

N°d'ORDRE : 28/2011-M/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE Q DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
« HOUARI BOUMEDIENE »  
FACULTE DE PHYSIQUE



Présenté pour l'obtention du diplôme de *MAGISTER*

En : *PHYSIQUE*

Spécialité : *Physique des Matériaux*

Par : *RAHENE Hayette*

*Sujet*

**CONTRIBUTION A LA FABRICATION ET LA CARACTERISATION  
DES COUCHES MINCES DE ZnO PUR ET DOPE ELABORE PAR LA  
TECHNIQUE SPRAY**

*Soutenu publiquement le : 04 /04 /2011, devant le jury composé de :*

*Mr- D.BRADAI, Professeur, à l'U.S.T.H.B*

*Président*

*Mr- A.ZOUAOUI, Maître de conférences/A, à l'U.S.T.H.B*

*Directeur de thèse*

*Melle- L.DJELLAL, Maître de conférences/A, à l'U.S.T.H.B*

*Examinatrice*

*Mr- M.DJEBBOURI, Maître de conférences/A, à l'U.S.T.H.B*

*Examineur*

*Mr- N.MOUSSAOUI, Maître de conférences/A, à l'U.S.T.H.B*

*Examineur*

*« Mieux vaut allumer une chandelle que maudire l'obscurité »*

*Je dédie ce modeste travail*

*A Mes très chers parents*

*A mes sœurs*

*A mes frères*

*A mes amies*

# ***REMERCIEMENTS***

*Ce travail a été effectué au laboratoire « Semi-conducteurs » de la faculté de physique(USTHB). Il a été mené sous la direction de Monsieur **A. ZOUAOUI** maître de conférences à l'USTHB, à qui j'exprime toute ma gratitude pour les orientations et encouragements qu'il m'a témoignés.*

*Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur **D. BRADAI**, Professeur à l'USTHB, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*J'adresse également mes remerciements à Mademoiselle **L. DJELLAL**, Maître de Conférences à l'USTHB, Monsieur **M. DJEBBOURI**, Maître de Conférences à l'USTHB, et Monsieur **N. MOUSSAOUI**, Maître de Conférences à l'USTHB pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail et en participant à ce jury en tant qu'examineurs.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **M. BOUMAOUR** Directeur de l'UDTS, Madame **S. SALI**, Attachée de Recherche à l'UDTS, Monsieur **Y. KERREDINE** Attaché de recherche (Caract – CDTA), Monsieur **L. GUERBOUS**, Maître de recherche au C.R.N.A, et Monsieur **M. KECHOUANE**, Professeur à l'U.S.T.H.B de m'avoir ouvert les portes pour faire de nombreuses caractérisations.*

*Je remercie également mes collègues du laboratoire « Semi-conducteurs », pour le soutien moral qu'ils ont su me témoigner et pour l'aide qu'ils m'ont apporté durant cette période.*

*Je ne saurais oublier de remercier toute autre personne qui a contribué, de près ou de loin, à l'achèvement de ce travail.*

# Sommaire

<b>INTRODUCTION</b> .....	2
<b>Chapitre I : Etat de l'art</b>	
I.1 Les cellules solaires .....	5
I.1.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	5
I.1.2 Rôle de ZnO.....	6
I.2 Propriétés générales du ZnO.....	6
I.2.1 Propriétés cristallographiques.....	6
I.2.2 Structure électronique de bande.....	8
I.2.3 Propriétés optiques et luminescence.....	9
I.2.4 Propriétés électriques.....	10
I.3 Applications en technologie.....	10
<b>Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation</b>	
II.1 Techniques d'élaboration du ZnO .....	13
II.1.1 Technique de déposition par procédé physique.....	13
II.1.1.1 Evaporation thermique sous vide .....	13
II.1.1.2 Déposition par ablation laser .....	14
II.1.1.3 Déposition par pulvérisation cathodique (sputtering) .....	15
II.1.2 Technique de déposition par procédé chimique .....	15
II.1.2.1 Déposition chimique en phase vapeur (CVD).....	15
II.1.2.2 Déposition par la technique Sol-Gel.....	16
II.1.2.3 Technique de pulvérisation chimique réactive (spray).....	17
II.2 Elaboration du matériau .....	18
II.1.1 Dispositif expérimental .....	18
II.1.2 Processus de fabrication .....	19
II.3 Techniques de caractérisation.....	21
II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	21
II.3.2 Spectroscopie en transmission et réflexion optique .....	24
II.3.3 Photoluminescence .....	29
II.3.4 Photoconductivité et mesure de la résistivité .....	35

## **Chapitre III : Résultats et Interprétations**

III.1 Etude des propriétés structurales .....	39
III.1.1 Influence du dopage .....	39
III.1.2 Influence de la température du substrat .....	44
III.1.3 Influence du temps de déposition.....	46
II.2 Etude des propriétés optiques .....	48
III.2.1 Etude de la transmission et de la réflexion en fonction des paramètres de Déposition .....	48
III.2.2 Calcul des paramètres optiques .....	54
III.2.2.1 Indice de réfraction .....	54
III.2.2.2 Gap optique .....	55
III.2.2.3 Désordre (Energie d'Urbach).....	57
III.3 Caractérisation par photoluminescence.....	60
III.3.1 Influence de dopage sur l'émission PL des couches minces de ZnO .....	60
III.3.2 Influence de l'épaisseur sur l'émission PL des couches minces de ZnO.....	64
III.4 Etude des propriétés électriques.....	65
III.4.1 Mesure de la résistivité.....	65
III.4.2 Mesure de la photoconductivité en fonction de la température .....	66
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>70</b>
<b>REFERENCES</b> .....	<b>73</b>

# *INTRODUCTION*

La croissance de la demande en énergie, ces dernières décennies, est dûe à l'émergence de nouveaux pôles industriels. Ceci est à l'origine de l'amenuisement des réserves en énergies fossiles. Dans le souci de préserver les acquis de l'humanité, les spécialistes s'accordent sur la nécessité de diversifier les sources d'énergie en particulier le développement des énergies renouvelables telles que l'éolienne, l'hydraulique et le solaire. Dans ce domaine la conversion photovoltaïque est l'une des préoccupations majeures des chercheurs.

Bien que différentes filières et technologies se partagent le marché des composants photovoltaïques, le silicium cristallin occupe la plus grosse part répartie entre le silicium monocristallin et polycristallin. Néanmoins, dans un souci de réduction des coûts, d'autres filières telle que celle des photopiles en couches minces enregistrent des progrès rapides grâce à certaines propriétés intrinsèques des couches minces (faible quantité de matière, module sur grande surface et faibles épaisseurs des couches autorisant des vitesses de croissance plus élevées).

Les cellules solaires peuvent être constituées d'homojonction (jonction P-N) ou d'hétérojonction (Couche antireflet /Couche tampon/Couche absorbante /contact arrière) à base de silicium ou composés chalcopyrites. L'amélioration du rendement des cellules nécessite une attention particulière au choix du contact et de la couche anti-reflet.

L'oxyde de zinc (ZnO) étant un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). Sa non toxicité et l'abondance sur terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires à base de Si ou  $\text{CuInSe}_2$ . De même le pouvoir diffusant des couches de ZnO permet d'augmenter le chemin que parcourt la lumière dans la cellule solaire et donc d'augmenter l'absorption optique du courant photogénéré dans la cellule.

Afin d'améliorer les propriétés physiques du ZnO et en vue de son utilisation comme fenêtre optique transparente dans les cellules solaires à base de  $\text{CuInSe}_2$ , nous nous proposons, dans ce travail, d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de ZnO pur et dopé à l'aluminium obtenus par la technique spray.

Ce travail est réparti en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la description du matériau d'oxyde de zinc et ses principales propriétés, notamment la structure cristalline, la structure de bandes électroniques, les caractéristiques optiques et électriques.

Le deuxième chapitre est constitué de deux parties :

- La première est consacrée à la description de la procédure expérimentale suivie pour la déposition.
- La deuxième partie résume les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail, accompagnées de quelques rappels théoriques sur le calcul des différents paramètres structuraux, optiques et électriques.

Le troisième chapitre regroupe les différents résultats, obtenus à partir des caractérisations, portant sur l'influence de paramètres de déposition (la concentration de dopage, la température de substrat et le temps de dépôt). Le tout est suivi d'une interprétation et comparaison avec les résultats apparaissant dans la littérature.

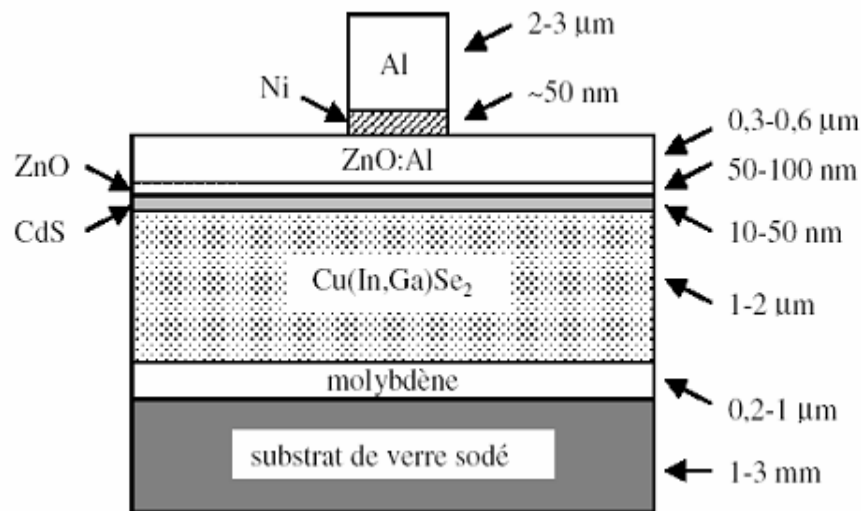
Enfin, en conclusion générale, nous présentons l'ensemble des résultats obtenus et intervenant dans l'amélioration de la qualité des films de ZnO.

# *CHAPITRE I*

## *L'ÉTAT DE L'ART*

## I.1 Les cellules solaires :

Une cellule solaire photovoltaïque est un dispositif permettant la transformation de la lumière reçue en énergie électrique. Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques sont les semi-conducteurs possédants un gap suffisamment faible afin d'absorber le maximum du spectre solaire situé principalement entre 1eV et 5eV. La figure suivante représente une photopile à base de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ .



**Figure (1) :** schéma simplifié d'une photopile en couches minces de type CIGS

### I.1.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire :

La conversion de l'énergie lumineuse en électricité met en jeu trois phénomènes physiques : l'absorption de la lumière, la création et la séparation des porteurs de charge et la collecte des charges.

Lorsqu'une cellule solaire est éclairée, les photons d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite de la couche absorbante sont absorbés pour générer des paires électron-trou (figure.2). Ces charges électriques sont séparées par un champ électrique interne créé par la jonction p-n ( $\text{CuInGaSe}_2 / \text{CdS}$ ) et collectées, entre une grille face avant et un contact ohmique réalisé en face arrière de la cellule, puis débitées dans la charge.

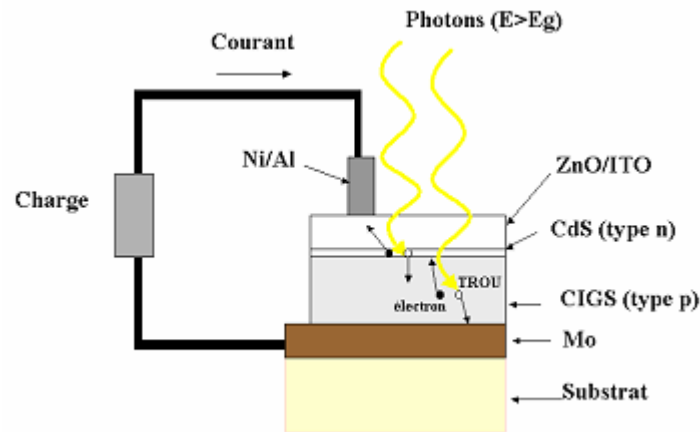


Figure (2) : Principe de fonctionnement d'une photopile

### I.1.2 Rôle de ZnO :

L'introduction du ZnO dans les cellules solaires, en particulier celle représentée ci-dessus, permet un élargissement de la fenêtre de capture. Il transmet des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 380 nm et 520 nm jusqu'à la couche absorbante alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS plus épais. En outre, Il réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible [1].

## I.2 Propriétés générales du ZnO

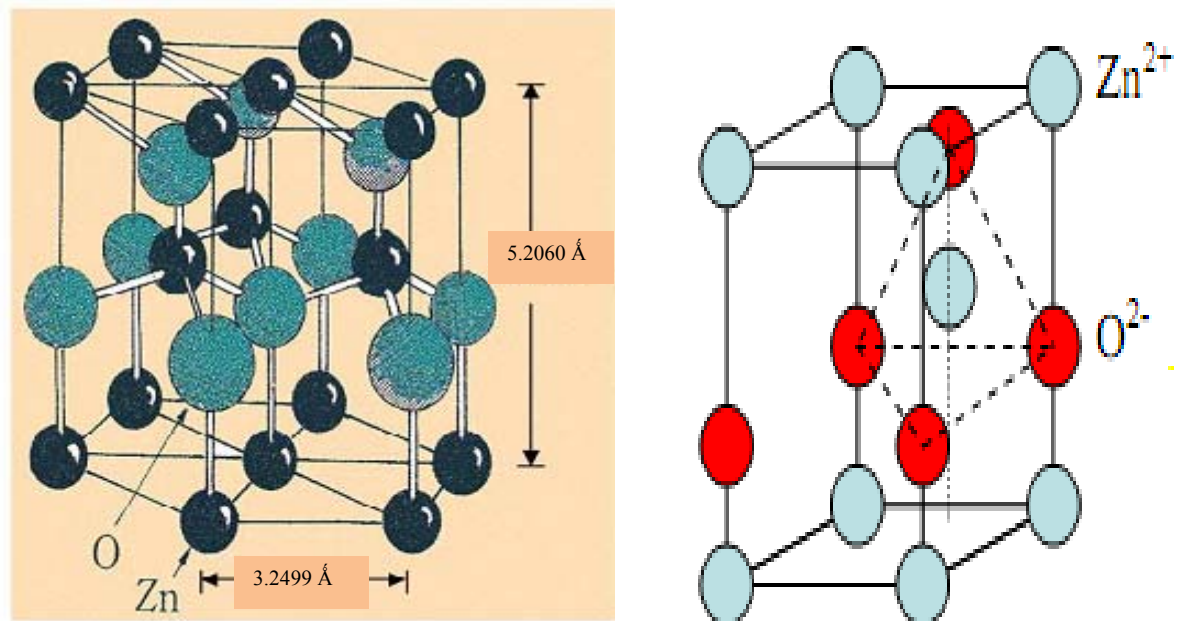
### I.2.1 Propriétés cristallographiques :

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6mm. Il cristallise dans un réseau hexagonal de type Wurtzite [2,3], avec le groupe d'espace  $P6_{3mc}$  (186) dans lequel les ions d'oxygène  $O^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc  $Zn^{+2}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure.3).

La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} O^{2-} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2) \\ Zn^{+2} : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8) \end{array} \right.$$

- Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés au sommet du tétraèdre. L'analyse par diffraction électronique montre qu'en fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre de tétraèdre, mais placé à  $0.11\text{Å}$  dans une direction parallèle à l'axe C.



**Figure (3) :** La structure cristalline de ZnO.

- La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 \leq R_a/R_c \leq 0.414$$

Où  $R_a$  et  $R_c$  désignent respectivement le rayon de l'anion (l'oxygène) et celui du cation (le Zinc).

- Le tableau.1 est un récapitulatif des importantes caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc. D'après les rayons ioniques du cation et de l'anion indiqués dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet les atomes de zinc n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon  $0.95 \text{Å}$  [4]. Il est donc possible que dans certaines conditions, les atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle [1]. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde de zinc liées aux phénomènes

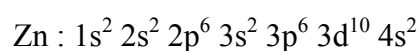
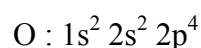
de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques [5].

**Tableau (1) :** Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.

Réseau	Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille	$a = 3.2499 \text{ \AA}$ $\Rightarrow c/a = 1.6019$ $c = 5.2060 \text{ \AA}$
Distance entre $O^{-2}$ et $Zn^{+2}$ , (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c : $d = 1.96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres : $d = 1.98 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{+2} = 0.74 \text{ \AA}$ $O^{-2} = 1.24 \text{ \AA}$
Liaison covalente	$Zn \text{ neutre} = 1.31 \text{ \AA}$ $O \text{ neutre} = 0.66 \text{ \AA}$
Liaison ionique	$Zn^{+2} = 0.60 \text{ \AA}$ $O^{-2} = 1.38 \text{ \AA}$

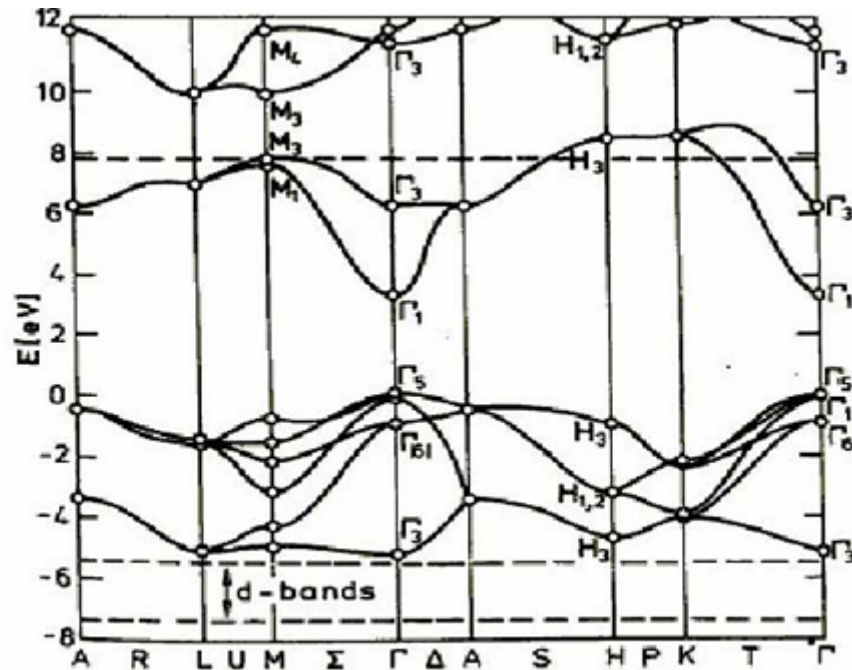
### I.2.2 Structure électronique de bande :

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



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

La structure de bande représentée sur la figure.4 montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ , la largeur de la bande interdite et de l'ordre 3.2 eV.



**Figure (4) :** Structure de bande de ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [1].

### I.2.3 Propriétés optiques et luminescence :

L'oxyde de zinc est un matériau dit transparent et conducteur (TCO). Il présente une haute transparence dans le visible et le proche infrarouge et une forte absorption dans la zone de l'ultraviolet où se situe le seuil de l'absorption fondamental [6].

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous forme massif est égal à 2.0 [7]. En couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur comprise entre 1.7 et 2.2 selon les auteurs [8, 9]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption [10,11].

Par ailleurs, sous l'effet d'une onde électromagnétique d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite, l'oxyde de zinc émet des photons. En pratique, l'émission est observée dans le visible et l'ultraviolet, elle est influencée par les méthodes d'élaboration des couches et les traitements effectués.

L'émission dans le visible est due aux émissions des niveaux profonds, tel que les interstitiels de zinc ( $Zn_i$ ) et les lacunes d'oxygène ( $V_o$ ) [12]. Fons et al [13] ont rapporté que l'étude des propriétés photoluminescentes des couches de ZnO dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

### I.2.4 Propriétés électriques :

Le ZnO stœchiométrique est un semi-conducteur intrinsèque ayant un gap minimal de 3.1 eV. En général, et en utilisant les techniques usuelles de fabrication, le ZnO possède une conductivité de type n. Cette dernière est produite par un excès de zinc dans les couches de ZnO [14]. Le ZnO de type p s'obtient difficilement en utilisant un dopage approprié. Ceci est dû à la non solubilité des éléments dopants tels que (Li, N). Néanmoins, T.Aoki et al ont obtenu pour la première fois du ZnO type p en utilisant l'Antimoine (Sb) comme élément dopant [15].

Afin d'améliorer la conductivité des couches de ZnO, des éléments dopants sont introduits, soit en positions interstitielles, soit en positions substitutionnelles dans le réseau atomique de ZnO. Le type de dopant utilisé appartient à la colonne III tel que (B, Ga, Al, In) ou à la colonne IV tel que (Ge, Sn, Pb).

Une faible résistivité a été obtenue ( $7.8 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ) en utilisant le fluor comme élément dopant pour une concentration de 20 at % de F [16].

Au niveau microscopique, la conductivité ( $\sigma$ ) est liée directement à la mobilité ( $\mu$ ) et à la concentration ( $n$ ) des porteurs libres, qui sont les électrons dans le cas du ZnO, donc plus  $\mu$  et  $n$  sont élevées plus  $\sigma$  est importante.

La mobilité est influencée par deux facteurs, la présence des impuretés (ionisées ou neutres) et les joints de grains qui forment une barrière de potentiel pour les électrons. Ellmer [17] a montré une limite supérieure de  $\mu$  à  $60 \text{ cm}^2/\text{v.s}$  pour des couches de ZnO polycristallin.

### I.3 Applications en technologie :

Les propriétés de ZnO nous permettent d'envisager de nombreuses applications dans différents domaines. Nous citons, ci-dessous les plus répandues dans l'industrie.

La haute transparence, la faible résistivité et la stabilité présentée par les couches de l'oxyde de zinc dopé à l'Aluminium dans un plasma d'Hydrogène, lui permettent d'être mieux utilisé que l'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium dans les cellules solaires à base de silicium [18].

Sa sensibilité aux gaz environnants (CO, Hydrocarbures, H<sub>2</sub>, vapeur d'Alcool...) due au phénomène d'adsorption-désorption à la surface de l'oxyde fait que le ZnO est souvent utilisé dans la fabrication des capteurs de gaz.

De plus, en raison de sa propriété piézo-électrique le ZnO en couche mince est utilisé dans les détecteurs mécaniques tels que l'hygromètre à détection mécanique qui sert à mesurer le taux d'humidité dans l'atmosphère [19,20].

Grâce à son coefficient de couplage électromécanique élevé, il est introduit dans la fabrication des dispositifs à onde acoustique de surface tel que les transducteurs.

Le ZnO étant un matériau biocompatible, il peut être utilisé dans les applications biomédicales telles que les systèmes de détection des cellules de cancer et de mesure de pression de fluide dans les milieux biologiques [21].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des véhicules et des avions pour augmenter leur durabilité ou comme revêtement antistatique pour les appareils de mesure électriques [22].

Enfin, la luminescence de ZnO lui permet d'être utilisé dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tube cathodique, les fibres optiques les diodes électroluminescentes pour affichage en couleur et la signalisation ou l'éclairage.

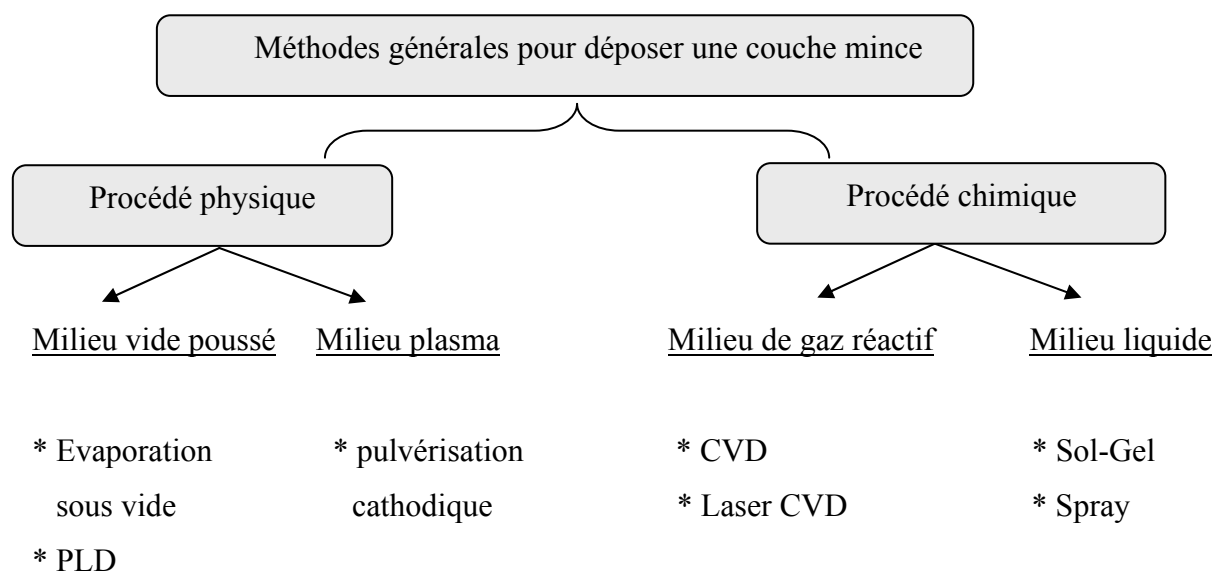
*CHAPITRE II*

*TECHNIQUES D'ELABORATION*

*ET DE CARACTERISATION*

## I.1 Techniques d'élaboration du ZnO :

Il existe différentes techniques d'élaboration du ZnO, chacune d'elles a ses propres caractéristiques et une influence sur la qualité des échantillons. Le choix de l'une de ces méthodes est basé sur le type des échantillons, les propriétés souhaitées et le type d'application. Le schéma représenté sur la figure.5 résume les techniques les plus utilisées.



