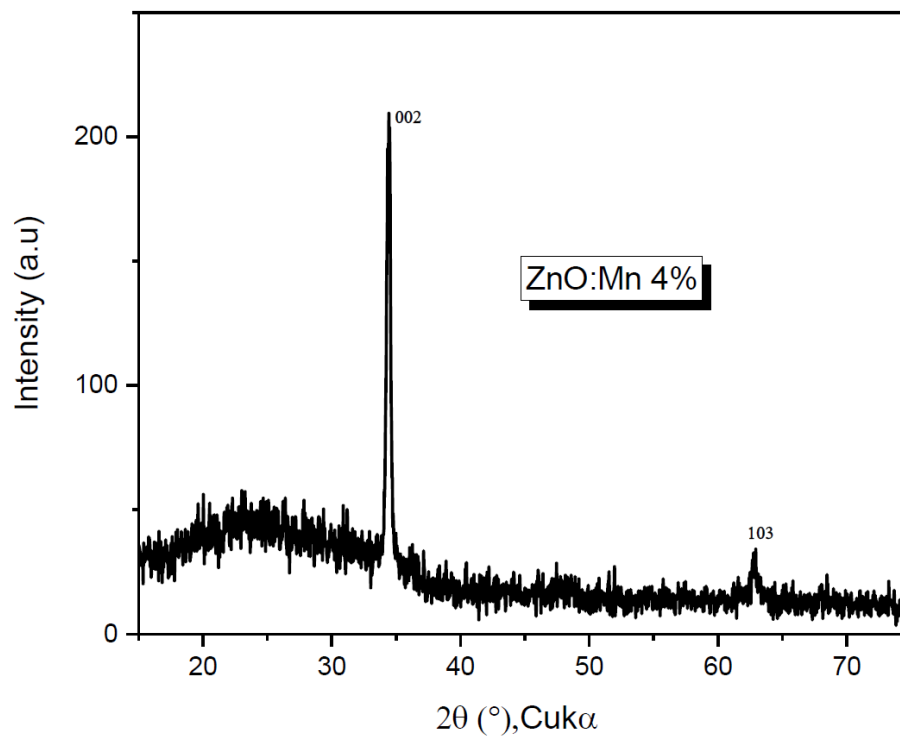
La figure III. 9. donne les détails de la fiche JCPDS de ZnO N0 36-1451.



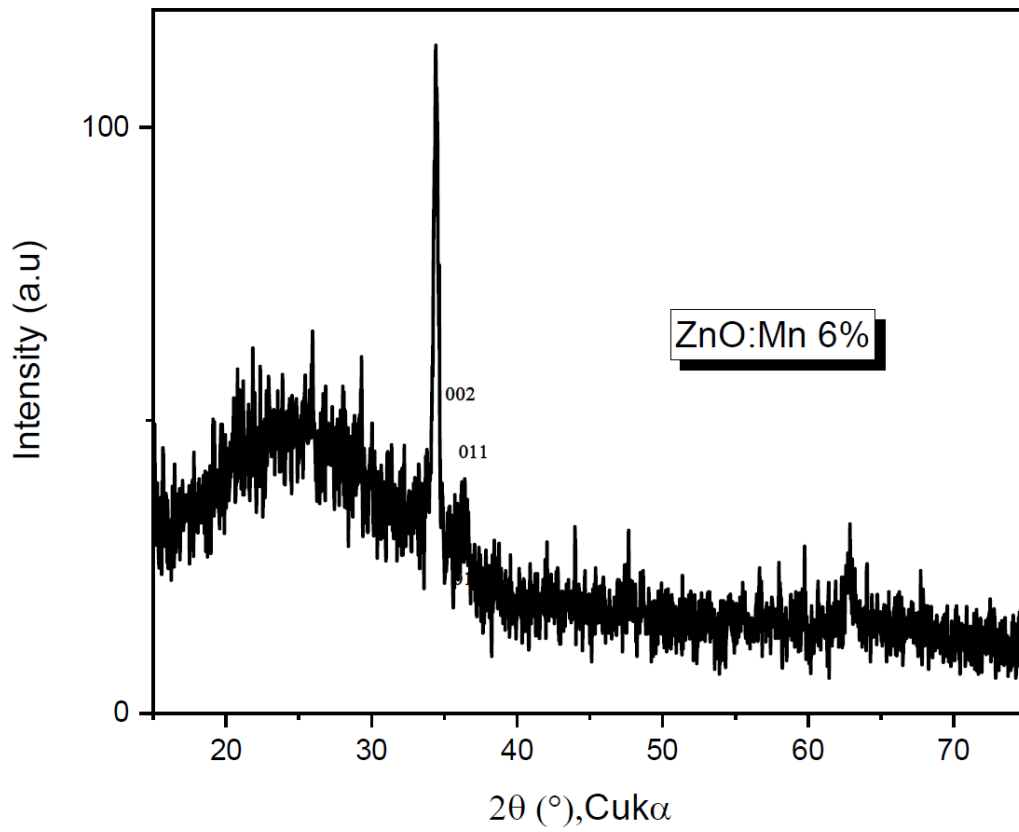
**Figure III. 8a:** Diagramme DRX de la couche mince de ZnO pur.



