

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des
Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES Polymère

Spécialité : Génie Organique

Intitulé du mémoire

**Effet des tween sur la synthèse de Films minces de l'oxyde de
zinc (ZnO)**

Présenté par :

Chamma Nassima

Encadré par :

Mrs Fettaka Mohamed

Co-encadreur

Mrs Dergham Driss

Année universitaire 2019/2020

Résumé

Résumé

Les films minces de ZnO suscitent une attention considérable du point de vue fondamental et application, en raison de leurs propriétés très exploitées. Dans ce travail bibliographique, une considération particulière a été portée sur les méthodes de préparation et de caractérisation de films d'oxyde de zinc (ZnO), aux excellentes propriétés électriques, catalytiques, magnétiques et optiques en vue de leur dopage par des tensioactifs de la famille des polyoxyéthylénés (Tween).

Dans cette perspective, un travail expérimental est recommandé en quête de nouvelles directions de croissance des cristallites et de nouvelles morphologies de ces films.

Mots-clés: Films minces, Nanomatériaux ; ZnO ; Agents de surface, cristallites, morphologies

Abstract

ZnO thin films are attracting considerable attention from a fundamental and application point of view, due to their highly exploited properties. In this bibliographic work, particular consideration was given to the methods of preparation and characterization of zinc oxide (ZnO) thin films, with excellent electrical, catalytic, magnetic and optical properties with a view to their doping with polyoxyethylenated surfactants by use of Tweens.

In this perspective, an experimental work is recommended in search of new directions of growth of crystallites and new morphologies of these films.

Key words: Thin films, Nanomaterials, ZnO ; Surfactants, crystallites, morphologies.

ملخص

تجذب أغشية ZnO الرقيقة اهتماما كبيرا من وجهة نظر أساسية وتطبيقية، نظرا لخصائصها المستغلة للغاية. في هذا العمل الببليوغرافي، تم إيلاء اعتبار خاص لطرق تحضير وتوصيف أغشية أكسيد الزنك (ZnO)، بخصائص كهربائية وحافزة ومغناطيسية وبصرية ممتازة بهدف تعاطي المنشطات مع المواد الخافضة للتوتر السطحي من عائلة بولي أوكسي إيثيلينات (توين).

في هذا المنظور، يوصي بعمل تجريبي للبحث عن اتجاهات جديدة لنمو البلورات وأشكال جديدة من هذه الأفلام.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، المواد النانوية، ZnO السطحي، البلورات، الأشكال

Liste des abréviations

ZnO	Oxyde de zinc
eV	l'électronvolt
μm	Le micromètre
E_g	Energie de gap
GaN	Le nitrure de gallium
Pa	Pascal
λ	Longueur d'onde
α_{ij}	coefficient de la dilatation thermique
Si	Silicium
SiO ₂	Le dioxyde de silicium
Cu ₂ O	l'oxyde cuivreux
CdO	l'oxyde de cadmium
Ω	Ohm
PVD	Physicalvapordeposition
CVD	Chemicalvapordeposition
MEB	La microscopie électronique à balayage
UV-Vis	Spectroscopie ultraviolet-visible
I	l'intensité de la lumière

Liste des figures

Chapitre I

<i>Figure I.1 : Les trois modes de croissance d'une couche mince, I) Volmer-Weber, II) Frank-van der Merwe, III) Stranski-Krastanov</i>	08
Figure I.2 : Structure hexagonale du ZnO.....	08
Figure I.3: Représentation de la structure cristalline du ZnO orientée perpendiculairement à la surface du substrat.....	09
Figure I.4; Structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc....	10
Figure I.5 Evolution de la transmission sur une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de quartz à différentes températures et différentes pressions d'oxygène en fonction de la longueur d'onde : (a) 200 °C, 0,05 Pa ; (b) 200 °C, 20 Pa ; (c) 700 °C, 0,05 Pa et (d) 700 °C, 20 Pa.....	11
Figure I.6 Réflexion en fonction de la longueur d'onde d'un substrat de silicium seul (courbe du bas) et d'une couche mince de ZnO déposée sur silicium (courbe du haut).....	12
<i>Figure I.7:</i> Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO.....	14
<i>Figure I.8</i> Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO ₂ /Si.....	15
Figure I.9: Dopage de type n.....	17
Figure I.10: Dopage de type p.....	18

Chapitre II

Figure II.1: Organigramme des différentes méthodes de dépôt des couches minces.....	20
Figure II.2: les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel.....	22
Figure II.3 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	24
Figure II.4 : Principe de l'ablation laser.....	25
Figure II.5 : principe de l'évaporation thermique.....	26
Figure II.6. Schéma d'un MEB.....	27

Figure II.7. Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un cristal.....	29
Figure II-8. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	29
Figure II-9. Spectre de diffusion Raman.....	32
Figure II-10. Schéma du montage expérimental de la spectroscopie Raman. ...	33
Figure II.11: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible..	34
Figure II.12 schéma représentations de méthode des quatre pointes.....	35

Chapitre III

Figure III.1. Micrographies SEM de couches minces de ZnO déposées. (a-c) À partir de précurseurs non broyés déposés à 375, 400 et 450 ° C, respectivement. (d-k) À 375 ° C, à partir de précurseurs broyés à 300, 400, 500 et 600 tr / min à 1 h et 3 h.....	39
Figure III.2 : Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO préparées avec différents pourcentages de l'Al de 0 à 5 %.....	41
Figure III.3 : Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO préparées avec différents dopages d'Al.....	42
Figure III.4 Profil DRX pour ZnO intrinsèque et ZnO dopé Al.....	43
Figure III.5 Spectres de transmission optique des films ZnO et Al-ZnO (a) et $(\alpha h\nu)^2$ en fonction du graphique $(h\nu)$ (b).....	44

1. Sommaire

Liste des Figure.....	i
Liste des abréviation.....	ii
Résumé	1
Introduction Générale.....	3
Chapitre I: Couches minces d'Oxyde de Zinc, ses propriétés et ses applications.....	5
I.1-Introduction.....	6
I.2 Définition d'une couche mince.....	7
I.3 Mécanisme de formation d'une couche mince	7
I.4 Propriétés du ZnO.....	8
I.4.1Propriétés structurales.....	8
I.4.3 Propriétés électriques.....	10
I.4.4 Propriétés optoélectroniques.....	10
I.4.5.Propriétés optiques.....	11
I.4.6.Propriétés thermiques.....	13
I.5 Applications des couches minces de ZnO.....	13
I.5.1. Cellules photovoltaïques.....	14
I.5.2. Capteur piézoélectrique.....	15
I.5.3 Capteur de gaz.....	16
I.6. Les oxydes transparents conducteurs	16
I.7 Dopage de Semi-conducteurs.....	17
I.7.1 Dopage de type n	17
I.7.2Dopage de type p.....	18
Chapitre II : Techniques de dépôts & de caractérisations des couches minces.....	19
II.1 Techniques de dépôts des couches minces.....	20
II.1.1) Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).....	21
II.1.1.1) Les méthodes en phase gazeuse.....	21
II.1.1.2) Les méthodes en phase liquide (LPD).....	21
II.1.1.2.1) Spray pyrolyse.....	21
II.1.1.2.2) Sol gel.....	21
II.1.2 Méthodes physiques.....	23
II.1.2.a. La pulvérisation cathodique.....	23

Sommaire

II.1.2.b. Ablation laser.....	24
II.1.2.c. L'évaporation thermique.....	25
II.2. Techniques de caractérisations des couches minces.....	27
II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	27
II.2.2. Diffractométrie de rayons X (DRX).....	28
II.2.3. Spectroscopie Raman.....	31
III.2.4. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis).....	33
III.2.5. Caractérisation électrique (méthode quatre pointes).....	34
Chapitre III : Synthèse bibliographique.....	36
III.1 Introduction.....	37
III.2 Etude comparative des couches minces ZnO.....	37
III.2.1 Travaux de Sara Marouf et al (2016).....	37
III.2.1.1 Morphologie de la surface.....	38
III.2.1.2 <i>Structure cristalline et transmittance des films</i>	38
III.2.2 Travaux de Viridiana Mata et al (2018).....	38
III.2.2.1 <i>Morphologie de la surface</i>	39
III.2.2.2 <i>Structure cristalline et transmittance des films</i>	40
III.3 Etude des couches minces ZnO dopées.....	40
III.3.1 Travaux de K. Dakhsi et al (2014).....	40
III.3.1.1 <i>Propriétés structurales</i>	40
III.3.1.2 <i>Propriétés optiques</i>	42
III.3.2 Travaux de Saad Rahmane et al (2008).....	43
III.3.2.1 <i>Propriété structurales</i>	44
III.3.2.2 <i>Propriétés optiques</i>	44
III.3.3 Travaux de G. Kenanakis et al (2014).....	45
III.3.3.1 <i>Morphologie de la surface</i>	45
III.3.3.2 <i>Propriétés structurales et transmittance</i>	45
III.3. Dépôt des couches ZnO dopées en tensioactifs.....	46
III.3.1 Travaux de Ciara S. McNally et al.(2011).....	46
III.3.2 Travaux de de N. Beiraghdar (2015).....	47
III.4 Etude comparative des propriétés électrique et optoélectronique des couches minces.....	47
Conclusion Générale.....	49

Sommaire

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) 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 optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques. Les couches minces sont de plus en plus utilisées dans des applications innovante d'une part dans l'industrie du verre et des céramiques et d'autre part dans l'industrie des polymères.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la Terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

Pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant un important effort de recherche a été entrepris ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, capteur à gaz transducteurs optoélectronique. L'oxyde de Zinc préparé en couche mince jouit de plusieurs caractéristiques (transparence, large conductivité, stabilité chimique, facilité d'élaboration etc...) ce qui fait de ces matériaux un sérieux candidat pour ces applications.

Une étude systématique de comparaison de déférente étude concernant le dépôt des couches mince de l'oxyde de zinc sur leurs propriétés optiques, structurales, morphologiques et électriques reste un passage obligé pour une meilleure compréhension des phénomènes accompagnant ces types de dépôts.

Notre mémoire s'articulera autour de trois chapitres :

Nous consacrons le premier chapitre de ce mémoire à quelques notions sur les couches minces en suite, nous faisons une présentation assez générale sur l'oxyde de zinc ZnO, ses propriétés et ses applications.

Au deuxième chapitre, une présentation des techniques de dépôt des couches minces et leurs techniques de caractérisations structurales comme la DRX, MEB et spectroscopie Raman et l' UV visible.

Introduction générale

Dans le troisième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats des principales récentes études accomplies dans cette thématique. Pour cela, une comparaison des paramètres de dépôt des couches minces de ZnO a été relié aux propriétés structurales, et optiques (transparence). Ensuite, a été entamé l'effet du dopage des couches minces sur leurs propriétés électriques et optoélectroniques .

Enfin, une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats passés en revue.

Chapitre I

I.1-Introduction:

Depuis ces vingt dernières années, les couches minces d'oxyde de zinc ont connu un intérêt croissant dans des nombreuses recherches en raison de leurs multiples applications potentielles. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique en comparaison avec le CdS, semi-conducteur, photoconducteur, piézoélectrique et il peut servir de guide d'onde optique. C'est un cristal à structure hexagonale de type Wurtzite appartenant à la classe 6mm. Il a un grand gap de l'ordre de 3.3 eV et se caractérise par un coefficient de transmission de 90 % environ dans le spectre visible. Sa conductivité peut être contrôlée par les paramètres d'élaboration au moyen d'un dopage avec des impuretés habituellement les éléments du groupe III. En outre, les films de ZnO ont montré une bonne stabilité chimique contre le plasma d'hydrogène ce qui est important dans la fabrication des cellules solaires basés sur le Si-H.

Les couches minces de ZnO peuvent tout aussi bien être employées en tant que fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires en plus de leur utilisation dans les varistances [1] et les sondes de gaz.

Des nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces de ZnO, telles que l'ablation laser [2], RF magnétron Sputtering [3], la déposition en phase vapeur [4], le Spray pyrolysis [5] et le processus sol-gel [6,7], etc.

Le dopage de ZnO par des éléments appropriés peut améliorer ses caractéristiques optiques et accélérer la course pour ses applications pratiques. En particulier le dopage du ZnO par l'Aluminium qui peut considérablement modifier ses propriétés physiques.

Les nano cristaux d'oxyde de zinc (ZnO) ont reçu un intérêt particulier en raison de leurs performances distinguées en électronique, optique et photonique. Ce qui caractérise le semi-conducteur ZnO est surtout sa large bande interdite (3,37 eV) et sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV) à température ambiante.

Notons que les propriétés physiques des nano cristaux dépendent de leur taille et de leur polymorphisme en nano-fils, nano-aiguilles ou nano-tiges [8].

I.2 Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur).

Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même que la conductivité électrique.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui 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 plus cet effet de bidimensionnalité sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif[9].

I.3 Mécanisme de formation d'une couche mince

On peut 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'Ilots, puis une formation d'Iles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces Iles.

Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'Ilots peuvent être décrites selon la figure I.1 comme étant:

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

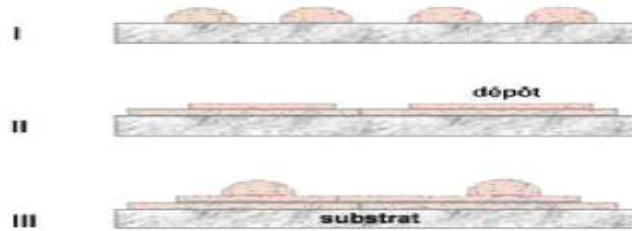


Figure I.1 : Les trois modes de croissance d'une couche mince, I) Volmer-Weber, II) Frank-van der Merwe, III) Stranski-Krastanov [10].

