

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA  
BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار  
عنابة

Faculté des Sciences  
Département de Physique

Année : 2014

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

*Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés  
physicochimiques superficielles*

**Option:**  
**Sciences des matériaux**

*Par*  
**CHAHMAT Nadia**

**Directeur de thèse:** Mokhtar GHERS

Prof. U.B.M -Annaba

**Devant le jury:**

**Président:** Ali GASMI

Prof. U.B.M.-Annaba

**Examineurs:** Mohamed Seghir BOUMAZA  
Amara OTMANI

Prof. U. Guelma  
Prof. U. Skikda

**Invité :** Mohamed Salah AIDA

Prof. U. Constantine

## ***Abstract***

The study in this thesis has focused on zinc oxide thin films prepared by sputtering, vacuum evaporation of zinc layers and their thermal oxidation and ultrasonic spray pyrolysis. The ultrasonic spray pyrolysis technique has yielded doped and undoped layers in concentrations of 2%, 4%, 6%, 8% and 10%. The layers prepared by different techniques have a preferential orientation along the (002) planes. Their granulometries are different shapes and sizes dependent of the elaboration conditions.

The results show that the grains size the gap, the structure parameter, change according to the concentration of doping. The grain size of the non-doped films is of the order of 53nm and passes to 15nm for layers 2% Sn doped and 15 nm to 20 nm then increases when the concentration of doping varies from 2% to 8%, and decreases again to 15 nm for 10% Sn. For layers obtained by thermal oxidation, it is of the order of 30nm to those obtained by sputtering and those prepared by thermal oxidation on the alumina substrate and on the order of 60 nm for the layer prepared by oxidation of the substrate glass.

The derived values of the optical gap from the transmission spectra of films prepared by spray pyrolysis vary from 3.22 eV for 0% Sn to 3.28eV for 8% Sn followed by a decrease in doping levels greater than 8% and 10%. The gap remains in the order of 3.2 eV to 3.3eV for layers obtained by thermal oxidation. These layers have excellent transparency in the visible.

The adsorptions and desorptions of gaseous oxygen cause variations in the electrical resistance of the layers as a function of temperature.

**Keywords:** ZnO thin films, Sn-doping, Optical band gap, grain size, optical transparency, adsorption-desorption.

## ***Résumé***

L'étude menée dans le cadre de cette thèse a porté sur des couches minces d'oxyde de zinc préparées par pulvérisation cathodique, par évaporation sous vide de couches de zinc puis leurs oxydations thermiques et par spray pyrolyse ultrasonique. La technique de spray pyrolyse ultrasonique a permis d'obtenir des couches non dopées et dopées à des concentrations de 2%, 4%, 6%, 8% et 10%. Les couches préparées par les différentes techniques ont une orientation préférentielle suivant les plans (002), leurs granulométries sont de formes et de tailles dépendantes des conditions d'élaboration.

Les résultats montrent que la taille des grains, le gap, le paramètre de structure, évoluent en fonction du taux de dopage. La taille des grains des films non dopés est de l'ordre de 53nm et passe à 15nm pour les couches dopées 2% Sn puis augmente de 15nm à 20nm lorsque le taux de dopage varie de 2% à 8% et décroît de nouveau à 15 nm pour 10% Sn. Pour les couches obtenues par oxydations thermiques, elle est de l'ordre de 30nm pour celles obtenues par pulvérisation cathodique et pour celles préparées par oxydation thermique sur le substrat en alumine et de l'ordre de 60nm pour les couches préparées par oxydation sur le substrat en verre. Les valeurs du gap optique déduites des spectres de transmission des films préparés par spray pyrolyse varient entre 3,22eV pour 0% Sn et 3,28eV pour 8% Sn suivi d'une diminution pour des niveaux de dopage supérieurs à 8% et 10%. Le gap reste de l'ordre de 3,2eV à 3,3eV pour les couches obtenues par oxydation thermique. Ces couches ont une excellente transparence dans le visible.

Les adsorptions et les désorptions de l'oxygène gazeux provoquent des variations de la résistance électrique des couches en fonction de la température.

**Mots clés:** Couches minces de ZnO, dopant Sn, gap optique, taille des grains, transparence optique, adsorption-desorption.

## ملخص

في إطار هذه الأطروحة تمت دراسة طبقات رقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بالرش المهبطي، بالتبخير تحت الفراغ لطبقات رقيقة من الزنك ثم أكسدتها حرارياً في جو من الأكسجين و بالرش فوق الصوتي.

هذه الطريقة الأخيرة سمحت بالحصول على طبقات غير مطعمة ومطعمة بتركيز 2%-4%-6%-8%-10% .

هذه الطبقات الرقيقة المحضرة بمختلف الطرق لها توجيه اختياري وفق المستويات (002) وبنيتها الحبيبية هي بخلاف أشكال وأبعاد تتعلق بالشروط التجريبية .  
بينت النتائج المتحصل عليها أن أبعاد الحبيبات، الفجوة، عامل البنية، تتغير بدلالة درجة التطعيم .