**Figure (5) :** Présentation des principaux procédés de dépôt de couche mince [23]

Dans ce qui suit nous détaillerons quelques techniques d'élaboration :

### II.1.1 Techniques de déposition par procédé physique :

#### II.1.1.1 Evaporation thermique sous vide :

C'est une simple technique basée sur l'évaporation thermique du matériau à déposer sous vide. La figure (6) présente le dispositif expérimental approprié. Un creuset de tungstène est utilisé pour chauffer le produit source de dépôt. Ce dernier est porté, sous effet Joule, à une température supérieure à la température de fusion, jusqu'à atteindre le phénomène de sublimation. Les atomes évaporés sont éjectés sur une trajectoire rectiligne vers le substrat. Afin d'assurer la déposition des atomes sur tout les substrats, ces derniers subissent un mouvement de rotation.

L'évaporation sous vide est souvent utilisée pour la déposition des contacts métalliques (Aluminium, or).

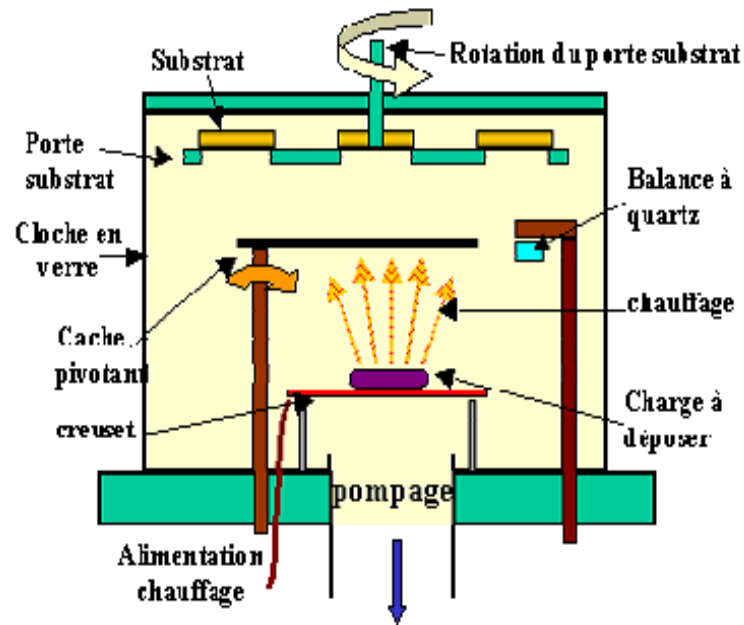


Figure (6) : Dispositif expérimental de dépôt par évaporation thermique sous vide.

#### II.1.1.2 Dépôt par ablation laser (PLD) :

La déposition par ablation laser s'effectue dans un milieu ultravide. Elle consiste à pulvériser le produit source, pris sous forme de pastille, en utilisant un faisceau laser d'énergie élevée (figure 7). Les particules éjectées acquièrent une énergie cinétique suffisante pour atteindre le substrat sur le quel vont être déposés.

Les propriétés des couches élaborées par la PLD sont influencées par plusieurs paramètres de déposition. L'élévation de la pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [24].

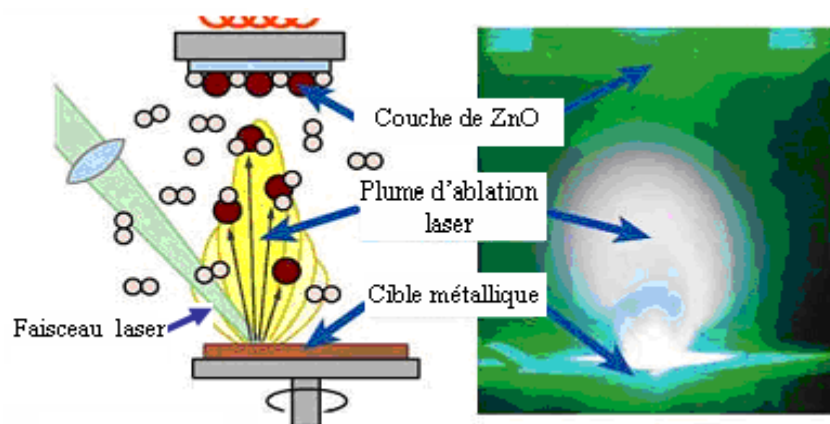


Figure (7) : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

### II.1.1.3 Dépôt par pulvérisation cathodique :

La déposition par pulvérisation cathodique s'effectue dans un milieu plasma en injectant un gaz réactif ou neutre (Argon) dans une enceinte sous vide. La pulvérisation s'effectue par l'interaction entre les particules du plasma et la cible. Le dispositif expérimental est constitué essentiellement de deux électrodes (figure.8). La cible (matériau à déposer) et les substrats sont placés respectivement sur la cathode et l'anode. En appliquant une différence de potentielle entre la cathode et l'anode, une décharge se produit ionisant les atomes du gaz, ces derniers acquièrent une énergie cinétique suffisante pour bombarder et arracher des atomes de la cible qui se déposent par la suite sur le substrat.

Selon le procédé d'ionisation des atomes du gaz, deux méthodes se distinguent :

- pulvérisation cathodique à faisceau d'ions.
- pulvérisation cathodique par courant continu (DC) ou alternatif à haute fréquence.

Le dépôt par pulvérisation cathodique ne nécessite pas des températures élevées du substrat. Cependant, des recuits à haute température s'élevant jusqu'à 700 °C sont indispensables pour l'amélioration de la qualité des films obtenus [25].

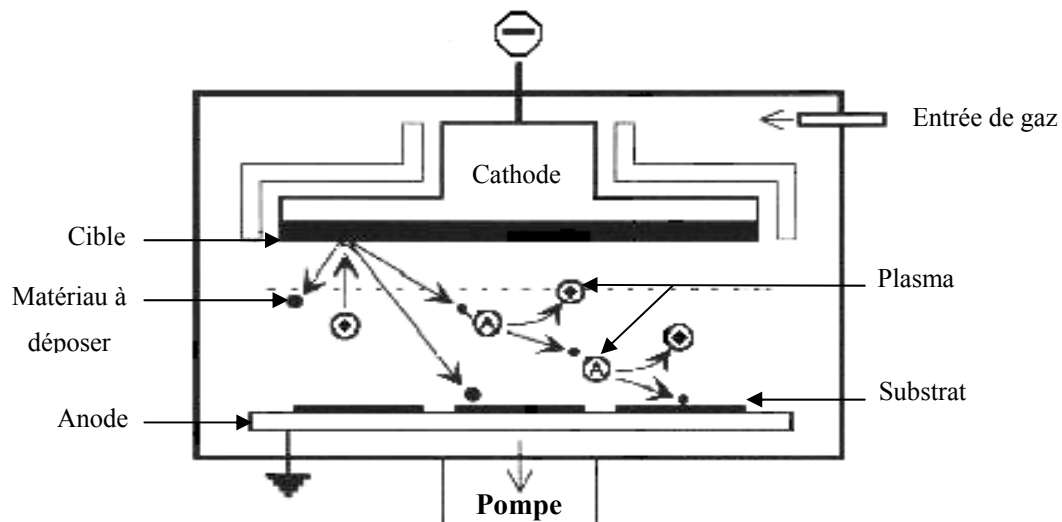


Figure (8) : Dispositif expérimental de dépôt par pulvérisation cathodique.

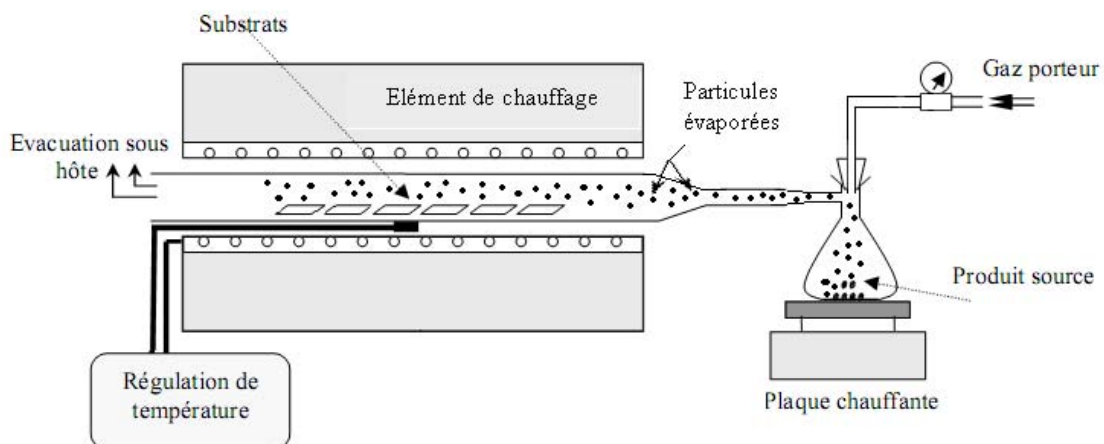
## II.1.2 Techniques de déposition par procédé chimique :

### II.1.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

La déposition par CVD est basée sur la décomposition thermique des produits source du dépôt. De ce fait, les produits utilisés doivent posséder la propriété de volatilité et une température d'évaporation convenable quand il s'agit de plusieurs composites (dans le cas de dopage par exemple). En utilisant un gaz porteur, les particules évaporées sont dirigées vers un substrat maintenu à une température élevée, sur lequel se produisent les réactions chimiques pour former la couche d'oxyde (figure.9).

Selon l'activation des réactions chimiques, d'autres procédés dérivent de la CVD tels que :

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) à pression atmosphérique [26] ou à basse pression [27].
- La photo CVD en utilisant des photons [28].
- La PECVD en utilisant la décharge électrique.



**Figure (9) :** Montage expérimental pour dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

### II.1.2.2 Dépôt par la technique Sol-Gel :

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux à partir de précurseur en solution. L'appellation sol-gel est une contraction des termes solution-gelification, son principe repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température modérée proche de la température ambiante pour préparer des couches minces d'oxydes, qui sont par la suite séchées et recuites pour obtenir une cristallisation.

Le dépôt par sol-gel peut s'effectuer suivant deux voies (figure.10) :

- **La centrifugation (spin-coating)** : qui consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge et l'épaisseur du dépôt est contrôlée par deux paramètres, la vitesse de rotation et le temps de déposition [29].
- **Le trempage (dip-coating)** : c'est un procédé moins utilisé. Il consiste à tremper le substrat dans la solution source du matériau à déposer et le retirer plusieurs fois à une vitesse constante qui contrôle l'épaisseur de dépôt [30].



**Figure (10)** : schéma conventionnel de dépôt par sol-gel (dip-coating et spin-coating).

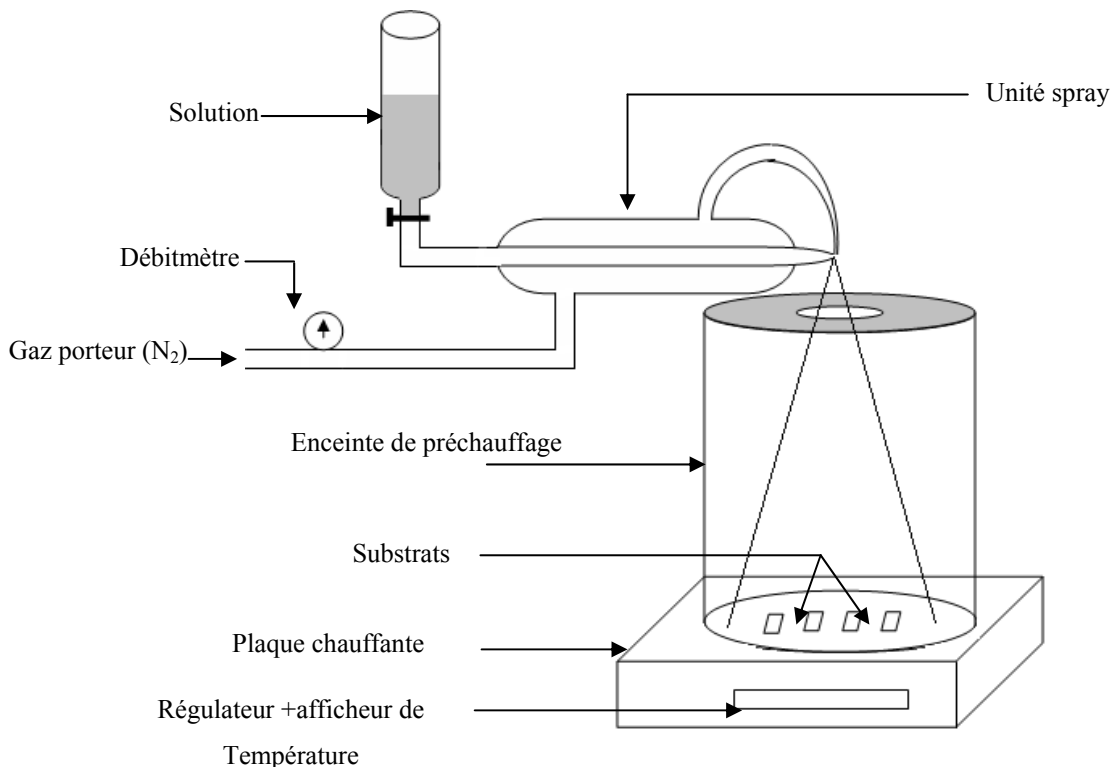
### II.1.2.3 Technique de pulvérisation chimique réactive spray :

La technique spray, retenue pour la déposition de nos échantillons, offre l'avantage d'être moins coûteuse, maniable et permet de réaliser des dépôts de grandes surfaces. Son principe ainsi que le dispositif expérimental approprié sera détaillé dans le paragraphe suivant.

## II.2 Elaboration du matériau :

### II.2.1 Dispositif expérimental :

La technique spray a été utilisée dans notre laboratoire pour la préparation des couches minces de ZnO et de SnO<sub>2</sub> pures et dopées [31, 32, 33]. Le montage expérimental est simple, la figure (11) représente ses différents constituants.



**Figure (11):** Dispositif expérimental pour le dépôt des couches minces de ZnO pur et dopé par Spray.

Nous distinguons essentiellement :

- **L'unité spray :** composée de deux tubes en pyrex centrés l'un dans l'autre contenant deux entrées indépendantes; l'une pour l'injection de gaz porteur et l'autre pour l'écoulement de la solution. Les deux tubes se terminent au même point par deux sorties perpendiculaires de 0.5 mm de diamètre afin de pulvériser le liquide.
- **Système de chauffage :** une plaque chauffante équipée d'un régulateur de température sert comme porte substrat.

- **Enceinte de préchauffage :** Un tube en inox, en double cloison sert à minimiser la différence de température entre la solution pulvérisée et le substrat pour éviter le choc thermique.
- **Thermocouple :** pour la mesure de la température.

## II.2.2 Processus de fabrication :

La fabrication des échantillons s'effectue selon le processus suivant :

### II.2.2.1 Préparation de la solution :

Nous avons préparé une solution aqueuse de concentration 0.3 mol/l en dissolvant la poudre d'acétate de zinc déshydraté ( $C_4 H_6 O_4 Zn, 2H_2 O$ ) dans un solvant composé d'un mélange de Méthanol et d'eau distillée de proportion en volume 2/3 et 1/3 respectivement avec l'ajout de quelques gouttes d'acide acétique pour éviter la formation de précipité. Ces proportions ont permis d'obtenir des couches de ZnO de bonne qualité. Ils ont été établis pour la première fois par Djellal [33]. Elles Par la suite elles ont été utilisées par Meziani et Sali [31, 32]. La reproductibilité des échantillons étant assurée.

Pour le ZnO dopé, nous avons utilisé le trichlorure d'Aluminium ( $AlCl_3$ ) comme source de dopage. Le taux de dopage est variable de 0 à 5 at %, il est donné par le rapport suivant :

$$X = \frac{\text{nombre d'atome d'Al}}{\text{nombre d'atome de Zn}} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Pour une valeur de dopage donné X, la masse nécessaire de  $AlCl_3$  à injecter dans la solution est déterminée par la relation :

$$m_{Al} = X m_{Zn} \frac{M_{Al}}{M_{Zn}} \quad (\text{II.2})$$

Avec

$m_{Al}, m_{Zn}$  : la masse à peser des produits sources d'aluminium et de zinc.

$M_{Al}, M_{Zn}$  : la masse molaire des produits sources (aluminium et zinc).

X : le dopage.

### II.2.2.2 Nettoyage des substrats :

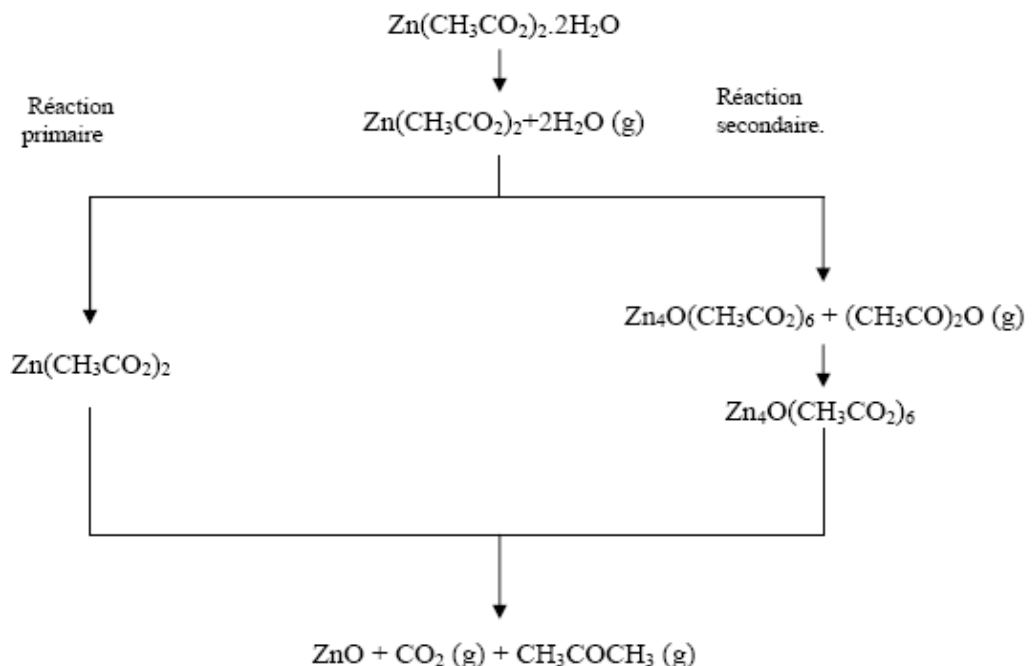
Nous avons choisi des substrats en verre (pyrex) en raison du bon accord du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha_{\text{verre}} = 8 \cdot 10^{-6} - 10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ ) ainsi que de leur transparence nécessaire pour la caractérisation optique des films.

Afin d'éliminer les impuretés et toute trace de graisse qui peuvent être la cause de la non adhérence des couches au substrat, un nettoyage est effectué selon les étapes suivantes :

- Trempage dans l'acide fluorhydrique dilué (HF 10%) pendant quelques secondes pour enlever toute trace d'oxyde.
- Lavage dans l'eau distillée.
- Trempage dans l'éthanol pendant 10 mn pour dégraissage.
- Lavage dans l'eau distillée.
- Séchage dans une centrifugeuse.

### II.2.2.3 Déposition des couches :

Après les avoir nettoyés, les substrats sont déposés sur la plaque chauffante à l'intérieur de l'enceinte de préchauffage. L'injection du gaz et l'écoulement de la solution se font simultanément afin de produire un liquide pulvérisé (des gouttelettes très fines). Ce dernier est amené vers le substrat sous l'effet de la pression du gaz porteur (l'Azote). Sous l'effet de la température, le liquide pulvérisé s'évapore pour être finalement déposé sur le substrat. La décomposition thermique de l'acétate de zinc déshydraté produit le ZnO, selon la réaction suivante [34] :



La pression de gaz d'azote et le débit de la solution sont choisis de façon à obtenir un jet continu sous forme de vapeur et maintenu constant durant la manipulation.

Nous avons élaboré plusieurs échantillons en variant les paramètres de déposition suivants :

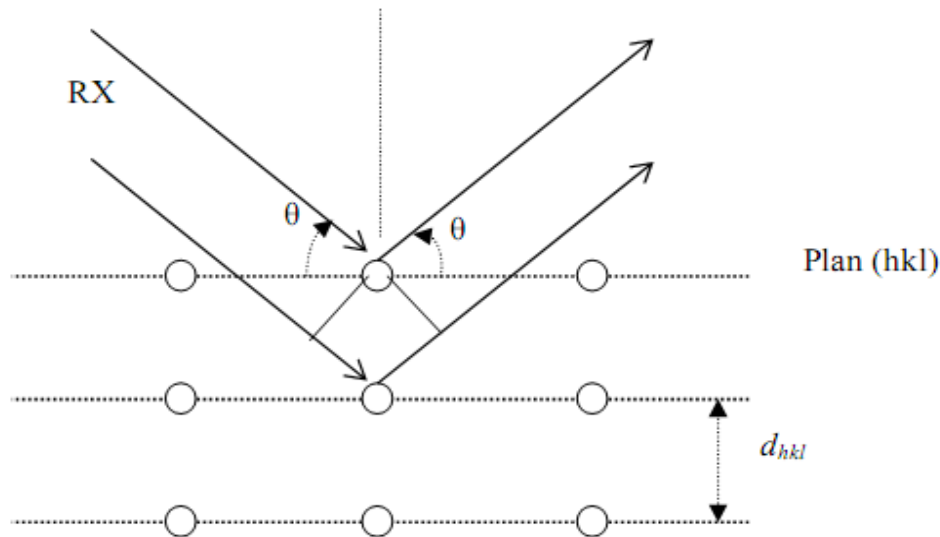
- le taux de dopage de 0 à 5 %.
- la température du substrat 350 à 470 °C.
- le temps de dépôt de 5 à 15 mn.

### II.3. Techniques de caractérisation :

#### II.3.1 Diffraction des rayons X :

La diffraction des RX est l'une des techniques non destructives. Elle est utilisée pour caractériser la structure des matériaux (cristallinité, identification de structure, taille des grains, contraintes...).

Le principe de la technique consiste à balayer un échantillon par un faisceau monochromatique de RX. La diffraction de ce dernier par les différents plans réticulaires (figure 12) donne lieu à des rayons secondaires de même longueur d'onde mais d'intensité plus faible. Ces rayons secondaires sont détectés et mesurés pour différents angles de diffraction.



**Figure (12) :** Diffraction des RX sur la famille de plans (hkl)

L'interférence constructive entre les rayons diffractés obéit à la relation de Bragg :

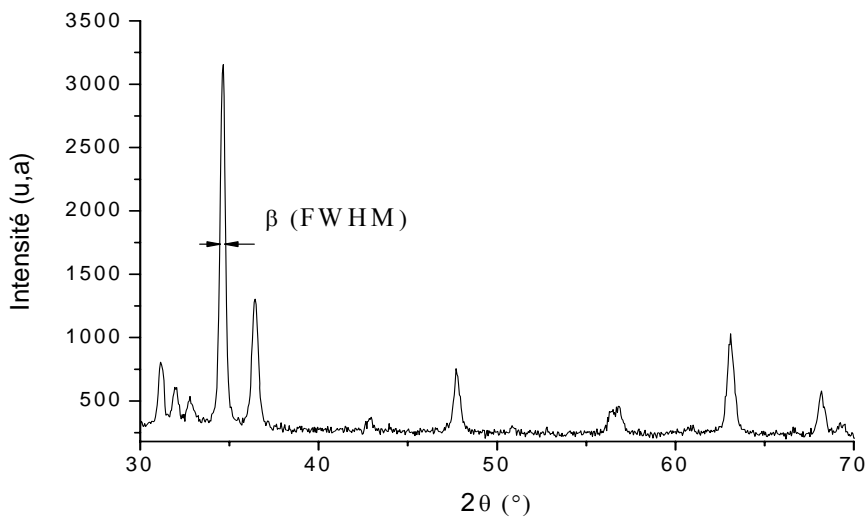
$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.3})$$

Avec :

- $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident.
- $d_{hkl}$  la distance interréticulaire de la famille des plans d'indice (hkl).
- $\theta$  angle de diffraction.
- $n$  ordre de diffraction.