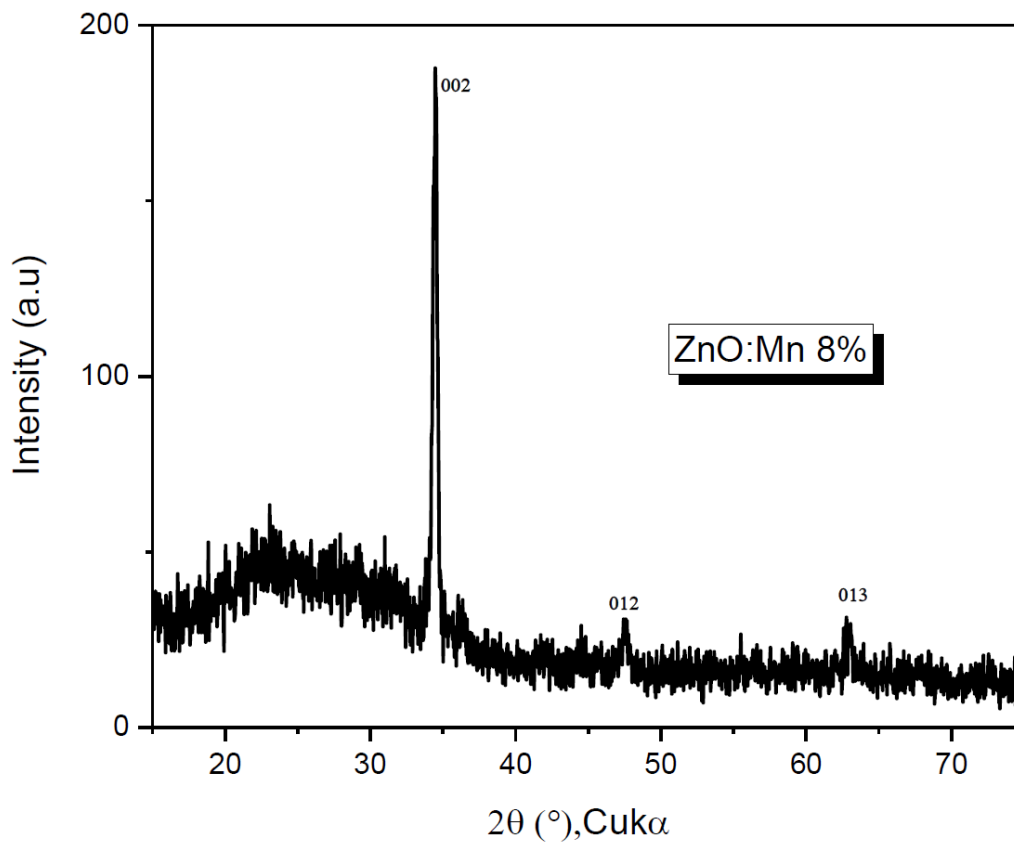
**Figure III. 8b:** Diagramme DRX de couche mince de ZnO: Mn (2%).



**Figure III. 8c:** Diagramme DRX de couche mince de ZnO: Mn (4%).



**Figure III. 8d:** Diagramme DRX de couche mince de ZnO: Mn (6%).



**Figure III. 8e:** Diagramme DRX de couche mince de ZnO: Mn (8%).

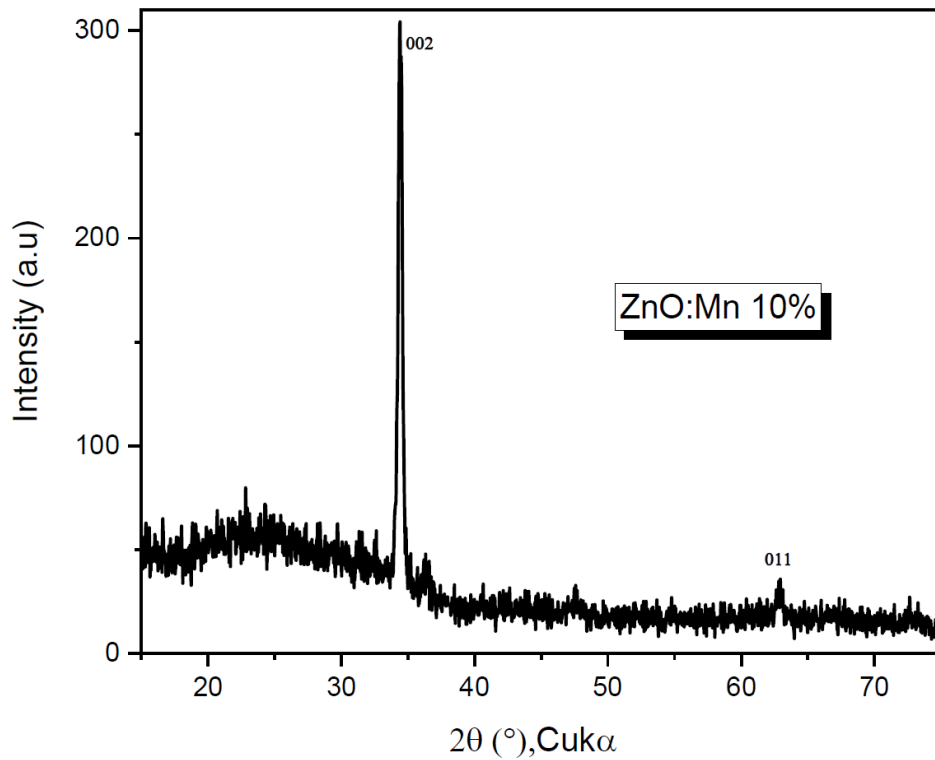


Figure III. 8f: Diagramme DRX de couche mince de ZnO: Mn (10%).

36-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	2θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.283	100	1	0	1
Zincite, <i>syn</i>	47.580	23	1	0	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.653	32	1	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.: 1/lor.:	62.921	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	66.441	4	2	0	0
	68.025	23	1	1	2
	69.164	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.699	7	2	0	3
α: β: γ: Z: 2 mp:	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1
	98.720	4	1	1	4
	103.062	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F <sub>27</sub> = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
ω: η: 2.013 ε: 2.029 Sign: + 2V:	116.428	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1. 504	121.737	4	3	0	2
	125.367	1	0	0	5
	134.150	3	2	0	5
	136.752	1	1	0	6
Color: Colorless	138.758	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). α(l <sub>obs</sub> ) = ±0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white. PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0

Figure III. 9: Fiche JCPDS de ZnO N0 36-1451.