أبعاد الحبيبات المشكلة للطبقات الغير مطعمة هي من رتبة 53nm بينما تكون من رتبة 15nm من أجل 2% من القصدير Sn، ثم تزداد من 15nm الى 20nm لما يتغير تركيز Sn من 2% الى 8% ويتناقص من جديد الى 15nm من أجل تركيز Sn 10% .  
أما بالنسبة للطبقات المحضرة بالأكسدة الحرارية فإن أبعاد الحبيبات هي من رتبة 30nm بالنسبة لذلك المحصلة عليها بالرش المهبطي على طبقات من الزجاج ،بالأكسدة على الطبقات من الألومين ومن الرتبة 60nm بالنسبة للطبقات المحضرة بالأكسدة على طبقات من الزجاج .

إن قيم الفجوة الضوئية المستنتجة من أطيف ارسال الطبقات المحضرة بالرش فوق الصوتي تتغير من 3.22eV من أجل 0%Sn و 3.28eV من أجل 8%Sn متبوع بالتناقص بالنسبة لتراكيز التطعيم الأكبر من 8% و 10% . أما بالنسبة للطبقات المتحصل عليها بالأكسدة فإن قيمة الفجوة تبقى من رتبة 3.2eV الى 3.3eV .  
كل هذه الطبقات لها شفافية عالية في المجال المرئي .

بينت القياسات ان عمليات الامتزاز والتحرير لغاز الأكسجين O<sub>2</sub> أدت الى تغيرات في المقاومة الكهربائية للطبقات بدلالة درجة الحرارة.

**كلمات المفتاح:** طبقات أكسيد الزنك، المطعم Sn، الفجوة الضوئية، أبعاد الحبيبات ، الشفافية الضوئية، المقاومة .



## **Remerciements**

*Cette page est l'occasion de remercier toutes les personnes ayant contribué à ce travail de thèse.*

*Je remercie en premier Dieu de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail dans des meilleures circonstances et en bon état.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur GHERS Mokhtar Professeur en physique à l'Université Badji Mokhtar-Annaba d'avoir accepté de diriger cette thèse. Son aide et ses conseils ont été précieux pour finaliser ce travail. Je lui exprime mes sincères remerciements pour sa patience et sa disponibilité qui m'ont permis de mener à bien ce travail, ainsi que pour m'avoir souvent fait partager sa vaste expérience.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur GASMI Ali, Professeur en physique à l'Université Badji Mokhtar-Annaba d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.*

*Je remercie Monsieur OTMANI Amara, Professeur en physique à l'Université 20 Août 1955 de Skikda pour avoir bien voulu faire partie du jury et de juger ce travail.*

*Je remercie Monsieur Mohamed Seghir BOUMAZA Professeur en physique à l'Université 8 Mai 1945 de Guelma qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Mohamed Salah AIDA, Professeur en Physique à l'Université Mentouri de Constantine qui a mis à notre disposition les équipements nécessaires pour élaborer des séries de couches de ZnO qui ont servi à notre étude. Je lui suis très reconnaissante pour ses conseils et ses orientations qui nous ont été d'une grande utilité.*

*Je remercie vivement Monsieur Mohamed Bououdina, Directeur du Centre de Recherche Nanotechnologie à l'Université du Bahrain, pour sa générosité et son aide efficace et prestigieuse dans la caractérisation de nos échantillons par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que pour l'argumentation et l'enrichissement des résultats.*

*J'adresse mes sincères remerciements à mes proches pour leurs encouragements et pour leur soutien et leur présence à mes côtés.*

*Sans oublier mes collègues dans le domaine de la recherche et durant les années d'étude, je tiens à les remercier vivement.*

*Enfin, je voudrais associer mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.*

*A tous un grand merci.*

# *Liste des symboles*

|                                        |                                                                       |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| $\rho$                                 | : Résistivité.                                                        |
| $Q$                                    | : Energie de désorption.                                              |
| $K$                                    | : Constante de Boltzmann.                                             |
| $T$                                    | : Température absolue du gaz (la température thermodynamique).        |
| $N^a$                                  | : Nombre de molécules adsorbées.                                      |
| $k_a, k_d$                             | : Constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.                |
| $d$                                    | : Epaisseur de la couche.                                             |
| $\rho(x)$                              | : Densité de charges électriques à une profondeur $x$ dans le volume. |
| $q$                                    | : La charge d'électron.                                               |
| $\beta$                                | : Vitesse de montée en température.                                   |
| $T_0$                                  | : Température initiale                                                |
| $W$                                    | : Energie d'activation de la désionosorption.                         |
| $V$                                    | : Le facteur de fréquence.                                            |
| $T(\%)$                                | : Facteur de transmission                                             |
| $\alpha$                               | : Coefficient d'absorption                                            |
| $E_g$                                  | : Energie du gap                                                      |
| $E_u$                                  | : Energie Urbach                                                      |
| $D$                                    | : Taille des grains                                                   |
| $\lambda$                              | : La longueur d'onde                                                  |
| $\theta$                               | : L'angle d'incidence                                                 |
| $S$                                    | : indice de réfraction                                                |
| $h\nu$                                 | : L'énergie du photon                                                 |
| $C_4H_6O_4Zn. 2H_2O$ : Acétate de Zinc |                                                                       |