Cette caractérisation a été réalisée au CDTA (Centre de Développement des Techniques Avancées), en utilisant un diffractomètre de type D8 Advance Bruker équipé d'un tube à RX à anticathode de cuivre de longueur d'onde  $\lambda_0 = 1.5406 \text{ \AA}$  et un goniomètre  $\theta$ - $2\theta$ .

La figure (13) représente un de nos spectres de Diffraction de Rayon X à partir duquel nous avons pu extraire les paramètres suivants :



**Figure (13) :** Spectre de diffraction des RX par une couche de ZnO non dopé

### II.3.1.1 la taille des grains :

La taille des grains est déterminée à partir des spectres de diffraction en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- $\lambda$ : la longueur d'onde de rayonnement utilisé.
- $\beta$  la largeur à mi-hauteur exprimé en radian (FWHM).
- $\theta$  angle de diffraction.
- $k$  constante adimensionnelle qui vaut 1 ou 0.9.

### II.3.1.2 Paramètres de maille et contraintes :

Dans le cas d'une structure hexagonale, la distance interréticulaire est reliée aux paramètres de maille et aux indices de Miller par l'expression suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II.5})$$

De cette formule, on peut déterminer le paramètre  $c$  en prenant les plans pour lesquels  $h=k=0, l=2$ , et le paramètre  $a$  en prenant les plans pour lesquels  $h=1, k=l=0$ . Notons que le calcul des paramètres de maille s'effectue en choisissant les pics de diffraction les plus intenses.

La mesure des paramètres de maille donne une indication sur l'état des contraintes de nos échantillons en les comparant à la valeur théorique  $c_0$ .

Les contraintes internes biaxiales peuvent être calculées à partir de l'expression (II.6) correspondante à la structure hexagonale [35] :

$$\sigma_{film} = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \frac{c_{film} - c_0}{c_0} \quad (\text{II.6})$$

Où :

$C_{ij}$  ( $i,j=1,2,3$ ) sont les constantes élastiques dans les différentes orientations de ZnO monocristallin.

$c_{film}$  est le paramètre de maille de couche de ZnO.

$c_0$  est le paramètre de maille de ZnO en poudre.

### II.3.1.3 Orientation des grains :

L'orientation préférentielle des grains est déterminée en calculant le coefficient de texture donné par la relation [36] :

$$T_c = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{N^{-1} \sum_n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad (\text{II.7})$$

Où  $I$  et  $I_0$  présentent respectivement l'intensité mesurée et l'intensité relative à la fiche ASTM qui correspond au plan d'indices  $(hkl)$  et  $N$  est le nombre de pics.

### II.3.2 Spectroscopie en réflexion et transmission optique :

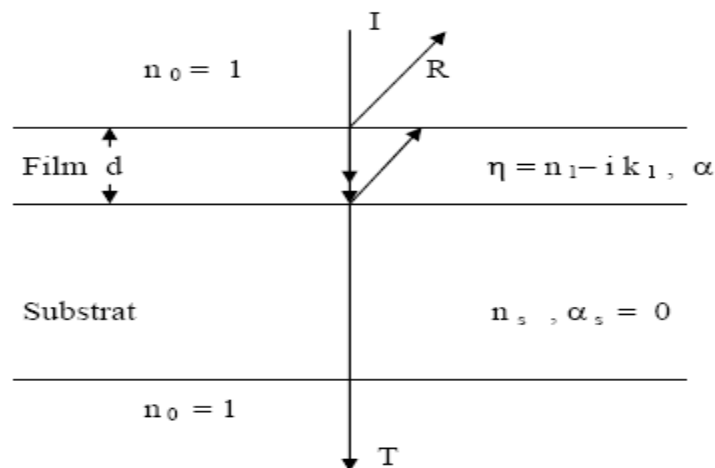
L'oxyde de zinc possède des paramètres optiques importants, particulièrement l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la largeur de la bande interdite qui lui permettent d'être utilisé dans diverses applications. Différentes techniques optiques ont été utilisées pour caractériser ce matériau et étudier l'influence des paramètres d'élaborations sur ces propriétés afin de les exploiter correctement.

Nous avons choisi la technique de la spectroscopie en réflexion et transmission pour la caractérisation de nos échantillons. Avant de décrire le dispositif expérimental, nous rappelons le calcul des différentes grandeurs optiques en étudiant le spectre de transmission et de réflexion.

#### II.3.2.1 La transmission et la réflexion optique :

Considérons une couche mince homogène à faces parallèles, d'épaisseur ( $d$ ) et d'indice de réfraction complexe  $\eta = n_1 - ik_1$  et de coefficient d'absorption  $\alpha$ , déposée sur un substrat épais d'indice complexe  $n_s - i k_s$  (figure.14).

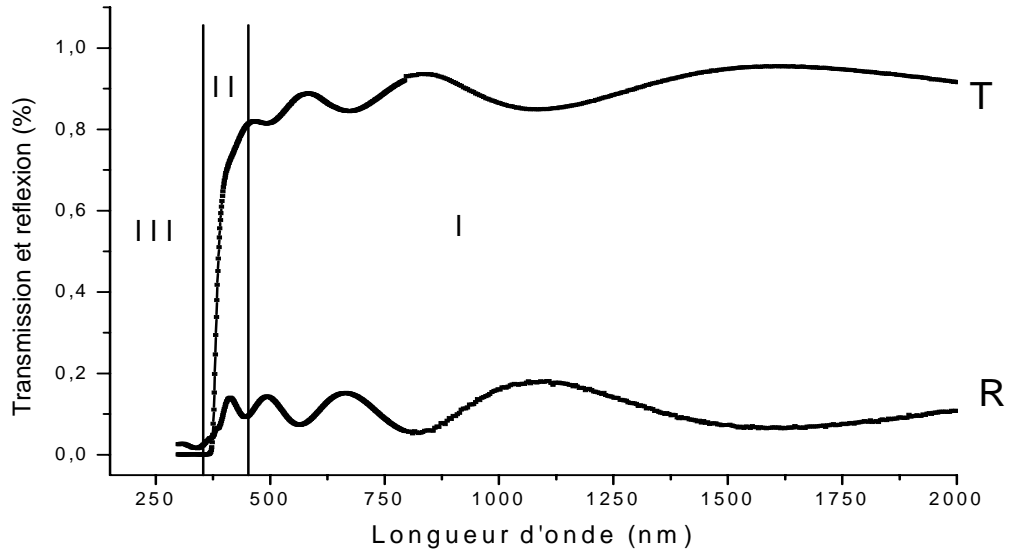
Soit un rayonnement d'intensité  $I$  qui arrive perpendiculairement sur la surface de la couche. Une partie de cette intensité est réfléchiée et l'autre partie se trouve réfractée, dans le film. Celle-ci subit une multitude de réflexion-transmission sur les deux interfaces (air-film et film-substrat), pour donner naissance enfin à une réflexion et une transmission totales  $R$  et  $T$ .



**Figure (14) :** Schéma illustratif de la transmission et de la réflexion d'une couche mince homogène à faces parallèles.

#### II.3.2.2 Calcul des paramètres optiques à partir des spectres de transmission et de réflexion :

La figure (15) représente un spectre type de transmission et de réflexion d'une couche d'oxyde de zinc. On distingue trois régions :



**Figure (15) :** spectre de transmission et de réflexion d'une couche mince de ZnO.

#### a. Zone de forte absorption :

La zone de forte absorption (zone III sur la figure 15) apparaît lorsque l'énergie du rayonnement incident est supérieure à celle de la bande interdite. Elle est caractérisée par une atténuation de la transmission et une augmentation, brusque, du coefficient d'absorption. Dans cette région, la transmission et la réflexion s'expriment par les relations suivantes :

$$R = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (\text{II.8})$$

$$T = \frac{16n_0n_s(n_1^2 + k_1^2)\exp(-\alpha d)}{[(n_0 + n_1)^2 + k_1^2][(n_1 + n_s)^2 + k_1^2]} \quad (\text{II.9})$$

Avec :

$k_1$  le coefficient d'extinction.

$\alpha$  le coefficient d'absorption.

Sachant que la transmission est donnée par :

$$T = (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (\text{II.10})$$

Et :

$$\alpha = \frac{4\pi k_1}{\lambda} \quad (\text{II.11})$$

En remplaçant (II.11) en (II.10) on obtient :

$$T = (1-R)^2 \exp\left(\frac{-4\pi k}{\lambda} d\right) \quad (\text{II.12})$$

Alors on trouve :

$$k_1 = \frac{\lambda}{4\pi d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad (\text{II.13})$$

L'indice de réfraction dans cette zone est donné par la relation suivante :

$$n_1 = \frac{n_0 + \left[ n_0^2 - \left( \frac{1-R}{1+R} \right)^2 (n_0^2 + k_1^2) \right]^{\frac{1}{2}}}{\frac{1-R}{1+R}} \quad (\text{II.14})$$

La largeur de la bande interdite est liée au coefficient d'absorption par la relation :

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^m \quad (\text{II.15})$$

Pour les transitions permises directes  $m = 1/2$  et le coefficient d'absorption s'écrit :

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.16})$$

Où  $E_g$  est l'énergie de gap direct. On peut déterminer  $E_g$  par l'extrapolation de la partie linéaire des courbes à l'ordonnée nulle  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ .

### **b. Zone de moyenne absorption :**

L'absorption dans la région II sur la figure 15 est due aux transitions entre les états localisés de la queue de la bande de valence (ou de conduction) et les états étendus de la bande de conduction (ou de valence). La variation du coefficient d'absorption en fonction des énergies  $h\nu < E_g$  est de forme exponentielle et donnée par la relation [37] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{II.17})$$

$E_u$  représente l'énergie d'Urbach, liée au désordre dans le réseau cristallin dû aux écarts des angles et des longueurs des liaisons Zn-O. Donc plus le paramètre  $E_u$  est petit, moins il y a de désordre dans le matériau. La détermination de ce paramètre se fait en traçant  $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ , la pente de la partie linéaire représente  $1/E_u$ .

### c. Zone de transparence :

Dans la zone de transparence (zone I) l'absorption est pratiquement négligeable ( $\alpha = 0$ ,  $k = 0$ ). La transmission et la réflexion sont données par les expressions suivantes :

$$T = \frac{8n_0n_1^2n_s}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_s^2) + 4n_0n_1^2n_s + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_s^2)\cos(2\delta)} \quad (\text{II.18})$$

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_s^2) - 4n_0n_1^2n_s + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_s^2)\cos(2\delta)}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_s^2) + 4n_0n_1^2n_s + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_s^2)\cos(2\delta)} \quad (\text{II.19})$$

Avec :

$$\delta = \frac{2\pi n_1 d}{\lambda} \quad (\text{II.20})$$

Et :

$n_0, n_1, n_s$  sont respectivement l'indice de l'air, l'indice du film et l'indice de substrat.

$\delta$  le déphasage introduit lors de traversée de la couche.

$d$  l'épaisseur de la couche.

Le terme  $\cos(2\delta)$  apparaît à cause des réflexions multiples au niveau des faces air / film, et film / substrat, ce qui produit des interférences caractérisées par des minima de transmission auxquels correspondent des maxima de réflexion et vis versa ( $\cos(2\delta) = \pm 1$ ) dans les courbes de  $R$  et de  $T$  en fonction des longueurs d'onde. Ces considérations rendent les expressions de  $R$  et de  $T$  plus simples, et permettent facilement le calcul des caractéristiques optiques du film étudié. En plus, étant donné que l'indice de réfraction de nos couches est supérieur à celui du substrat  $n_s$  et de l'air  $n_0$  ( $n_0 < n_s < n_1$ ) dans toute la zone de transparence, deux cas importants sont à distinguer :

- $\cos(2\delta) = -1$  :

La réflexion est maximale et la transmission est minimale ; les relations (II.19) et (II.18) deviennent :

$$R_{\max} = \left( \frac{n_1^2 - n_0 n_s}{n_1^2 + n_0 n_s} \right)^2 \quad (\text{II.21})$$

$$T_{\min} = \frac{4n_0 n_1^2 n_s}{(n_1^2 + n_0 n_s)^2} \quad (\text{II.22})$$

On peut déduire  $n_1(\lambda_{\max})$  à partir de (II.21) :

$$n_1(\lambda_{\max}) = \sqrt{n_0 n_s \frac{1 + \sqrt{R_{\max}}}{1 - \sqrt{R_{\max}}}} \quad (\text{II.23})$$

Ayant  $n_1(\lambda_{\max})$  à ces extremums, la valeur de l'épaisseur  $d$  de la couche peut être calculée. En effet pour deux maxima de réflexion successifs on aura :

$$2\delta = (2p + 1)\pi \Rightarrow \begin{cases} \frac{4\pi n_1(\lambda_{\max}^p) d}{\lambda_{\max}^p} = (2p + 1)\pi \\ \frac{4\pi n_1(\lambda_{\max}^{p+1}) d}{\lambda_{\max}^{p+1}} = (2(p + 1) + 1)\pi \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

Ce qui donne :

$$d = \frac{1}{2} \frac{\lambda_{\max}^p \lambda_{\max}^{p+1}}{\lambda_{\max}^p n_1(\lambda_{\max}^{p+1}) - \lambda_{\max}^{p+1} n_1(\lambda_{\max}^p)} \quad (\text{II.25})$$

Avec :

$p$  et  $p+1$  sont les ordres de deux maximums successifs de réflexion.

$\lambda$  est la longueur d'onde.

**cos(2δ) = +1 :**

La réflexion est minimale et la transmission maximale ; les relations (II.19), (II.18) deviennent :

$$R_{\min} = \left( \frac{n_s - n_0}{n_s + n_0} \right)^2 \quad (\text{II.26})$$

$$T_{\max} = \frac{4n_s n_0}{(n_s + n_0)^2} \quad (\text{II.27})$$

D'où :

$$n_1(\lambda_{\min}) = n_0 \frac{1 + \sqrt{R_{\min}}}{1 - \sqrt{R_{\min}}} \quad (\text{II.28})$$

Cette caractérisation a été effectuée à l'UDTS (Unité de développement de la technologie du silicium), en utilisant un spectrophotomètre "CARY WIN" à double faisceau, il permet les mesures de réflexion totale et spéculaire, la transmission et l'absorption. Les spectres de transmission et de réflexion optiques sont relevés à température ambiante dans la gamme de longueurs d'onde  $\lambda$  comprises entre 0.25 $\mu\text{m}$  et 2.5 $\mu\text{m}$ , domaine spectral correspondant à la transparence du verre. Nous avons pris comme référence pour la transmission le verre, utilisé comme substrat pour nos films.

### II.3.3 Photoluminescence :

#### Introduction :

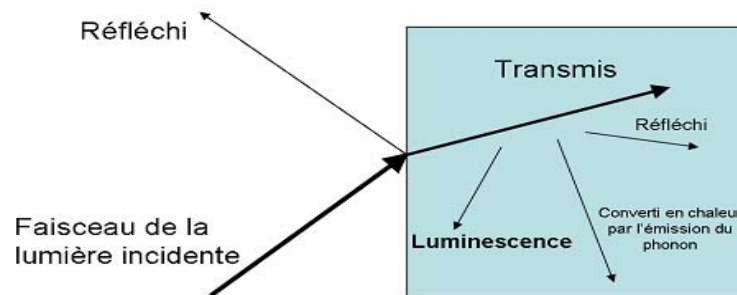
La luminescence est l'une des propriétés optiques que possèdent les semi-conducteurs. L'excitation de ces derniers avec une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite donne lieu à des émissions lumineuses. Selon la source de l'énergie excitatrice, il existe plusieurs formes de luminescence telle que :

- L'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique.
- La cathodoluminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons.
- La triboluminescence est dûe à une excitation mécanique.
- La chimioluminescence fait suite à une réaction chimique.
- La thermoluminescence résulte d'une agitation thermique.
- la photoluminescence qui résulte d'une excitation lumineuse à laquelle on s'intéresse dans ce travail.

La photoluminescence est une technique utilisée couramment pour l'étude des propriétés intrinsèques et extrinsèques d'un semi-conducteur. Elle présente l'avantage d'être l'une des méthodes d'analyses non destructives et sensibles. Par contre, elle est qualitative et reste incapable de donner des valeurs exactes concernant la concentration en impuretés.

### II.3.3.1 Principe de la photoluminescence :

L'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement monochromatique d'énergie supérieure à celle de la bande interdite permet, après absorption par le semi-conducteur, la création de paires électron-trou hors équilibre. La recombinaison de ces paires produit une émission de lumière de longueur d'onde inférieure ou égale au gap.



**Figure (16) :** Principe de la photoluminescence.

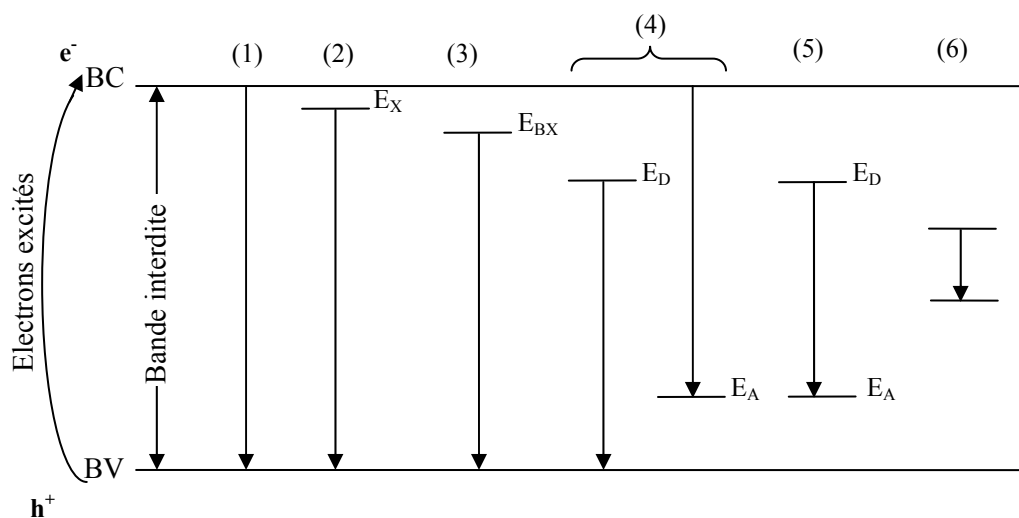
Le retour à l'équilibre s'effectue par divers processus :

- a) **Processus radiatif :** se traduit par l'émission d'un photon d'énergie correspondante aux transitions permises.
  - b) **Processus non radiatif :** se traduit par les vibrations du réseau en particulier les recombinaisons multiphonons et celles Auger. L'existence de ce phénomène limite la mesure de photoluminescence principalement à une méthode qualitative.
- La photoluminescence est liée à deux facteurs, la longueur d'onde excitatrice et la température de mesure qui domine le processus de recombinaison.
  - L'intensité de la lumière émise par le semi-conducteur est souvent faible, donc il est nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation et un système de détection performant.

- Afin de réduire la contribution des vibrations du réseau, des expériences en photoluminescence ont été effectuées à basse température (1K – 20K) par différents auteurs [38, 39, 40].
- Le spectre de la photoluminescence représente l'intensité de la lumière émise par le semi-conducteur en fonction de la longueur d'onde. C'est le résultat des deux recombinaisons radiatives et non radiatives. L'élargissement des pics est causé par le couplage avec le réseau.
- La technique est très précise du point de vue des énergies mises en jeu et sensible même aux faibles concentrations d'impuretés [41].

### II.3.3.2 Les transitions permises :

L'illumination d'un semi-conducteur par un rayonnement d'énergie supérieur à la largeur de la bande interdite excite les électrons de la bande de valence vers les différents niveaux d'énergies localisés à l'intérieur de la bande interdite, suivant les transitions permises. La désexcitation de ces derniers est accompagnée d'une émission des longueurs d'ondes d'énergie identique à ces niveaux. La figure (17) représente les recombinaisons observées fréquemment en photoluminescence.



**Figure (17) :** représentation schématique des transitions observées en photoluminescence  
 (1) bande à bande, (2) exciton libre, (3) exciton lié, (4) bande-impureté, (5) donneur-accepteur, (6) bande d'impureté profonde.

#### II.3.3.2.1 Recombinaison intrinsèque :

- **Transition bande à bande :**

En photoluminescence, pour observer la bande d'émission correspondante à la transition bande à bande, il faut travailler à température élevée ( $>100\text{K}$ ) afin de favoriser l'ionisation des impuretés et d'empêcher la formation de l'exciton libre. L'énergie de transition correspond au gap du semi-conducteur.

- **Transition exciton libre :**

Un exciton est un système hydrogènoïde constitué d'un électron et d'un trou mutuellement liés par attraction coulombienne. Il ne participe pas à la conduction électrique car, d'une part sa durée de vie est très courte et d'autre part l'électron et le trou se déplacent ensemble.

La forme et l'intensité de la raie excitonique varie suivant le nombre et la nature des impuretés. A basse température (4.2K), il y a observation d'un pic excitonique fin de l'ordre de  $KT$  à mi-hauteur.

L'énergie du photon émis par l'exciton libre est légèrement inférieure à l'énergie du gap :

$$h\nu = E_g - E_x \quad (\text{II.29})$$

Un flux de photons trop important ou un champ électrique peut séparer l'exciton.

### II.3.3.2 Recombinaison extrinsèque :

- **Transition exciton lié :**

Un exciton peut se lier avec une impureté et forme un exciton lié. L'impureté peut être ionisée ( $X-A^-$  ou  $X-D^+$ ) ou neutre ( $X-A^0$  ou  $X-D^0$ ). Les excitons liés donnent naissance à des raies dont l'énergie est légèrement plus petite que l'exciton libre. L'étude de ces raies permet d'identifier l'impureté à laquelle est lié l'exciton.

- **Transition bande – impureté :**

Elle s'effectue entre les niveaux localisés à l'intérieur de la bande interdite, appelés encore niveaux pièges, et la bande de conduction (ou la bande de valence) on distingue deux cas :

1- un électron libre de la bande de conduction est capturé par un atome accepteur

neutre. L'énergie du photon émis lors de cette transition est donnée par :

$$E = E_g - E_A \quad (\text{II.30})$$

2- un électron lié quitte un atome donneur neutre pour aller vers la bande de valence avec l'émission d'un photon d'énergie :

$$E = E_g - E_D \quad (\text{II.31})$$

• **Transition accepteur \_ donneur :**

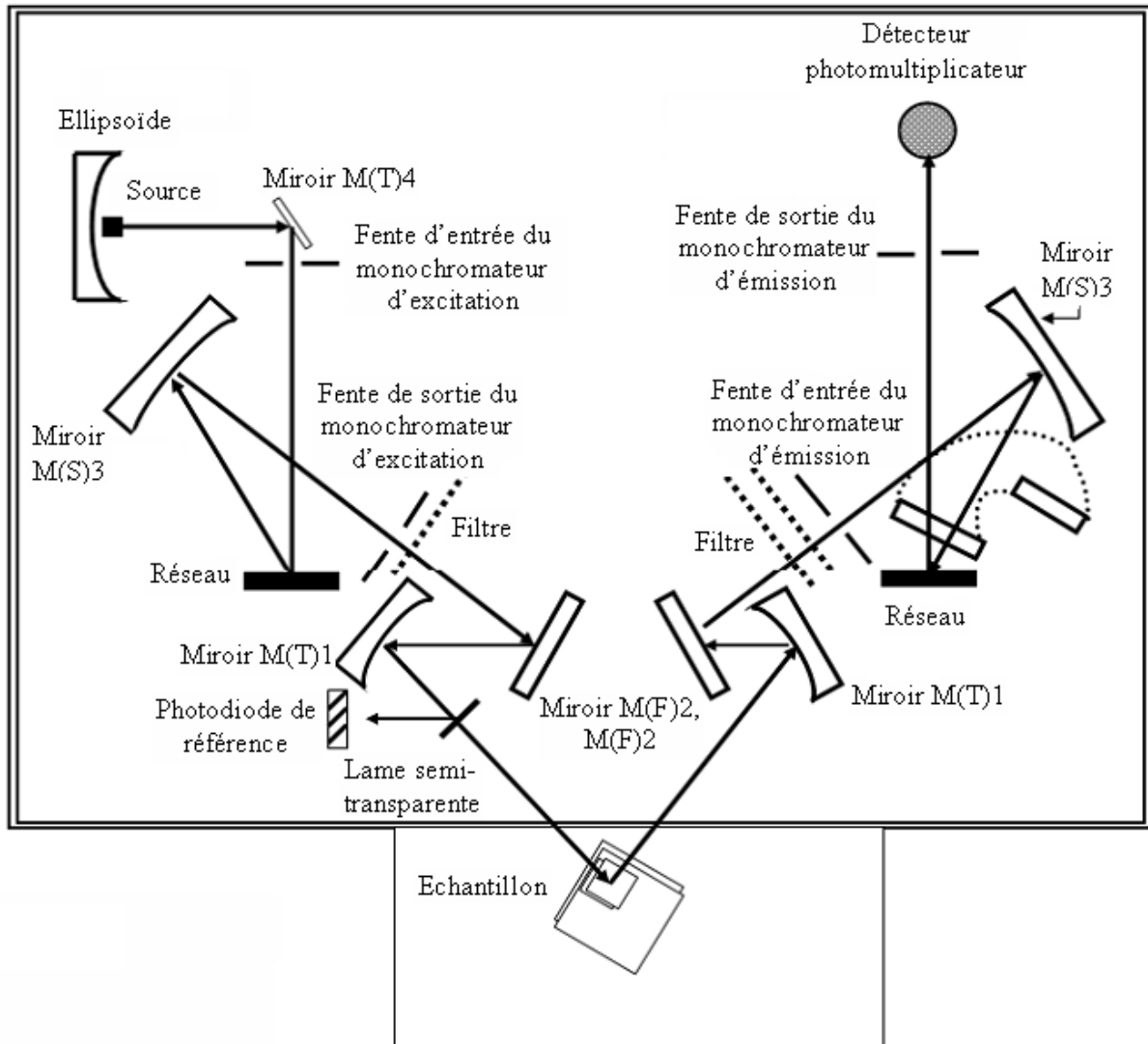
Un électron et un trou excités peuvent être piégés l'un sur un donneur et l'autre sur un accepteur ensuite se recombine radiativement en émettant une énergie :

$$h\nu = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R_{DA}} \quad (\text{II. 32})$$

Le dernier terme représente l'interaction coulombienne qui existe entre les impuretés ionisées, avec  $R_{DA}$  la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur.