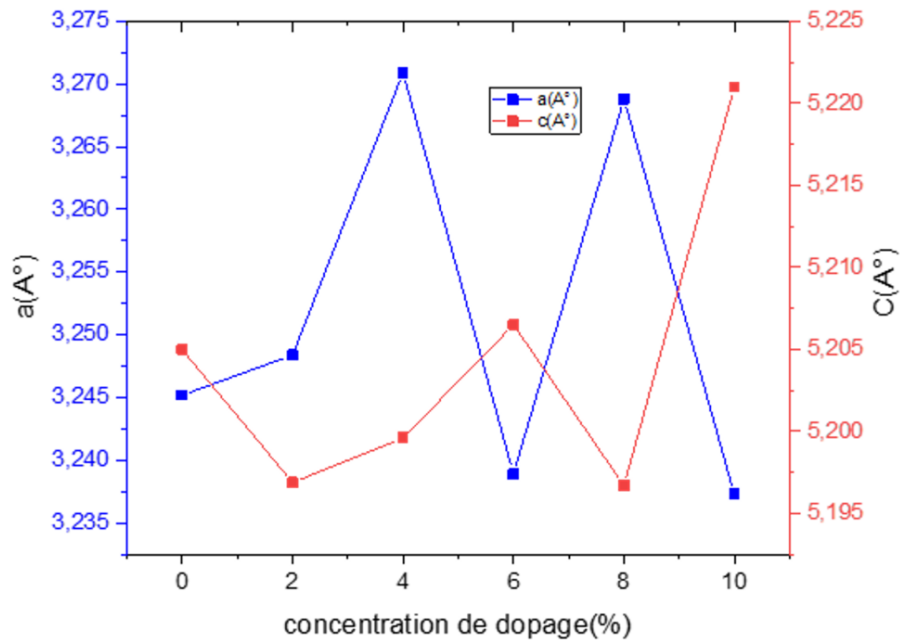
Le pic le plus intense (002) a été utilisé pour estimer la taille de cristallite. En exploitants les spectres de diffraction DRX de ZnO et en se servant de formules citées précédemment (formules III : 2 – 5), nous pouvons extrapoler les différentes informations à savoir distance

inter-réticulaire  $d(hkl)$ , le paramètre de maille  $c$  et la taille de cristallite  $D$ . Les résultats expérimentaux obtenus sont résumés sur le tableau **III. 3**.

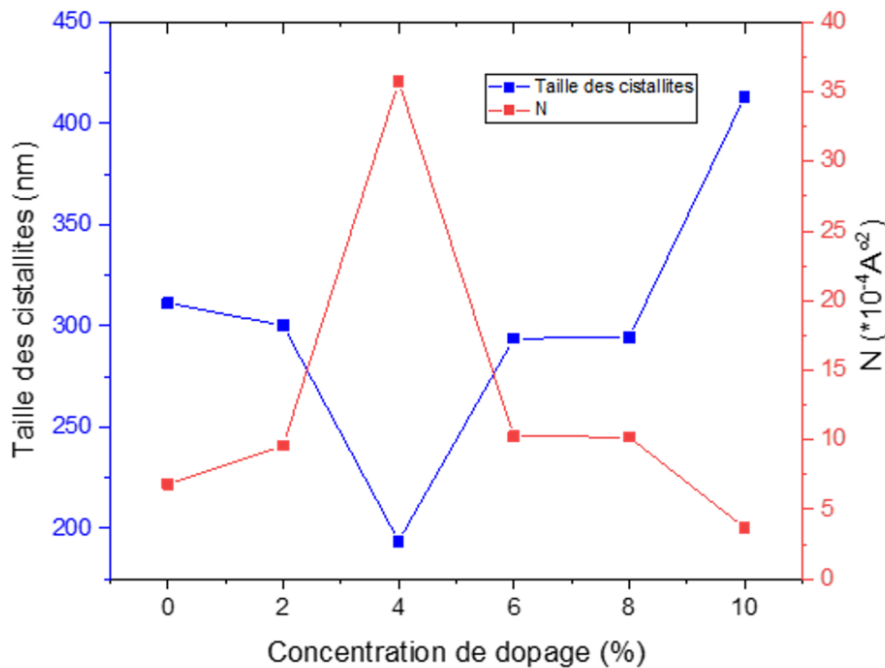
<b>Mn</b>	<b>2<math>\theta</math></b> <b>(degré)</b>	<b>FWHM</b> <b>(degré)</b>	<b><math>d</math> (<math>\text{Å}</math>)</b>	<b><math>D</math> (<math>\text{Å}</math>)</b>	<b><math>c</math> (<math>\text{Å}</math>)</b>	<b><math>a</math> (<math>\text{Å}</math>)</b>
<b>0%</b>	31.8130 34.4318 36.2486	0.0984	2.6047	311.3012	5.20500	3.2452
<b>2%</b>	34.3640 36.2070 47.4690	0.1181	2.5984	300.2474	5.19688	3.2484
<b>4%</b>	34.4990 62.8637	0.3247	2.5998	193.7948	5.19960	3.2709
<b>6%</b>	34.4200 36.2250	0.1771	2.6035	293.8270	5.20650	3.2389
<b>8%</b>	34.4200 47.5370 62.8530	0.1476	2.6035	294.4249	5.19670	3.2688
<b>10%</b>	34.3537 62.8512	0.1476	2.6035	413.0895	5.22100	3.2373

**Tableau III. 3:** Les résultats principaux obtenus par DRX.

D'après les résultats présentés au tableau III.3, on peut dire que l'intensité des pics de diffraction est légèrement diminuée avec l'augmentation du dopage en  $Mn$ , ce qui est dû à la dégradation de la qualité cristalline par la substitution des ions de  $Zn^{2+}$  par les ions de  $Mn^{2+}$ . Nous remarquons que la taille moyenne des grains diminue avec l'augmentation du dopage par  $Mn$ . Le paramètre de maille  $c$  augmente avec le dopage  $Mn$ , Ceci est dû à l'incorporation substitutionnels des ions  $Mn^{2+}$  (0,066 nm) dans les sites de  $Zn^{2+}$ (0,060 nm) [55]. La variation de  $a$  et  $c$  et la variation de la taille des cristallites et nombre de cristallites en fonction de la concentration de dopage en  $Mn$  sont présentées, respectivement, aux figures **III. 10** et **III. 11**.



**Figure III.10 :** Variation des paramètres de maille des couches minces de ZnO: Mn en fonction de la concentration de dopage.



**Figure III.11.** Variation de la taille des cristallites et nombre de cristallites des couches minces de ZnO dopé en fonction de la concentration de dopage en Mn.