## ***Liste des figures***

### ***Chapitre I***

**Figure I-1** Photographie d'un cristal naturel de zincite.

**Figure I-2.** Maille primitive de la phase Würtzite du ZnO.

**Figure I-3** .Structure cristalline du ZnO (Wurtzite).

**Figure I-4:** Stoechiométrie de ZnO.

**Figure I.5.** Structure des bandes d'énergie de ZnO

**Figure I-6:** Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.

**Figure I-7 :** Schéma de réacteur spray pyrolyse

**Figure I-8 :** Schéma du principe de la pulvérisation.

### ***Chapitre II***

**Figure II-1:** Montage de la pulvérisation cathodique.

**Figure II-2:** schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

**Figure II-3 :** interaction entre les ions d'argon et la surface de la cible.

**Figure II-4:** Schéma d'un évaporateur classique de métaux.

**Figure II-5:** Photo de l'enceinte de l'évaporateur BALZERS.

**Figure II-6 :** Photo du montage expérimental d'oxydation des couches de zinc.

**Figure II-7:** Formation d'une goutte à la surface.

Montage de mesures électriques sous vide et en cours d'adsorptions/désorptions de gaz.

**Figure II-8:** Le dispositif complet de déposition de couche mince par la technique spray pyrolyse.

**Figure II-9 :** Schéma de la technique de pulvérisation spray

**Figure II-10:** Le dispositif complet de déposition de couche mince par la technique spray pyrolyse.

### *Chapitre III*

**Figure III-1:** Image du diffractomètre de RX Rigaku Ultima IV utilisé. Centre de Nanotechnologie– Université du Bahrain.

**Figure. III-2:** Image d'un diffractomètre de type BRUKER - AXS type D8. Laboratoire des Couches Minces, Surfaces et Interfaces - Université Mentouri - Constantine

**Figure III-3:** Image de microscope électronique à balayage (SEM) Quanta<sup>TM</sup> 250. Centre de Nanotechnologie–Université du Bahrain

**Figure III-4:** Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage équipé d'un microanalyseur de rayon X.

**Figure III-5 :** Photographie du spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans ce travail (Unité de recherche, Université Mentouri, Constantine, Algerie).

**Figure III-6:** Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

**Figure III-7 :** Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.

**Figure III-8:** Montage de mesures électriques sous vide ou sous atmosphère gazeuse.

**Figure III-9:** Porte échantillon.

### *Chapitre IV*

**Figure IV-1:** Spectres de diffraction de rayons X de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydations thermiques à (420°C et 450°C) pendant 2h, sur des substrats en Alumine.

**Figure IV-2:** Spectres de diffraction de rayons X de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydations thermiques à 450°C pendant (1h-2h-4h) sur des substrats en verre.

**Figure IV-3:** Spectres de RX de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydations thermiques à (420°C et 450°C) pendant 2h, sur un substrat en verre.

**Figure IV-4:** Spectre de diffraction de rayons X d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par pulvérisation cathodique sur substrat en verre à partir d'une cible de zinc.

**Figure IV-5:** Spectre de diffraction rayons X d'une couche d'oxyde d'étain d'épaisseur 10µm, obtenue par oxydation d'une couche de Sn électrodéposée sur un substrat en verre.

**Figure IV-6:** Spectre de diffraction de rayons X d'une couche d'oxyde de zinc non dopée, obtenue par spray pyrolyse sur substrat en verre

**Figure IV-7:** Spectres de diffraction de rayons X de couches d'oxyde de zinc dopé Sn ((a) 2 % Sn; (b) 4 %; (c) 6 %; (d) 8 %; (e) 10 %) obtenue par spray pyrolyse sur substrat en verre

**Figure IV-8:** La variation de la taille des grains avec concentration Sn.

**Figure IV-9 :** Microscopie Optique de couches d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation à 450°C pendant 2 heures sur des substrats en *Alumine*.

**Figure IV-10 :** Microscopie Optique de couches d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation à 420°C pendant 2 heures sur des substrats en *Alumine*.

**Figure IV-11 :** Microscopie Optique de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydation à 420°C pendant 2 heures sur des substrat en *Verre*.

**Figure IV-12 :** Microscopie Optique de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydation à 450°C pendant 4 heures sur des substrat en *Verre*.

**Figure IV-13 :** Microscopie Optique de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydation à 450°C pendant 2 heures sur des substrat en *Verre*.

**Figure IV-4:** Microscopie Optique de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydation à 450°C pendant 2 heures sur des substrat en *Verre*.

**Figure IV-15:** Microscopie Optique de couches d'oxyde de zinc de *différentes épaisseurs*, obtenues par pulvérisation cathodique, à partir d'une *cible de ZnO* sur des *substrats en verre*

**Figure IV-16:** Microscopie électronique à balayage de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydation à 450°C, pendant 2h sur un *substrat en alumine*.

**Figure IV-17:** Microscopie électronique à balayage de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydation à 450°C, pendant 2h sur un *substrat en verre*.