**II.3.3.3 Dispositif expérimental :**

Les mesures de photoluminescence ont été faites au niveau CRNA laboratoire de luminescence. Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55. Le montage expérimental est représenté sur la figure (18). La source lumineuse utilisée pour l'excitation des échantillons est une lampe à Xénon de puissance 150 W.



**Figure (18) :** Schéma du montage expérimental de la photoluminescence [42].

Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Dans notre cas  $\lambda = 325 \text{ nm}$ . Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente (Beam splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur. Les spectres de Photoluminescence sont relevés dans la bande spectrale 350-800 nm à température ambiante, ils représentent l'intensité de la lumière émise en fonction de la longueur d'onde. Les résultats obtenus ont été traités par un simple modèle gaussien.

### II.3.4 Photoconductivité et mesure de la résistivité :

#### II.3.4.1 la photoconductivité :

La photoconductivité dans un matériau est l'accroissement de sa conductivité sous l'effet de la lumière. Dans un semi-conducteur cristallin caractérisé par une bande interdite  $E_g$ , l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu > E_g$  provoque une transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. La transition génère un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. En présence d'un champ électrique, la paire électron-trou ainsi créée participe à la conduction. On a alors la création d'un photocourant qui va s'ajouter au courant à l'obscurité.

Sous obscurité et à l'équilibre thermodynamique, soient  $n_0$  et  $p_0$  les concentrations des électrons et des trous dans la bande de conduction et la bande de valence, respectivement. La conductivité est donné par :

$$\sigma_{obs} = e(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) \quad (\text{II.33})$$

Où  $e$  est la charge de l'électron,  $\mu_n$ ,  $\mu_p$ ,  $n_0$ ,  $p_0$  sont les mobilités et les concentrations des électrons et de trous, respectivement.

Sous un éclairage continu, une nouvelle concentration de charges s'établit  $n$  et  $p$  et la conductivité mesurée est globale et égale à la somme de la conductivité sous obscurité et la conductivité sous éclairage :

$$\sigma_{tot} = e(\mu_n n + \mu_p p) \quad (\text{II.34})$$

$$\sigma_{tot} = e \mu_n (n_0 + \delta n) + e \mu_p (p_0 + \delta p) = \sigma_{obs} + \sigma_{ecl} \quad (\text{II.35})$$

Alors, la conductivité sous éclairage est donnée la différence :

$$\sigma_{ecl} = \sigma_{tot} - \sigma_{obs} = \Delta\sigma \quad (\text{II.36})$$

La détermination de la conductivité sous obscurité et sous lumière permet le calcul du paramètre  $S$  qui définit la sensibilité du matériau vis à vis de la lumière. Il est donné par la relation suivante :

$$S = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{obs}} \quad \text{II.37)$$

### II.3.4.2 Mesure de la conductivité électrique :

Afin d'effectuer la mesure, des barrettes en Aluminium sont déposées sur la surface de la couche par évaporation thermique. Elles servent d'électrodes pour le contact électrique (voir la figure .19). L'échantillon est soumis à un éclairage de la lumière blanche et polarisé avec une tension  $V_a = 0.5 \text{ V}$ . Le courant mesuré  $I_{tot}$  est la somme du courant d'obscurité  $I_{obs}$  et du courant engendré par éclairage  $I_{écl}$ . On écrit alors :

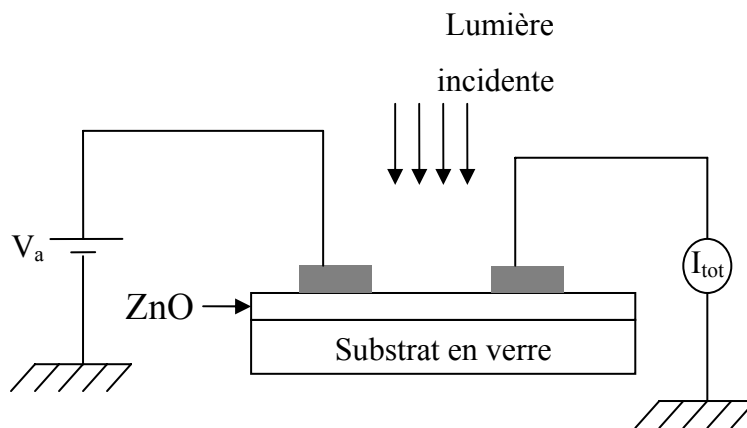
$$I_{tot} = I_{obs} + I_{écl} \quad \text{(II.38)}$$

La conductivité est déduite en utilisant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{lI}{dLV_a} \quad \text{(II.39)}$$

Où :

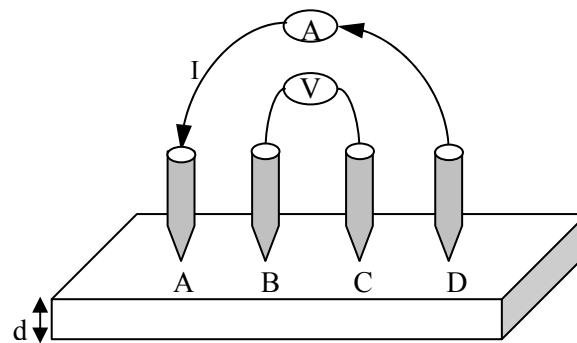
- L, l la longueur et la distance entre les barrettes d'Aluminium.
- d l'épaisseur de la couche.
- $V_a$  la tension de polarisation.



**Figure (19) :** Mesure de l'intensité de courant d'un échantillon soumis à la lumière et polarisé par une tension  $V_a$ .

### II.3.4.3 Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes :

Cette mesure permet de connaître la résistance carré  $R_{\square}$  très rapidement [Smits 1958] qui est définie comme étant la résistance d'une surface conductrice carrée d'épaisseur  $d$ . La méthode consiste à mettre quatre pointes alignées en contact avec la surface de l'échantillon. Un faible courant ( $I$ ) est appliqué entre les 2 contacts externes, et la tension ( $V$ ) est mesurée entre les 2 contacts internes (voir la fig.20).  $R_{\square}$  est donnée par  $V/I$  multiplié par un facteur de correction qui permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon.



**Figure (20):** Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes.

La résistance carrée est donnée par la relation suivante :

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} = 4.53 \frac{V}{I} \quad (\text{II.40})$$

*CHAPITRE III*

*RESULTATS*

*ET INTERPRETATIONS*

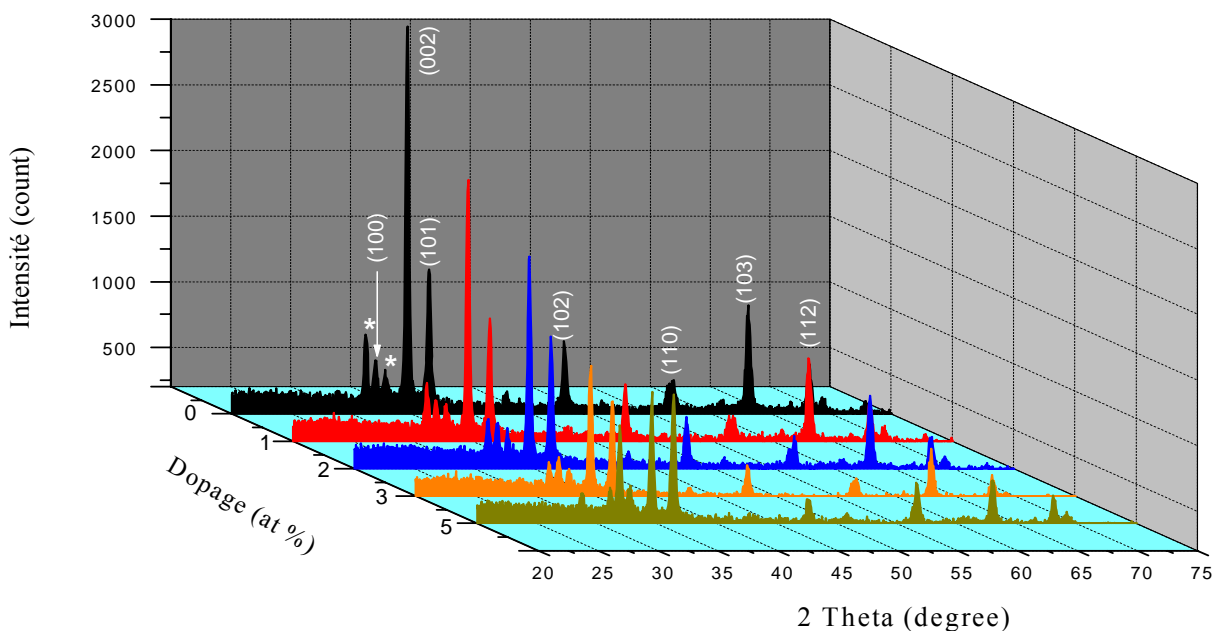
### III.1 Etude des propriétés structurales :

L'ensemble des spectres de diffraction des rayons X (DRX), représentés sur les figures (21, 28, 32) ci-dessous, montre que nos échantillons sont polycristallins et possèdent une structure hexagonale de type Wurtzite. D'après les fiches ASTM [43], les pics observés sur les spectres sont identiques à ceux qui correspondent au ZnO et aucune présence de phase secondaire telle que l'oxyde d'aluminium n'est constatée. Il est à noter que les pics repérés par (\*) sur les mêmes figures n'ont pas pu être identifiés. L'orientation préférentielle des grains est selon la direction [002] suivant l'axe C perpendiculaire à la surface du substrat.

L'intensité et la largeur des pics ou les différents paramètres de la structure cristalline sont influencés par les conditions de dépôt. Dans les paragraphes suivants nous reportons l'étude de l'effet de ces paramètres séparément :

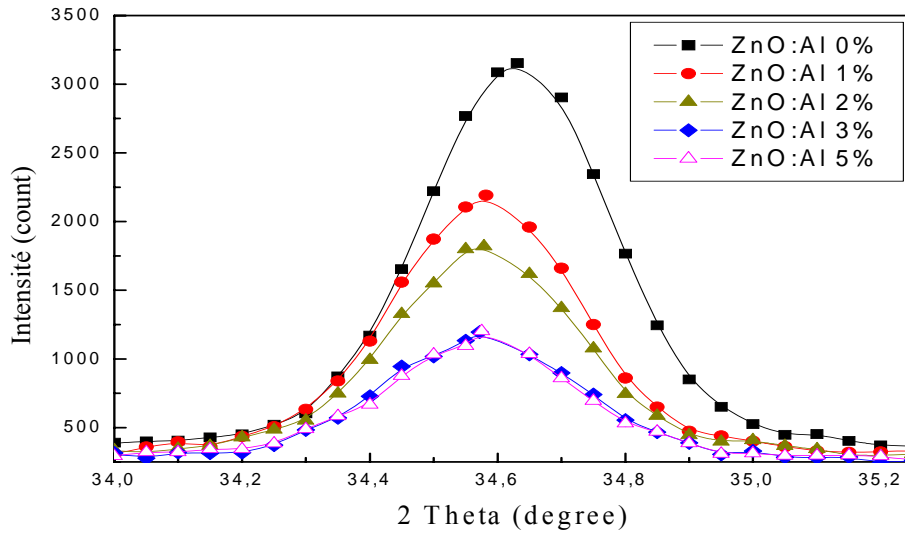
#### III.1.1 Influence du dopage :

La figure (21) représente les spectres (DRX) pour différents taux de dopage, les films de ZnO pur et dopé à l'Aluminium montrent une orientation préférentielle selon l'axe [002] bien qu'il existe d'autres pics principaux tels que (101) et (100). Ceci est expliqué par le fait que le plan (002) exige la plus faible énergie de formation [44].



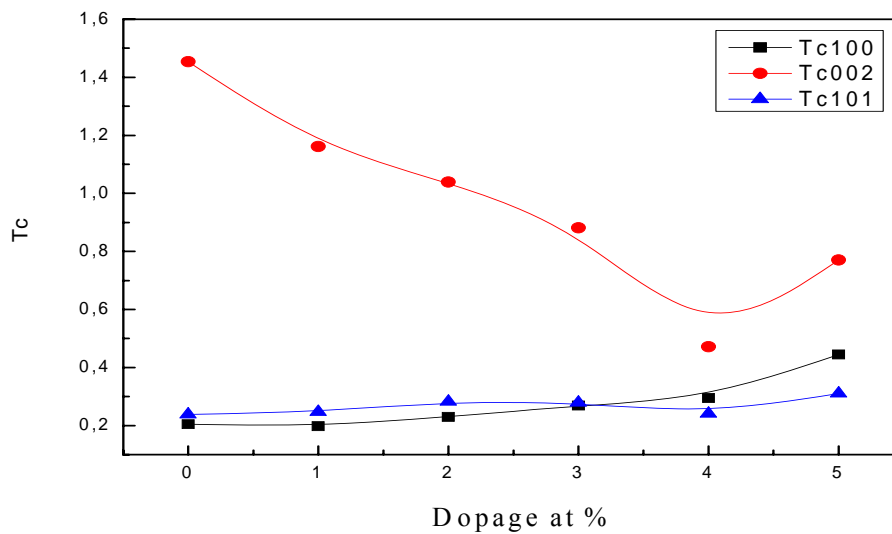
**Figure (21) :** Influence du dopage sur les spectres de DRX pour des couches de ZnO déposées à 470 °C

La figure (22) montre un léger décalage de la position du pic (002) vers les faibles angles de diffraction  $34.58 < 2\theta < 34.63$ , indiquant une dilatation de la maille cristalline [3]. Ceci est en accord avec l'élargissement de la taille des grains pour un dopage inférieur à 2 at %. Cette dilatation de maille peut être expliquée par le logement des atomes d'Aluminium dans les positions interstitielles.



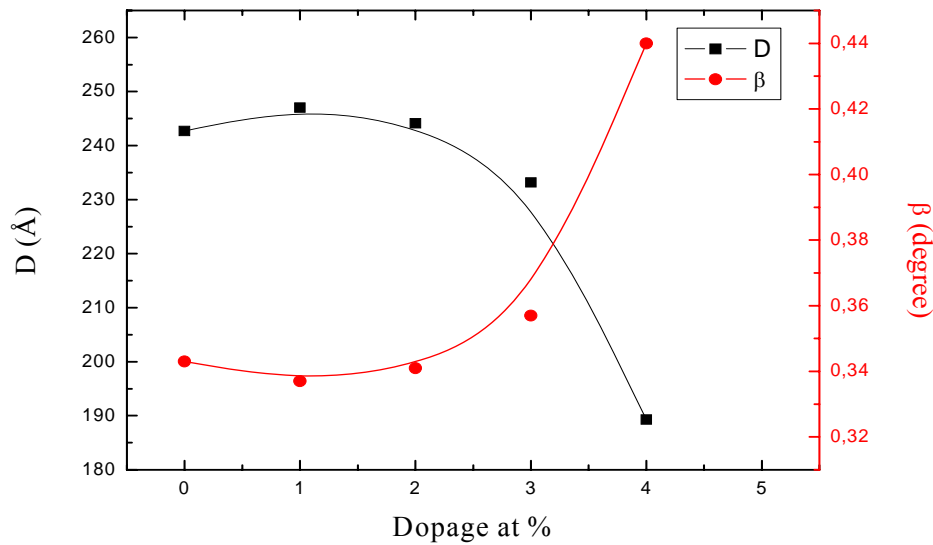
**Figure (22) :** Evolution de l'angle de diffraction du pic (002) en fonction du taux de dopage.

Le coefficient de texture, calculé à partir de l'expression (II.7) et représenté sur la figure (23), montre que l'augmentation de la concentration du dopage réduit l'intensité de pic (002) et favorise légèrement celles de (101) et (100).



**Figure (23) :** Variation du coefficient de texture en fonction du dopage pour des couches de ZnO déposées à (470 °C, 10 mn)

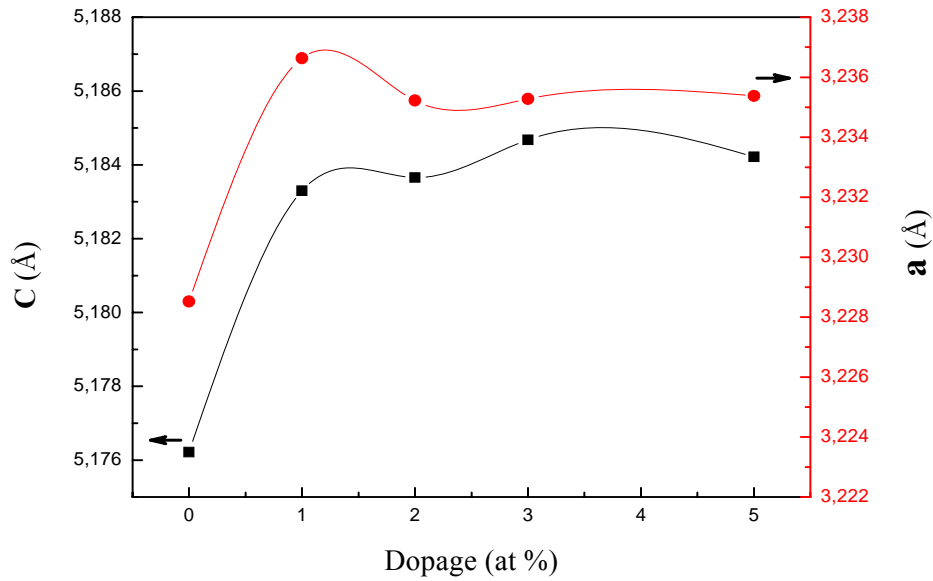
La taille des grains est calculée à partir de la relation de Debye Scherrer (II.4). Sa variation en fonction du dopage est représentée sur la figure (24).



**Figure (24) :** Variation de la taille des grains en fonction du dopage pour des couches de ZnO : Al déposées à (470 °C, 10 mn).

Nous remarquons que la taille des grains de ZnO dopé 1at% et 2at% est plus grande que celle de ZnO non dopé. Mais pour des concentrations > 2 at %, elle devient inversement proportionnelle à la concentration du dopage, cette diminution de la taille des grains pour les concentrations du dopage élevées peut se traduire par l'augmentation de la densité d'énergie de surface due à la ségrégation des atomes d'Al dans les joints de grains [45].

Le graphe de la figure (25) présente un accroissement des paramètres de maille c et a en fonction de la concentration du dopage. Une différence apparaît clairement entre les films purs et dopés, et les valeurs de a et de c du ZnO dopé sont proches de celles du ZnO en poudre  $a = 3.249 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.205 \text{ \AA}$  [46].



**Figure (25) :** Variation des paramètres de maille en fonction du dopage pour des températures du substrat  $T_s = 470^\circ\text{C}$  et un temps de dépôt  $t_d = 10$  mn.

La détermination des contraintes internes des couches de ZnO s’effectue en utilisant la relation (II.6). En remplaçant les constantes élastiques de ZnO monocristallin ( $C_{ij}$ ) données par les valeurs suivantes :

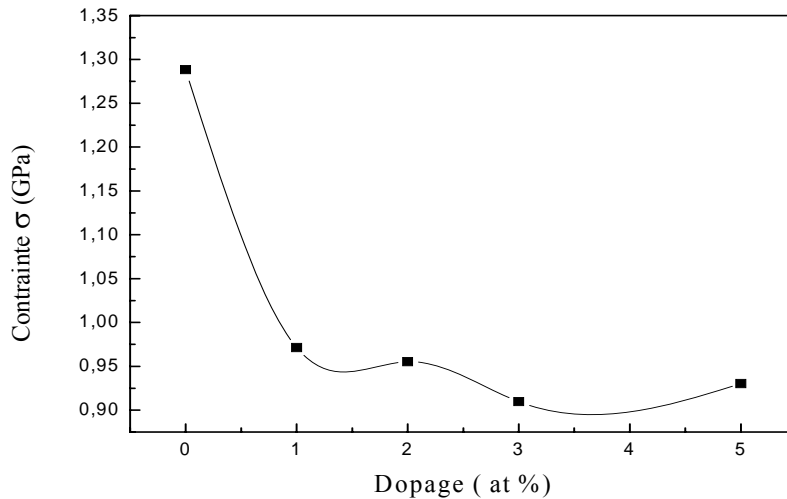
$$C_{11} = 208.8 \text{ GPa}, C_{12} = 119.7 \text{ GPa}, C_{13} = 104.2 \text{ GPa}, C_{33} = 213.2 \text{ GPa}. \quad [47]$$

L’expression (II.6) s’écrit :

$$\sigma_{film} = -233 \frac{c_{film} - c_0}{c_0} \quad (III.1)$$

Rappelons que  $c_{film}$  et  $c_0$  sont respectivement les paramètres de maille de ZnO en couche mince et en poudre.

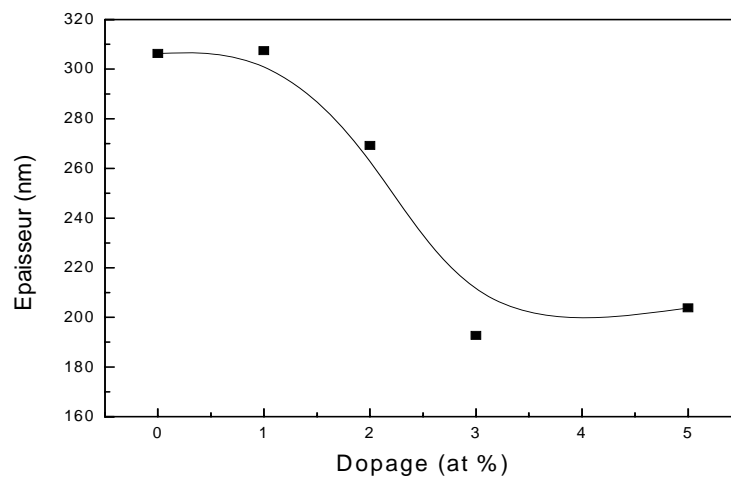
L’évolution des contraintes est représentée sur la figure (26). Elles sont de type extensif et leurs valeurs diminuent en fonction du dopage. Selon O. Lupan [48], la création des contraintes dans la structure de ZnO est attribuée à deux facteurs : la différence entre les coefficients de dilatation du substrat (verre) et du film de ZnO ( $8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C} \leq \alpha_{verre} \leq 10 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$   $\alpha_{ZnO} = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ) et les contraintes internes dues aux impuretés et aux défauts intrinsèques particulièrement les atomes de zinc en interstitiels  $Zn_i$  et les lacunes d’oxygènes  $V_o$ .



**Figure (26) :** Variation des contraintes en fonction du dopage pour des températures du substrat  $T_s = 470^\circ\text{C}$  et temps de dépôt  $t_d = 10$  mn.

D'autre part, les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO sont fortement influencées par l'épaisseur. Ce qui nécessite une étude de l'évolution de ce paramètre en fonction des conditions de déposition.

La détermination de l'épaisseur est effectuée par la méthode interférométrique en lumière blanche. Elle consiste à étudier les oscillations du spectre de transmission ou de réflexion, en utilisant la relation (II-25). La figure (27) présente la variation de l'épaisseur en fonction du dopage. Nous constatons que pour un dopage supérieur à 1 at % les couches de ZnO deviennent plus minces. Cette décroissance peut être expliquée par la diminution de la taille des grains en fonction du dopage.