I.4 Propriétés du ZnO

I.4.1 Propriétés structurales

Les premières études cristallographiques de l'oxyde de zinc remontent aux années 30 (Bunn[11]). Ce matériau se cristallise en un réseau hexagonal de type wurtzite, dans lequel les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène. Un exemple de la structure hexagonale du ZnO en poudre est montré dans la Figure I-2. Les grandeurs a et c correspondent aux paramètres de maille et ont pour valeur 0,3249 nm et 0,5206 nm respectivement (JCPDS "International Center for Diffraction Data") [12].

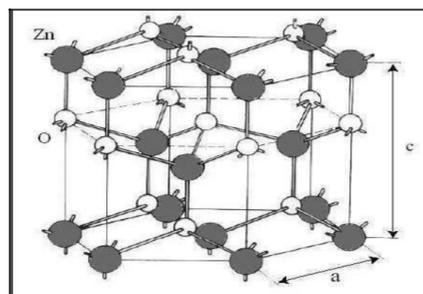


Figure I.2 : Structure hexagonale du ZnO [13]

L'étude et la croissance de l'oxyde de zinc en couches minces revient en force depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives. La croissance de l'oxyde de zinc en couches minces fait apparaître des cristallites selon l'axe c (002) perpendiculaires au plan du substrat. Un exemple de la structure du ZnO en couches minces est montré dans la Figure I.3.

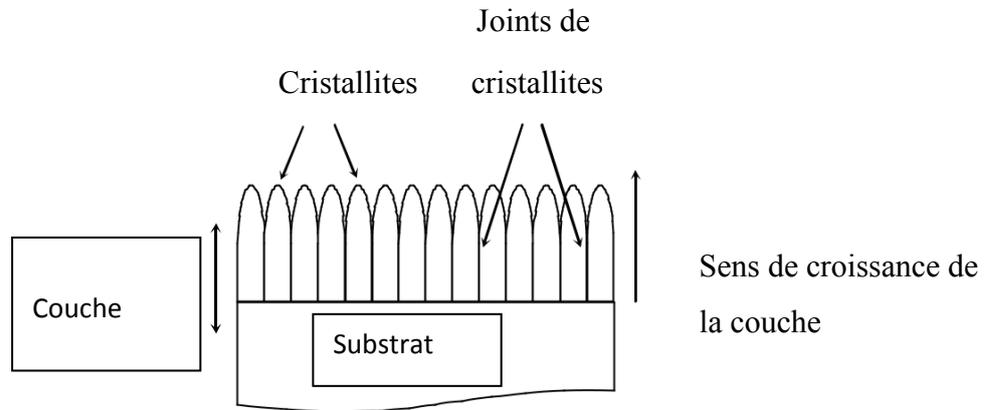


Figure I.3: Représentation de la structure cristalline du ZnO orientée perpendiculairement à la surface du substrat [14].

Ses propriétés sont fortement liées aux modes de préparation et les paramètres technologiques devant être parfaitement maîtrisés afin d'obtenir les propriétés recherchées. Il est montré par exemple que la méthode de synthèse influe sur la qualité du matériau élaboré. Ainsi, La pulvérisation cathodique en radiofréquence donne de meilleurs résultats que la pulvérisation cathodique en continu [15]. De même la température de dépôt modifie les propriétés structurales de la couche élaborée [16] : par exemple un recuit à 800 °C pendant 2h en présence d'eau permet d'améliorer la qualité cristalline de la couche.

La nature du substrat a également un impact sur les propriétés cristallines du ZnO. Un film déposé sur un substrat de kapton montre une plus forte orientation de croissance privilégiée selon l'axe c (002) comparé à un film déposé sur un substrat en verre ou en silicium [17]. La géométrie de la couche modifie également la structure du ZnO; la taille des cristallites augmente de 15 nm à 23 nm lorsque l'épaisseur du film passe de 139 nm à 427 nm [18].

I.4.3 Propriétés électriques

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n . Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [19].

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une gamme de 10^{-4} - $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ [20-21]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques.

I.4.4 Propriétés optoélectroniques

Nous montrons dans la Figure I.4 les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc. Les états $2p$ de l'oxygène forment la bande de valence et les états $4s$ du zinc constituent la zone de conduction.

Ces structures montrent que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. Sa largeur de bande interdite fondamentale E_g est d'environ 3,37 eV à la température ambiante, et est supérieure aux semi-conducteurs classiques (Si : $E_g = 1,11$ eV, GaAs : $E_g = 1,43$ eV). Cette valeur correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Elle peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage entre 3,3 eV et 3,39 eV [22].

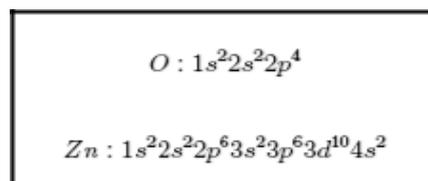


Figure I.4; Structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc [23].

Par ailleurs, le ZnO possède une grande valeur d'énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour GaN). Cette valeur dépend des paramètres technologiques d'élaboration du ZnO.

I.4.5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par plusieurs techniques. Elles concernent l'étude de l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence ou encore le gap optique.

Un exemple d'évolution de la transmission en fonction de la longueur d'onde sur une couche mince de ZnO est montré dans la Figure I.5, Nous pouvons constater que la transmission est maximale pour des longueurs d'onde entre 370 nm et 380 nm correspondantes à la gamme du visible.

La part de puissance transmise est fonction de la température de dépôt pouvant aller au-delà de 90% dans la lumière visible sur les films déposés à haute température (*cf.* Figure 5 (c) et (d)) et sous une haute pression d'oxygène (*cf.* Figure I.5(b)).

Pour expliquer ces phénomènes, les auteurs ont également étudié les propriétés structurales de leurs couches. Pour la même température de dépôt, le film déposé sous une pression d'oxygène (*cf.* Figure 5 (b)) de 20 Pa montre une meilleure qualité cristalline que celui élaboré sous 0,05 Pa (*cf.* Figure I.5 (a)). Sous la même pression d'oxygène, le film déposé à 700 °C (*cf.* Figure 5 (d)) fait apparaître des cristallites plus grosses que celui déposé à 200 °C (*cf.* Figure I-14 (b)).

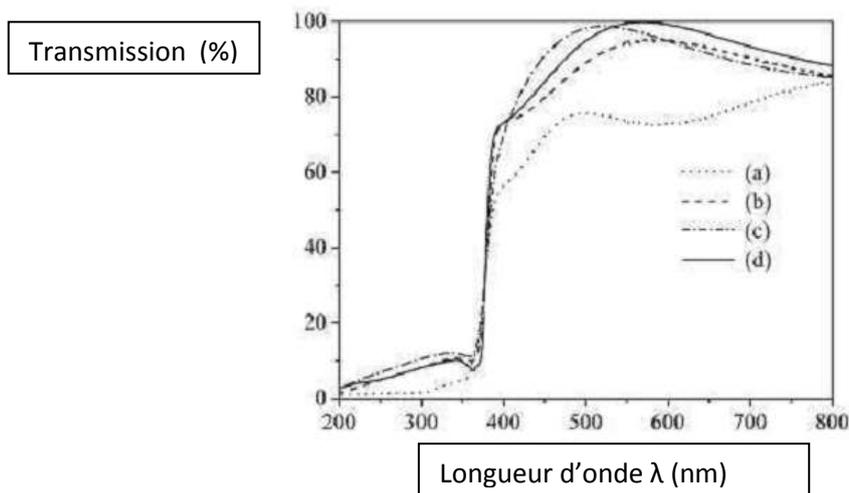


Figure I.5 Evolution de la transmission sur une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de quartz à différentes températures et différentes pressions d'oxygène en fonction de la longueur d'onde : (a) 200 °C, 0,05 Pa ; (b) 200 °C, 20 Pa ; (c) 700 °C, 0,05 Pa et (d) 700 °C, 20 Pa [24].

Ces résultats nous montrent que la transmittance du ZnO dépend de sa qualité cristalline et de la nécessité de bien maîtriser les paramètres technologiques de dépôt.

La Figure I.6 montre un exemple d'étude de la réflexion dans l'infrarouge réalisée sur une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de silicium. A des fins de comparaison est également indiquée sur la même figure l'évolution de la réflexion sur un substrat de silicium seul.

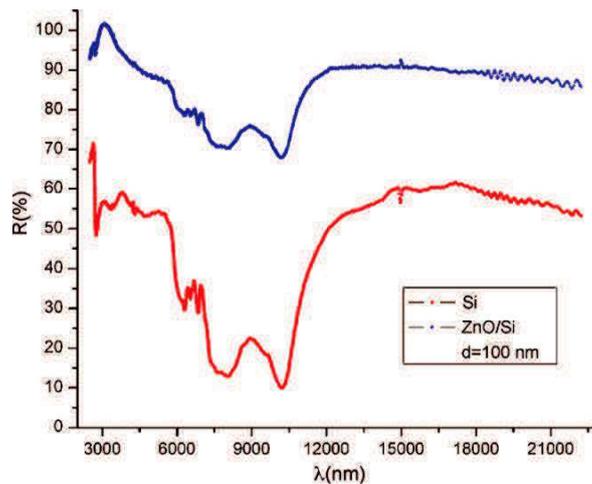


Figure I.6 Réflexion en fonction de la longueur d'onde d'un substrat de silicium seul (courbe du bas) et d'une couche mince de ZnO déposée sur silicium (courbe du haut)[25].

Comparativement au silicium, nous observons que la couche de ZnO réfléchit la majorité de l'énergie du rayonnement infrarouge. Ceci est expliqué par la rugosité de la surface de la couche de ZnO. Le substrat de silicium a une rugosité d'environ 1,6 nm et la couche de ZnO déposée sur le substrat de silicium a une surface plus rugueuse d'environ 2,4 nm [26].

Les propriétés optiques du ZnO montrent ainsi un intérêt pour la réalisation de diodes transparentes dans les cellules solaires ou la protection de systèmes électroniques contre les rayons infrarouges.

Chapitre I : Couches minces d'Oxyde de Zinc, ses propriétés et ses applications

I.4.6. Propriétés thermiques

Les conditions de dépôt, et en particulier le traitement thermique, influencent significativement les propriétés microstructurales, électriques et optiques des couches. Dans ce cas, il est important de connaître les paramètres thermiques du matériau qui déterminent son comportement en fonction de la température, il s'agit :

i) Du coefficient de la dilatation thermique noté α_{ij} est l'expansion en volume du matériau suite à un réchauffement à pression constante. Pour l'oxyde de zinc en structure hexagonale, le coefficient de dilatation n'est pas le même dans toutes les directions. Dans la littérature, les valeurs rapportées pour l'oxyde de zinc peuvent être différentes selon la direction, par exemple $6,05 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (α_{11}) et $3,53 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (α_{33}) à $0 \text{ }^\circ\text{C}$, ou bien $3,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (α_{11}) et $3,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (α_{33}) à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ [27].

ii) De la conductivité thermique qui est un paramètre cinétique déterminé par le degré de liberté des contributions vibratoires, rotationnelles et électroniques. C'est un paramètre important du matériau lorsqu'on l'utilise dans les dispositifs électroniques, optoélectroniques à haute puissance et à haute température [28]. La conductivité thermique de l'oxyde de zinc en couche mince est de l'ordre de $15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [29].

iii) De la capacité thermique massique, appelée aussi chaleur spécifique est un paramètre qui définit la chaleur requise pour élever de $1 \text{ }^\circ\text{C}$ la température de l'unité de masse du matériau. Elle est indépendante de la qualité et de la forme du matériau. Par exemple, une valeur de $519 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour la capacité thermique massique du ZnO non dopé déposé sur un substrat de verre à la température ambiante a été obtenue dans l'étude de Kh.T. Igamberdiev *et al.* [30].

I.5 Applications des couches minces de ZnO

Grâce à ses excellentes propriétés piézo-électriques, optiques, semi-conductrices et catalytiques, les couches minces de ZnO jouent un rôle très important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus important depuis ces deux dernières décennies.

Chapitre I : Couches minces d'Oxyde de Zinc, ses propriétés et ses applications

I.5.1. Cellules photovoltaïques

Par principe, une cellule solaire est un système constitué de matériaux semi-conducteurs qui consiste à transformer l'énergie solaire en en courant électrique continu. Ceci nécessite des électrodes transparentes et conductrices dans le domaine du visible, afin, d'assurer le passage du courant électrique généré à travers le composant tout en laissant passer la lumière.

Grâce à ses propriétés optiques, électriques et électroniques (forte transparence dans l'UV, conductivité électrique considérable, large gap optique), l'oxyde de zinc peut servir comme électrode transparente dans les cellules solaires photovoltaïques et les photopiles [31, 32, 33] comme le montre l'exemple suivant d'une photopile à base de CIGS [Cuivre, Indium, Galium, Sélénium] (Figure I.7).

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

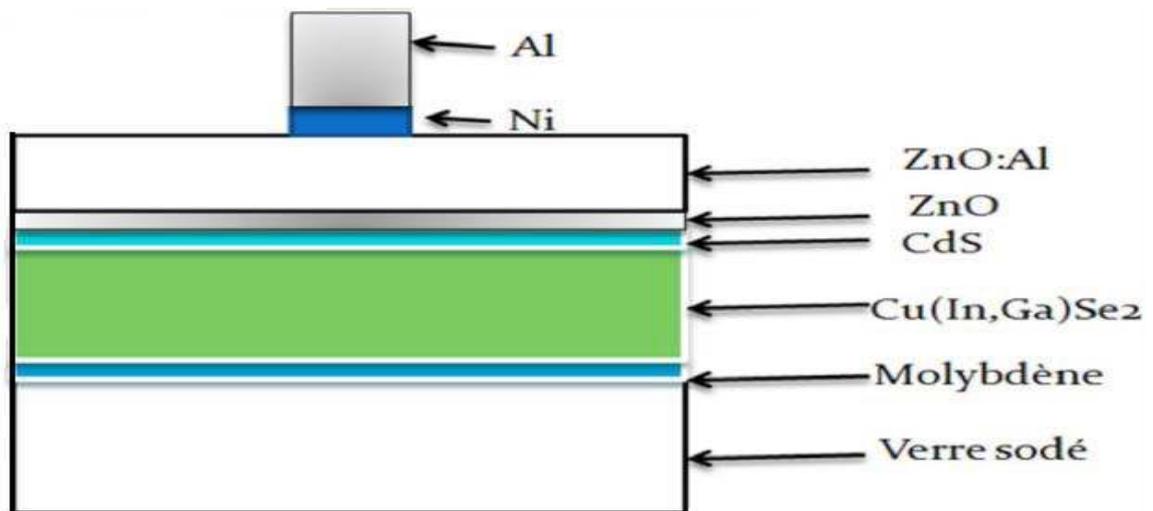


Figure I.7: Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO [34].