**Figure IV-18 :** Microscopie électronique à balayage de couches d'oxyde d'étain obtenues sur des substrats en (a) laiton, (b) cuivre après oxydation sous O<sub>2</sub> à 220°C pendant 2h.

**Figure IV-19:** Microscopie électronique à balayage des couches d'oxyde de zinc non dopée et dopée Sn obtenu par spray pyrolyse.

**Figure IV-20 :** Microscopie électronique à balayage d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation à 450°C, pendant 2h sur un *substrat en verre*

**Figure IV-21 :** Spectres d'analyses par M.E.B de la couche d'oxyde de zinc présentée sur la figure IV-20.

**Figure IV-22:** Spectres d'analyses par M.E.B de la couche d'oxyde de zinc dopé Sn par spray pyrolyse

**Figure-IV-23:** Mesures de transmission optique effectuées sur une couche de ZnO, obtenue par oxydation thermique à 420°C pendant 2h , sur un substrat en verre.

**Figure IV-24:** Courbe de  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  d'une couche d'oxyde de zinc, d'épaisseur 10<sup>3</sup> nm obtenue par oxydation thermique à 420°C pendant 2h, sur un substrat en verre

**Figure IV-25:** Courbe de  $\alpha = f(h\nu)$  d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation thermique à 420°C pendant 2h, sur un substrat en verre

**Figure IV-26:** Mesures de transmission optique effectuées sur une couche de ZnO obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre, (d'épaisseur = 240nm).

**Figure 4-27:** Courbe de  $\alpha=f(h\nu)$  d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre, (d'épaisseur = 240nm).

**Figure4-28:** Courbe de  $(\alpha h\nu)^2 =f(h\nu)$  d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre, (d'épaisseur = 240nm).

**Figure-4-29:** Mesures de transmission optique effectuées sur une couche de ZnO, obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre, (d'épaisseur = 120nm)

**Figure 4-30 :** Courbe de  $\alpha=f(h\nu)$  d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre, (d'épaisseur = 120nm)

**Figure-IV-31:** Mesure de transmission optique (gap) effectuées sur une couche de ZnO, obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre, (d'épaisseur = 120nm )

**Figure-IV-32:** Mesures de transmission optique effectuées sur une couche de ZnO, sur un substrat en verre, (d'épaisseur = 20nm )

**Figure IV-33 :** Courbe de  $\alpha=f(h\nu)$  d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre, (d'épaisseur = 20nm)

**Figure-IV-34:** Mesure de transmission optique (gap) effectuées sur une couche de ZnO, obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre, (d'épaisseur = 20nm )

**Figure IV-35:** Les spectres de transmission non-dopé et Sn dopé des couches minces de ZnO par spray pyrolyse

**Figure IV-36:** Mesure de transmission optique (gap) effectuées sur des couche de ZnO non dopé et dopée Sn, obtenue par spray pyrolyse

**Figure IV-38:** Variation de l'écart de bande optique et de l'énergie Urbach avec le niveau de dopage

**Figure IV-39:** Courbe d'adsorption et désorptions isothermes d'oxygène à  $T_a=269^\circ\text{C}$  sur une couche de ZnO obtenue par oxydation thermique de zinc sur un substrat en alumine.

**Figure IV-40 :** Courbe de variations de  $\frac{R_3}{R_0} = f(T_a)$

**Figure IV-41:** Courbes de variations de R : sous vide (Rref), en cours d'adsorption isotherme d'O<sub>2</sub> à 100°C et en cours de désorption programmée en température  $\Delta R$  -DPT.

**Figure IV-42:** Variation de la résistance lors du recuit sous oxygène à 350°C.

## ***Liste des tableaux***

**Tableau I.1:** Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO

**Tableau I-2 :** Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme wurtzite

**Tableau II-1:** Les conditions expérimentales d'élaboration des couches ZnO par spray pyrolyses.

**Tableau IV-1:** Raffinements Rietveld résultats des couches minces dopées Sn

**Tableau IV-2 :** Teneur en Sn dans SZO couches minces tel que déterminé par SEM / EDS analyse



## ***Introduction générale***

Le présent travail développé dans le cadre de la préparation de cette thèse de doctorat s'inscrit dans la thématique de la physique des surfaces solides semi-conductrices et de l'étude de leurs propriétés physicochimiques pour des applications comme la détection de gaz ou la conversion photovoltaïque.

Dans le domaine de la détection de gaz, les études menées par les chercheurs travaillant sur cet axe montrent que les oxydes de métaux sont très prometteurs et se distinguent par leur stabilité dans le milieu ambiant, une conductance moyenne les caractérisant comme semi-conducteurs à large bande interdite, la possibilité de leur préparation par différentes techniques, leur traitement sous différentes conditions et présentent des états de surface sensibles à différents éléments étrangers.

Dans les structures des cellules solaires pour la conversion photovoltaïque, ces matériaux s'avèrent aussi importants par leur transparence élevée dans le domaine du visible.

Ils ont aussi fait leurs preuves dans des applications en photocatalyse.

Les études ont montré que l'incorporation de certains dopants comme les métaux de transition et les terres rares, dans ces composés oxydes semi-conducteurs, peut améliorer leurs propriétés électriques, optiques et structurales. Le présent travail s'inscrit dans cet objectif.