**Figure (27) :** Variation de l'épaisseur des couches de ZnO en fonction du dopage pour une température du substrat  $T_s = 470^\circ\text{C}$  et un temps de dépôt  $t_d = 10$  mn.

III.1.2 Influence de la température du substrat :

À partir des spectres de DRX (figure.28) et la variation du coefficient de texture (figure.29) en fonction de la température du substrat, nous constatons que l'augmentation de la température provoque une légère atténuation de l'orientation (002). Cette dernière est liée au nombre de grains orientés suivant l'axe c.

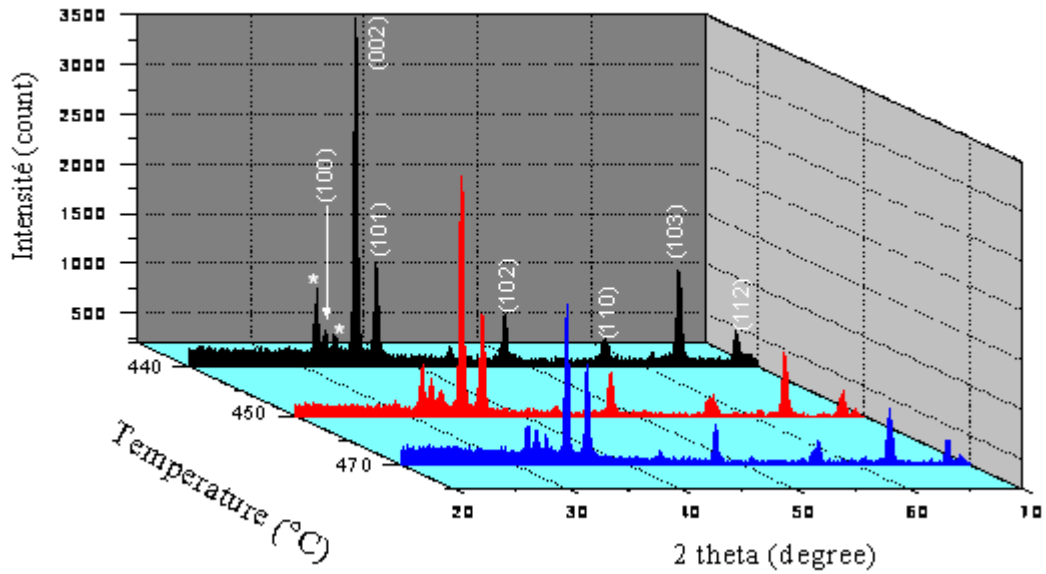


Figure (28) : Influence de la température du substrat sur les spectres de DRX pour des couches de ZnO dopé à 2 at %.

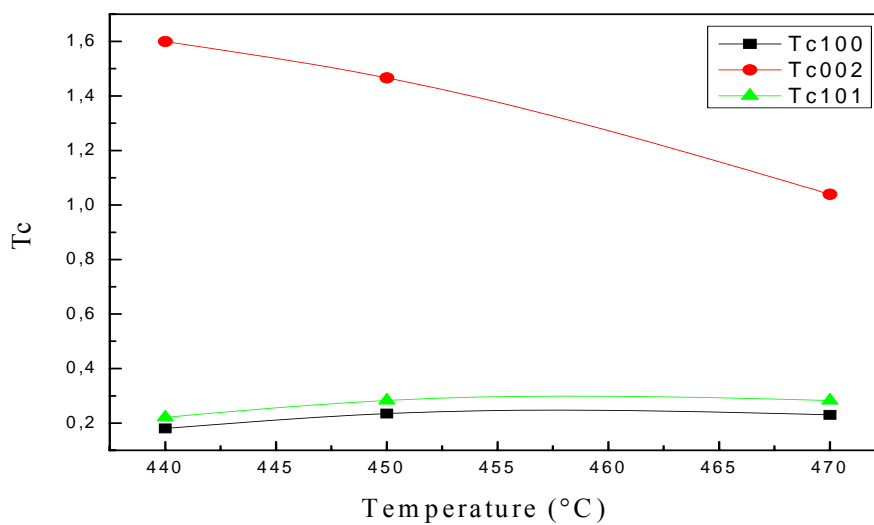
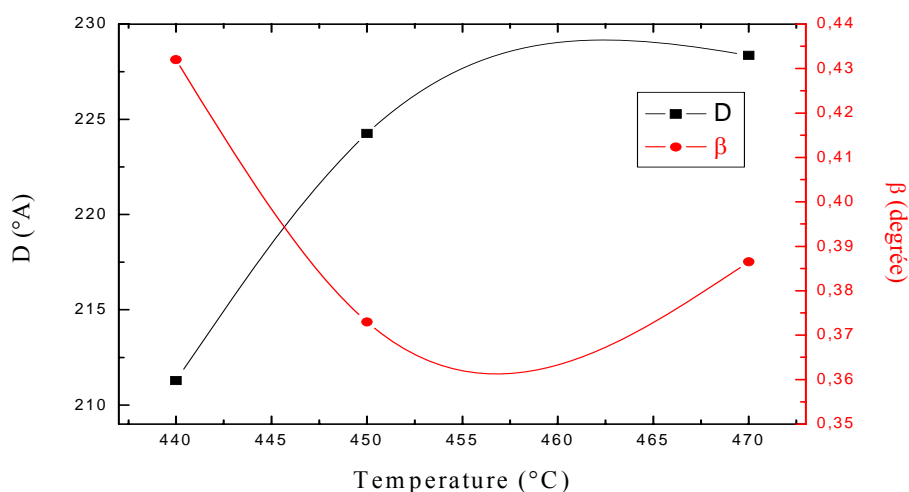


Figure (29) : Variation du coefficient de texture en fonction de la température du substrat pour des couches de ZnO dopé à 2 at %.

Selon, X.M. Fan, pour des températures de dépôt relativement élevées, les atomes s'installent rapidement dans des sites de faible énergie [49]. Par contre, à haute température, les atomes se re-évaporent et se dissocient de la surface du dépôt (diminution du nombre de grains), et la couche devient thermodynamiquement instable ce qui provoque une dégradation de la qualité cristalline des films de ZnO [50].

Pour les températures de substrat 440°C, 450°C et 470°C, la position du pic (002) est donnée par les valeurs 34.60°, 34.62° et 34.57° respectivement. Ces valeurs sont supérieures à celle de ZnO en poudre  $2\theta = 34.42^\circ$ . Ceci indique l'existence de contraintes résiduelles dans les couches. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par B.L Zhu. En effet, il a étudié l'influence de la température du substrat sur la structure de ZnO, élaboré par la technique PLD, et a constaté que pour  $T \geq 200^\circ\text{C}$  la position du pic (002) est supérieure à  $34.42^\circ$  et augmente en fonction de la température. Cette différence est due à la diminution de la distance interréticulaire et par conséquent à l'apparition de contraintes extensives [51]. Les valeurs des contraintes pour les différentes températures du substrat, calculées à partir de la relation (II.6), sont comprises entre  $0.95 \leq \sigma \leq 1.23$  GPa indiquant une contrainte extensive.

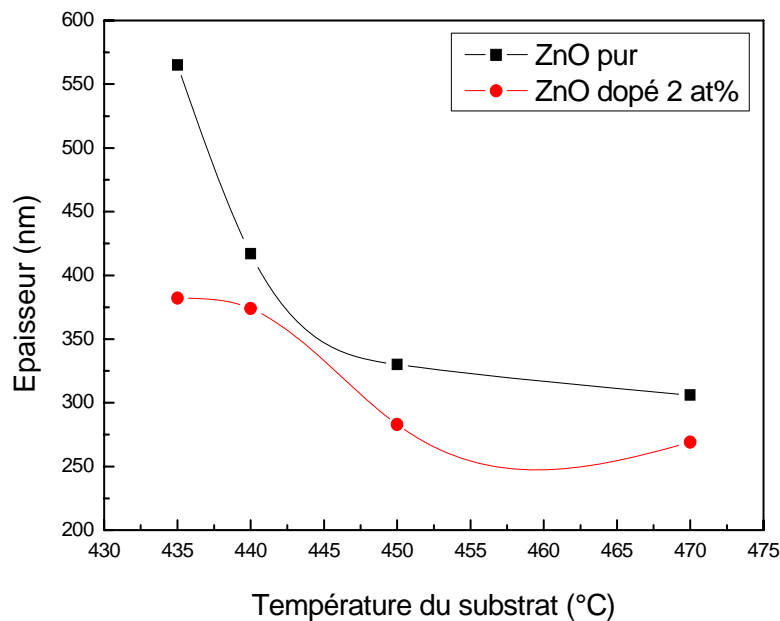
La taille des grains orientés suivant l'axe (002) présente un élargissement en fonction de la température du substrat voir figure (30). Ce résultat est comparable à celui obtenu par D.Zhang [46]. Par conséquent, on peut dire que la température influe fortement sur la mobilité des espèces à la surface du substrat car les atomes peuvent parcourir une plus grande surface où diffusent et augmentent la taille des cristallites.



**Figure (30) :** Variation de la taille des grains en fonction de la température du substrat pour des couches de ZnO dopé à 2 at %.

Les paramètres de maille sont légèrement influencés par la température du substrat et sont de l'ordre  $a=3.235 \text{ \AA}$ ,  $c=5.183 \text{ \AA}$ .

L'augmentation de la température du dépôt provoque une diminution de l'épaisseur des couches de ZnO (voir La figure (31)). Ceci est dû à la re-évaporation des atomes au niveau de la surface du dépôt.

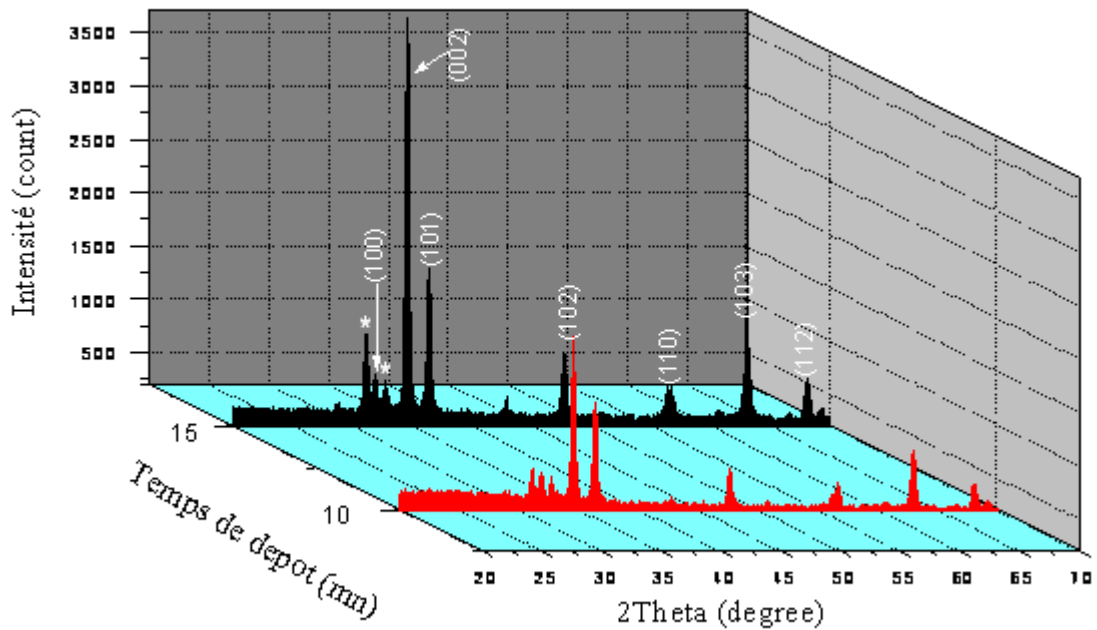


**Figure (31) :** Influence de la température du substrat sur l'épaisseur des films du ZnO pur et dopé.

La valeur 470 °C représente la température maximale de dépôt que nous utiliserons en variant les autres paramètres de dépôt. Notons, qu'on ne peut pas aller au delà de cette valeur car c'est la température maximale de la plaque chauffante. De plus, on est limité par la température de fusion du substrat.

### III.1.3 Influence du temps de dépôt :

L'amélioration de la qualité cristalline en fonction du temps de dépôt peut être expliquée par la nette augmentation de l'intensité du pic de l'orientation préférentielle (002) pour un temps  $t_d = 15 \text{ mn}$  comme le montre la figure (32).



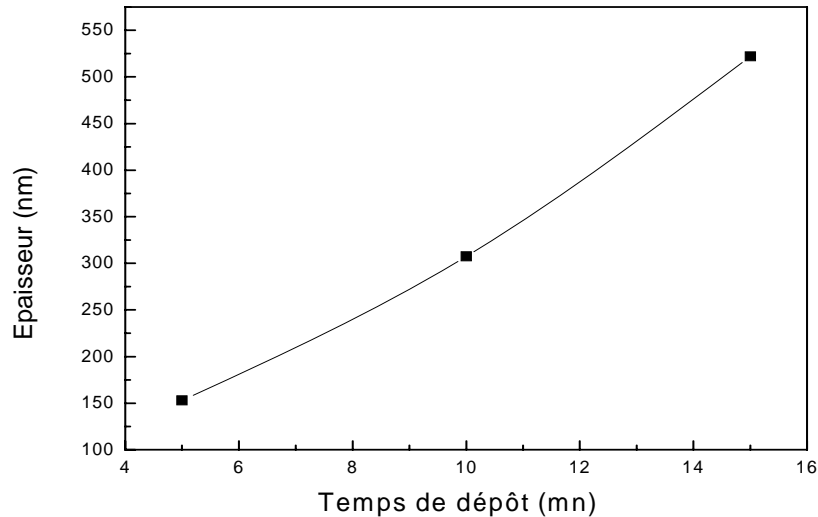
**Figure (32) :** Influence du temps de dépôt sur les spectres de DRX pour des couches de ZnO dopé à 2 at%.

Le tableau (2) résume les différents paramètres structuraux des couches de ZnO dopé à 2 at% et déposé à la température du substrat  $T_S = 470$  °C pour un temps de dépôt  $t_d = 10$  mn et  $t_d = 15$  mn. Nous constatons une diminution de la taille des grains, un paramètre de maille inférieur à celui de ZnO en poudre et des contraintes de type extensif.

**Tableau (2) :** Valeurs de différents paramètres structuraux de ZnO dopé

Temps de dépôt (mn)	$T_C$ (100)	$T_C$ (002)	$T_C$ (101)	D (°Å)	C (°Å)	a (°Å)	Contrainte (GPa)
10	0.23	1.03	0.28	244	5.1836	3.2352	0.95
15	0.18	1.61	0.27	237	5.1776	3.2333	1.22

L'évolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt est approximativement linéaire (voir la figure (33)). Nous constatons une augmentation de l'épaisseur avec un taux de croissance de l'ordre de 37 nm/mn. Cette valeur est liée aux conditions expérimentales (débit du gaz porteur et de la solution aqueuse).



**Figure (33) :** Variation de l'épaisseur des films en fonction du temps de dépôt.

### III.2 Etude des propriétés optiques :

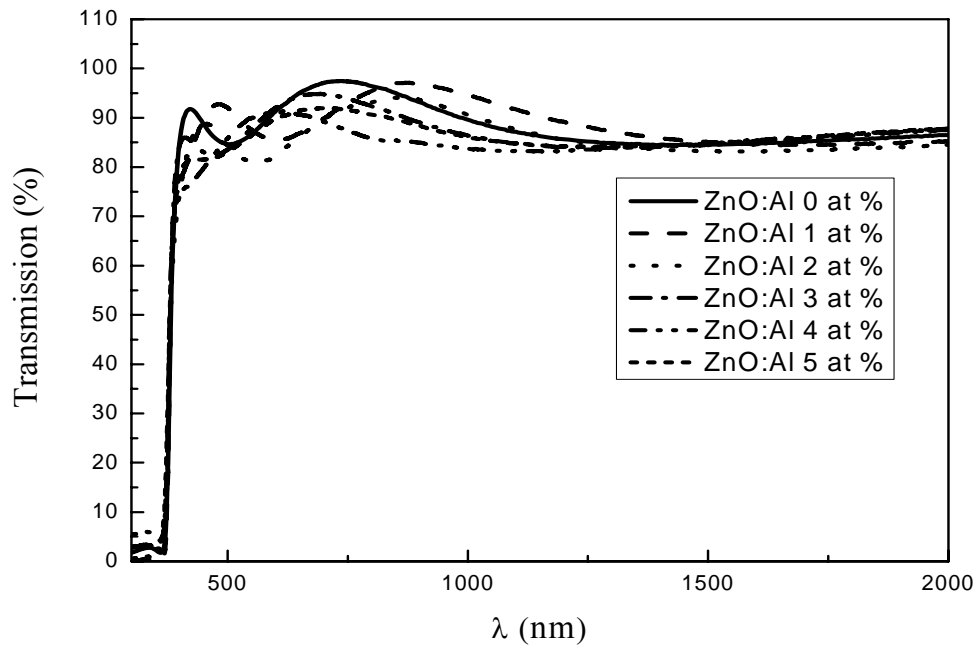
Les spectres de transmission et de réflexion de nos échantillons (voir les figures 34 à 39) indiquent une haute transparence des films dans le domaine du visible ( $T > 82\%$ ) avec une réflexion relativement faible, inférieure à 20 %. Nous distinguons sur les spectres de transmission deux régions principales :

- une région de haute transparence située dans le domaine des longueurs d'onde compris entre 420 - 2500 nm. Les spectres sont caractérisés par des franges d'interférence qui montrent l'homogénéité des couches et permet le calcul de l'épaisseur et de l'indice de réfraction.
- une région de forte absorption pour des longueurs d'onde inférieures à 420 nm. Cette région correspond à l'absorption fondamentale dans les films de ZnO pur et dopé, due aux transitions électroniques inter-bande. Le front d'absorption est situé au voisinage de 370 nm dans le domaine de l'ultra-violet et permet la détermination du gap optique.

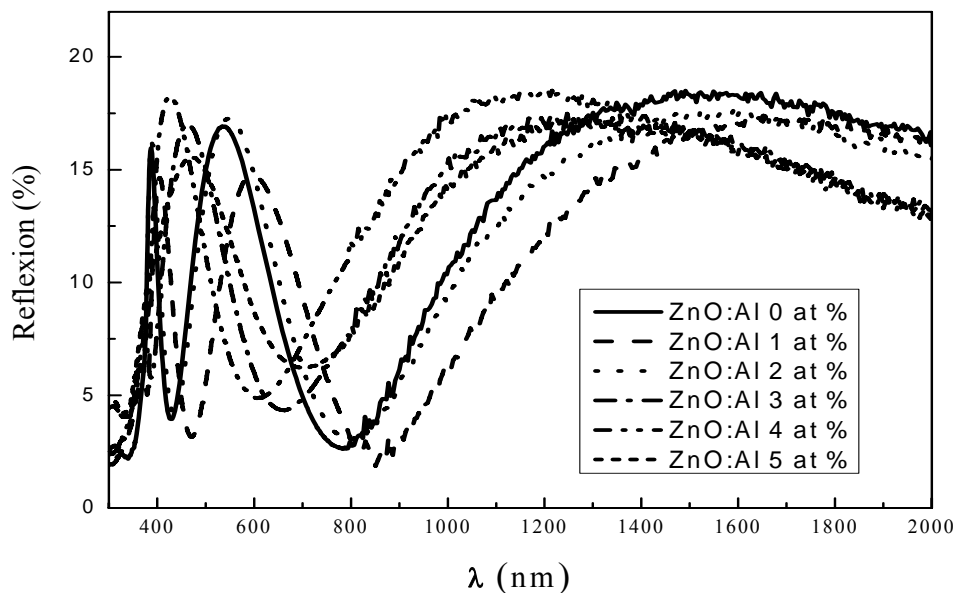
#### III.2.1 Etude de la transmission et de la réflexion en fonction des paramètres de dépôt :

Les spectres de transmission des couches de ZnO pur et dopé représentés sur la figure (34), montrent que le dopage n'a pas une grande influence sur la transparence des films, cette

dernière est légèrement dégradée dans le domaine du visible mais reste supérieure à 82 %. Des résultats identiques sont rapportés par plusieurs auteurs [52, 53, 54]. Le taux de réflexion (voir figure 35) est relativement faible et ne présente pas une évolution nette en fonction du dopage.

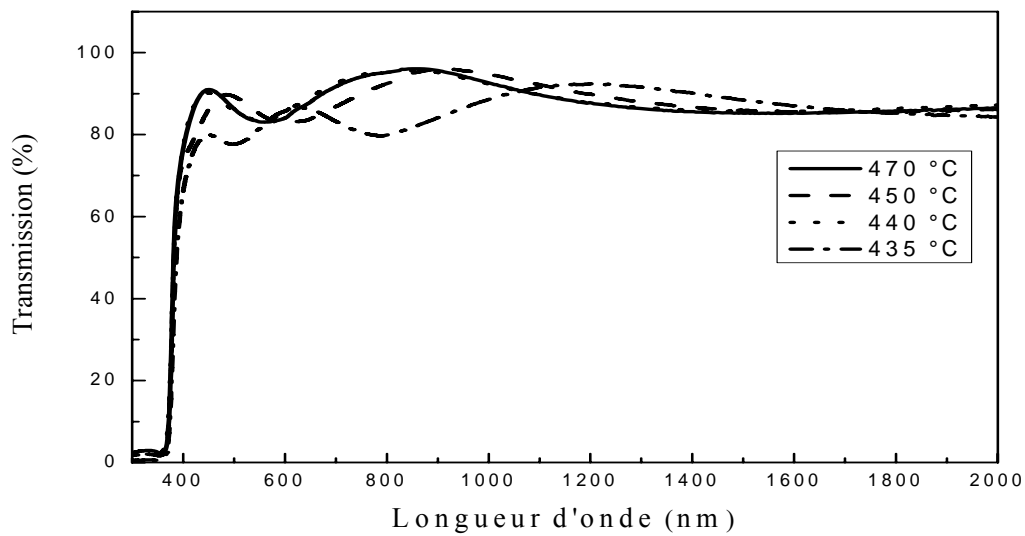


**Figure (34):** Effet de la concentration de dopage sur les spectres de transmission optique des films de ZnO déposés à ( $T_S = 470$  °C,  $t_d = 10$  mn).

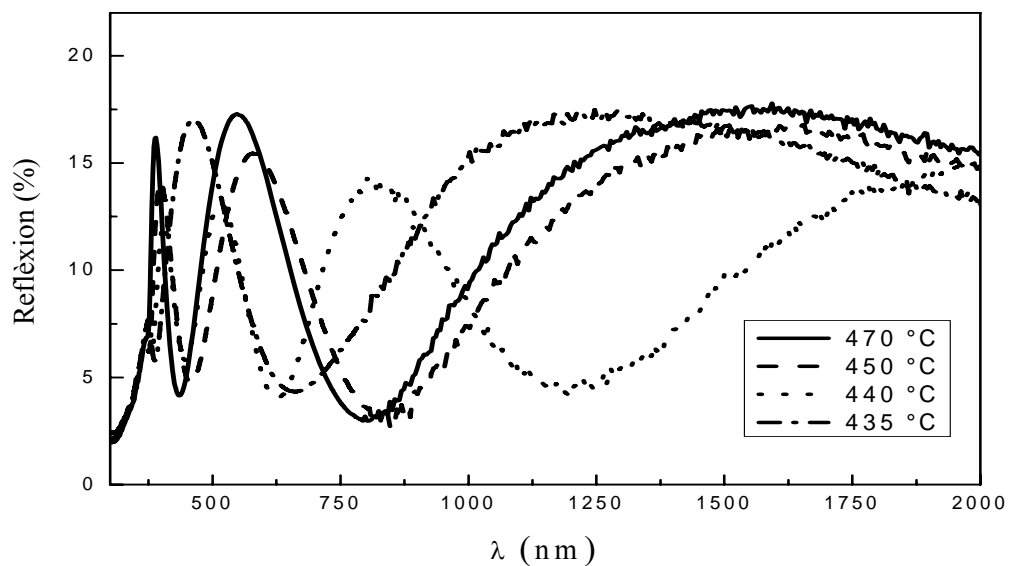


**Figure (35) :** Effet de la concentration de dopage sur les spectres de transmission et de réflexion optiques des films de ZnO déposés à ( $T_S = 470$  °C,  $t_d = 10$  mn).

Les figures 36 et 37 montrent l'influence de la température du substrat sur le taux de transmission et de réflexion. Les couches de ZnO dopé à 2 at % et déposé à 435°C présentent la plus faible transmission par rapport à ceux déposés à 440°C, 450°C et 470°C qui ont des spectres relativement identiques. Par contre, pour une température de déposition égale à 440°C les films possèdent un plus faible taux de réflexion d'ordre de 14 % ce qui signifie une diminution de perte de lumière par réflexion et donne l'avantage d'utiliser ces films comme fenêtre optique dans les cellules solaires.