Chapitre I : Couches minces d'Oxyde de Zinc, ses propriétés et ses applications

I.5.2. Capteur piézoélectrique

L'effet piézoélectrique dans les couches minces de ZnO est lié à sa structure cristallographique non centro-symétrique, ce qui engendre une déformation lors de l'application de forces externes. Ceci dû à l'apparition d'une différence de potentiel électrique entre les surfaces de la couche. De plus, l'application d'un champ électrique externe au matériau provoque un déplacement des ions des mailles élémentaires, par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal.

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont de bons candidats pour la fabrication des différents dispositifs électroniques (redresseurs, filtres, résonateurs pour les communications radio et les dispositifs de traitements d'images). De plus, il est utilisé en tant que dispositif à onde acoustique de surface [35].

Le schéma de la figure I.8 montre un exemple de résonateur SAW (Surface Acoustic Wave) réalisé à partir d'un film mince de ZnO, est composé de deux électrodes interdigitées déposées sur une couche piézoélectrique de ZnO. L'onde acoustique est engendrée à la surface de la couche de ZnO en raison de l'application de la différence de potentiel aux électrodes.

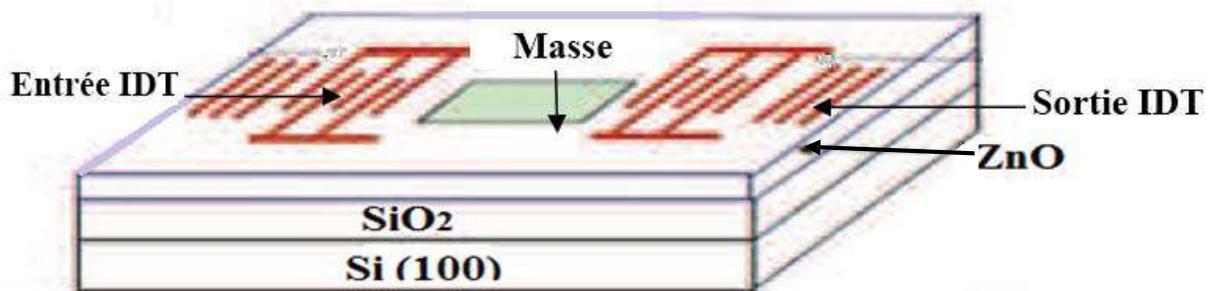


Figure I.8: Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO₂/Si [36].

Chapitre I : Couches minces d'Oxyde de Zinc, ses propriétés et ses applications

I.5.3 Capteur de gaz

L'oxyde de Zinc et un semiconducteur à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO, H₂...) va entraîner une augmentation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO, tandis que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. En effet les performances d'un capteur à gaz (Sensibilité, Sélectivité, Stabilité, Réversibilité, Recouvrement et la répétabilité) sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. En raison de ses propriétés chimiques, l'oxyde de zinc devient un bon candidat pour la détection de gaz. Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone. D'autres capteurs de gaz à base de ZnO dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine [37,38].

I.6. Les oxydes transparents conducteurs

Les oxydes transparents conducteurs (TCO pour Transparent ConductingOxide) forment une classe de matériaux combinant deux propriétés, à savoir: la conduction électrique et la transmittance dans le domaine visible de la lumière. Historiquement, les premières mentions de matériau à la fois transparent et conducteur datent de 1907 avec les travaux de K. Bädeker Il s'est notamment intéressé à l'oxyde de plomb PbO, l'oxyde cuivreux Cu₂O et l'oxyde de cadmium CdO. Celui-ci, avait les meilleures propriétés avec des résistivités descendant jusqu'à $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

Si quelques sources mentionnent de tels matériaux depuis lors, il a fallu attendre les années 90 pour que véritablement, un essor soit constaté, La quantité de publication croît exponentiellement depuis les années 80. Entre 2011 et 2014, le nombre de publications est presque égal au nombre de publications entre 2001 et 2010, et au rythme actuel, nous pouvons extrapoler que leur nombre sera environ le double pour la décennie 2011-2020 par rapport à la décennie 2001-2010, montrant l'intérêt grandissant de ce type de matériaux.

Chapitre I : Couches minces d'Oxyde de Zinc, ses propriétés et ses applications

Les TCO sont en réalité des semi-conducteurs, et en tant que tel, ils peuvent être de deux types : type n (conductions assurées par les électrons) et type p (conduction assurée par les trous). Or, tous les TCO précédemment mentionnés (ITO, SnO₂-X, ZnO) sont de type n.

Les TCO de type p existent également, mais même les meilleurs d'entre eux ont des performances significativement inférieures aux TCO de type n, notamment au niveau de la résistivité. Ces matériaux sont principalement l'oxyde cuivreux Cu₂O et des composés mixtes dérivés, notamment la phase Delafossite CuMO₂ (où M = Al, Ga, In, Y, Sc, La, Al étant l'élément historique et le plus courant des phases mixtes telles que SrCu₂O₂ (SCO)[39].

I.7 Dopage de Semi-conducteurs

Il existe deux types de dopage de type n et de type p:

I.7.1 Dopage de type n

Un semi-conducteur type n est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs. On dit que le semi-conducteur est dopé.

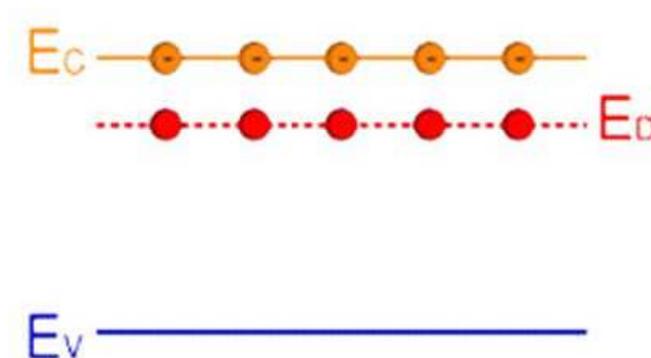


Figure I.9: Dopage de type n.

Chapitre I : Couches minces d'Oxyde de Zinc, ses propriétés et ses applications

Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type N parce qu'ils contiennent un excès d'électrons [39]. L'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque.

I.7.2 Dopage de type p

Ce sont les semi-conducteurs dans lesquels nous avons introduit volontairement des impuretés accepteurs. Ces impuretés peuvent facilement capter un électron pour saturer sa couche externe. On dit que le semi-conducteur est dopé. L'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un niveau situé au-dessus de la bande de valence où l'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence.

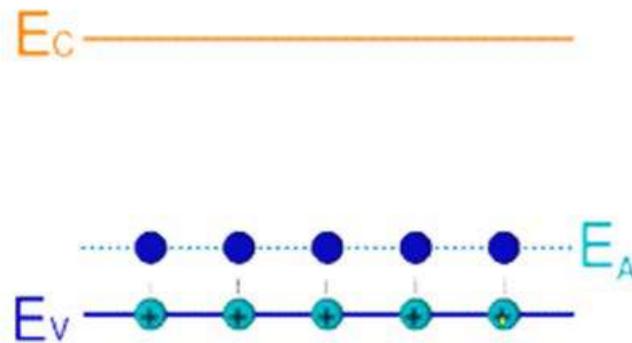


Figure I.10: Dopage de type p.

Chapitre II

II.1 Techniques de dépôts des couches minces

Les couches minces peuvent être déposées en utilisant une grande variété de techniques selon les applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues à partir d'une phase liquide ou d'une phase vapeur, par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution [40], l'électrodéposition par synthèse électrochimique [41] ou la voie sol-gel [42]. Par contre, avec la voie vapeur, on distingue deux méthodes: physiques « PVD » pour « Physical vapor deposition » et les méthodes chimiques « CVD », pour « Chemical vapor deposition ».

Dans ce chapitre nous présentons les techniques fréquemment utilisées pour le dépôt des couches minces.

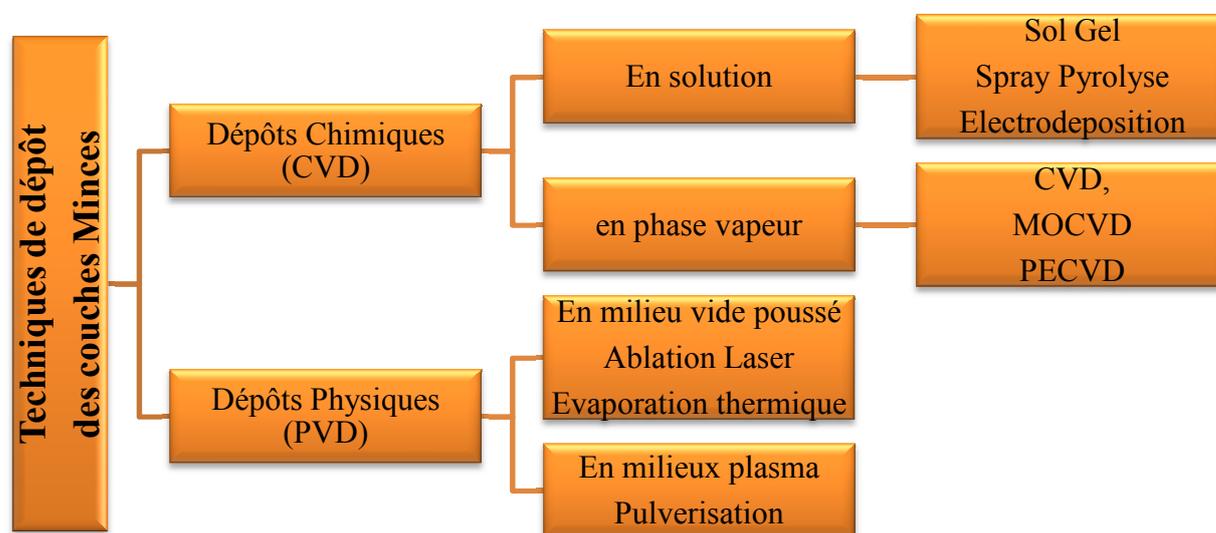


Figure II.1: Organigramme des différentes méthodes de déposition des couches minces

II.1.1) Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) :

II.1.1.1) Les méthodes en phase gazeuse:

Les méthodes par CVD permettent d'obtenir des couches minces à partir des atomes du matériau source à déposer sont transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat où il y a réaction entre le gaz et la surface. Cette technique utilise plusieurs sortes de précurseurs tels que des organo-métalliques (MOCVD) pour (METAL-ORGANIC CVD) (: soit à pression atmosphérique ou basse pression) ou encore un plasma (PECVD, pour « Plasma-Enhanced CVD »).

Ces dépôts restent assez peu coûteux puisqu'ils peuvent se faire à différents niveaux de vide et même jusqu'à une pression atmosphérique (APCVD, pour « Atmosphère-Plasma CVD »).[43]

II.1.1.2) Les méthodes en phase liquide (LPD):

Les dépôts en phase liquide (LPD, pour « Liquid Phase Deposition », ou CSD, pour « Chemical Solution Deposition ») bien souvent moins coûteuses du fait de leurs dispositifs moins onéreux. On trouvera des synthèses hydrothermales, les "spray-pyrolyses" et le procédé sol-gel[44].

II.1.1.2.1) Spray pyrolyse :

Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [45].

II.1.1.2.2) Sol gel:

La méthode sol-gel permet de réaliser un grand nombre de matériaux sous diverses formes comme le montre la figure I.4. A partir de gels polymériques, il est possible d'obtenir des aérogels ou des xérogels en fonction de la vitesse du séchage.

Dans le premier cas (aérogels), la structure du gel est conservée après un séchage supercritique. Dans le second (xérogels), la structure du gel s'effondre pendant

L'étape du séchage, le gradient de pression développé pendant le séchage induisant des contraintes capillaires importantes dans le gel.

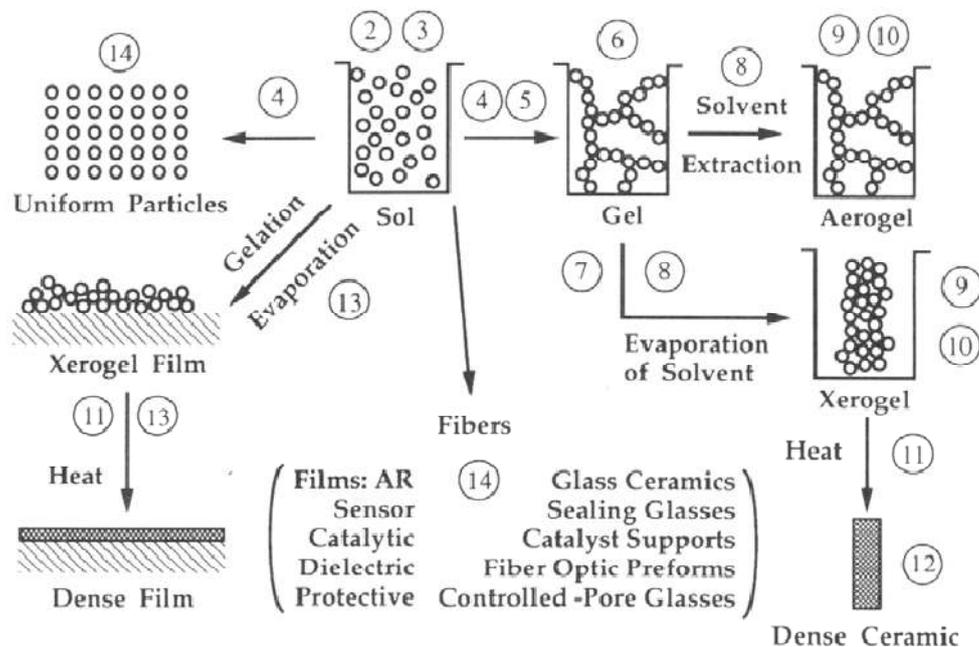


Figure II.2: les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel. [44]

En effet, à partir d'un xérogel, il est possible de réaliser un échantillon pulvérulent par broyage, puis un massif polycristallin dense par pression et traitement thermique (frittage). Des xérogels massifs d'assez grande taille peuvent aussi être réalisés par séchage lent sous une atmosphère humide. A partir de sols, il est possible de réaliser des fibres par coulage dans une gaine et des couches minces par dépôt sur une surface. Les échantillons polycristallins denses correspondants sont également obtenus par traitement thermique.