L'étude a principalement porté sur l'oxyde de zinc en couches minces non dopées et dopées à différentes concentrations de Sn. En effet, il a été montré par des études théoriques et expérimentales que le dopage de ZnO par Sn permet la modification des propriétés de ce composé : augmentation de la transparence des couches, augmentation de la sensibilité et de la sélectivité vis-à-vis de certains gaz, un déplacement de la bande de conduction vers le bas et donc une réduction du gap, émission dans l'UV à 380nm et dans le visible à 540nm avec une augmentation de cette dernière émission avec la concentration de Sn, ...

A l'avant-garde de ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) est un oxyde semi-conducteur qui présente des propriétés très intéressantes. A l'état naturel, il est de couleur rouge rubis et se trouve abondamment dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc. Si les propriétés de ZnO naturel sont connues depuis longtemps, les

chercheurs se sont penchés ces dernières années sur l'étude de ses propriétés pour diverses applications. Le ZnO est un candidat potentiel pour les systèmes émettant dans l'UV car il possède un large gap (3,37 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante.

Des séries de couches de ZnO ont été élaborées sur des substrats de différentes natures par les techniques suivantes : par oxydation thermique de couches de zinc préparées par évaporation sous vide, par pulvérisation cathodique et par spray pyrolyse.

Les couches obtenues ont été caractérisées par les techniques de diffraction de rayons X, par microscopie optique, par microscopie électronique à balayage. Des mesures de transmission optique ont été effectuées sur les différents échantillons.

Le manuscrit de la thèse est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente des généralités sur l'oxyde de zinc, la description de ses propriétés, des différentes méthodes de son élaboration et les principaux domaines de ses applications.

Les techniques et les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des couches de ZnO étudiées : la pulvérisation cathodique, l'évaporation sous vide de couches de zinc puis leurs oxydations thermiques et le spray pyrolyse sont détaillées dans le deuxième chapitre.

Les moyens expérimentaux utilisés pour la caractérisation des échantillons, les mesures de transmission optique et les mesures électriques font l'objet du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et leurs discussions.

Ce chapitre est consacré à la description des propriétés de l'oxyde de zinc ZnO, ses différentes méthodes d'élaboration ainsi que les principaux domaines de ses applications.

## Introduction

*L'oxyde de zinc* est un matériau abondant sur terre et non toxique, il est également de faible coût contrairement à d'autres matériaux comme l'ITO. L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule ZnO. Généralement il apparaît comme une poudre blanche. La poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux. L'oxyde de zinc est communément appelé blanc de zinc ou zincite. Il apparaît dans la nature sous forme de minerai rouge contenant beaucoup d'impuretés notamment le manganèse. Il est connu depuis l'antiquité et est utilisé sous forme de poudre par les alchimistes. Il est employé en médecine comme anti-inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Celui-ci insista sur la non toxicité de l'oxyde de zinc et en préconisa sa substitution au blanc de plomb. [1]

*L'oxyde de zinc* (ZnO) est un matériau binaire; semi-conducteur, photoconducteur, piézoélectrique et il peut servir de guide d'onde optique. C'est un cristal à structure hexagonale de type Wurtzite appartenant à la classe 6mm. Il est constitué de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'atomes d'oxygène. C'est un matériau anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe F perpendiculaire au substrat [2]

Le *zinc* sert surtout à renforcer le fer et l'acier afin de leur donner une plus grande résistance à la corrosion. La couche de zinc est appliquée selon le procédé de galvanisation, par voie électrolytique ou par immersion à chaud. Environ 40% de la consommation mondiale de zinc se fait dans la galvanisation.

Le zinc est un métal blanc bleuâtre, de masse volumique  $7,1 \text{ g/cm}^3$ . Il se travaille bien aux températures normales. Il est ductile et malléable entre  $100^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$  et devient cassant au dessus de  $200^\circ\text{C}$  ainsi qu'au-dessous de  $5^\circ\text{C}$ . Il entre dans la composition de nombreux alliages comme le laiton (cuivre, Zinc), maillechorts (cuivre, Zinc, nickel), alliages aluminium-zinc, ...etc.

L'oxygène occupe une proportion très importante dans notre milieu ambiant à raison de 21% de la composition de l'air. Sa structure est telle que la couche électronique K renferme six électrons le positionnant dans la colonne VIb du tableau périodique

C'est le premier élément d'un groupe relativement homogène comprenant quatre autres éléments le soufre, le sélénium, le tellure et le polonium. Les deux électrons 2s forment une paire d'électrons de spins opposés et les quatre électrons 2p doivent se répartir sur les trois orbitales 2px, 2py, 2pz au même niveau d'énergie.