### III. 4. 2. Caractérisation optique : Spectroscopie UV – Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants: Ultraviolet-Visible, Infrarouge et Micro – onde.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure III.12, par lequel nous avons pu

tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible et proche de l'infrarouge (200 – 800 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du couche, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction.

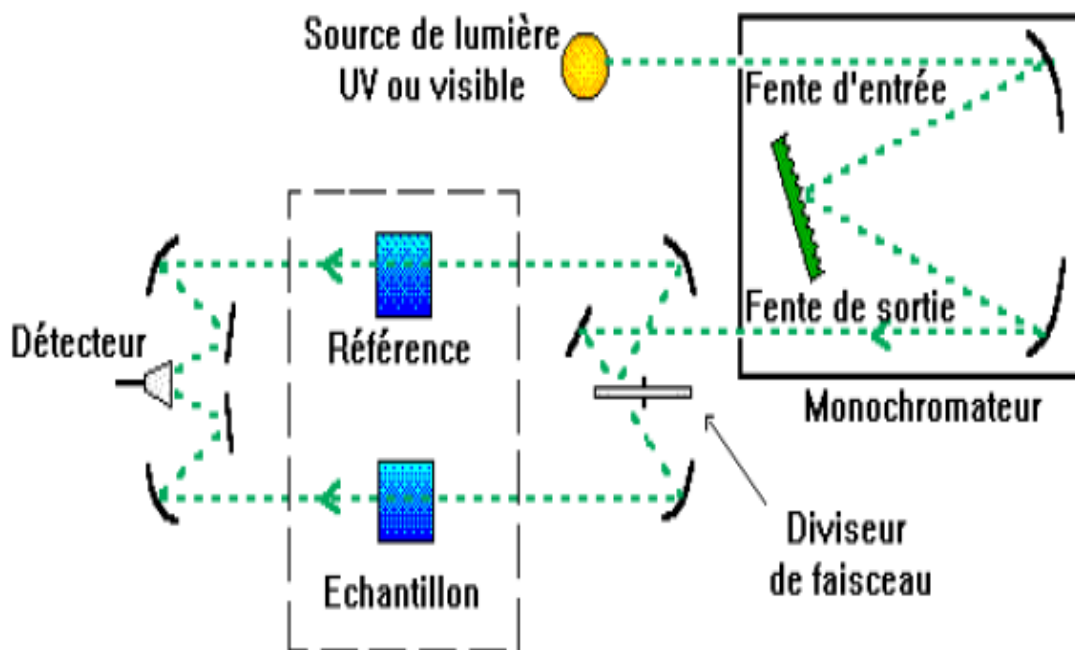


Figure III. 12 : Présentation schématique du spectrophotomètre UV – Visible [56].



Figure III. 13: Appareil spectromètre UV – Visible.

Cet instrument mesure l'intensité de la lumière qui passe à travers un échantillon (couche mince sur un substrat par exemple), et la compare à l'intensité de la lumière qui passe dans un échantillon de référence (le substrat uniquement). Le spectre mesuré par l'instrument est le plus

souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, donnée par la relation suivante :

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{T_T} \right) = -\log_{10} (T) \quad (\text{III.7})$$

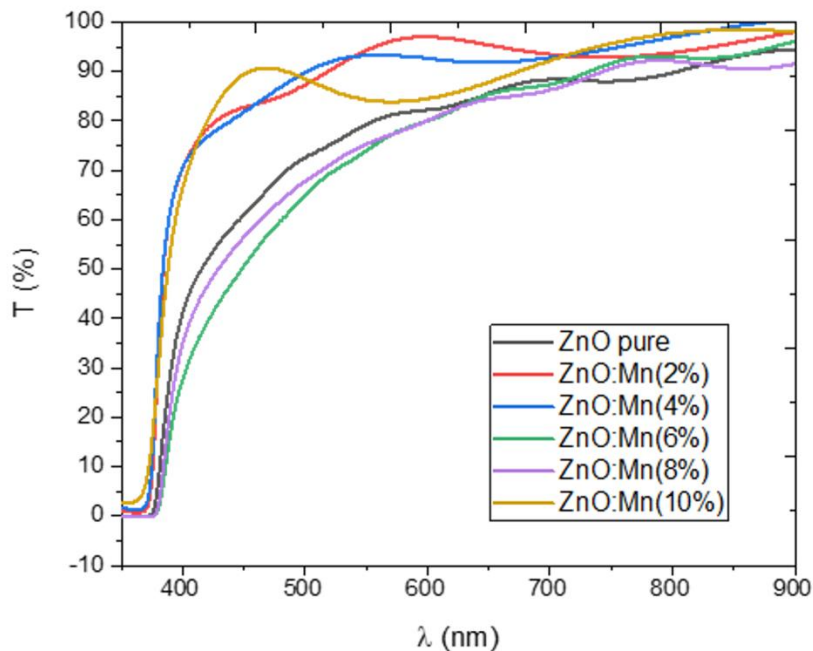
$A$  : est définie comme étant l'absorbance ;

$T$  : est la transmittance ( $T = \frac{I_0}{T_T}$ ).

A partir des courbes de transmission obtenues, on peut définir plusieurs paramètres optiques soit par extrapolation soit par calcul, comme :

- L'énergie de gap optique ;
- L'énergie d'Urbach.

La figure **III. 14** présente les spectres de transmittance optique à température ambiante des couches minces ZnO:Mn dans la gamme de 350 – 800 nm. On remarque que la transmittance moyenne plus de 80 % dans la gamme de visible avec l'augmentation de la concentration de manganèse. Ce qui explique qu'il existe une forte augmentation de l'absorption aux alentours de 3.3 eV. C'est le seuil d'absorption qui correspond aux transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction. En outre, un décalage vers le rouge (fortes longueurs d'ondes) du seuil d'absorption, a été observé pour les films minces dopés.



**Figure III. 14:** Spectres de transmittance de films minces de ZnO non dopé et dopé manganèse avec différentes concentrations de dopage.

Rappelons que le  $ZnO$  est un semiconducteur à gap direct. Donc on peut estimer son gap optique  $E_g$  par la présentation de l'évolution de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie d'irradiation  $hv$ . Nous obtenons une droite. L'intersection de l'extrapolation de cette droite avec l'axe des abscisses représente l'énergie de gap  $E_g$ . La courbe qui présente l'évolution de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$  est illustrée sur la figure **III. 15** [57].