Notons que les couches minces peuvent être réalisées à partir de la méthode sol-gel soit par pulvérisation (« spraying ») soit par centrifugation (« spin-coating »), qui consiste à déposer des gouttes de sol précurseur sur un substrat tournant, soit par trempage (« dip-coating »). Celle-ci consiste à plonger un substrat dans le sol précurseur et à le retirer à vitesse constante [44].

II.1.2 Méthodes physiques

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes.

Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- ✓ La création des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- ✓ Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- ✓ Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

II.1.2.a. La pulvérisation cathodique :

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible qui est introduite dans une enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) ; le bombardement de la cible se fait à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible.

Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique est présenté sur la figure II.3, c'est une diode plane qui possède une cathode de diamètre variant entre 10 et 30 cm tandis que la distance cathode anode se situe entre 5 et 10 cm.

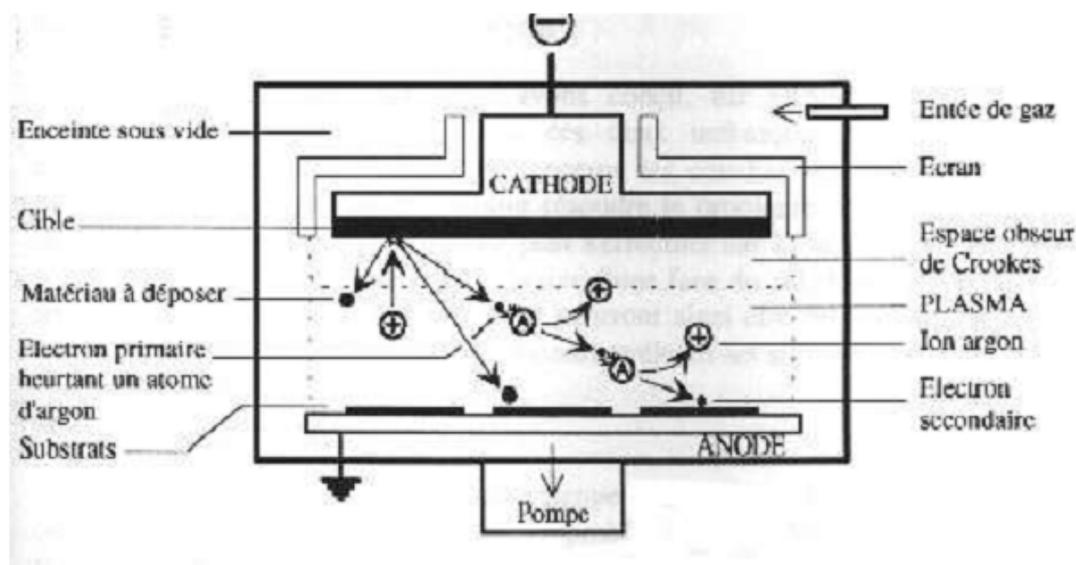


Figure II.3 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [46]

Les atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode (c'est une électrode qui est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres). Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge autoentretenu si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mTorr). Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt.

II.1.2.b. Ablation laser :

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide (figure II.4). Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement [47-48].

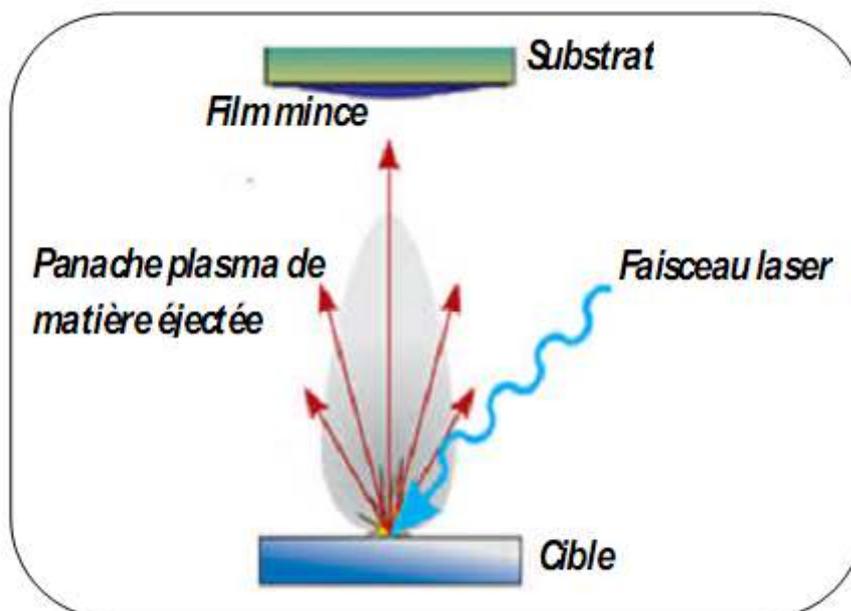


Figure II.4 : Principe de l'ablation laser.

Cette technique, connue depuis plus de 20 ans, a prouvé toute son efficacité concernant le dépôt d'une large variété de matériaux. Les avantages de la PLD sont ainsi multiples et c'est un procédé de laboratoire qui permet le dépôt d'une multitude de composés de haute pureté allant des supraconducteurs à haute température aux matériaux durs.

La pureté des dépôts ne dépend, dans ce cas, que de la pureté de la cible utilisée. Le principal avantage de cette technique est le dépôt à température ambiante permettant ainsi le revêtement sur tout type de substrats allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères [49]. Les lasers utilisés délivrent généralement des impulsions courtes de durée nanoseconde (10^{-9} s) ou ultra-courtes de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes (10^{-15} s), parfois qualifiées de sub-picosecondes).

II.1.2.c. L'évaporation thermique :

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure II.5). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son 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 [50].

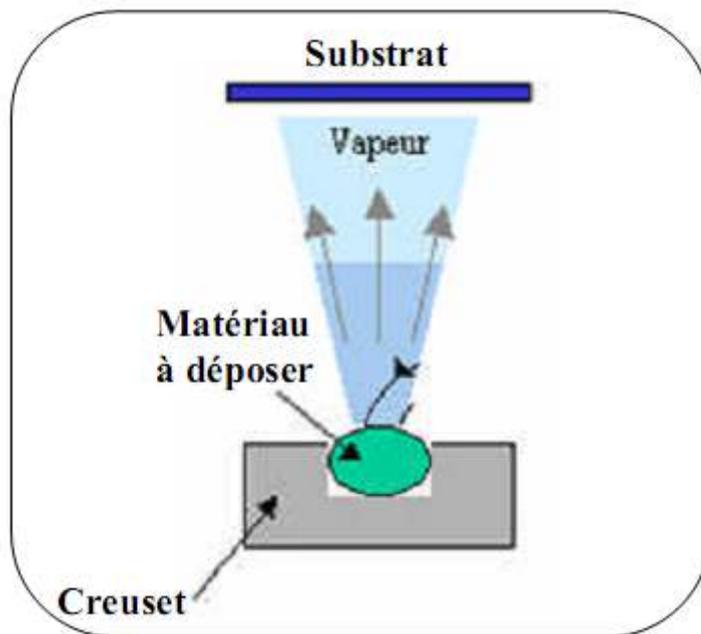


Figure II.5 : principe de l'évaporation thermique.

Cette méthode est la méthode 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 du plasma comme intermédiaire.

Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent puisqu'il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas alors 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.

II.2. Techniques de caractérisations des couches minces

Les techniques de caractérisation des couches qui vont être présentés dans cette partie sont microscopie électronique à balayage, la diffractométrie de rayons X, les spectroscopies à transformée de Fourier, Raman, l'UV-visible ainsi que la caractérisation électrique.

II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution, allant de 0,4 nm à 10 nm et dépassant largement celle de la microscopie optique.

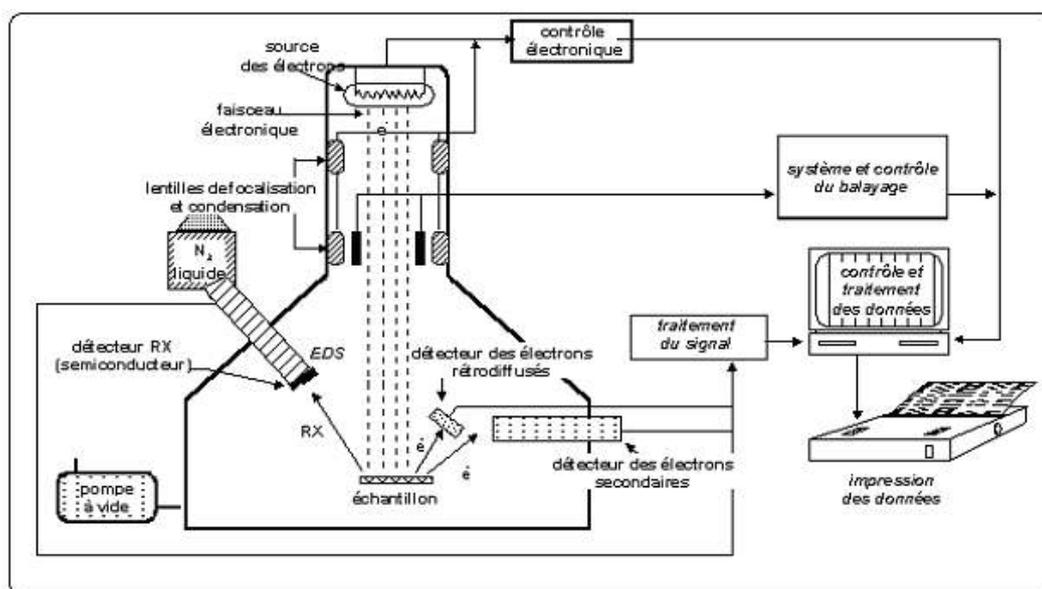


Figure II.6. Schéma de principe de la microscopie MEB [51]

Son principe, issu des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 [56-57], est basé sur l'interaction électrons-matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode), est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages appelé la colonne électronique (Figure II-6).

Chapitre II : Techniques de dépôts & de caractérisations des couches minces

Suite à cette irradiation l'échantillon réémet des électrons secondaires qui sont redirigés et accélérés vers un détecteur. Le détecteur enregistre l'intensité du flux d'électrons qui est directement liée à la topographie du point d'impact et à la nature de la surface en ce point. En balayant ainsi le faisceau incident sur la surface de l'échantillon, on arrive à faire sa cartographie.

II.2.2. Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Son principe repose sur la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Avec :

d_{hkl} : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire (Figure II-7).

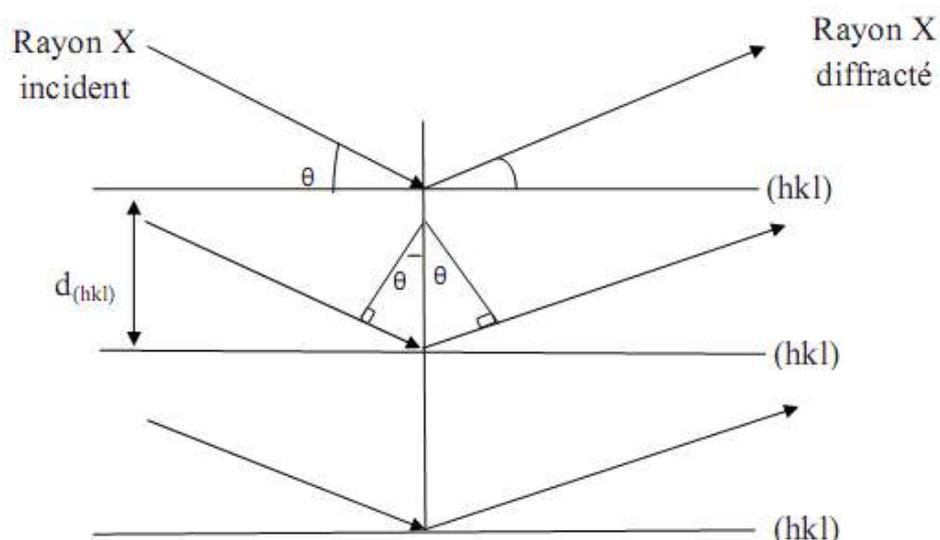


Figure II.7. Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un cristal.