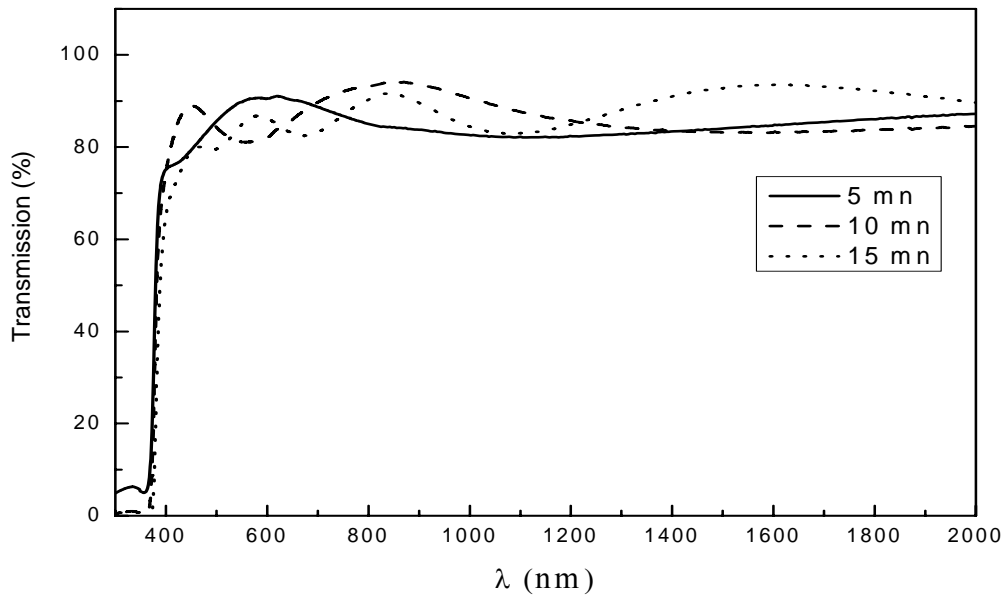


**Figure (36) :** Effet de la température du substrat sur les spectres de transmission optique des films de ZnO dopé à 2 at % pendant 10 mn.

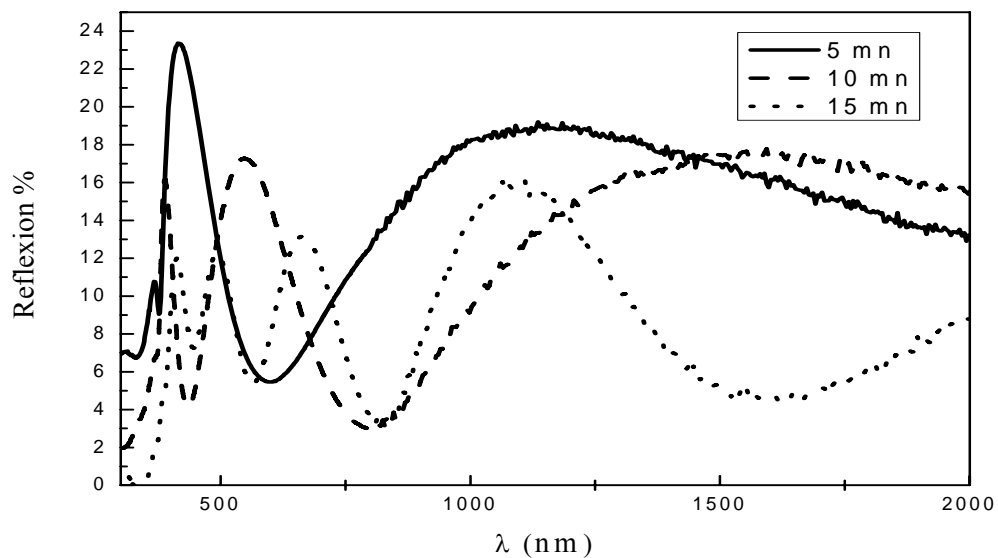


**Figure (37) :** Effet de la température du substrat sur les spectres de réflexion optique des films de réflexion dopé à 2 at % pendant 10 mn.

Les figures (38,39) représentent respectivement les spectres de transmission et de réflexion des couches de ZnO pour différents temps de déposition. Notons que plus la durée de dépôt est grande, plus il apparaît des franges d'interférences sur les spectres. Cela indique la formation des plans atomiques parallèles.



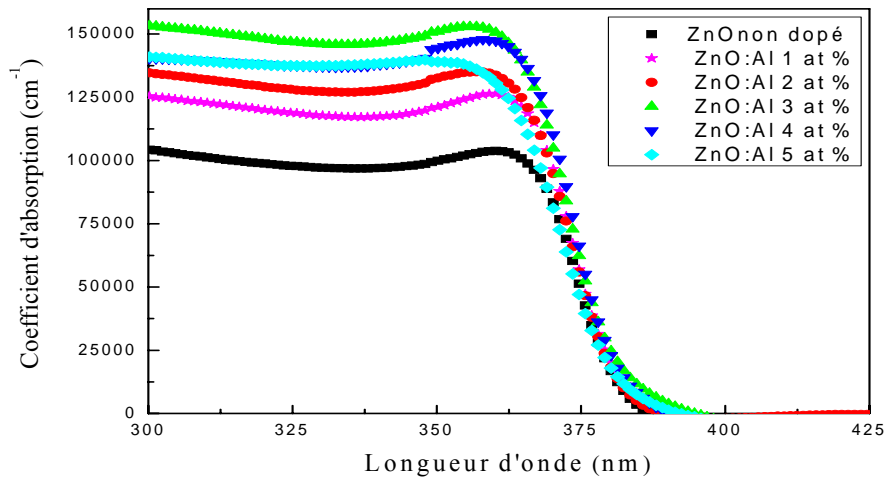
**Figure (38) :** Effet du temps de dépôt sur les spectres de transmission optique des films de ZnO dopé à 2 at % et déposé à  $T_S = 470$  °C.



**Figure (39) :** Effet du temps de dépôt sur les spectres de réflexion optique des films de ZnO dopé à 2 at % et déposé à  $T_S = 470$  °C.

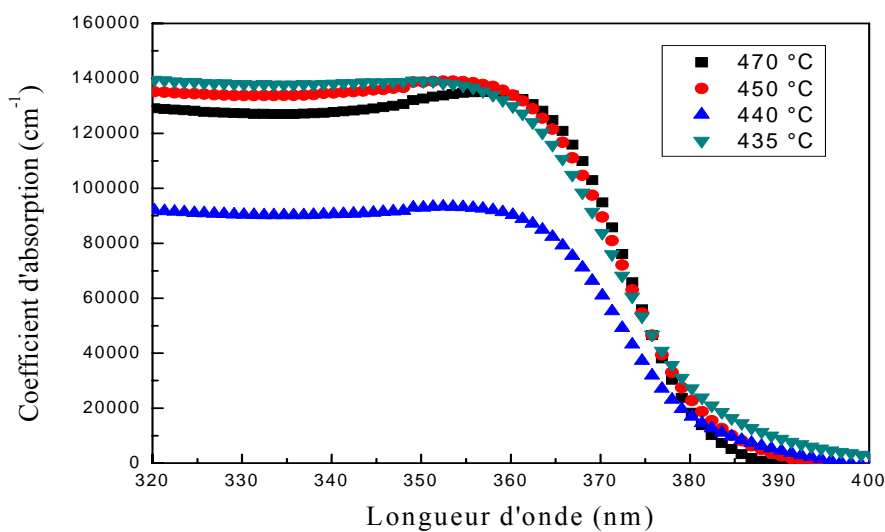
La variation du coefficient d'absorption en fonction du dopage est représentée sur la figure (40). Nous remarquons que l'absorption des films de ZnO dopé à l'aluminium dans le domaine de l'ultra-violet ( $\lambda < 375 \text{ nm}$ ) est plus grande que celle de ZnO pur.

Notons que l'incorporation des éléments dopants dans la structure de ZnO augmente la concentration des porteurs libres qui participent à l'absorption. Par conséquent, le coefficient d'absorption augmente en fonction du dopage [55]. Par ailleurs, une partie de la lumière est dispersée par les différents types de défauts créés par les atomes d'Aluminium dans le cristal.



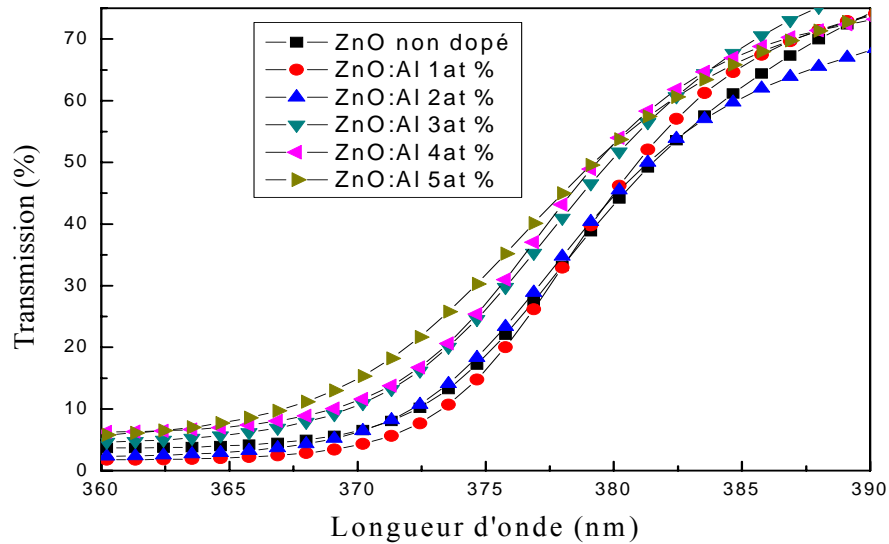
**Figure (40):** Effet de la concentration de dopage sur l'absorption des films de ZnO.

L'influence de la température de substrat sur le coefficient d'absorption est représentée sur la figure 41.

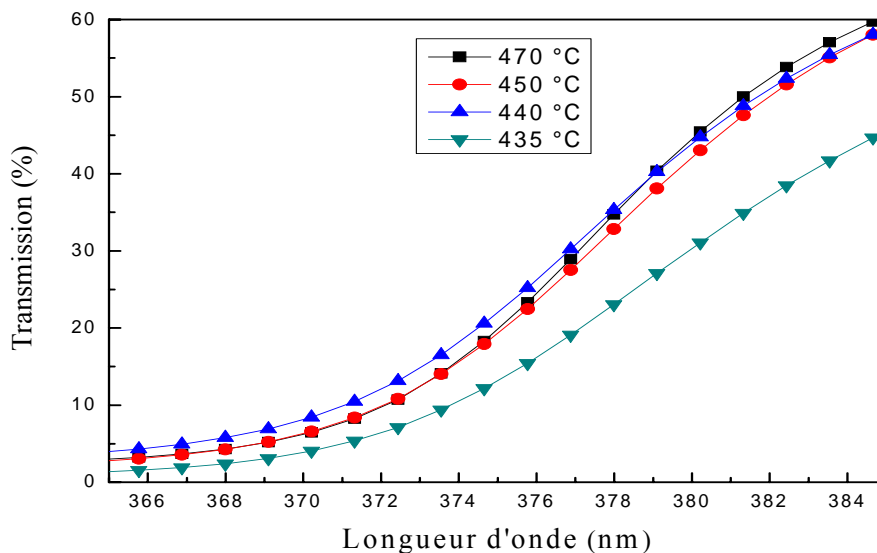


**Figure (41) :** Effet de la température du substrat sur l'absorption des films de ZnO.

En augmentant la concentration du dopage et la température du substrat, le front d'absorption séparant la zone de transparence et la zone de forte absorption se déplace vers les courtes longueurs d'onde dans le domaine de l'ultra violet (voir les figures 42 et 43). Ce déplacement est probablement attribué par l'augmentation des porteurs libres et le blocage des transitions à faible énergie. Ce phénomène est connu sous le nom de « Effet Burstein-Moss» [56,57].



**Figure (42) :** Déplacement du front d'absorption vers les courtes longueurs d'onde pour différents taux de dopage

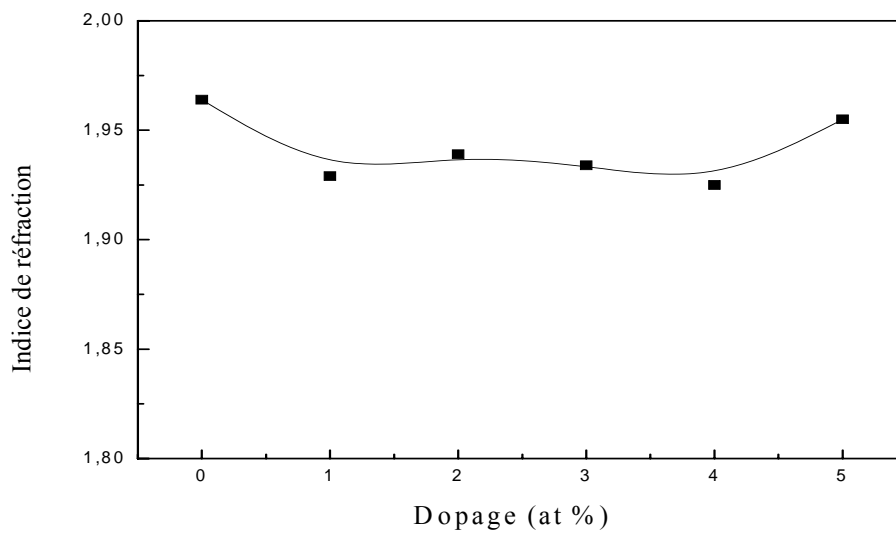


**Figure (43) :** Déplacement du front d'absorption vers les courtes longueurs d'onde pour différentes températures du substrat.

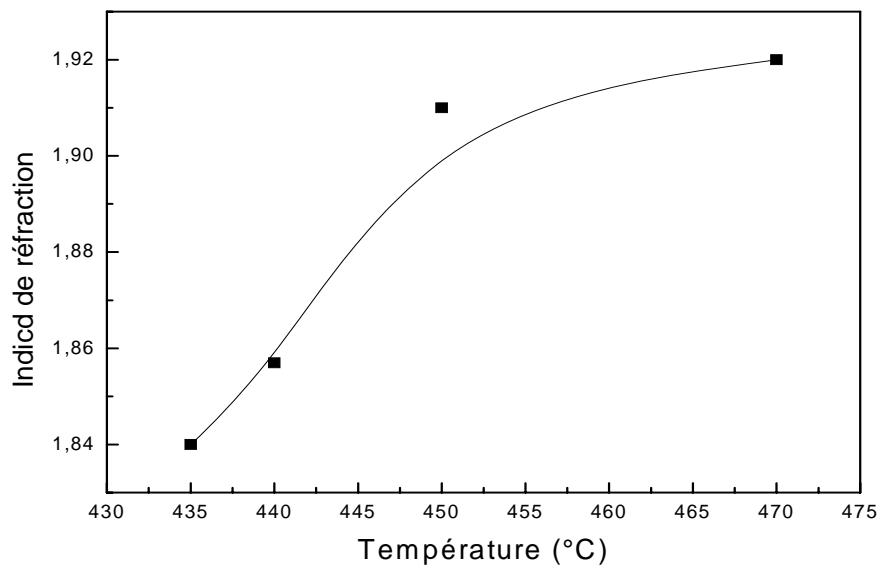
### III.2.2 Calcul des paramètres optiques :

#### III.2.2.1 Indice de réfraction :

L'indice de réfraction est calculé à partir des maxima des spectres de réflexion en utilisant la relation (II.23), en fonction du dopage et de la température du substrat. Ces valeurs sont comprises entre 1.84 et 1.96 (voir les figures 44 et 45) présentant une faible variation en fonction des paramètres de dépôt. D'une façon générale, l'indice de réfraction dépend de la densité des films.



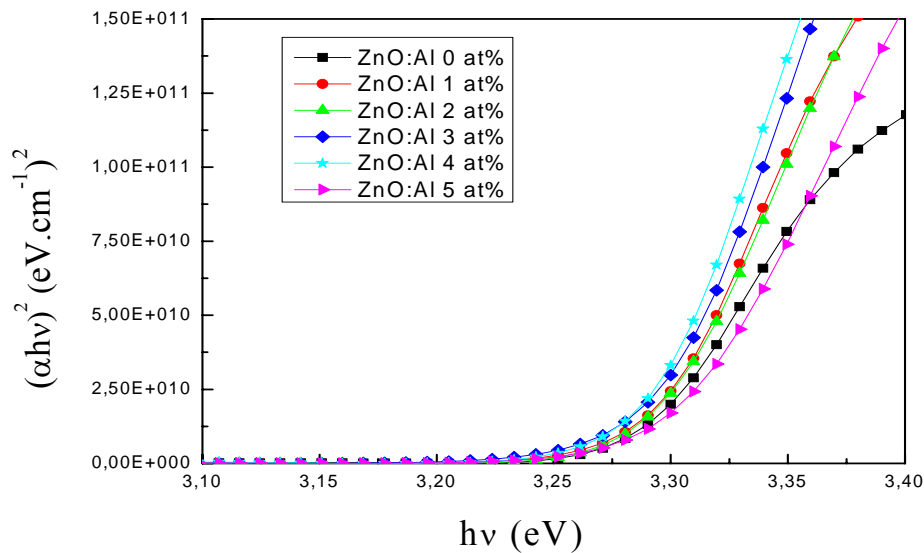
**Figure (44) :** Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration du dopage.



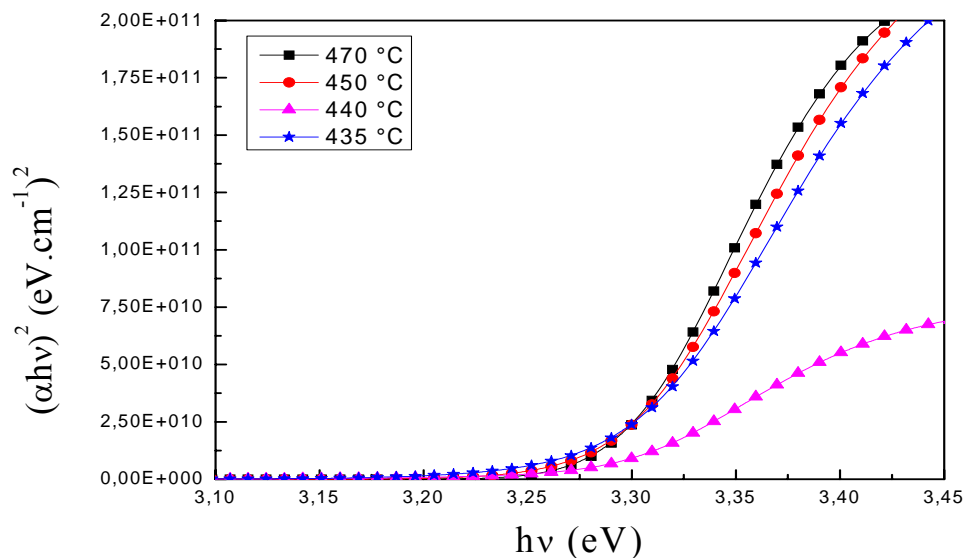
**Figure (45) :** Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la température du substrat.

### III.2.2.2 Gap optique :

La détermination du gap optique s'effectue à partir des courbes de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de photon ( $h\nu$ ) représentées sur les figures (46,47). L'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire des courbes avec l'axe des énergies indique directement la valeur du gap.

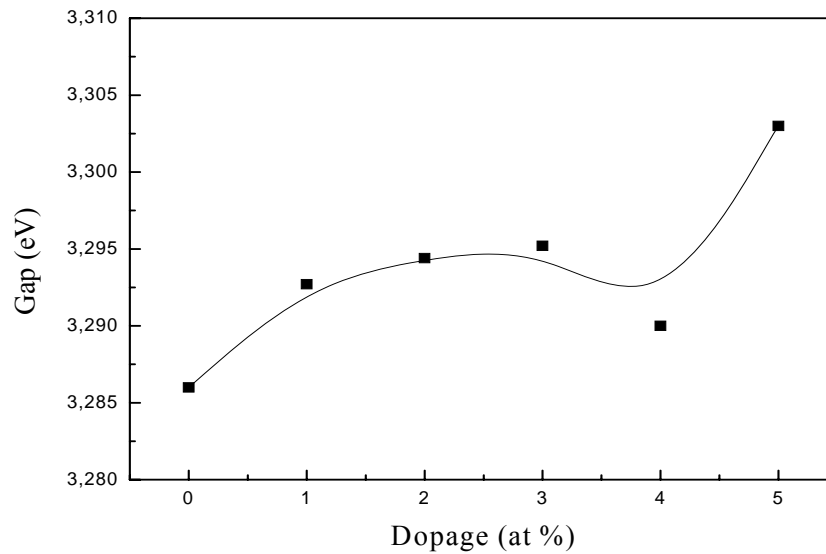


**Figure (46) :** Evolution du carré du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie incidente pour différents taux de dopage.

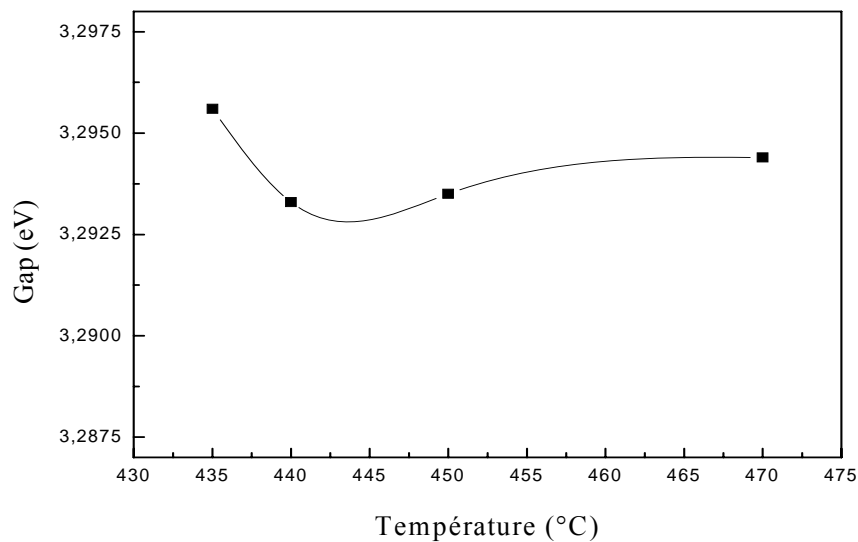


**Figure (47) :** Evolution du carré du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie incidente pour différentes températures du substrat.

Une variation de la largeur de la bande interdite est constatée (voir les figures 48,49).



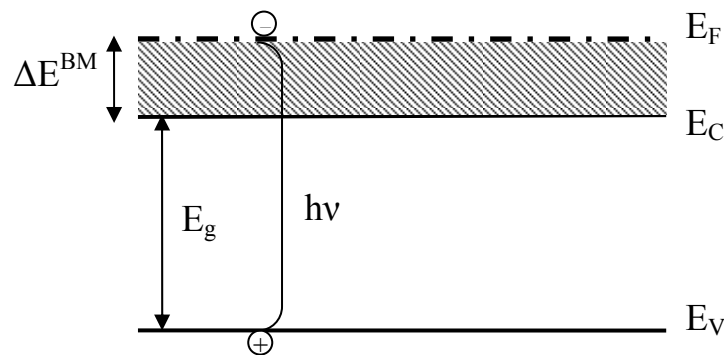
**Figure (48):** Influence de dopage sur la largeur de la bande interdite.



**Figure (49):** Influence de la température du substrat sur la largeur de la bande interdite.

Les couches de ZnO dopé à l'Aluminium présentent un gap optique plus grand que celui des couches de ZnO non dopé et sa valeur augmente avec la concentration du dopage, ce résultat est cité par plusieurs auteurs pour des films de ZnO dopé à l'Aluminium [58] ou par d'autres éléments tels que le F, Ga, In [59, 60, 61]. Cet élargissement de la bande interdite est expliqué par l'effet Burstein-Moss (Burstein 1954 ; Moss 1961). Dans les couches de ZnO

fortement dopé les électrons issus du niveau donneur occupent les niveaux d'énergie les plus bas dans la bande de conduction qui sont saturés. De ce fait, les transitions du niveau d'énergie le plus haut dans la bande de valence vers le niveau d'énergie le plus bas dans la bande de conduction  $E_C - E_V = E_g$  sont bloquées. Par conséquent, les électrons reçoivent plus d'énergie pour être excités vers des niveaux d'énergie  $E_F - E_V > E_g$  dans la bande de conduction (voir la figure 50). Il est à noter que le nombre important des porteurs de charge créés par la substitution des ions  $Zn^{2+}$  par les ions  $Al^{3+}$  repousse le niveau de Fermi à l'intérieur de la bande de conduction. Selon Elias Burstein [56], dans les semi-conducteurs dégénérés, la valeur  $E_F - E_C$  varie rapidement en fonction de la densité des porteurs de charge.