Afin d'évaluer la valeur de la largeur de bande interdite  $E_g$ , nous avons utilisé la relation de l'équation (**III. 8**) donnée par :

$$(\alpha hv)^2 = C (hv - E_g) \quad (\text{III.8})$$

Où

$\alpha$  :est le coefficient d'absorption ;

$C$  :est une constante ;

$hv$  :est l'énergie de photon.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  des films a été calculé à partir de la transmittance en utilisant l'équation (**III. 9**) donné par :

$$a = \frac{-1}{d \ln T} \quad (\text{III.9})$$

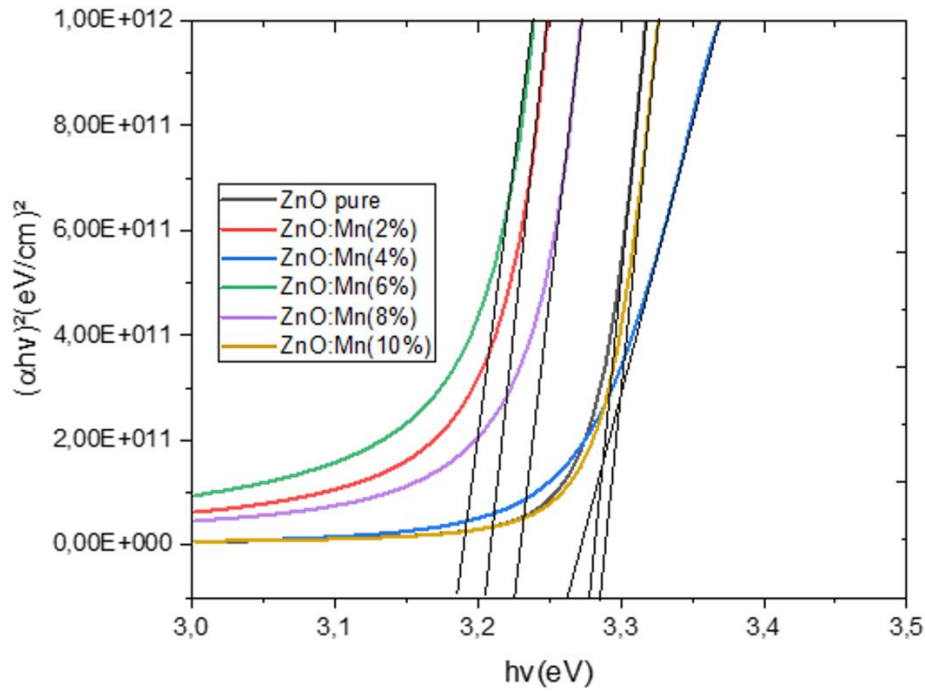
Où

$T$  :est la transmittance ;

$d$  : est l'épaisseur du film.

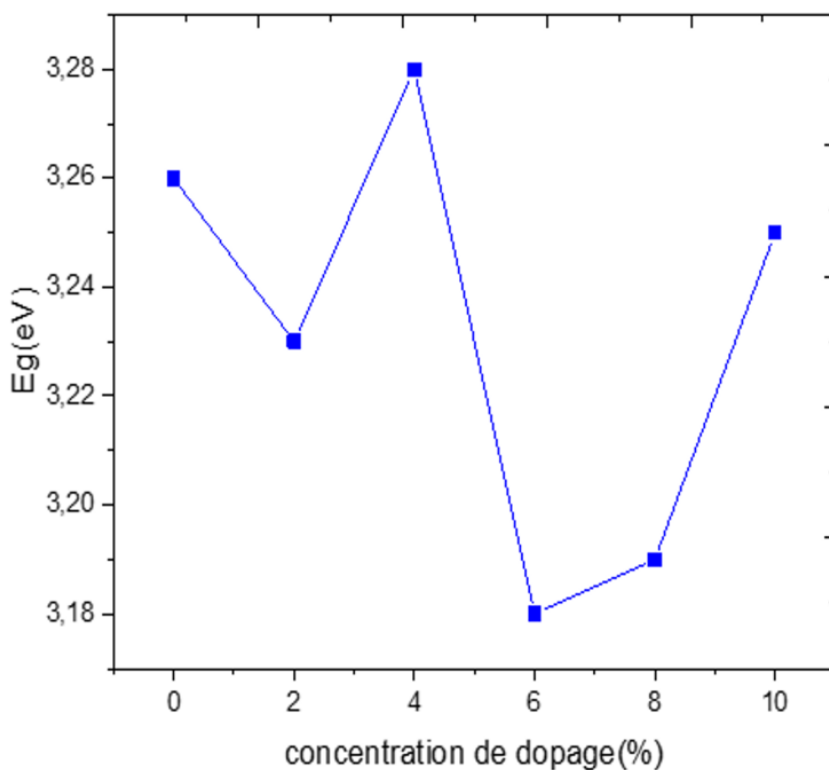
L'épaisseur des échantillons a été calculée en utilisant la méthode de la masse, où la masse du substrat vide  $m_1$  et du bloc de substrat ont été mesurés avec la couche formée  $m_2$ . Nous utilisons la relation de cluster volumétrique où le poisson est donné par relation (**III. 10**) :

$$d = \frac{\Delta m}{\rho S} \quad (\text{III.10})$$



**Figure III. 15:** Variation de  $(\alpha hv)^2 (eV/cm)^2$  en fonction de  $hv (eV)$  des couches minces ZnO: Mn.

La figure **III. 16** résume la variation de l'énergie de gap  $E_g$ , des couches minces ZnO: Mn en fonction de la concentration de dopage. Comme le montre la figure **III. 16** l'énergie de la bande interdite diminue jusqu'à 3,21 eV pour le dopage 2 %, puis augmente de 3,28 eV pour le dopage de 4 % puis diminue à 3,17 eV pour le dopage de 6 % puis augmente de 3,17 à 3,25 eV de dopage de 6 à 10 %. Le décalage du gap vers le rouge (basses énergies) a été reporté dans la littérature [58], ce décalage peut être attribué à l'interaction d'échange de sp – entre les électrons de la bande du semi-conducteur et les électrons localisés de  $d$  des ions  $Mn^{2+}$  qui sont en substitution avec les ions  $Zn^{2+}$  [59]. Notons que cette valeur est optimale pour la transmission de la majorité des photons du spectre solaire. Autrement dit, en termes d'énergie, elle est située après la région optimale du spectre solaire.