Il existe plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée, et c'est sous cette configuration. Le dispositif expérimental est représenté à la Figure II-8. [52]

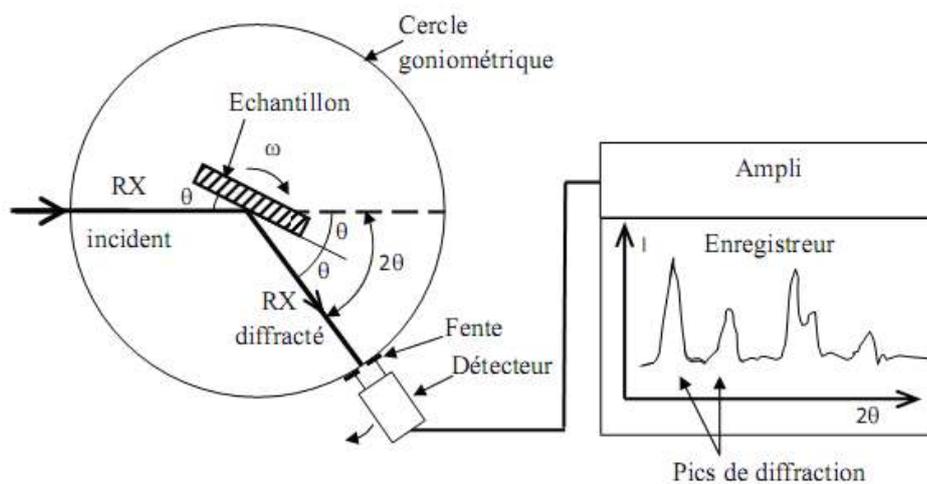


Figure II-8. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

Chapitre II : Techniques de dépôts & de caractérisations des couches minces

Ce montage comprend un tube à rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents.

On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés diffractogrammes qui représentent l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ . Ainsi, à l'aide des tables qui existent dans les bases de données (fiches ASTM – American Society for Testing Materials), on peut procéder à l'identification de la phase et des paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes.

Deux matériaux d'anticathode sont très utilisés pour générer les rayons X : le cobalt et le cuivre. Pour le cuivre, on utilise la raie $K\alpha = 0,15406$ nm, et pour le cobalt, la raie $K\alpha = 0,17909$ nm (dans les deux cas, il s'agit de la raie α_1 , la raie α_2 étant filtrée).

La taille des grains des cristallites est donnée par la méthode de Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction :

$$L(hkl) = \frac{k \lambda}{\beta_e \cos \theta_{hkl}}$$

Avec :

$L(hkl)$: diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille de plans (hkl).

k : facteur de forme. Ce facteur vaut 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope.

θ_{hkl} : Angle de diffraction.

β_e : Largeur à mi-hauteur de la raie (hkl) considérée, donnée par

$$\beta_e = \sqrt{\beta^2 + \beta_0^2}$$

Chapitre II : Techniques de dépôts & de caractérisations des couches minces

où β représente la largeur à mi-hauteur observée sur le diffractogramme et β_0 représente l'élargissement expérimental de l'appareil, évalué sur chaque appareil à l'aide d'un monocristal de référence.

L'orientation des cristaux et les directions privilégiées de croissance peuvent également être déduites du diffractogramme. Elles sont quantifiées par le biais du coefficient de texture des différents pics qui est donné par :

$$T_{Chkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}}}{N - \sum \frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}}}$$

Avec :

T_{Chkl} : Coefficient de texture de la raie (hkl).

I_{hkl} : Intensité de la raie (hkl).

I_{0hkl} : Intensité de référence de la raie (hkl).

N : nombre de pics considéré

II.2.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman consiste en l'observation du rayonnement diffusé par effet Raman par un matériau. L'effet Raman est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière prédit en 1923 par Skemal et observé par Raman en 1928 [20]. Lorsqu'on éclaire un échantillon avec une lumière monochromatique de fréquence ω_0 une partie de cette lumière est diffusée par cet échantillon. Si on analyse cette dernière à l'aide d'un spectromètre (Figure II-9), on remarquera, des deux cotés de la raie de la diffusion Rayleigh à ω_0 , des raies de diffusion Raman de très faible intensité (raies Stokes du côté des basses fréquences et anti-Stokes de l'autre)[52]

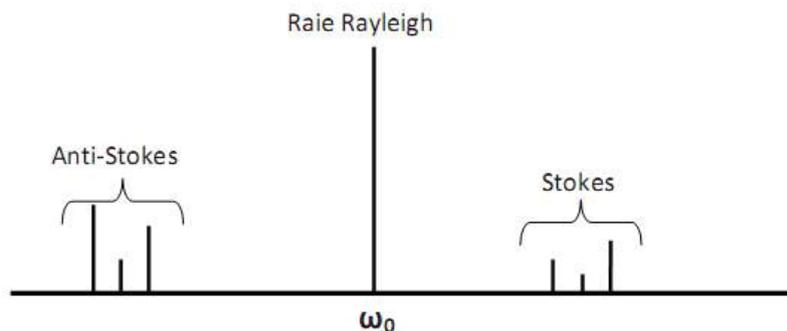


Figure II-9. Spectre de diffusion Raman.

La modulation de la polarisabilité des molécules constituant l'échantillon est à l'origine de la diffusion Raman. Cette modulation est due à leurs mouvements de vibration ou de rotation induits par l'agitation thermique. L'analyse des écarts énergétiques entre le rayonnement incident et le rayonnement diffusé par effet Raman permet de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié.

En effet, la spectroscopie Raman est utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques. Le positionnement des raies Raman (la position relative des raies Raman et Rayleigh) ne dépend pas de la fréquence du rayonnement incident mais uniquement de la substance étudiée. Cependant l'effet Raman dépend de la polarisation de la lumière incidente et de l'orientation des cristaux du matériau étudié.

Le dispositif expérimental représenté sur la Figure II-10 pour faire des mesures en micro-Raman.

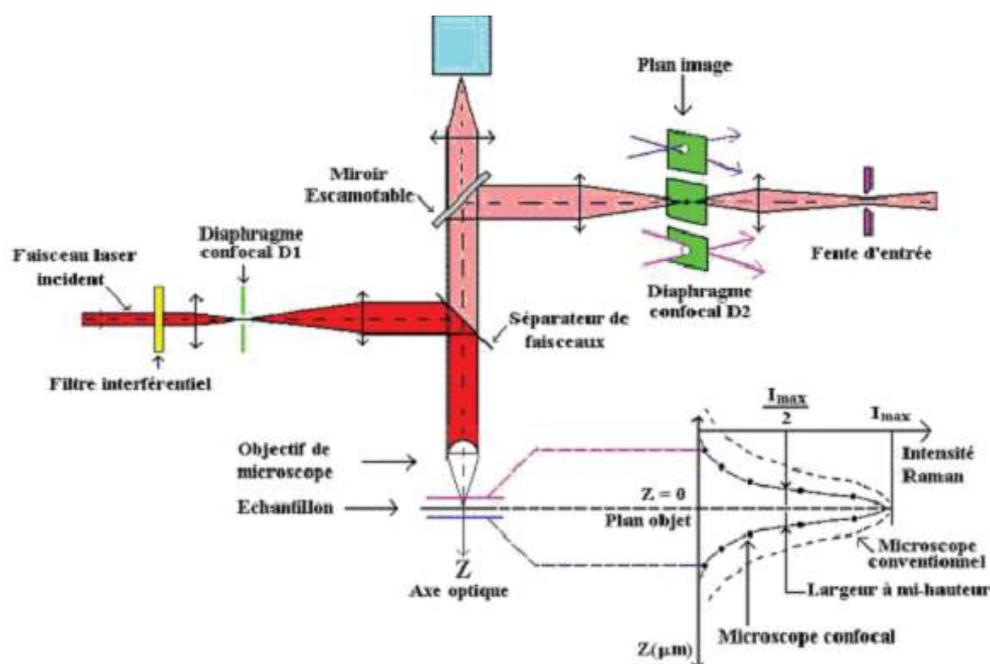


Figure II-10. Schéma du montage expérimental de la spectroscopie Raman.

Ce dispositif est constitué de :

- Une source de lumière monochromatique, produite par un laser Ar^+ émettant à 515 m avec une puissance de sortie réglable entre 20 mW et 400 mW.
- Un microscope optique permet la focalisation du faisceau laser sur la surface de l'échantillon. Une zone de l'ordre du micromètre carré est ainsi irradiée, et la profondeur scannée est de l'ordre du micron.
- Un système de miroirs et de filtres pour isoler la diffusion Raman
- Un détecteur permettant d'analyser l'énergie des photons rétrodiffusés.

III.2.4. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

L'instrument utilisé pour la spectroscopie ultraviolet-visible est appelé spectrophotomètre Ultraviolet-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière avant ce passage (I_0). Le rapport I / I_0 est appelé transmittance, et est habituellement exprimé comme un pourcentage (%T) [53].

Chapitre II : Techniques de dépôts & de caractérisations des couches minces

Le spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.11, par lequel permet de 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 (200-800nm).

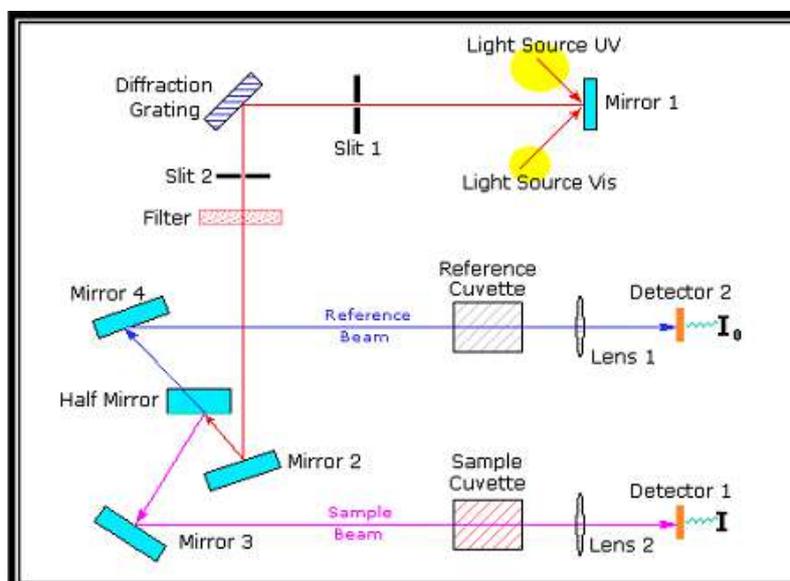


Figure.II.11: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

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.

En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [54,55].

III.2.5. Caractérisation électrique (méthode quatre pointes)

La méthode des quatre pointes est une méthode de mesure rapide et très avantageuse. Le principe de mesure est schématisé sur la figure II.12

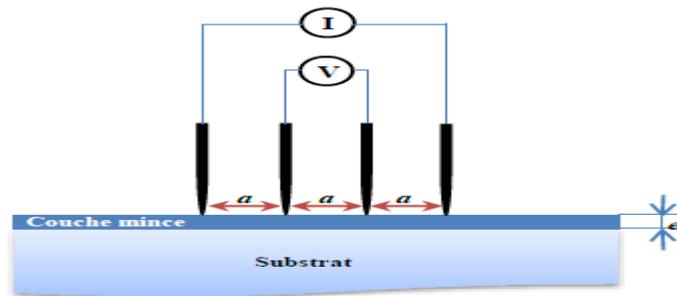


Figure II.12: Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes

Un faible courant (I) est appliqué entre les deux contacts externes et la tension (U) est mesurée entre les deux contacts internes. On calcule le rapport U/I qui donne la résistance $R_{mesurée}$. La résistance R mesurée dépend de la géométrie de l'échantillon, et du positionnement des quatre pointes[56-57].

Pour des pointes en ligne et lorsque l'épaisseur du film « e » est négligeable devant la moitié de la distance « a » entre les pointes ($e \ll a/2$). Dans ce cas, la conduction considérée est donnée par:

$$R_{mesuré} = \frac{V}{I} = K \frac{\rho}{e} = K \cdot R$$

ρ : Résistivité de la couche ;

e : Épaisseur ;

K : Facteur de correction ;

R : Résistance carrée exprimée en ($\Omega/\text{carrée}$) ;

La résistance carrée, pour les pointes alignées et équidistantes, est donnée par

L'expression :

$$R = 4.532 R_{mesuré}$$

La conductivité électrique est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Chapitre III

Synthèse bibliographique

Chapitre III : Synthèse bibliographique

III.1 Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique, semi-conducteur, photoconducteur, piézoélectrique et il peut servir de guide d'onde optique. C'est un cristal à structure hexagonale de type Wurtzite. Il a un grand gap de l'ordre de 3.3 eV et se caractérise par un coefficient de transmission de 90 % environ dans le spectre visible. Sa conductivité peut être contrôlée par les paramètres d'élaboration au moyen d'un dopage avec des impuretés, habituellement les éléments du groupe III.

En outre, les films de ZnO ont montré une bonne stabilité chimique dans la fabrication des cellules solaires. Les couches minces de ZnO peuvent tout aussi bien être employées en tant que fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires en plus de leur utilisation dans les varistors et les sondes de gaz.

De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces de ZnO, telles que l'ablation laser, RF magnétron Sputtering, la déposition en phase vapeur, le Spray pyrolysis, et le processus sol-gel, etc...

A cause de ces propriétés et ces applications le ZnO, a suscité un grand intérêt ces vingt dernières.

Dans notre travail, nous citons de nombreux travaux réalisés par les chercheurs, sur le ZnO non dopé et dopé par différents éléments.

III.2 Etude comparative des couches minces ZnO

III.2.1 Travaux de Sara Marouf et al (2016)

Dans leur étude Sara Marouf et al [58] ont étudié des films minces de ZnO, préparé par la méthode sol-gel à travers la technique dipcoating sur des substrats en verre.

III.2.1.1 Morphologie de la surface.

La surface des échantillons est affectée par le temps d'agitation, ils ont remarqué que, les films tels que préparés montrent l'apparence de structures granulaires composées de petits grains. En augmentant le temps d'agitation, les films présentent une structure plus fine, denses caractérisées par une porosité plus faible. Pour un temps d'agitation long allant entre 168 et 312 h, les films minces de ZnO qui présentaient une surface granulaire, se transforment en une surface avec des nano tiges de tailles et de différentes longueurs allant de 43 à 87 nm.

III.2.1.2 *Structure cristalline et transmittance des films*

La diffraction des rayons X, montre une structure polycristalline, hexagonale Wurtzite. En plus, les films déposés sont très transparents avec une transmission moyenne supérieure à 70-80% dans le domaine du visible, légèrement améliorée avec le temps d'agitation. Enfin de l'agitation de la solution de ZnO améliore la cristallinité et les propriétés optiques des couches ZnO, déposée par DipCoating.