**Figure (50):** Schéma d'illustration de l'élargissement Burstein-Moss

L'élargissement Burstein-Moss peut être calculé à partir de la relation [62] :

$$\Delta E^{BM} = \frac{h}{2m^*} (3\Pi^2 n)^{2/3} \quad (\text{III.2})$$

Où  $\Delta E^{BM}$  est l'élargissement de la bande interdite,  $h$  la constante de Planck,  $n$  et  $m^*$  sont la densité et la masse effective des porteurs de charge respectivement.

### III.2.2.3 Désordre (énergie d'Urbach) :

La notion du désordre est liée à la variation des angles et des longueurs des liaisons entre les atomes du matériau. Elle est traduite par des prolongations des bords de la bande de conduction et de valence à l'intérieur de la bande interdite, appelées encore queues de bandes, (voir figure 51). Par conséquent, des états localisés sont créés et les transitions entre ces derniers et les bandes de valence et de conduction sont caractérisées par l'énergie d'Urbach  $E_U$  [20]. Ce paramètre renseigne sur le désordre dans la structure du matériau. Plus  $E_U$  est faible moins il y a de désordre.

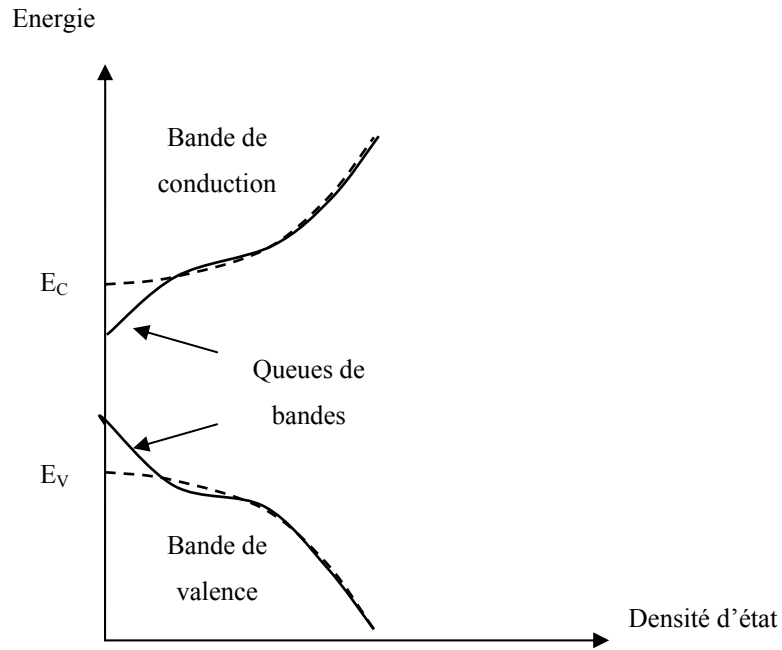


Figure (51) : Schéma illustratif de la création des queues de bande.

Pour des énergies  $h\nu < E_g$  le coefficient d'absorption varie suivant la relation d'Urbach (II.17). L'exploitation de la pente des courbes représentées sur les figures (52,53) permet de déduire les valeurs de l'énergie d'Urbach  $E_U$ .

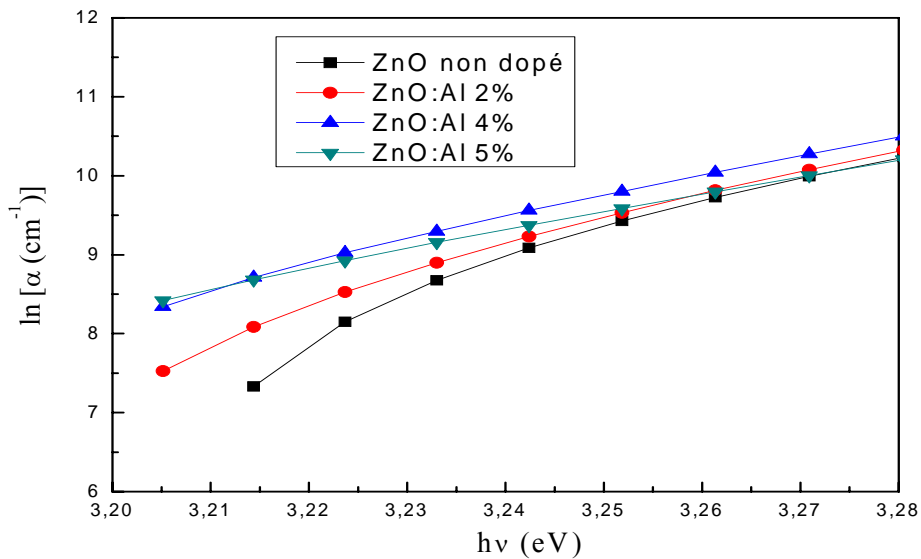
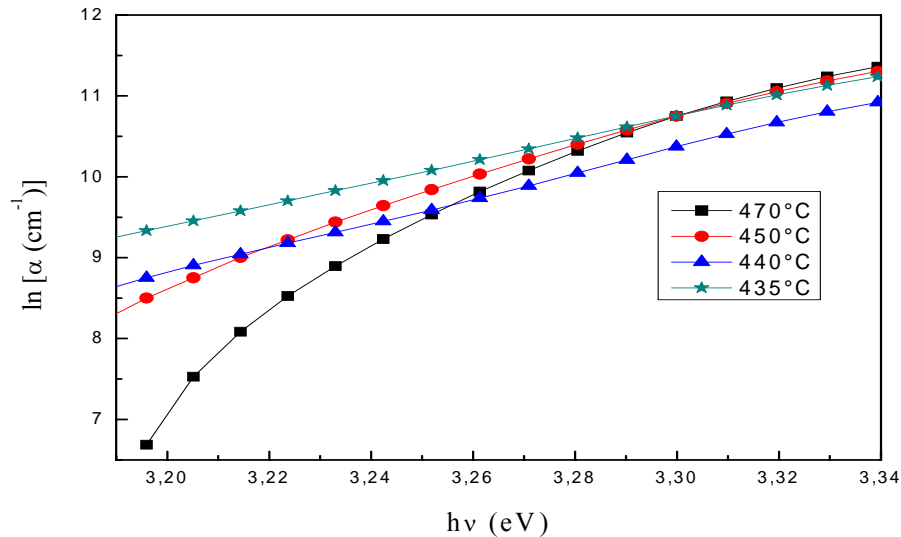
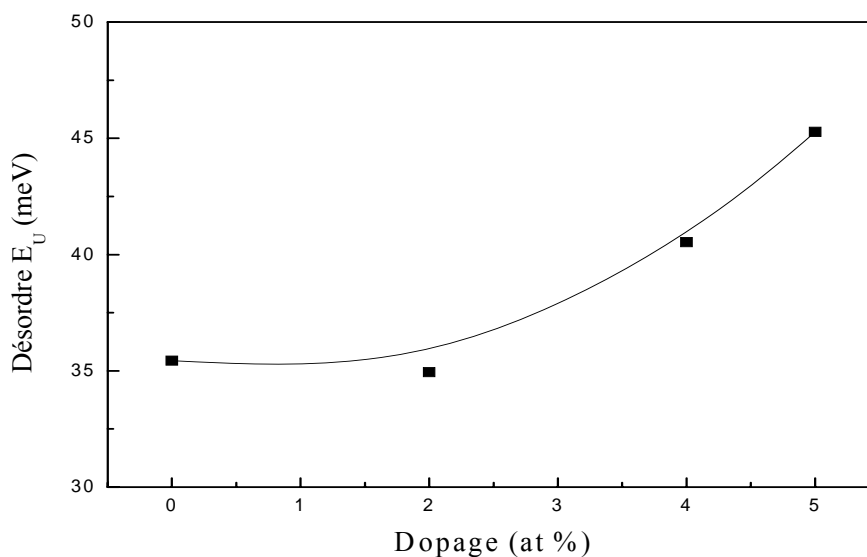


Figure (52) : Représentation des courbes d'Urbach pour différents taux de dopage.

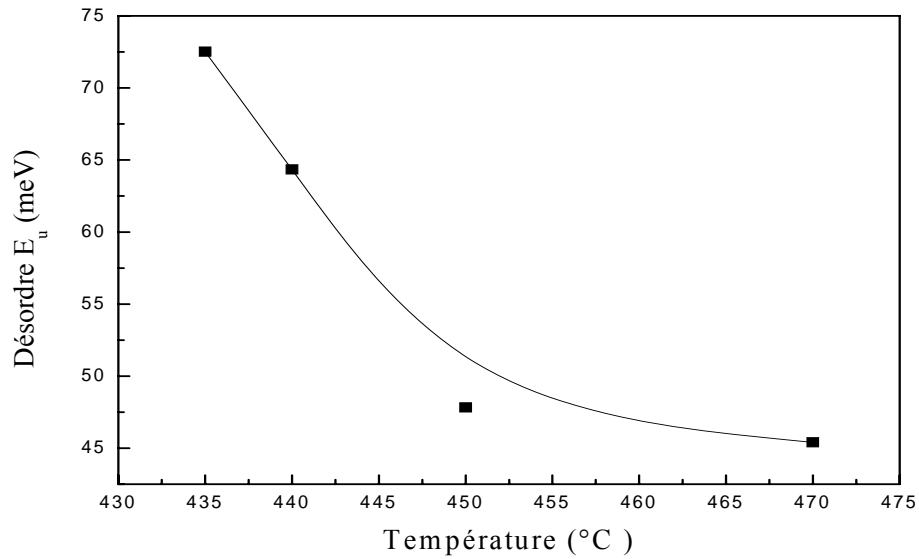


**Figure (53):** Représentation des courbes d'Urbach pour différentes température du substrat.

Les figures (54,55) présentent la variation de l'énergie d'Urbach en fonction des paramètres du dépôt. Nous constatons que l'augmentation de la concentration du dopage crée plus de désordre dans les couches de ZnO. Cela est dû à la création des défauts par l'incorporation des atomes d'aluminium et par conséquent la dégradation de la qualité cristalline des films de ZnO. Ce résultat est prouvé par l'analyse DRX (figure 21). Par contre, l'augmentation de la température du substrat induit une diminution de l'énergie d'Urbach.



**Figure (54) :** Influence du dopage sur l'énergie d'Urbach.



**Figure (55) :** Influence de la température du substrat sur l'énergie d'Urbach.

### III.3 Caractérisation par photoluminescence :

#### III.3.1 Influence du dopage sur l'émission PL des couches minces de ZnO :

Des couches minces de ZnO pur et dopé ont été mises sous incidence d'un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $\lambda = 325$  nm, à température ambiante. La figure (56) représente les spectres d'émission des films de ZnO pur et dopé ZnO : Al. Nous distinguons principalement trois régions d'émission pour tous les échantillons : dans le violet à 407nm, le bleu à 456nm et le vert à 540nm. Cependant, pour le ZnO pur, une quatrième émission apparaît dans le rouge à 641nm.

Le front d'émission dans le violet subit un décalage vers les courtes longueurs d'onde en augmentant la concentration du dopage, (voir la figure 57). Ceci est en accord avec les résultats obtenus par la transmission optique, où le front d'absorption présente le même décalage et confirme l'élargissement de la bande interdite en fonction du dopage dû à l'effet Moss-Burstein.

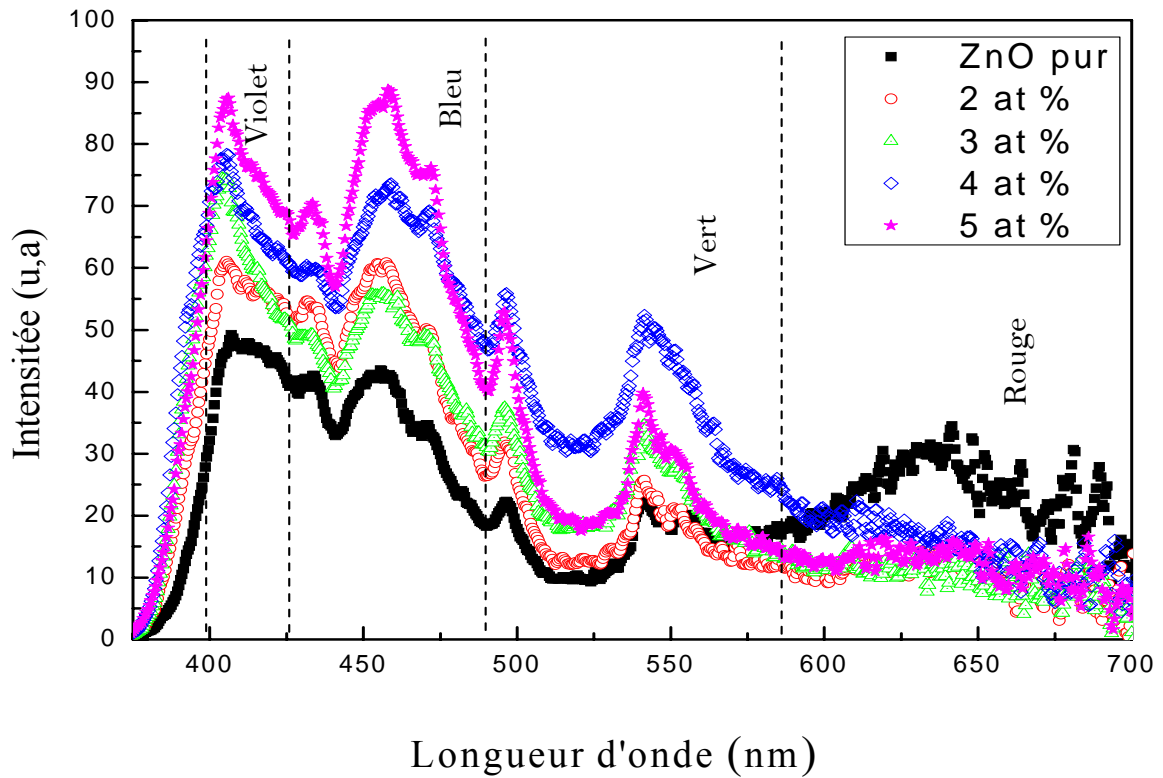


Figure (56) : Spectre d'émission photoluminescence PL des films de ZnO pur et dopé.

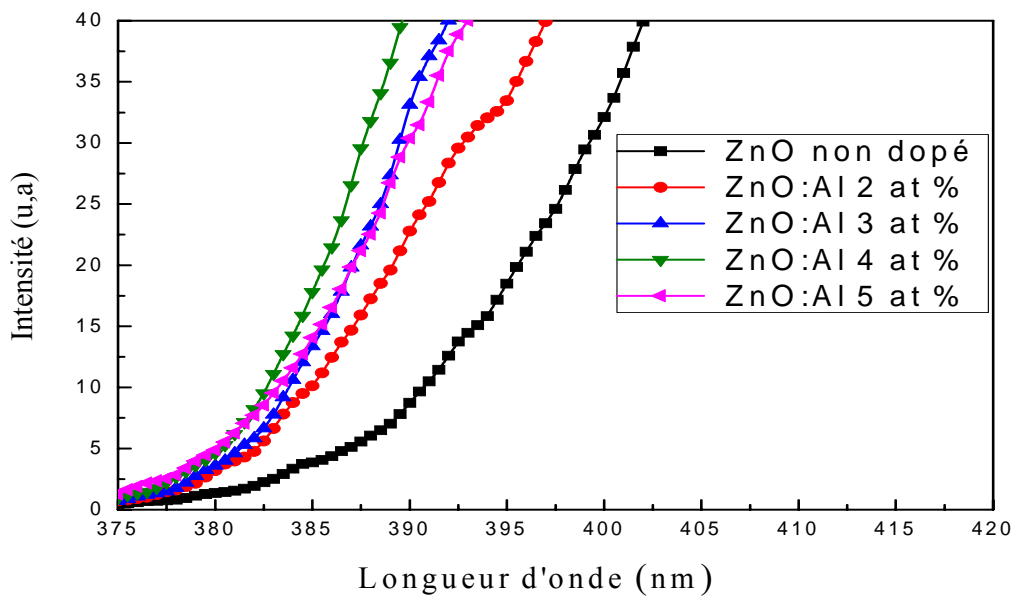


Figure (57) : Déplacement du front d'émission photoluminescence PL en fonction de la concentration du dopage.

Pour repérer le maximum des pics existants sur le spectre d'émission, nous avons utilisé un fit Gaussien multi-pic (voir les figures 58 et 59). L'identification des énergies émises avec les transitions permises de l'oxyde de zinc s'effectue en utilisant le diagramme énergétique de SUN [63] représenté sur la figure (60). On constate l'existence des lacunes d'oxygène, des atomes de zinc en interstitiels et des lacunes de zinc liés respectivement aux énergies 2.25 eV, 2.86 eV et 3.06 eV. Cependant, Les films dopés à l'Al présentent des pics d'émission plus intenses, ce qui indique une augmentation du nombre des défauts ponctuels.

Selon SUN [63], l'émission de ZnO pur de gap 3.36eV dans le violet est due aux transitions des électrons de la bande de conduction vers les niveaux accepteurs créés par les lacunes de zinc ( $V_{Zn}$ ). Cependant, étant donné que le gap des films de ZnO est de l'ordre de 3,30eV, Jin et al [64] attribuent cette émission dans le violet à la présence des niveaux pièges dans la région de déplétion située au milieu des joints de grains avec une énergie de 0.33eV au dessous de la bande de conduction. Par ailleurs, Zhang et al [65] attribuent l'émission dans le bleu située à 2.86 eV aux transitions des électrons des niveaux d'énergie créés par les atomes de zinc en interstitiels vers la bande de valence. Après le dopage, l'intensité du pic correspondant augmente. Ceci est expliqué par la substitution des ions de zinc  $Zn^{2+}$  par les ions d'aluminium  $Al^{3+}$ . Par conséquent, plus la concentration du dopant est élevée plus l'émission est intense [66]. D'autre part, les transitions électroniques entre le niveau d'énergie des atomes de zinc en interstitiel et les niveaux d'énergie créés par les lacunes de zinc sont responsables de l'apparition du pic d'émission à 2.49 eV [67]. K.Vanhausden [68] relie l'émission dans le vert (2.5 eV) aux recombinaisons radiatives des trous photogénérés et les électrons créés par les lacunes d'oxygène simplement ionisées  $V_o^*$ .

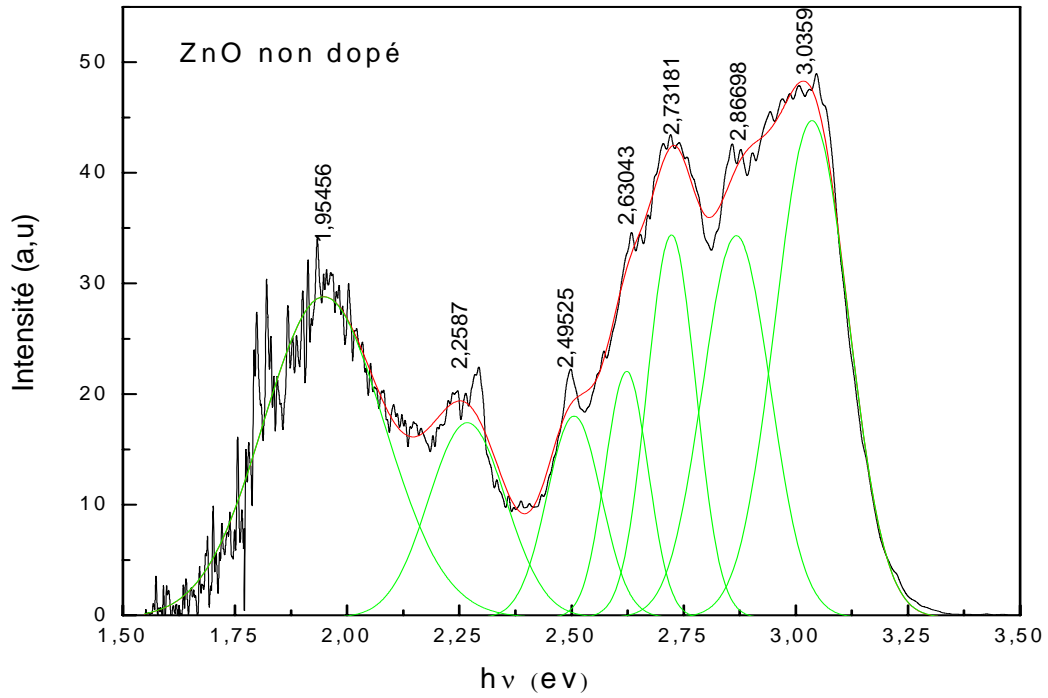


Figure (58) : Décomposition du spectre d'émission PL du ZnO pur.

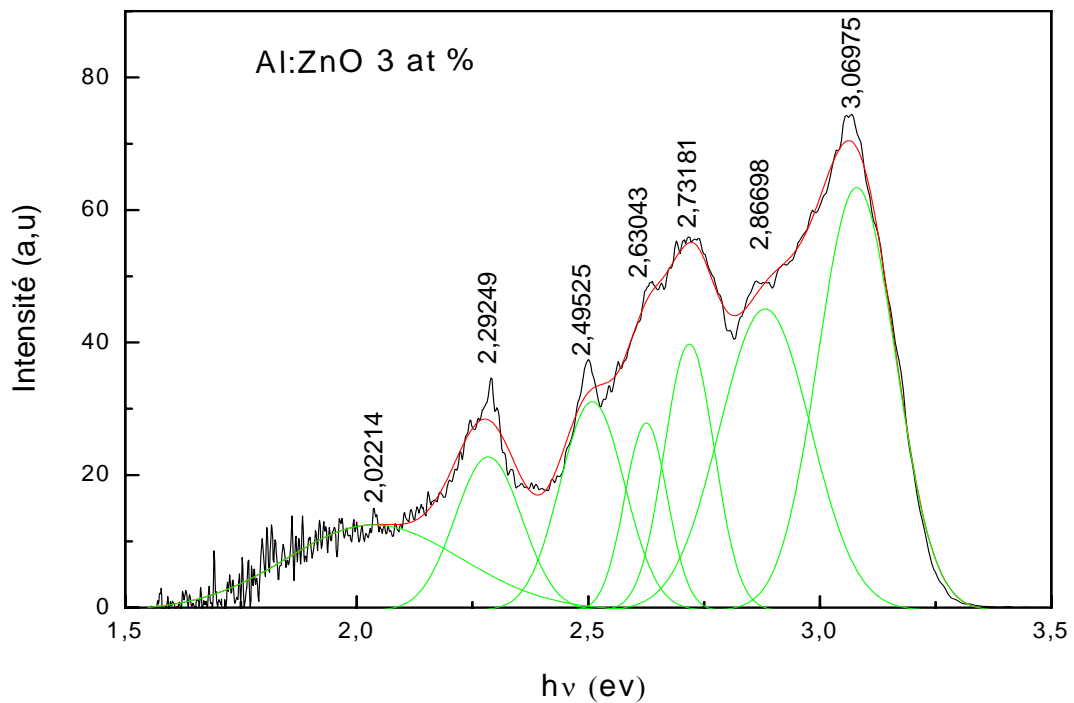


Figure (59) : Décomposition du spectre d'émission PL du ZnO dopé à l'aluminium.