## I-1 Structure cristalline

L'oxyde de zinc est un semiconducteur cristallisant dans un réseau de symétrie hexagonale [3-4-5]. Cette propriété a pu être déterminée dès la fin du 19<sup>ème</sup> siècle à partir du faisceau des normales des surfaces de cristaux naturels de zincite (figure I.1). En effet, la figure obtenue après projection stéréographique de l'ensemble des normales des faces est compatible avec la symétrie d'un hexagone régulier de longueur  $a$  et de grand axe (l'axe de symétrie 6, orthogonal au plan de l'hexagone) de longueur  $c$ . Ainsi, cette figure, obtenue par une observation purement macroscopique, a permis de démontrer que les cristaux de ZnO possèdent un axe de symétrie  $\frac{\pi}{3}$  et 6 plans de symétries.

Ces symétries sont caractéristiques de la forme cristalline pyramidale dihexagonale. La structure cristalline associée, qui appartient au système cristallin hexagonal, est appelée wurtzite (groupe d'espace  $C_{6v}^4$  dans la notation de Schönflies et  $P6_3mc$  en notation standard, les groupes ponctuels de symétrie étant respectivement  $C_{6v}$  et  $6mm$ ) [6].



Figure I-1 Photographie d'un cristal naturel de zincite

## I-1 : Propriétés structurales du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de *Zincite*. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite). Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de

symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure Würtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable.

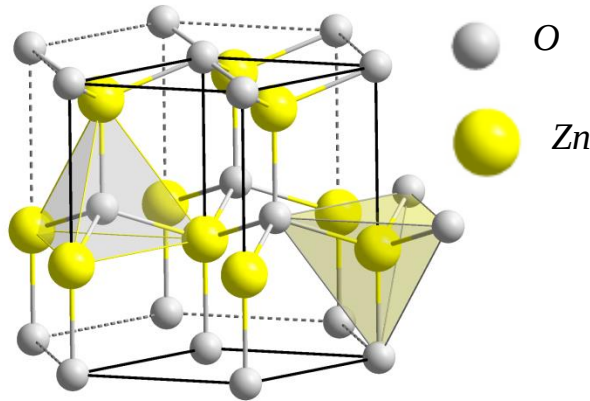


Figure I-2. Maille primitive de la phase Würtzite du ZnO.

Toutefois, les cristaux de ZnO se cristallisent généralement dans la structure wurtzite avec le groupe d'espace  $P6_3mc$  [7]. Cette structure est constituée d'une interpénétration de mailles hexagonales séparées le long de l'axe C par la coordonnée  $u$  définie par :

$$u = 1/4 + c^2/3a^2.$$

La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont :

$$O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) \text{ et } Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8).$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa ce qui donne une coordinance de 4. La figure I-2 montre la répartition des atomes de Zn et de O pour former la structure cristallographique wurtzite de ZnO :

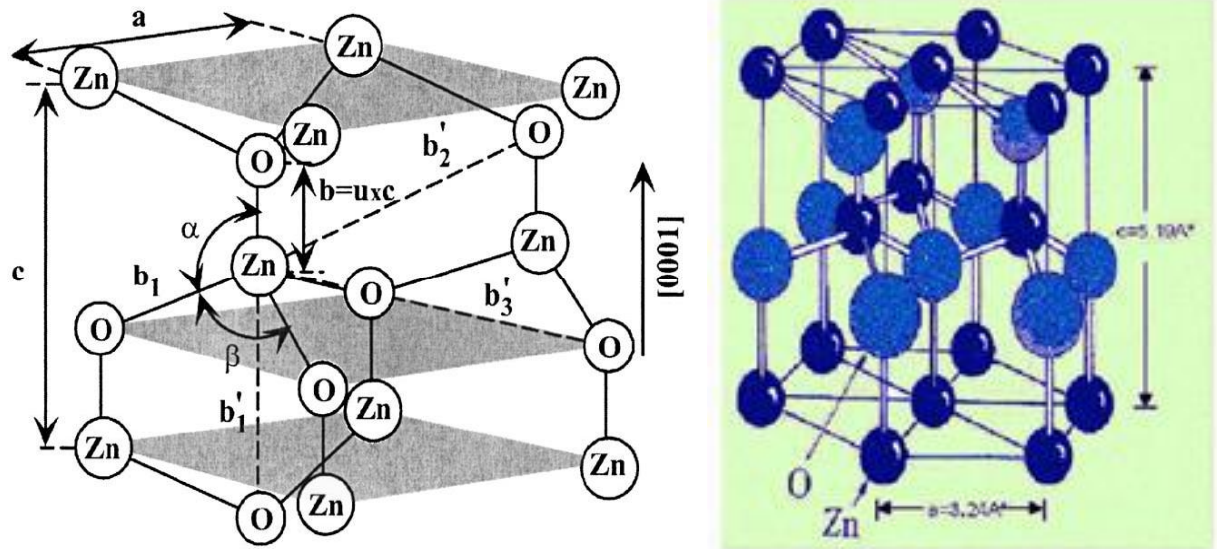


Figure I-3 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite). [8]

On remarque que les ions d'oxygènes  $O^{2-}$  sont disposés suivant un réseau hexagonal compact, et les ions de zinc  $Zn^{2+}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes Figure. I-3. Cette maille compte donc 12 atomes : 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les bases et 2 sur les arrêts. La distance Zn-O varie suivant la direction considérée entre 1,95Å et 1,98Å. La symétrie tétraédrique n'est pas parfaite. Les rayons ioniques et covalents pour la coordination tétraédrique sont les suivants :

*Liaison covalente:*  $r_{Zn\text{ neutre}}=1,31\text{\AA}$ ,  $r_{O\text{ neutre}}=0,66\text{\AA}$ .