III.2.2 Travaux de Viridiana Mata et al (2018)

Dans ce travail [59] des films minces de ZnO déposés par la technique de pulvérisation ultrasonique sur des substrats en verre. Pour étudier l'effet des conditions de broyage du précurseur de ZnO à des conditions de vitesse et de temps différentes.

III.2.2.1 Morphologie de la surface

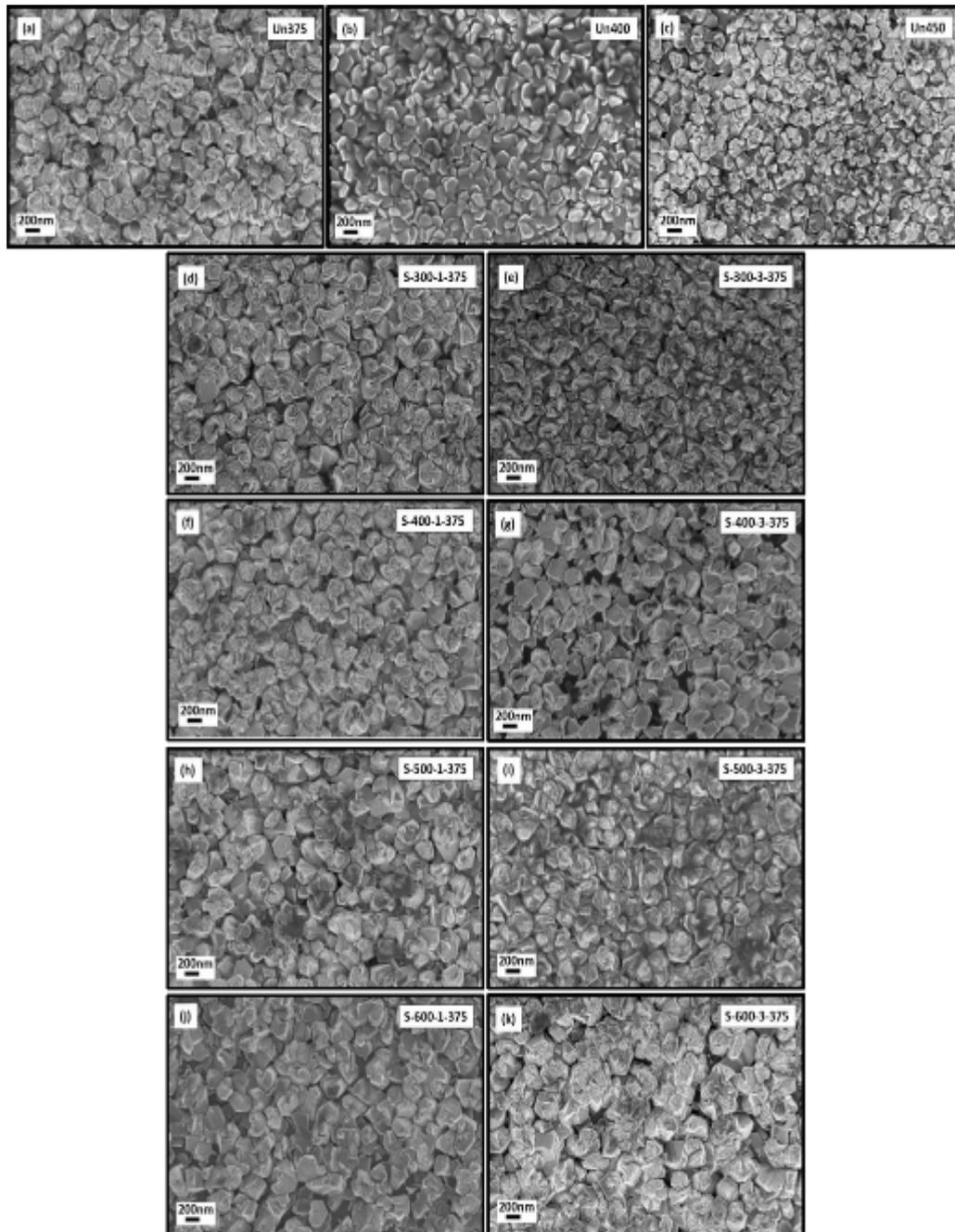


Figure III.1. Micrographies SEM de couches minces de ZnO déposées. (a-c) À partir de précurseurs non broyés déposés à 375, 400 et 450 ° C, respectivement. (d-k) À 375 ° C, à partir de précurseurs broyés à 300, 400, 500 et 600 tr / min à 1 h et 3 h.

Chapitre III : Synthèse bibliographique

La Figure III.1 montre que la morphologie présente un important change avec les conditions de dépôt et de broyage. Différentes géométries ont été mis en évidence, changeant de plaques hexagonales, en forme de rose ou grains pyramidaux. En plus, l'effet de la vitesse de fraisage sur la morphologie des films est plus significatif que le temps de fraisage.

III.2.2.2 *Structure cristalline et transmittance des films*

Tous les films présentés une structure wurtzite hexagonale bien définie avec une orientation préférée le long de la direction [002]. Les conditions de dépôt et de broyage influent sur la morphologie de la surface. Enfin, de la caractérisation optique, Les films ont présenté une transmittance optique maximale oscillant entre 80 et 85% ; on peut conclure que le processus de fraisage processus de précurseurs n'influence pas les propriétés du film.

III.3 Etude des couches minces ZnO dopées

III.3.1 Travaux de K. Dakhsi et al (2014)

K. DAKHSI et al [60] ont réalisé une étude sur les couches minces de ZnO dopées d'aluminium (AZO) qui ont été déposées par la technique de pyrolyse en spray sur des substrats de verre ordinaire préchauffés à la température de 425°C. Après le dépôt, les échantillons ont été caractérisés par la diffraction de rayons X (DRX) pour l'analyse structurale, par la spectrophotométrie UV-VIS-NIR (spectromètre Lambda 900 UV/VIS/NIR) pour l'étude des propriétés optiques.

III.3.1.1 *Propriétés structurales*

L'analyse structurale a montré que les films déposés ont cristallisé suivant la direction préférentielle (002) et que le dopage de l'aluminium avait un effet important sur l'intensité et le déplacement des pics.

La Figure III.2 montre une série de diffractogrammes des rayons X des films minces de ZnO dopés d'aluminium dont la concentration varie de 0 à 5%. Il ressort de ces résultats que tous les échantillons sont polycristallins et présentent la phase unique de la structure wurtzite hexagonale du ZnO.

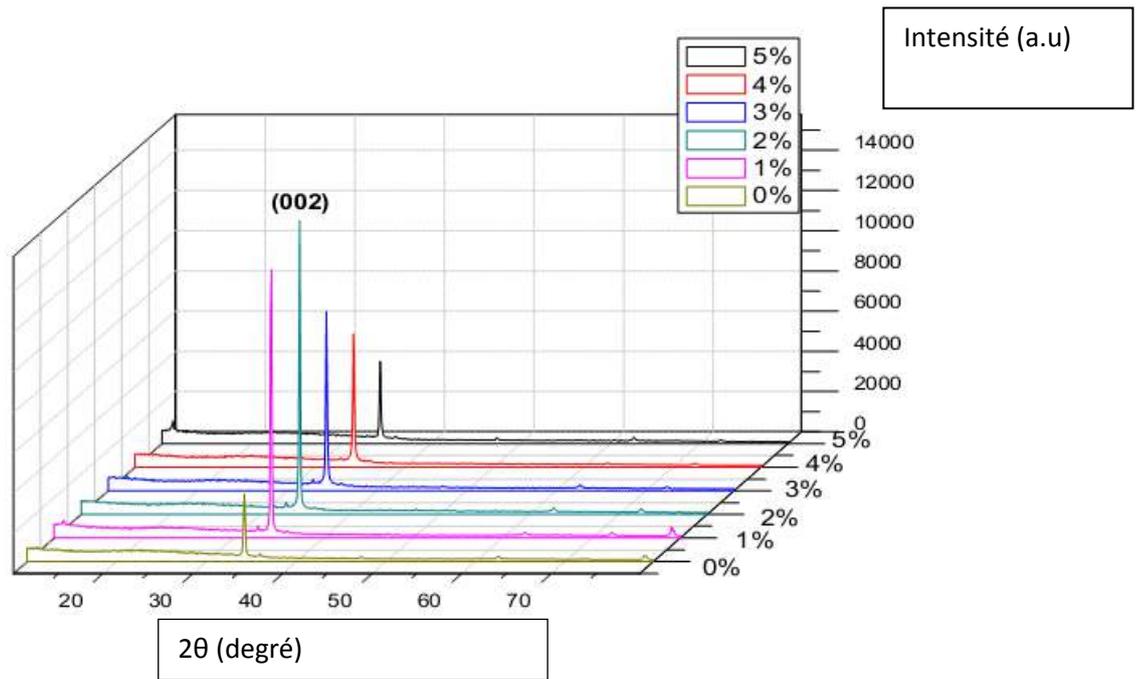


Figure III.2 : Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO préparées avec différents pourcentages de l'Al de 0 à 5 %

Les grains de films non dopés et dopés ont cristallisés préférentiellement suivant le plan de réflexion (002). Aucun pic supplémentaire n'a été détecté. Le film dopé à 2% d'Al a montré la plus haute intensité du pic de diffraction (002).

On peut observer que l'intensité du pic (002) croît avec l'augmentation du pourcentage de l'aluminium et commence à décroître après un dopage de 2% probablement dû à la ségrégation du complexe Al_2O_3 dans les joints de grains, ce qui ralentit la croissance de la taille des particules pour des grandes concentrations de dopages.

On peut aussi expliquer la décroissance de l'intensité du pic (002) des films après 2% de dopage par la formation des tensions induites par la différence des tailles des atomes de zinc et d'aluminium. Cette diminution peut également indiquer un accroissement significatif de piquetage de défauts et une perte de la périodicité dans l'arrangement des cristaux de ZnO.

III.3.1.2 Propriétés optiques

L'effet du dopage de l'aluminium sur les spectres de transmission optique dans la région du visible du spectre des couches minces de ZnO non-dopés et dopés est présenté dans la Figure III.3 où la transmission des films de ZnO non-dopés et dopés est toujours au-dessus de 80% et que la transmission des films dopés est au-dessus de ceux non-dopés.

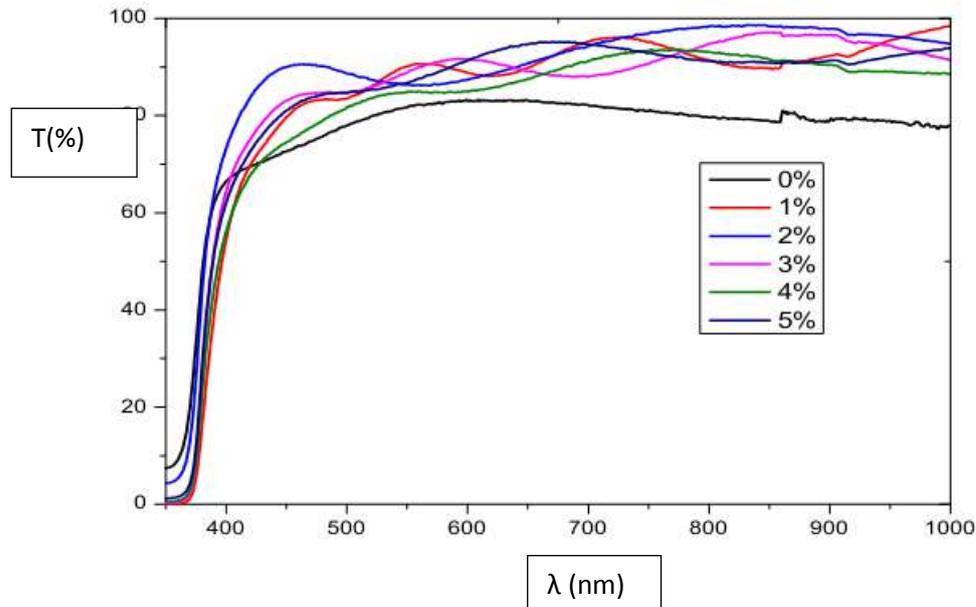


Figure III.3 : Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO préparées avec différents dopages d'Al.

Les spectres de transmission montrent que les films AZO sont transparents (~ 90%) dans les régions du proche ultraviolet et du visible

Ainsi, les couches minces transparentes de ZnO dopés (AZO) ont été déposées par la technique de spray pyrolysis partant d'une solution aqueuse de chlorure de zinc et de nitrate d'aluminium utilisés respectivement comme sources de Zn et d'Al. L'effet de la concentration en aluminium sur les propriétés optiques, structurales a été étudié par **K.Dakhsi**. Les films de ZnO non-dopés et dopés ont montré une orientation préférentielle suivant la direction (002).

Les propriétés des films d'AZO produites dans des conditions optimales sont convenables pour les applications optiques dues à leur transmission optique élevée dans la région visible du spectre solaire.

III.3.2 Travaux de Saad Rahmane et al (2008)

Dans leur étude de S. Rahmane et al [61] ont étudié des couches minces transparentes non dopées de ZnO et Al - ZnO dopé par pyrolyse par pulvérisation sur des substrats en verre, Les propriétés structurales, optiques sont déterminées dans la plage de température de 350 à 600 ° C.

Les couches minces de ZnO sont préparés par une technique de pyrolyse par pulvérisation utilisant du chlorure de zinc ($ZnCl_2$) dissous dans de l'eau bidistillée et du méthanol (4: 1). Pour l'étude de dopage de l'aluminium, le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) est utilisé comme soluté supplémentaire à la solution.

La pression du gaz et la molarité de la solution pulvérisée ont été respectivement maintenues constantes à 30 cm; $60 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$; 0,5 bar et 0,2 M.