**Figure III. 16 :** Variation de l'énergie de gap  $E_g$  en fonction de la concentration de dopage.

### III. 5. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté la technique d'élaboration des couches minces de  $ZnO$  pure et dopé par manganèse à différentes concentrations par la méthode spray pyrolyse. Les couches déposées sur des substrats de verre bien nettoyées et ensuite caractérisées par différentes techniques de caractérisation (Diffraction des rayons  $X$ , Spectrophotomètre  $UV - Visible$ ). Ces techniques de caractérisation ont été présentés brièvement afin de les utiliser dans notre étude pour obtenir les propriétés structurales et optiques des couches élaborées. Les résultats expérimentaux de la caractérisation obtenues ont été bien exploitées pour calculer et déterminer les paramètres caractéristiques des couches élaborées, tel que : Les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , la taille et nombre des cristallites et l'énergie de gap.

Les spectres de diffraction des rayons  $X$  montrent que les films minces  $ZnO:Mn$ , avec différentes concentrations de manganèse (0, 2, 4, 6, 8 et 10 %), ne présentent que la phase  $ZnO$  sous sa structure hexagonale avec l'axe (002) comme axe d'orientation préférentielle. L'intensité du pic (002) augmente et les paramètres de maille  $a$  et  $c$  diminuent progressivement avec l'augmentation du dopage de  $Mn$ . Les valeurs des paramètres de maille  $a$  et  $c$  obtenues sont en bonne concordance avec celles reportées dans le fichier  $JCPDS$ .

L'énergie de gap diminue jusqu'à 3,21 eV pour le dopage 2%, puis augmente de 3,28 eV pour le dopage de 4% puis diminue à 3,17 eV pour le dopage de 6% puis augmente de 3,17 à 3,25 eV de dopage de 6 à 10 %. Un décalage du gap vers le rouge (basses énergies) a été observé dans les spectres de transmission. L'énergie de gap du film déposé à 10 % est estimée à 3.25 eV, cela va permettre de transmettre moins des photons du spectre solaire par rapport aux films déposés à des faibles concentrations du dopage.

Finalement, d'après les résultats obtenus de la caractérisation des couches minces ZnO:Mn fabriquées par spray pyrolyse, à savoir la cristallisation, la transparence et le grand gap, on s'intéresse principalement à élaborer des couches fenêtres ou des couches Tampons, utilisant de l'oxyde de zinc non dopé ou dopé par manganèse pour des applications photovoltaïques.

**CONCLUSION**

**GÉNÉRALE**

## Conclusion générale

Le travail présenté dans cette mémoire porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés de couches minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé par différentes concentrations de manganèse (0, 2, 4, 6, 8 et 10 %) sur des substrats en verre bien nettoyés, utilisant la technique spray pyrolyse, dans ce travail, est très intéressante, elle présente les avantages divers, tels : Utilise une chimie douce et de conduire à des produits de haute pureté, une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges et complexes. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage, faible coût et ne nécessite pas d'équipement important à partir de la réaction chimique entre les précurseurs (acétate de zinc déshydraté, sulfate de manganèse monohydrate), le solvant (méthanol plus l'eau), Les concentrations de dopage de *Mn* sont : 0, 2, 4, 6, 8 et 10 %. Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de dopage sur les propriétés des couches réalisées.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale de nos couches, la spectroscopie UV – visible transmittance pour l'étude des propriétés optiques. Nos couches sont nanostructures de haute cristallinité avec une orientation préférentielle selon l'axe *c* (002) et de taille de cristallite nanométrique (10 nm d'environ). Les paramètres de réseau *a* et *c* varient très légèrement avec le dopage par *Mn* ceci montre que l'incorporation d'ions *Mn* en substituant le zinc dans la matrice de *ZnO* affecte la structure. La taille des cristallites de tous les films diminue avec le dopage, on a estimé 20.6 nm pour *ZnO:Mn* (2 %) et 17.9 nm pour *ZnO:Mn* (5 %), tandis que le nombre des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration de dopage.

Toutes les couches élaborées présentent une transmission supérieure à 80 % dans la gamme visible. De plus, l'incorporation du dopant dans la structure conduit à une diminution de la largeur de la bande interdite de 3.26 eV à 3.17 eV. Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la technique spray pyrolyse est un technique bien adaptée à l'élaboration de couches minces nanostructures de *ZnO* dopé et non dopé de bonnes qualités optoélectroniques.

A la fin, on peut dire que les propriétés structurales et optiques obtenus pour les couches minces *ZnO:Mn* à différentes concentrations de dopage, sont excellentes. On a vraiment réussi d'élaborer expérimentalement au laboratoire des couches minces de bonne qualité cristallographique et transparentes par un technique simple et faible cout (spray pyrolyse). Ces excellentes propriétés nous ont donné une idée d'utiliser ces composés (*ZnO* pure et dopé par

manganèse) dans des structures des cellules solaires en couches minces à haut rendement, comme une couche fenêtre ou une couche Tampon (buffer).

En conclusion, nous avons pu élaborer des couches minces de l'oxyde de zinc par une simple méthode chimique et les propriétés des couches obtenues sont jugées intéressantes et motivantes.

Les perspectives d'avenir pour l'achèvement de ces travaux, on peut citer :

1. Suivre d'autres méthodes pour la préparation de couches minces telles que : la technique sol – gel, sping – coating ou deep – coating et comparez – les avec la méthode utilisée dans cet étude.
2. Formation des couches minces de bonne qualité par des méthodes physiques comme : sol – gel, sping – coating ;
3. Trouver des applications pratiques pour nos produits, en particulier dans les applications optoélectroniques ou pour les capteurs.