*Liaison ionique :*

$r_{Zn^{++}}=0,70\text{\AA}$   $r_{O^{--}}=1,32\text{\AA}$  d'après Pauling.

$r_{Zn^{++}}=0,78\text{\AA}$   $r_{O^{--}}=1,24\text{\AA}$  d'après Goldschmidt.

*Nature des liaisons*

L'utilisation des valeurs des rayons de Pauling ou de Goldschmidt conduit à une valeur proche de 2Å pour la distance Zn-O, ce fait favorise la conception d'une liaison ionique ( $ZnO = r_{O^{--}} + r_{Zn^{++}} = 2,02\text{\AA}$ ). Mais la somme des rayons covalents tétraédriques conviendrait également (1,97Å). Les Liaisons Zn-O sont toutefois loin d'être parfaitement ioniques.

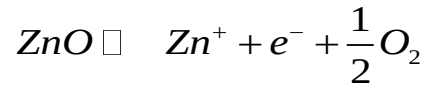
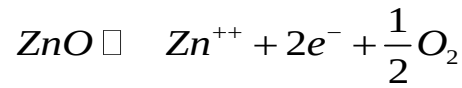
D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau I.1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [9], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semiconductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [10].

**Tableau I.1:** Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO

|                   |                           |                                           |
|-------------------|---------------------------|-------------------------------------------|
| Liaison covalente | Zn neutre : 1,31 Å        | O neutre : 0,66 Å                         |
| Liaison ionique   | $\text{Zn}^{2+}$ : 0,70 Å | O <sup>2-</sup> : 1,32 Å (Pauling) [11]   |
|                   | $\text{Zn}^{2+}$ : 0,78 Å | O <sup>2-</sup> : 1,24 Å (Goldsmith) [12] |
|                   | $\text{Zn}^{2+}$ : 0,60 Å | O <sup>2-</sup> : 1,38 Å (Shannon) [13]   |

## I-2 : Ecart à la stœchiométrie

Les mesures aux rayons X effectuées par Faivre [14] sur des poudres d'oxyde de zinc ont montré que le traitement thermique de ce produit, suivi d'une trempe, pouvait entraîner des écarts notables à la stœchiométrie, soit sous forme de lacunes d'oxygène, hypothèse la plus généralement admise [5,15, 16], soit sous forme d'excès de zinc, celui-ci pouvant occuper diverses positions. Le zinc en excès peut provenir d'un traitement réducteur ou d'une dissociation thermique. Le recuit en atmosphère d'oxygène d'un oxyde traité thermiquement tend à rétablir au contraire la stœchiométrie sans toute fois permettre de l'atteindre [3,14, 16]. Le nombre d'atomes injectés est fonction directe de la pression de gaz pendant le recuit [3]. Le traitement en atmosphère d'oxygène amène la migration d'ions Zn et d'électrons du réseau originel pour former de nouveaux sites:



L'existence simultanée des deux réactions est possible (Figure I-4)

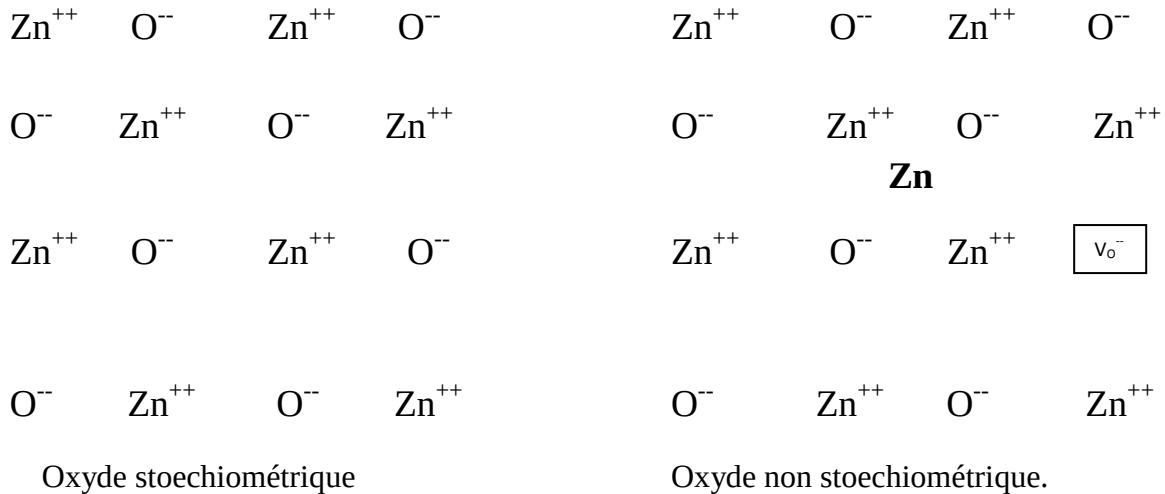
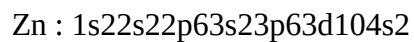
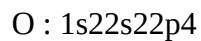


Figure I-4: Stoechiométrie de ZnO

### I-3 : Propriétés électriques du ZnO

Les structures électroniques de l'oxygène et du zinc sont :



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

La figure I-5 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.