III.3.2.1 Propriété structurales

Une étude DRX montre que les films de ZnO et ZnO: Al ont une structure polycristalline avec une orientation préférentielle (002) comme il a montré dans la figure III. 4.

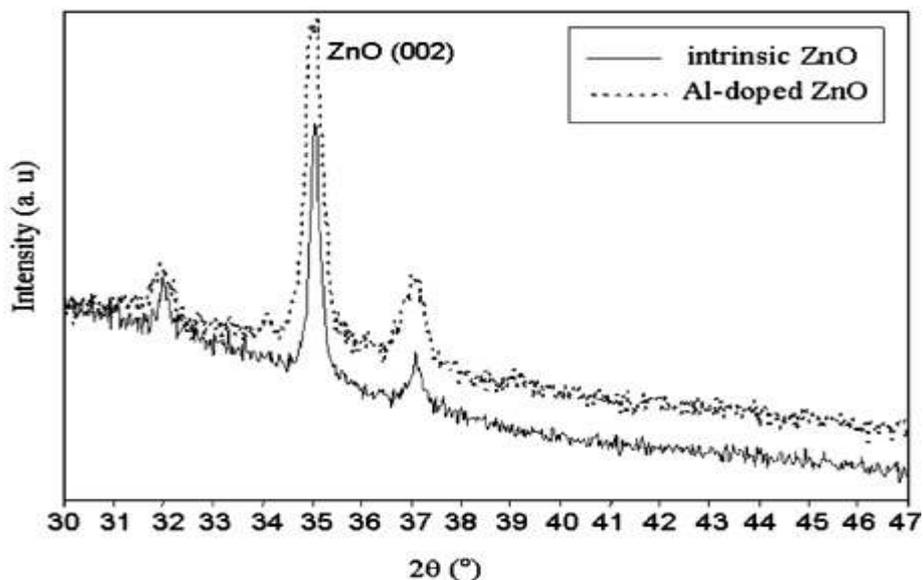


Figure III.4 Profil DRX pour ZnO intrinsèque et ZnO dopé Al.

III.3.2.2 Propriétés optiques

La figure 5 (a) montre la variation de la transmittance avec une longueur d'onde de 300 à 1000 nm pour les films déposés à 470 ° C avec une vitesse de dépôt de 6 nm. s⁻¹ et une épaisseur de 0,6 µm. On voit que la transmittance augmente fortement avec la longueur d'onde et on n'a pas observé de changement significatif de transmission optique pour ZnO: Al par rapport aux films ZnO.

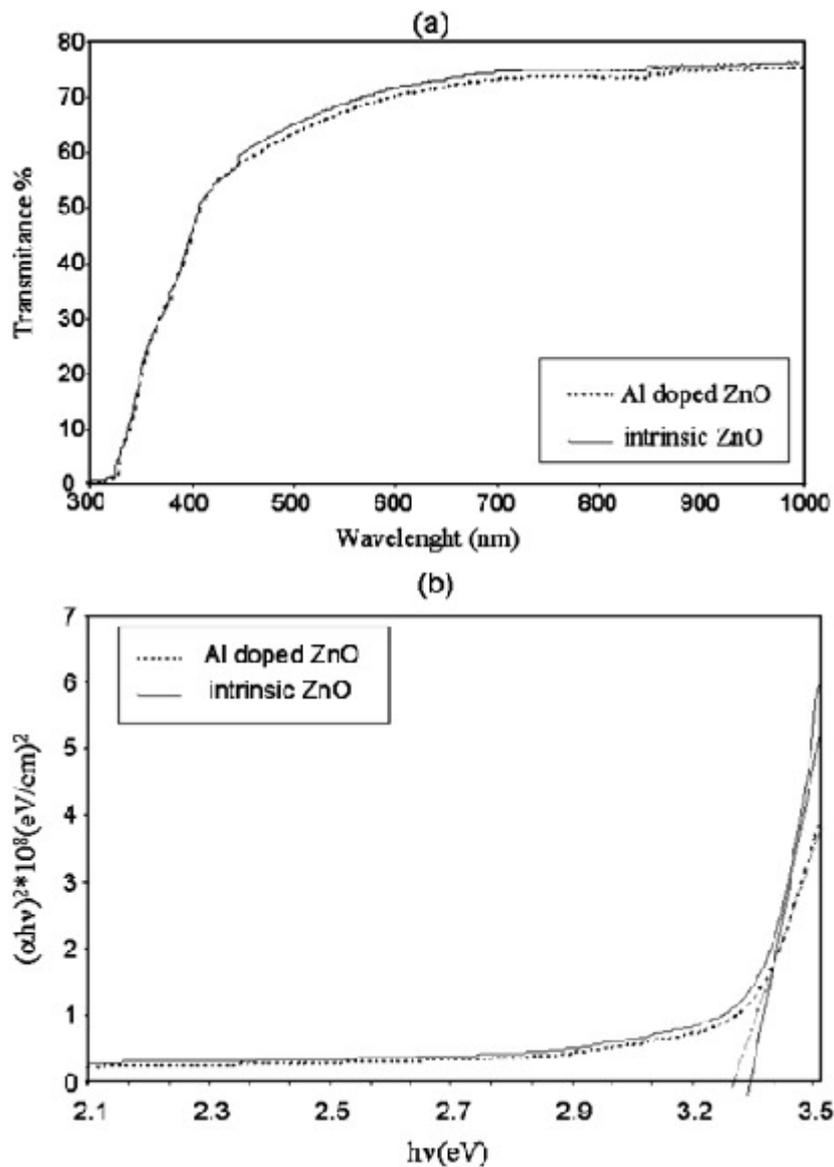


Figure III.5 Spectres de transmission optique des films ZnO et Al-ZnO (a) et $(\alpha h\nu)^2$ en fonction du graphique $(h\nu)$ (b).

Chapitre III : Synthèse bibliographique

L'objectif de ces travaux était de préparer et de caractériser des couches minces conductrices transparentes d'oxyde de zinc non dopé et dopé Al. Les films ont été déposés par un système de pulvérisation maison. Une étude DRX montre que les films de ZnO et ZnO: Al ont une structure polycristalline avec une orientation préférentielle (002). Par rapport aux films ZnO, il n'y a pas de changement évident dans la transmission optique pour les films ZnO : Al.

III.3.3 Travaux de G. Kenanakis et al(2014)

G. Kenanakis et al [62] qui ont étudié la croissance par pyrolyse par pulvérisation par ultrasons de films ZnO et ZnO: Al nanostructurés pour une application à la photocatalyse. Les films sont déposés sur un substrat de verre. Ils ont étudié en profondeur l'influence du type de précurseur, du temps de dépôt et de la concentration de dopage sur les propriétés morphologiques, optiques.

III.3.3.1 Morphologie de la surface.

Pour les échantillons de ZnO dopé Al déposés à 400 C pendant 30 à 120 min avec une buse de 8 mm de diamètre, fine nanostructurée des films ont été produits; leur épaisseur augmentant avec le dopage Al.

III.3.3.2 Propriétés structurales et transmittance

L'augmentation du temps de dépôt de 30 à 120 min change radicalement les propriétés cristallines des échantillons de ZnO. Les échantillons de ZnO montrent une orientation préférentielle claire (002), le dopage à l'Al s'est avéré améliorer la cristallinité des échantillons déposés par pulvérisation, qui étaient dominés par le plan (002) de la structure wurtzite ZnO.

Le dopage conduit à des valeurs de taille de cristallite beaucoup plus petites que ZnO pur. Ces observations indiquent clairement une différence de taux de croissance cristalline en fonction de la nature de la solution de précurseur.

Pour leur part, les mesures de transmittance ont montré que tous les échantillons sont transparents dans la longueur d'onde visible.

Chapitre III : Synthèse bibliographique

Ainsi, tous les échantillons de ZnO pur et dopé Al montrent une très bonne cristallinité, alors que leur texture et leur morphologie dépendent fortement sur les paramètres de dépôt, tels que la solution de précurseur, temps de croissance. Les échantillons tels que cultivés sont soit homogène films mince, qui deviennent plus denses avec le dopage Al, ou se composent de nanopétales dont les dimensions augmentent considérablement avec le temps de pulvérisation.

Les échantillons dopés Al montrent une activité photocatalytiquement meilleure que les ZnO purs, car ils présentent une cristallinité accrue et un grain beaucoup plus petit en taille.

III.3. Dépôt des couches ZnO dopées en tensioactifs

III.3.1 Travaux de Ciara S. McNally et al.(2011)

Selon Ciara S. McNally et al. différentes morphologies de ZnO des films minces en utilisant des tensioactifs cationiques (CTAB, TOAB, TMAB) sont produites par croissance de cristallites dans la direction préférée 0001. Par contre, en absence de tout tensioactif, c'est-à-dire films minces de ZnO préparés à l'aide d'acétate de zinc seulement, il n'y a pas d'orientation préférée.

Les orientations préférées étaient déterminées par le raffinement de Rietveld en utilisant l'harmonique sphérique en tant que modèle préféré d'orientation. Le résultat de cette modélisation donne un indice de texture (valeur J) qui est une mesure quantitative des orientations préférées.

Tous les films minces de ZnO produits en présence d'agents tensioactifs ont des valeurs J plus élevées que les films produits en absence de tensioactifs. Cela a prouvé que les tensioactifs cationiques favorisaient la croissance des cristallites dans une direction particulière 0001 avec différentes morphologies de couches minces de ZnO[63]

III.3.2 Travaux de de N.Beiraghdar (2015)

Selon N. Beiraghdar et al [64], différents tensioactifs ont été utilisés contenant des anioniques (sodium n-dodécylsulfate), cationique (cétyltriméthylammonium bromure) et non ionique (Triton X-100).

L'Escherichiacoli (ATCC 29213) a été sélectionnée comme bactérie modèle pour évaluer l'activité antibactérienne sous radiation UV ou éclairage dans le visible et dans l'obscurité. sombre. Il semble que le plan polaire est très actif de même que la faible granulométrie et l'hydrophilie des échantillons ZnO tendent à améliorer l'activité antibactérienne.

III.4 Etude comparative des propriétés électrique et optoélectronique des couches minces

Les propriétés électriques ont suscité beaucoup d'intérêts également. X.L. Xu *et al.*[65] ont montré que la résistivité du ZnO en couche mince augmente considérablement de $2,38 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à $1,31 \Omega \cdot \text{cm}$ lorsque la température de dépôt varie de 120°C à 230°C . Entre 230°C et 320°C , la résistivité reste à peu près constante. Au-delà de 320°C et la résistivité diminue pour atteindre $6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à 440°C .

En revanche, T.K. Subramanyam *et al.*[66] ont montré une évolution différente de la résistivité électrique du ZnO en couches minces en fonction de la température de dépôt. En effet pour une température de dépôt allant de 215°C à 390°C , les auteurs montrent que la résistivité diminue de $34 \Omega \cdot \text{cm}$ à $6,9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Au-delà de 390°C et jusque 450°C , la résistivité reste à peu près constante et égale à $9,6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$.

Un traitement thermique post-dépôt peut également avoir une influence sur la résistivité électrique du ZnO. R.Al. Asmare *et al.*[67] ont montré que la résistivité du ZnO peut avoir des valeurs de $1,6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, $1,3 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ et $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ pour des températures de recuit post-dépôt de 27°C , 550°C et 750°C respectivement. Ces différences de résistivité sont attribuées à l'oxydation du ZnO durant le recuit en présence d'air.

Chapitre III : Synthèse bibliographique

La résistivité électrique dépend du nombre de porteurs libres et de leur mobilité. Selon le mode de préparation, on peut obtenir des mobilités différentes.

M. Bouderbala et al. [68] ont montré que la mobilité dépend de la température de recuit *in-situ* et de la taille des cristallites du ZnO. Lorsque la température augmente de 160 °C à 300 °C, la mobilité du ZnO passe environ de $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $22 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ alors que la taille des cristallites augmente de 145 nm à 275 nm (Au-delà de 300 °C,

D. Zhang *et al.* [69] ont montré que la valeur d'énergie de liaison de l'excitation diminue de 82 meV à 75 meV lorsque la température de dépôt augmente de l'ambiante à 500 °C. Grâce à sa grande valeur de la bande interdite et de l'énergie d'exciton, le ZnO montre tout son intérêt pour les applications dans le domaine optoélectronique.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le présent travail consiste à la comparaison de nombreux travaux réalisés par les chercheurs. Il a porté plus particulièrement sur l'influence des différents dopages de l'oxyde de zinc sur les propriétés structurales, optiques, et électriques afin d'obtenir des couches transparentes et conductrices. Pour cela, nous avons utilisé trois sources (Al, tension active cationique, Tween).

Les films minces ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques, comme : Spray CVD, évaporation thermique, pulvérisation cathodique, sol gel, ablation laser et autres.

Ces couches sont analysées par les techniques de caractérisation des matériaux. La diffraction des rayons X pour l'étude structurale, le microscope électronique à balayage (MEB) pour l'étude de l'état de surface (morphologie), la spectroscopie UV-Visible pour étudier les propriétés optiques et finalement on utilise la méthode des deux points pour déterminer les propriétés électriques.

On conclut d'après l'étude comparative des couches minces ZnO que tous les films présentaient une structure wurtzite hexagonale bien définie avec une orientation préférée le long de la direction [002]. Les conditions de dépôt et de broyage influent sur la morphologie de la surface.

En plus, de la caractérisation optique, on peut conclure que le fraissage comme processus de précurseurs n'influence pas sur les propriétés du film par contre l'agitation de la solution de ZnO améliore la cristallinité et les propriétés optiques des couches ZnO, déposée par DipCoating.

La spectroscopie UV-Visible des films confirme qu'il est possible d'obtenir de bonnes couches transparentes de ZnO avec une transmittance de 85% environ dans le domaine visible pour l'acétate de zinc.