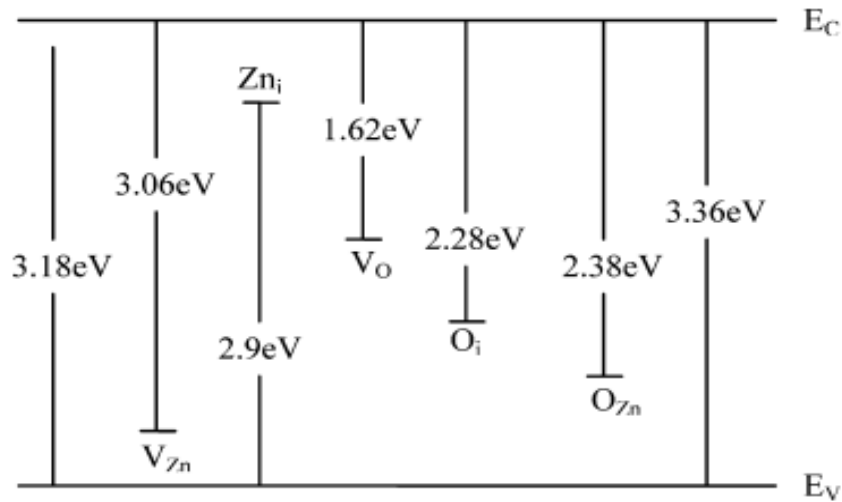
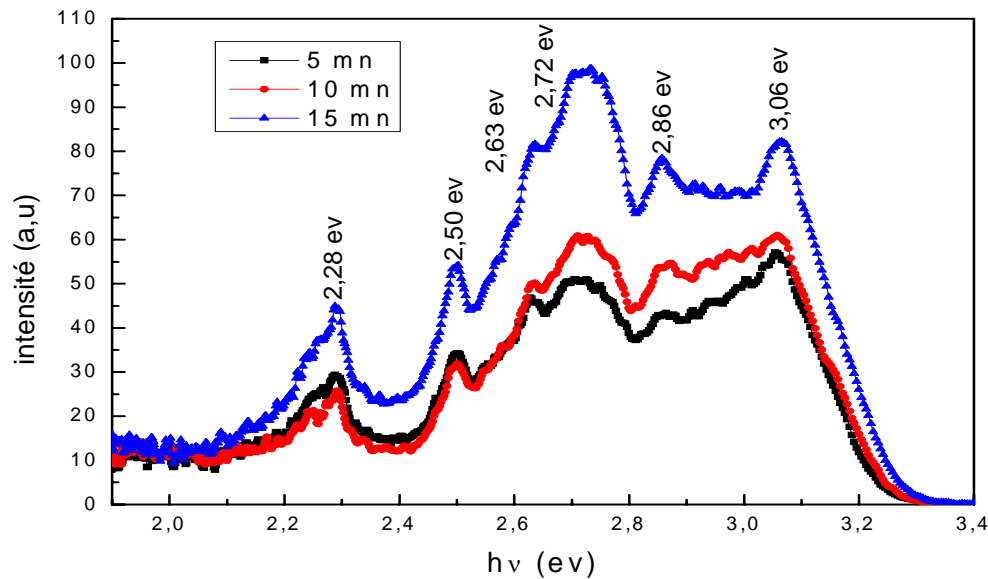


Figure (60): Diagramme énergétique de SUN [63]

### III.3.2 Influence de l'épaisseur sur l'émission PL des couches minces de ZnO :

La figure (61) représente les spectres PL des couches de ZnO dopé à l'aluminium (ZnO : Al 2 at %) ayant des épaisseurs de 155, 311 et 524 nm. Nous constatons l'existence de mêmes régions d'émission pour les différentes épaisseurs, situées dans le violet, le bleu et le vert. Les énergies associées aux pics d'émission de chaque région sont indiquées sur la même figure. L'intensité des pics s'amplifie pour des couches plus épaisses. Notons que pour une épaisseur  $d=155\text{nm}$  le pic situé à 2.73 eV dans la région du bleu est moins intense que celui situé à 3.06 eV dans la région du violet, mais il devient prépondérant pour  $d \geq 311\text{nm}$ . Ceci indique que la concentration des atomes de zinc en interstitiel est plus grande que celle de lacunes de zinc.



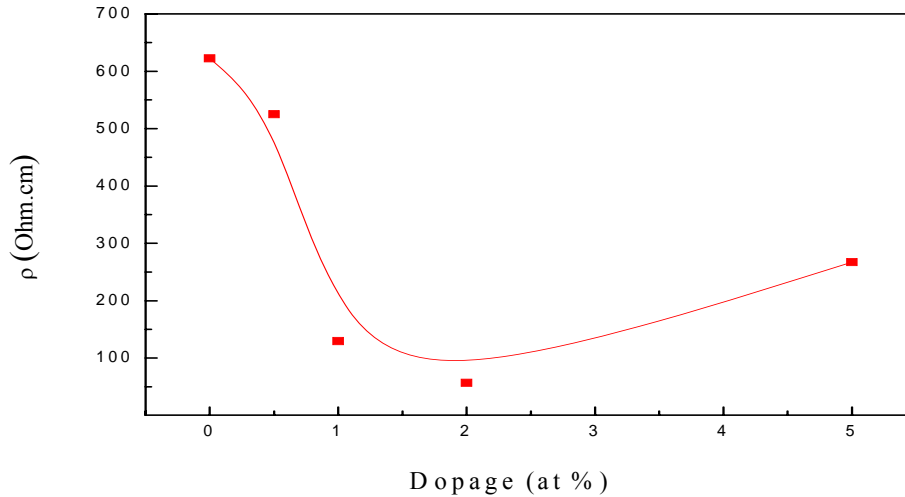
**Figure (61) :** Influence de l'épaisseur sur l'émission PL des couches de ZnO dopé à l'aluminium.

### III.4 Etude des propriétés électriques :

En plus des propriétés optiques, les propriétés électriques présentent une grande importance. Pour des applications spécifiques dans le domaine de photovoltaïque, les couches de ZnO doivent combiner à la haute transparence une faible résistivité.

#### III.4.1 Mesure de la résistivité :

La mesure de la résistance carrée à la surface des échantillons a permis la déduction des valeurs de la résistivité en fonction du dopage (voir la figure 62). La diminution de la résistivité électrique pour des concentrations de dopage  $0 \leq \text{Al/Zn} \leq 2\text{at } \%$  est attribuée à l'augmentation de la concentration des porteurs, par la substitution des ions  $\text{Al}^{+3}$  dans les sites  $\text{Zn}^{+2}$  du réseau ZnO [69]. Ce résultat est identique à celui obtenu par S.P Shrestha et al [70] pour des couche de ZnO : Al élaboré par sol-gel spin coating. Cependant, l'augmentation de la résistivité suite à l'augmentation de la concentration du dopage ( $\text{Al/Zn} > 2\text{at.}\%$ ) peut être attribuée à la diminution de la mobilité des porteurs causée par la ségrégation des dopants (Al) dans les joints de grains [71]. En effet, selon Z.Ben Achour [72], l'excès en aluminium ne s'incorpore plus dans la maille du ZnO, mais il se dépose dans les joints de grains et devient inopérant comme donneur.

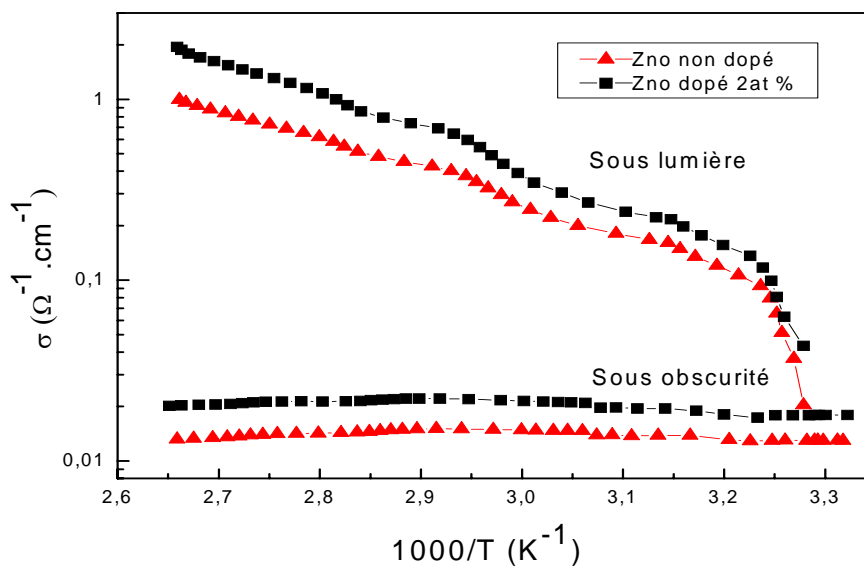


**Figure (62):** Variation de la résistivité des couches de ZnO en fonction du dopage

### III.4.2 Mesure de la photoconductivité en fonction de la température :

L'intensité du courant total  $I_{\text{tot}}$  traversant l'échantillon a été relevée en fonction de la température de l'échantillon pour une lumière blanche de flux d'énergie constant.

La mesure de la photoconductivité présentée sur la figure (63) indique une grande sensibilité des couches de ZnO, pur et dopé, à la lumière. L'écart entre les valeurs de la conductivité sous obscurité et sous lumière est dû à la création des porteurs libres sous l'effet de la lumière. Par ailleurs il y a amélioration de la conductivité des films dopés à l'aluminium.



**Figure (63):** Conductivité sous obscurité et sous lumière blanche en fonction de l'inverse de la température.

### III.4.2.1 Calcul de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation d'un semi conducteur correspond à la différence d'énergie entre les niveaux donneurs ou accepteurs et la bande de conduction.

Lorsqu'on augmente la température du semi-conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement, et par conséquent la conductivité croit suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_B T}\right) \quad (\text{III.3})$$

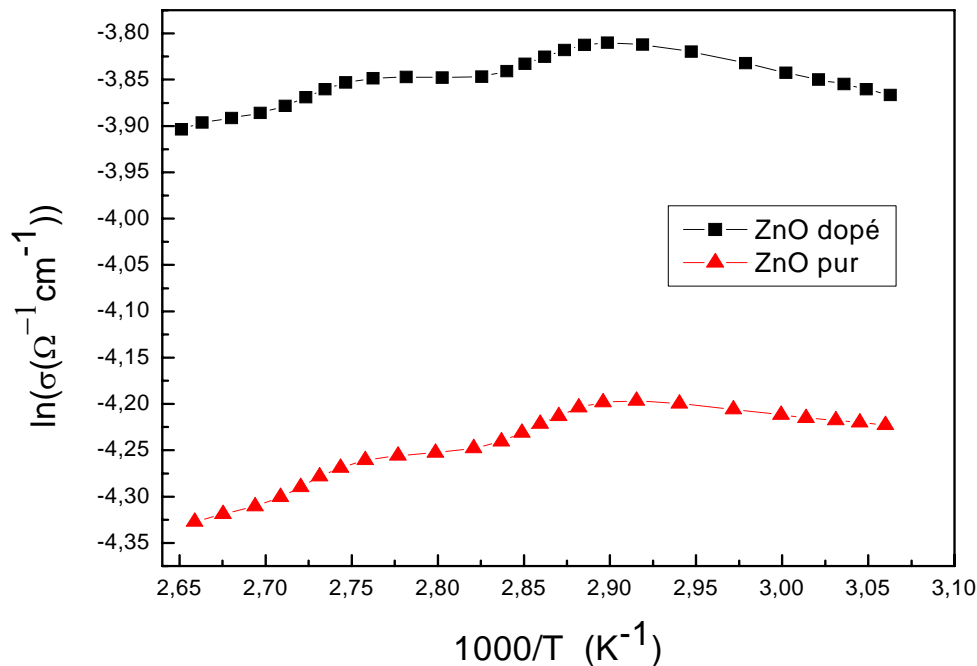
Avec :

$\sigma_0$  : constante indépendante de la température

$E_a$  : l'énergie d'activation thermique pour la conductivité électrique.

$K_B$  : constante de Boltzmann.

La détermination de la valeur de l'énergie d'activation s'effectue en exploitant la pente de la courbe représentée sur la figure 64.



**Figure (64)** : logarithme de la Conductivité sous obscurité en fonction de l'inverse de la température.

Les valeurs de l'énergie d'activation de ZnO pur et dopé (ZnO : Al) sont respectivement 0.01 eV et 0.03 eV pour  $327 \text{ K} \leq T \leq 345 \text{ K}$ . La région comprise entre  $T = 346 \text{ K}$  et  $T = 377 \text{ K}$  peut être considérée comme une région transitoire entre deux mécanismes de conduction. En effet, plusieurs auteurs [73, 74] constatent une variation de l'énergie d'activation en fonction de la température de mesure et l'ont attribuée aux différents mécanismes de conduction. Selon Saliha [74], en dehors de la région transitoire ( $344 \text{ K} \leq T \leq 435 \text{ K}$ ), deux régions linéaires situées respectivement à  $298 \text{ K} \leq T \leq 344 \text{ K}$  et  $435 \text{ K} \leq T \leq 465 \text{ K}$  présentent des énergies d'activation de l'ordre de  $E_I = 0.051 \text{ eV}$  et  $E_{III} = 0.461 \text{ eV}$  pour ZnO dopé au fluor, attribuées respectivement à des niveaux d'énergie peu profonds et des niveaux d'énergie profonds. Ces énergies sont des transitions des niveaux donneurs vers la bande de conduction. Compte tenu de la taille des grains de nos couches minces de ZnO pur et ZnO : Al ( $D_{\text{pur}} = 24 \text{ nm}$  et  $D_{\text{dopé}} = 23 \text{ nm}$ ) la conduction peut être expliquée par la création d'une zone de déplétion partielle au niveau des joints de grains, et par conséquent l'apparition des niveaux pièges. Ainsi la conductivité est contrôlée par les joints de grains. En effet la jonction entre les grains crée une barrière de potentiel influencée par la taille des grains  $D$  et la largeur de la zone de déplétion ( $L$ ). Yamazoe [75] distingue trois modes de conduction :

- Pour les gros grains ( $D \gg 2L$ ), la zone de déplétion peu conductrice est localisée à la surface des amas de grains, et la conductance de l'ensemble est contrôlée par des joints de grain.

- Lorsque la taille de grains ( $D$ ) est du même ordre de grandeur que  $2L$  ( $D \geq 2L$ ), le contrôle de la conductance s'effectue au niveau du col entre deux grains dans un amas, qui devient brusquement bloquant ou passant selon  $D$ .

- Dans le troisième cas, les grains sont très petits ( $D < 2L$ ). Ils sont alors entièrement déplétés et la conductance est contrôlée par le grain.

# CONCLUSION

L'objectif du présent mémoire est la présentation d'une étude expérimentale des propriétés physiques des couches minces d'oxyde de zinc pur et dopé à l'Aluminium. Les échantillons sont élaborés par la technique spray pyrolyse. Les films de ZnO sont déposés sur des substrats en verre en variant les différents paramètres de dépôt : dopage, température du substrat et temps de dépôt. Afin d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques, les échantillons ont été soumis à différentes techniques de caractérisation.

L'analyse par la diffraction des rayons X (DRX) a montré que les couches de ZnO pur et dopé sont polycristallines et possèdent une structure hexagonale de type Wurtzite. L'orientation préférentielle des grains est suivant la direction [002] perpendiculaire au substrat. La taille des grains de ZnO non dopé est de l'ordre de 240 Å. L'influence du dopage apparaît nettement sur la structure des films, en effet, nous constatons une réduction de l'intensité du pic (002) accompagnée d'une diminution de la taille des grains. Par ailleurs, pour des températures du substrat supérieures à 400 °C la taille des grains s'améliore. Les contraintes existantes dans la structure de ZnO pur et dopé sont extensives et sont attribuées aux défauts ponctuels notamment les lacunes de zinc et d'oxygènes et les atomes de zinc en interstitiels.

D'autre part, les spectres de transmission et de réflexion indiquent une haute transparence des films dans le domaine du visible ( $T > 82\%$ ) avec une réflexion relativement faible inférieure à 20 %. Ces paramètres sont légèrement affectés par le dopage et la température du substrat. En outre, l'augmentation de la concentration du dopage décale le front d'absorption vers les courtes longueurs d'ondes  $\lambda < 380$  nm. Ce phénomène est connu sous le nom « effet Moss-Burstein » et se traduit par l'élargissement de la bande interdite  $3.28\text{eV} < E_g < 3.30\text{eV}$ . En plus, l'augmentation de l'énergie d'Urbach, en fonction de dopage et la diminution de celle-ci en fonction de la température, confirme les résultats obtenus par la DRX.

Par ailleurs, et à travers les différentes régions d'émission, les spectres de Photoluminescence ont permis d'identifier les types de défauts existants dans la structure de ZnO. Nous distinguons essentiellement l'existence des lacunes de zinc, des atomes de zinc et d'oxygène en interstitiels liés respectivement aux énergies d'émission 3.06 eV, 2.86 eV et 2.25 eV. Les films dopés à l'aluminium présentent des pics d'émissions plus intenses ceci indique une augmentation du nombre des défauts ponctuels et justifie la

dégradation de la qualité cristalline des films de ZnO pour des concentrations du dopage élevées.

En outre, le calcul de la résistivité électrique montre une amélioration des propriétés électriques des couches de ZnO. Pour un dopage Al/Zn  $\leq$  2at.%, nous constatons une diminution de la résistivité électrique de  $\rho = 600 \Omega.\text{cm}^{-1}$  pour ZnO pur et  $\rho = 50 \Omega.\text{cm}^{-1}$  pour ZnO dopé Al/Zn = 2 at.%. De même, la mesure de la Photoconductivité indique une grande sensibilité des couches de ZnO à la lumière et permet le calcul d'une énergie d'activation  $E_a \approx 0.023 \text{ eV}$ .

Finalement, on peut dire que les couches de ZnO dopé à l'aluminium à 2 at % , déposé à température du substrat  $T_s = 470 \text{ }^\circ\text{C}$  et pour un temps de dépôt  $t_d = 15 \text{ mn}$ , présentent des propriétés physiques qui lui permettent d'être utilisé comme fenêtre optique dans les cellules solaires à base de CIS et autres.

# REFERENCES

- [1] Z. Sofiani, Thèse de doctorat, UMR CNRS (2007).
- [2] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters* 58 (2004) 938.
- [3] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing (1995).
- [4] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [5] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B* 61 (2000) 15019.
- [6] P.R. Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [7] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [8] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films* 348 (1999) 165.
- [9] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Optical Materials* 13 (1999) 239-247.
- [10] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80, (2002) 3518.
- [11] F. N g-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D : Appl Phys* L71 (1998) 31.
- [12] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, J. Xu, *Nucl Instrum Methods Phys Res B*169 (2000) 59.
- [13] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 627 (1999) 201-202.
- [14] S. Fay, Thèse de doctorat Lausanne, Suisse (2003).
- [15] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *physica status solidi b* 229, (2002) 911-914.
- [16] J.Rodriguez-Baoz, A.Maldoado, L.Castanido, G.Torres Delgado, R.Castanido-Perez, M.de la L.Olvera, *thin solid films* 515 (2007) 8689-8694.
- [17] K. Ellmer, *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (2001) 3097-3108.
- [18] S.Amtablian, Thèse de doctorat, Institut national des science appliquées de Lyon (2008).
- [19] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, awley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339.
- [20] A. Moustaghfir, Thèse de doctorat, université Blaise Pascal (2004).
- [21] Z.L.Wang, *J.Phys.:Condens.Matter* 16 (2004) R829-R858.
- [22] N. Bouras, Thèse de magister, USTHB (2005).
- [23] G. Huertas, Thèse de doctorat, Bordeau (2006).
- [24] Y. Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).

- [25] A.Richardt, A.M.Durand, “ LE VIDE, Les couches minces – Les couches dures” ; Editions IN FINE (1994).
- [26] S. Abed, Thèse de magister, Université de Mentouri Constantine (2005)
- [27] C. H. Lee, L. Y. Lin, Thin Solid films, App. Surf .Sci. 92 (1996) 163-166.
- [28] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society, (1996) pp. 219-224.
- [29] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288– L 290.
- [30] D.G. Baik, S. M. Cho, Thin Solid Films, Vol 354, (1999) 227.
- [31] S. Meziani, Thèse de magister USTHB (2007).
- [32] S. Sali, Thèse de magister USTHB (2005).
- [33] L. Djellal, Thèse de magister USTHB (1993).
- [34] Y. R. Ryu, T. S. Lee, J. A. Lubguban, H. W. White, B. J. Kim, Y. S. Park, C. J. Youn, Appl.Phys.Lett. 88 (2006) 108.
- [35] R. Cebulla, R. Wendt, K. Ellmer, J.Appl. Phys. 83 (1998) 1087–1095.
- [36] C.S. Barret, T.B. Massalski, Structure of Metals, Pergamon Press, Oxford (1980).
- [37] F. Urbach, Phys. Rev 92 (1953) 1324.
- [38] A. El Mamouni, F.J. Manjón, M. Perales, M. Mollar, B. Marí, M.C. Lopez, J.R. Ramos Barrado. Superlattices and Microstructures 42 (2007) 134-139.
- [39] Hu-Jie Jin, Min-Jong Song, Chon-Bae Park. Physica B 404 (2009)1097-1101.
- [40] X. Wen, J.A Davis, L.V. Dao, P. Annaford, V.A. Coleman, H.H. Tan, C. Jagadish, K. Koike, S.Sasa, M. Inoue, M. Yano. Journal of Lumenescence 129 (2009) 153-157.
- [41] O. Mouheb, Thèse de magister USTHB (2004).
- [42] L. Guerbous, Photoluminescence stationnaire, CRNA.
- [43] J. Albertsson, S.C. Abrahams, A.Kvick, Acta crystallogr.sec B: structural science, Volume 45, (1989) page34.
- [44] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandaya, Thin Solid Films 102 (1983) 1-46.
- [45] S. Venkatachalam, Y. Iida, Yoshinori Kanno, Superlattices and Microstructures 44 (2008) 127–135
- [46] Dang Zhang, Ying he, chang Zhang Wang, optics and Laser Technology 42 (2010) 556 560.

- [47] A. Segmuller, M. Murakami, in: K.N. Tu, R. Rosenberg (Eds.), *Analytical Techniques for Thin Films*, Academic, Boston (1998) pp. 143-200.
- [48] O. Lupan, T. Pauporte, L. Chow, B. Viana, F. Pelle, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, *Applied Surface Science* 256 (2010) 1895-1907.
- [49] X.M. Fan, J.S. Lian, Z.X. Guo, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 176-181.
- [50] M. Liu, X.Q. Wei, Z.G. Zhang, G. Sun, C.S. Chen, C.S. Xue, H.Z. Zhuang, B.Y. Man *Applied Surface Science* 252 (2006) 4321-4326.
- [51] B.L. Zhu, X.H. Sun, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li, X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Liu, *Vacuum* 82 (2008) 495-500.
- [52] H. Abdelkader, Thèse de magistère, Université de Mentouri Constantine (2007).
- [53] Mustafa Osta, Metin Bedir, *Thin Solid Films*, Volume 516, Issue 8, 29 February (2008) pages 1703-1709.
- [54] S.M. Rozati, Sh. Akesteh, *Materials Characterization* 58 (2007) 319-322.
- [55] B. Joseph, P.K. Mnoj, V.K. Vaidyan, *Ceramics International* 32 (2006) 487- 493.
- [56] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93, 632 (1954).
- [57] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. (London)* B76, 775 (1954).
- [58] T. Ratana, P. Amornpitoksuk, T. Ratana, S. Suwanboon, *Journal of Alloys and Compounds* 470 (2009) 40-412.
- [59] B.N. Pawar, Duk-Ho Ham, R.S. Mane, T. Ganesh, Byung-Won Cho, Sung-Hwan Han, *Applied Surface Science* 254 (2008) 6294-6297.
- [60] Yen-Chin Huang, Zhen-Yu Li, Hung-hsin Chen, Wu-Yih Uen, Shan-Ming Lan, Sen-Mao Liao, Yu-Hsiang Huang, Chien-Te Ku, Meng-Chu Chen, Tsun-Neng Yang, Chin-Chen Chiang, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5537-5542.
- [61] C.E. Benouis, M. Benhaliliba, A. Sanchez Juarez, M.S. Aida, F. Chami, F. Yakuphanoglu, *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 62-67.
- [62] H. Zhu, J. Hüpkens, E. Bunte, S.M. Huang, *Applied Surface Science* 256 (2010) 4601-4605.
- [63] Y.M. Sun, Ph.D. Thesis, University of Science and Technology of China, (2000).
- [64] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, *Thin Solid Films*, 366 (2000) 107.
- [65] D.H. Zhang, Z.Y. Xue, Q.P. Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 1-8.
- [66] J.J. Ding, S.Y. Ma, H.X. Chen, X.F. Shi, T.T. Zhou, L.M. Mao, *Physica B* 404 (2009) 2439-2443.
- [67] L.J. Li, H. Deng, L.P. Dai, J.J. Chen, Q.L. Yuan, Y. Li, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 1456.

- [68] K.Vanhausden, W.L.Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A.Voigt, B.E. Gnade. *J Appl Phys*79 (1996) 83–90.
- [69] Kyu Ung Sim, Seung Wook Shin , A.V. Moholkar, Jae Ho Yun , Jong Ha Moon, Jin Hyeok Kim, *Current Applied Physics* 10 (2010) S463-S467.
- [70] S.P.Shrestha, R.Ghimire, J.J. Nakarmi, Y.Kim, S.Shrestha, C.Y. Park, J.H. Boo, *Bull. Korean Chem. Soc*, Vol 31,No.1, (2010)112-115.
- [71] Z. Ben Achour, T. Ktari, B. Ouertani, O.Touayar, B. Bessais, J. Ben brahim *Sensors and Actuator A* 134 (2007) 447-451.
- [72] S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, R.Roy, S.K. Sen , S.Sen. *Materials Chemistry and Physics* 74 (2002) 83-91.
- [73] Mujdat Caglar, Yasemin Caglar, Seval Aksoy, Saliha Ilican. *Applied Surface Science* 256 (2010) 4966-4971.
- [74] Saliha Ilicana, Yasemin Caglar, Mujdat Caglar, Fahrettin Yakuphanoglu. *Physica E* 35 (2006) 131–138
- [75] N. Yamazoe et N. Niura, *Chemical Sensor Technology*, vol 4, Kodansha LTD, Elsevier.4 (1992), 19.