# RÉFÉRENCES

## *Références*

- [1] : K. Vijayalakshmi, A. Renitta, K. Karthick, *Ceram. Int.* 40 (2014) 6171–6177.
- [2] : C. Abeda, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 855–863.
- [3] : Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [4] : A. Das, P. G. Roy, A. Dutta, S. Sen, P. Pramanik, D. Das, A. Banerjee, A. Bhattacharyya, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 54(2016)36–41
- [5] : W. Chebil, M.A. Boukadhaba, I. Madhi, A. Fouzri, A. Lusson, C. Vilar, V. Sallet, *Physica B* 505 (2017) 9–16.
- [6] : S. Benkara, thèse de doctorat, Université du 20 Août 1955 Skikda, Algérie (2014).
- [7] : Site web: <https://www.universalis.fr>.
- [8] : G. A. Mansouri, an Introduction to Nanoscience and Nanotechnology, *Journal* vol. 48, 2017.
- [9] : A. Alili, A. Belhout, Synthèse des nanomatériaux d'oxydes métallique par la méthode solvothermale. 2020. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf – M'SILA.
- [10] : CH. Khemies, Synthèse et caractérisation de couches minces nanostructureés de ZnO/CuO par la technique sol-gel. 2019. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf – M'SILA
- [11] : M. Khechba. Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier. 2008. MLA
- [12] : M. Mahroug, Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant De M'sila. Université de M'sila. Thèse de doctorat, 2015.
- [13] : Y. Benkhetta, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique. 2013. Thèse de doctorat.
- [14] : R. Mezouar, Caractérisation physico-chimique et électrique des couches nanométriques du Nickel déposés sur Silicium (100) par évaporation thermique. 2021. Thèse de doctorat
- [15] : I. Sari-Ali, B. Benyoucef, B. Chikh-Bled, “ Etude de la jonction PN d'un semi-conducteur à l'équilibre thermodynamique”, *Journal of Electron Devices*, Vol. 5, 2007, pp. 122-126.

- [16] : B. Vanderheyden, “ Diodes `a jonction pn”, cour, l'Université de Liège.
- [17] : S. Alaa, “ Caractérisation en impulsions étroites et modélisation de transistor bipolaires à hétérojonction en technologie InP”, Thèse de Doctorat, Université de Limoges. 2009.
- [18] : Attia, J. Okyere. “Semiconductor Physics”, Electronics and Circuit Analysis using MATLAB. Ed. John Okyere Attia Boca Raton: CRC Press LLC, 1999.
- [19] : A. Hamroun, “ Transistor bipolaire à hétérojonction (HBT) AlGaIn/GaN : Modélisation et simulation des performances”, Mémoire magistère, Université Abou bekr belkaid-Telemcen. 2011.
- Références
- [20] : R. QUERE, S. VERDEYME, “ Méthodes d'analyses couplées pour la modélisation Globale de composants et modules millimétriques de forte puissance”, Thèse de Doctorat, Université de Limoges. 2002.
- [21] : S. Benramache, thèse de doctorat, Université de Biskra, 2012 P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426, Pittsburg, p. 399, (1996).
- [22] : K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [23] : J. Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [24] : A.J. Freeman et al, MRS Bulletin, 25, p. 45-51, (2000).
- [25] : K. Numera, Nature, 432, p. 488-491, (2004).
- [26] : S. Benramache, thèse de doctorat, Université de Biskra, 2012.
- [27] : S. Brochen, thèse de doctorat, Université de Gernabole, 2012.
- [28] : Amaud Fouchet, Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO Dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé, thèse de doctorat, Université de Caen, (2006).
- [29] : F. Boudjouan, Étude de l'effet du stabilisant et du dopage Argent sur les propriétés des couches minces de ZnO préparées par sol-gel, Mémoire de Master, Université A. MIRA de Bejaïa, Algérie 2013.
- [30] : M. Lakhdari. Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications photo électro catalytique. 2019. Thèse de doctorat.

- [31] : Weast, R. C. (1975). Handbook of Chemistry and Physics, RcWest, Editor.
- [32] : A. Mosbah, A. Moustaghfir, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, M. Jacquet, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 293– 296.
- [33] : A. Mosbah, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, Materials Science and Engineering B 129 (2006) 144–149.
- [34] : A. Bouabsa, A. Hantas, S. Azizi. Dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque par l'Oxyde de Zinc "ZnO", sous les conditions naturelles et artificielles simulée. 2021
- [35] : M. Debbah, et O. Saadallah. Effets De Dopage Et De Co-Dopage Par Le Fluor Et Le Magnésium Sur Les Propriétés Des Couches Minces De Zno Préparées Par Spray Pyrolyse. 2020. Thèse de doctorat. Université de M'sila.
- [36] : N. BOUKHENOUBA. Contribution à l'étude des propriétés des films minces à base de ZnO. 2017. Thèse de doctorat. Université de Batna 2.
- [37] : S. REFICE. Synthèse et Etude de couches minces nanostructurées d'oxyde de Zinc dopé Al et In pour des applications optoélectroniques. 2018. Thèse de doctorat. Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
- [38] : A. HAFDALLAH. Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique. Mémoire de magister, université Constantine, 2007.
- [39] : D-H. Kim, G-W. Lee, Y-C. Kim, Solid State Commun. 152, 1711 (2012).
- [40] : M, KHECHBA : Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier. 2008. MLAKhechba, Mourad.
- [41] : M, HASBAIA : Mémoire Master Étude de l'effet de l'épaisseur sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO:Al 2017/2018.
- [42] : T, TAOURIRIT : L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse. 2014. Thèse de doctorat
- [43] : H, BELKHALFA : Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de Zno déposées par spray pyrolyse pou application photovoltaïque, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara- boumerdes, (2010).
- [44] : T, TAOURIRIT : L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse. 2014. Thèse de doctorat.