Conclusion Générale

Les caractéristiques électriques des couches minces de ZnO montrent la croissance de la conductivité avec l'augmentation de la température du substrat. Ceci s'explique par la réduction des contraintes. Par contre, l'agrandissement de la taille de grains qui donne des couches de ZnO bien cristallisées, ce dernière peut être attribuée à l'augmentation des sites réguliers de réseau disponibles pour les atomes de Zn et O.

Aussi Les couches minces de ZnO dopées d'Al ont été déposées par la méthode spray ultrasonique sur des substrats en verre. L'effet de la concentration en aluminium sur les propriétés optiques des films a été étudié. Les films déposés de ZnO non dopés et dopés Al ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. La caractérisation optique a montré que nos couches ont une forte transmittance de l'ordre de 70 à 85%. De plus, il a été constaté une augmentation du pourcentage de dopage avec une conductivité électrique maximale, il n'y a pas de changement évident dans la transmission optique pour les films ZnO:Al.

Tous les échantillons de ZnO pur et dopé d'Al montrent une très bonne cristallinité, alors que leur texture et leur morphologie dépendent fortement sur les paramètres de dépôt, tels que la solution de précurseur, temps de croissance. Les échantillons tels que cultivés sont soit homogène films mince, qui deviennent plus denses avec le dopage Al, ou se composent de nanopétales dont les dimensions augmentent considérablement avec le temps de pulvérisation.

Les échantillons dopés Al montrent une activité photocatalytique nettement meilleure que les ZnO purs, car ils présentent une cristallinité accrue et un grain beaucoup plus petite taille. Le dopage des couches n'a aucun effet sur la structure des couches.

Le dopage par les tensioactifs montre que les tensioactifs cationiques favorisaient la croissance des cristallites dans une direction particulière 0001 avec différentes morphologies de couches minces de ZnO.

Le dopage par des tensioactifs appartenant à la famille des tensioactifs non ioniques tels que les Tween et qui n'a pas encore été abordé mérite un intérêt particulier

Références

Chapitre I

- [1] J.A. Sans , A . Segura , M . Mollar and B .Mar , Thin Solid Films 453-454, 251. 2004.
- [2] Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, H. Watanabe; J. Crystal Growth 221, 431,2000.
- [3] F. Paraguay, D. W. Estrada , L.D.R. Acosta, N.E. Andrade, M. Miki-Yoshida , Thin Solid Films 350, 192 ,1999.
- [4] M .N. Kamal asanan , S. Chandra , Thin Solid Films 288, 112,1996.
- [5] M . de la Olvera , A . Madonado , R . Asomoza , M . Melendez-Lira , Sol . Energy Mater and Solar Cells 41,61-71 , 2002.
- [6] S. Kuo , W. Chen , F. Lai , C. Cheng , H . Kuo , S. Wang , W. Hsieh , J. Cristal Growth 287 , 78 , 2006.
- [7] Yang H., Lee J-S., Bae S., Hwang J. H., Curent Applied Physics , 9, 797-801 , 2009.
- [8] Ozgur , U, Alivov , Y. I , Liu, C , Teke , A , Reshchikov , M . A , Dogan , S , Avrutin , V,Cho, S , et Morkoc , H , A comprehensivereview of ZnOmaterials and devices , Journal of AppliedPhysics , 98(4), pp. 041301–103 , 2005.
- [9] MEMOIRE DE MAGISTER EN PHYSIQUE SPECIALITE: Sciences des matériaux et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) SANA HARIECH 2009 Univ. Mentouri-Constantine
- [10] K. Badeker. 1907 Ann. Phys. (Leipzig) 22-749.
- [11]C.W. Bunn, *The lattice-dimensiions of zinc oxide*, Proc. Phys. Soc. London 47 (1935) p.835.
- [12] S.-Y. Chu, W. Walter, J.-T. Liaw, *Influence of postdeposition annealing on theproperties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering*, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003)pp. 1593-1598.
- [13]M. Link, *Etude et réalisation de résonateurs à ondes acoustique de volume (FBAR)montés sur miroir acoustique et exploitant le mode de cisaillement dans les couches mincesd'oxyde de zinc (ZnO) à axe c incliné :*

Référence

application aux capteurs gravimétriques en milieux liquides, Thèse de doctorat l'Université Henri Poincaré, Nancy (2006) p. 27.

[14] A. Kono, F. Shoji, *Deterioration and recovery in the resistivity of Al-doped ZnO films prepared by the plasma sputtering*, Vacuum 84 (2010) pp. 625-628.

[15] W. Gao, Z.W. Li, *ZnO thin films produced by magnetron sputtering*, Ceramics International 30 (2004) pp. 1155-1159.

[16] A. Fouchet, W. Prellier, B. Mercey, L. Méchin, V.N. Kulkarni, T. Venkatesan, *Investigation of laser-ablated ZnO thin films grown with Zn metal target : A structural study*, J. Appl. Phys. 96 (2004) pp. 3228-3233.

[17] P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, F. Garoi, M. Filipescu, *The influence of using different substrates on the structural and optical characteristics of ZnO thin films*, Appl. Surf. Sci. (2010) pp. 1807-1811.

[18] E. Tüzemen, S. Eker, H. Kavak, R. Esen, *Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films*, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) pp. 6195-6200.

[19] A. Moustaghfir, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*, Thèse de l'Université Blaise Pascal (2006) pp. 15.

[20] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, *Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature*, Mater. Sci. Semicon. Proc. 4 (2001) pp. 617-620.

[21] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films*, Opt. Mat. 13 (1999) pp. 239-247.

[22] X.G. Zheng, Q.Sh. Li, J.P. Zhao, D. Chen, B. Zhao, Y.J. Yang, L.Ch. Zhang, *Photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO films*, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) pp. 2264-2267.

[23] A. Carré, *La protection de l'acier par le zinc*, Union des métalliers, Guide technique (2005) pp. 18-22.

[24] C. Guillén, J. Herrero, *Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum*, Vacuum 84 (2010) pp. 924-929.

Référence

- [25] J.-H. Jou, M.-Y. Han, *Substrate dependent internal stress in sputtered zinc oxide thinfilms*, J. Appl. Phys. 71 (1992) pp. 4333-4336.
- [26] Ü. Özgür, X. Gu, S. Chevtchenko, J. Spradlin, S.-J. Cho, H. Morkoç, F.H. Pollak, H.O. Everitt, B. Nemeth, J.E. Nause, *Thermal conductivity of bulk ZnO after different thermal treatments*, J. Electr. Mat. 35 (2006) pp. 550-555.
- [27] Kh.T. Igamberdiev, Sh.U. Yuldashev, S.S. Kurbanov, T.W. Kang, P.K. Khabibullaev, Sh.M. Rakhimova, V.O. Pelenovich, A.G. Shashkov, *Thermal properties of semiconductor zinc oxide nanostructures*, J. Engineers. Phys. Thermophys. 83 (2010) pp. 863-868.
- [28] J. Tranchant, *Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée pour l'ingénierie de contraintes – cas du MoCr et de Nano-canaux de carbone*, Thèse de doctorat de l'Université de Nantes (2007) pp. 16.
- [29] M. Losurdo, M.M. Giangregorio, A. Sacchetti, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Malandrino, I.L. Fragalà, *Effect of growth parameters on crystallinity and properties of ZnO films grown by plasma assisted MOCVD*, Superlattices Microstruct 42 (2007)
- [30] M. Godlewski, E. Guziewicz, G. Łuka, T. Krajewski, M. Łukasiewicz, Ł. Wachnicki, A. Wachnicka, K. Kopalko, A. Sarem, B. Dalati, *ZnO layers grown by Atomic Layer Deposition: A new material for transparent conductive oxide*, Thin Solid Films 518 (2009) pp. 1145-1148.
- 31[31] L. Yang, “Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu” Thèses Doctorat, Université Littoral côte d’opale, (2012).
- [32] C. Boukaous, “Étude et caractérisation des nanomatériaux à base d’oxyde métallique ZnO pour l’analyse d’humidité” Thèses Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2014).
- [33] P. Nunes, E. Fortunato and P. Tonello, “Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films” vol. 64, pp. 281-285, (2002).
- [34] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranfed, N. Attaf et M.S. Aida, “ Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO:Al élaborées par spray ultrasonique” Revue Nature & Technologie, pp.25-27, (2012).
- [35] R. Saâd, M.S. Aida, M.A. Djouadi, and N. Barreau, “Effects of thickness variation on properties of ZnO:Al thin films grown by RF magnetron sputtering deposition” Elsevier Superlattices and Microstructures, vol.79, pp.148-155, (2015).
- [36] L. Yang, “Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu” Thèses Doctorat, Université Littoral côte d’opale, (2012).

Référence

- [37] L. Yang, "Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu" Thèses Doctorat, Université Littoral côte d'opale, (2012).
- [38] C. Boukaous, "Étude et caractérisation des nanomatériaux à base d'oxyde métallique ZnO pour l'analyse d'humidité" Thèses Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2014).
- [39] Mlle F. Bensmain, mémoire de master2, université de AbouBekrBelkaid, Tlemcen (2015).

Chapitre II

- [40] T.P. Niesen and M.R. deGruine, Solid State Ion
- [41] S. Peulon, D. Lincot. J. Electrochem. Soc, 145 (1998) 864.
- [42] Y. Natsume, H. Sakata, Materials Chemistry and physics, 78 (2002) 170.
- [43] Fatima. Abdo, Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques. These doctorat, Université de Lyon (2007).
- [44] R. Bachelet, couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxies et nanostructures par traitements thermiques post-dépôt. These doctorat, Université de Limoges (2006).
- [45] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films. 102-105 (1983).
- [46]: Randy L. Hoffman « Development, Fabrication, and Characterization of Transparent Electronic Devices », degree of Master of Science, Oregon State University.(2003).
- [47] K.-S. Shim, S.-M. Kim, S.H. Bae, S.Y. Lee, H.-S. Jung and H.-H. Park, "Fabrication And characterization of diamond-like carbon thin films by pulsed laser deposition", Appl. Surf. Sci. 154-155 (2000) pp. 482-484.
- [48] M. Bonelli, C. Casiraghi, A. Miotello, P. Mosaner and P.M. Ossi, "Spectroscopic characterization of DLC films deposited on polycarbonate by pulsed laser deposition", Surf. Coat. Technol. 151-152 (2002) pp. 303-307.
- [49] D.B. Chrisey and G.K. Hubler. "Pulsed laser deposition of thin films". John Wiley & Sons, Inc., 1994, 613 pages. ISBN 0-471-59218-8.
- [50] L. Tomasini, "Les traitements de surface sous vide", (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril 2001.
- [51] Principe de fonctionnement : Microscopie électronique à balayage, Laboratoire de recherche des monuments historiques

Référence

- [52] D.A. "Long, The Raman effect : a unified treatment of the theory of scattering by molecules", John Wiley and Sons Ltd. Chichester (2002).
- [53] Skoog, et. al. Principles of Instrumental Analysis. 6th ed. Thomson Brooks/Cole. (2007) 169-173.
- [54] M.Maache,"Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse " Thèse de magister, Université de Biskra (2005)..
- [55] Géraldine Huertas, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium" , Thèse de doctorat.
- [56] J. H. Lee, and B. O. Park, "Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: Effects of Al doping and an annealing treatment " Materials Science and Engineering, vol. 106, pp. 242–245, (2004).
- [57] N. K. a. A. S. Kavasoglu, "Metal-semiconductor transition in undoped ZnO films deposited by spray pyrolysis," Physica B: Condensed Matter, vol. 403, pp. 2807-2810, (2008).

Chapitre III

- [58] Sara Marouf et al "Morphological, Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Dip Coating Method" Mat. Res. 20-1 Nov 28, 2016
- [59] Viridiana Mataa, □, Arturo Maldonado, b, María de la Luz Olvera, b, Viridiana Mataa, □, Arturo Maldonado, b, María de la Luz Olvera, b « Dépôt de couches minces de ZnO par technique de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique. Effet de la vitesse et du temps de fraisage et de son application en photocatalyse » 2018
- [60] Khalid DAKHSI et Bouchaib HARTITI 1*, Samira ELFARRASS 1, Hervé TCHOGNIA 1, Mohamed Ebn TOUHAMI 2 et Philippe THEVENIN « Étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO dopées Al déposées par Spray Pyrolysis » LMOPS, Université de Lorraine, BP 57070, Metz, France Septembre 2014
- [61] Saâd Rahmane et Abdelouahad Chala [4] « Elaboration de films minces transparents non dopés de ZnO et Al - ZnO dopé par pyrolyse par pulvérisation et leurs propriétés » Université El Oued 2010
- [62] G. Kenanakisa, b, *, N. Katsarakisa, b "Ultrasonic spray pyrolysis growth of ZnO and ZnO:Al nanostructured films: Application to photocatalysis " 2014 Materials Research Bulletin Volume 60, December 2014, Pages 752-759

Référence

[63]Ciara S. McNally, David P. Turner, Alex N. Kulak, Fiona C. Meldrum and Geoffrey Hyett The use of cationic surfactants to control the structure of zinc oxide films prepared by chemical vapour deposition November 2011 School of Chemistry, University of Leeds, Leeds,

[64]Negin Beiraghdar¹ • Nasrin Talebian¹ Surfactant-assisted ZnO thin films prepared by sol-gel dipcoating for applied antibacterial coatings: a comparative study with solvothermal-derived ZnO powders 30 April 2015 Department of Chemistry, Science Faculty, Shahreza Branch, Razi Chemistry Research Centre, Islamic Azad University, 86145-311 Shahreza, Isfahan, Iran

[65] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, *Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature*, Mater. Sci. Semicon.Proc. 4 (2001) pp. 617-620.

[66]T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films*, Opt. Mat. 13 (1999) pp. 239-247.

[67]R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, *Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films*, Thin Solid Films 473 (2005) pp. 49-53.

[68] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, *Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films*, Thin Solid Films 517 (2009) pp. 1572-1576.

[69]D. Zhang, Y. He, C.Z. Wang, *Structure and optical properties of nanostructured zinc oxide films with different growth temperatures*, Opt. Laser Technol. 42 (2010) pp. 556-560.

Résumé