- [45] : F, YNINEB : Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO). Mémoire de Magister en physique, univ-MENTOURI-Constantine, 2010.
- [46] : J. HIRUNLABH, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech.*, Vol.3, No.2, July, (1998).
- [47] : B. J. LOKHANDE, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57,p. 573-579, (2002).
- [48] : F-JOSEF HAUG, «High efficiency thin-film passivated silicon solar cells and modules-THIFIC: Thin film on crystalline Si», Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technology Zurich (2001).
- [49] : I. WuledLenggoro, KiKuoOkuyama, Juan Fernandez de la Mora and NoburuTohge, *J. AerosolSci.* Vol. 31, No.1, pp. 121 } 136, 2000
- [50] : B. Correa-LOzano, CH. Comninellis, A. De Battisti, *Journal Of AppliedElectrochemistry* 26 (1996) 83-89
- [51] : R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to x-ray powder diffraction*, Ed. Wiley Interscience (1996)
- [52] : J. Lanford, D. Louër, *Powder diffraction*, *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996) 131.
- [53] : <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>
- [54] : A.mahroug, thèse de doctorat, université de Constantine, constantine, Algerie (2015).
- [55] : S. Senthilkumaar, K. Rajendran, S. Banerjee, T. K. Chini, V. Sengodan, *Materials Science in Semiconductor Processing* 11 (2008) 6– 12.
- [56] : <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>
- [57] : A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, *Mater. Lett.* 134 (2014) 248-251
- [58] : L. Liu, Z. Mei, A. Tang, A. Azarov, A. Kuznetsov, Q.K. Xue, X. Du, Oxygen vacancies the origin of n-type conductivity in ZnO, *Phys. Rev. B* 93 (2016) 235305
- [59] : M. Deep, N. Bahadur, A.K. Srivastava, P. Chaganti, K.N. Sood, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 291.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces de ZnO non dopé et dopé avec différentes concentrations de manganèse (*Mn*) sur des substrats en verre par la technique Spray Pyrolyse. L'acétate de zinc d'hydraté, sulfate de manganèse monohydrate, propanol et l'eau, ont été utilisés comme précurseurs, solvant. Dans le but d'étudier l'effet de dopage sur les propriétés structurales et optiques, nous avons préparé des solutions de différentes concentrations de dopant (*Mn*): 0 %, 2 %, 4 %, 6 %, 8 % et 10 % (molaire). Les propriétés structurales et optiques ont été déterminées, respectivement, par la diffraction des rayons X (DRX) et par la spectrométrie UV – Visible. La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité de tous les films à une structure Hexagonale avec l'orientation préférentielle suivant (002). On a constaté que les paramètres de maille *a*, *c* démunies en fonction de la concentration de *Mn* et la taille de cristallite est d'environ 41 nm (10 % *Mn*). Les mesures optiques par transmittance UV – Vis ont confirmé que nos films présentent des propriétés de semi – conducteur transparent à la lumière visible (supérieure à 80 %). Le dopage conduit à la diminution de la valeur de la bande interdite de 3.26 eV à 3.19 eV. Des films minces de ZnO de haute qualité avec de bonnes propriétés peuvent être utilisés pour des applications optoélectroniques.

**Mots clés :** Couches minces, Spray pyrolyse, DRX, UV – Visible.

## Abstract

In this work, we elaborated thin films nanostructures of ZnO undoped and doped with different concentrations of manganese (*Mn*) on glass substrates by the Spray Pyrolyse technique. Zinc acetate hydrate, manganese sulphate monohydrate, propenol and water, were used as precursors, solvent. In order to study the effect of doping on the structural and optical properties, we prepared solutions of different concentrations of dopant (*Mn*): 0 %, 2 %, 4 %, 6 %, 8 % and 10 % (molar). Structural and optical properties were determined by X – ray diffraction (XRD) and UV – Visible spectrometry, respectively. X – ray diffraction shows us, the high crystallinity of all the films has a Hexagonal structure with the preferential orientation following (002). It was found that the lattice parameters *a*, *c* destitute as a function of the *Mn* concentration and the crystallite size is about 41 nm (10 % *Mn*). Optical measurements by UV – Visible transmittance have confirmed that our films exhibit semi – conductor properties transparent to visible light (greater than 80 %). The doping leads to the decrease in the value of the band gap from 3.26 eV to 3.19 eV. High quality ZnO thin films with good properties can be used for optoelectronic applications.

**Keywords:** Thin films, Spray pyrolyse, DRX, UV – Visible.

## المخلص:

في هذا العمل توصلنا إلى معرفة الطبقات الرقيقة من حيث مفهومها ومبدأ وطرق ترسيبها، قمنا بتحضير طبقات رقيقة من خلاص الزنك ثنائي الهيدرات مطعم وغير مطعم بتراكيز مختلفة من المنغنيز على صفائح زجاجية باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري. تم استخدام ثنائي هيدرات خلاص الزنك، كبريتات المنغنيز أحادي الهيدرات، والماء كمذيبات. من أجل دراسة تأثير التطعيم على الخواص البنوية والضوئية، قمنا بإعداد محاليل بتراكيز مختلفة من المنغنيز 0، 2، 4، 6، 8 و 10 (% مولية). تم تحديد الخصائص البنوية والضوئية عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) وقياس الطيف فوق البنفسجي المرئي، على التوالي. يوضح لنا حيود الأشعة السينية. أثبتت النتائج البنوية أن كل الطبقات الرقيقة المحضرة تتبلور في بنية سداسية ودرجة التبلور العالية لجميع الطبقات ذات الاتجاه المفضل التالي (002). أيضا لاحظنا أن ثابت الشبكة *a* و *c* ينقصان ثم يزدادان بدلالة زيادة تركيز التطعيم. أيضا الحجم الحبيبي البلوري يزداد بزيادة التطعيم بعنصر *Mn* مع قيمة أعظمية قدرها 41 nm كانت للعينة 10 %. أكدت قياسات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية أن الطبقات تعرض خصائص شبه موصل شفافة للضوء المرئي (أكبر من 80 %). تؤدي المطعمات *Mn* إلى انخفاض قيمة النطاق المحظور من 3.26 eV إلى 3.19 eV. يمكن استخدام أغشية ZnO الرقيقة عالية الجودة ذات الخصائص الجيدة للتطبيقات الإلكترونية الضوئية.

**الكلمات المفتاحية:** الطبقات الرقيقة، الأكاسيد الناقلة الشفافة، تقنية الرش الكيميائي الحراري، الأشعة السينية، الأشعة فوق البنفسجية المرئية.