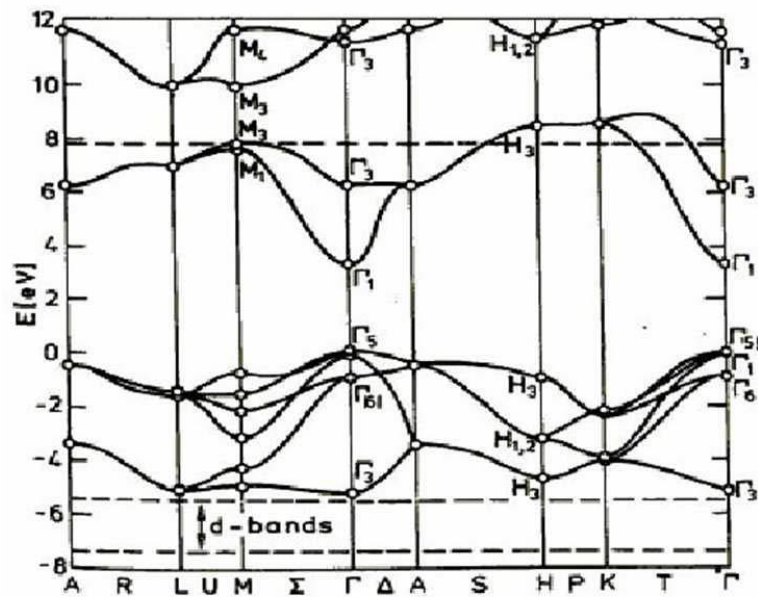


Figure I.5 : Structure des bandes d'énergie de ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [3-4]. Cette énergie appelée également *gap* correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type *n* qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le *gap* de 3,30 à 3,39 eV [17].

Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du group VII du tableau périodique des éléments. Dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes.

#### I-4 : Propriétés optiques du ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large *gap*, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (*transparent conductive oxide*) lorsqu'il est dopé.

Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant.

Par exemple, un dopage des couches minces de ZnO à l'aluminium donne lieu à un décalage du gap optique lorsque la concentration du dopant augmente. M. Sahal et al [18] ont montré que le gap augmente de 3.22 eV pour des couches de ZnO non dopées à 3.44 eV pour celles dopées par l'Al à une concentration de 3%.

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2 [19]. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1,90 et 2,20 [20]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons.

En ce qui concerne la transmission des films de ZnO, elle est en moyenne supérieure à 80% dans le visible et sensiblement indépendante de l'épaisseur. Par ailleurs, à partir de la transmission, nous avons calculé l'absorption pour en déduire le gap optique ( $E_g$ ).

## I-5 : Propriétés catalytiques du ZnO

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [21].

L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [22], et aussi de l'oxydation des phénols [23]. Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur [24]. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un

réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn (OH<sub>2</sub>). Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH<sub>3</sub> et Zn (OH<sub>2</sub>) par activation ultrasonique en milieu aqueux [25].

### *Propriétés physiques de l'oxyde de zinc*

Différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale [1] sont regroupées dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme wurtzite.

| Propriété                                                                  | Valeur                                                 |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Paramètres de maille à 300 K :                                             |                                                        |
| $a_0$                                                                      | 0,32495 nm                                             |
| $c_0$                                                                      | 0,52069 nm                                             |
| $c_0/a_0$                                                                  | 1,602 (1,633 pour la structure hexagonale idéale)      |
| Masse volumique                                                            | 5,606 g cm <sup>-3</sup>                               |
| Phase stable à 300 K                                                       | wurtzite                                               |
| Point de fusion                                                            | 1975°C                                                 |
| Conductivité thermique                                                     | 1-1,2 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>                |
| Coefficient d'expansion linéaire (/°C)                                     | $a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}$ , $c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$  |
| Constante diélectrique statique                                            | 8,656                                                  |
| Indice de réfraction                                                       | 2,008-2,029                                            |
| Energie de la bande interdite (gap)                                        | 3,4 eV (direct)                                        |
| Concentration de porteurs intrinsèques                                     | $< 10^6$ cm <sup>-3</sup>                              |
| Energie de liaison des excitons                                            | 60 meV                                                 |
| Masse effective de l'électron                                              | 0,24                                                   |
| Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible | 200 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>    |
| Masse effective du trou                                                    | 0,59                                                   |
| Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible       | 5 – 50 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |

## I-6 : Propriétés électromécaniques du ZnO

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques. La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline. Cette dernière appartient au groupe de symétrie P63mc qui ne présente pas de centre de symétrie. Dans ce cas, les barycentres des charges positives et négatives de sa maille élémentaire ne se superposent pas.

Un dipôle électrique apparaît ainsi à l'intérieur du cristal et il est modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). L'interaction de ce dipôle électrique avec un champ électrique extérieur peut aussi déformer le cristal (effet piézoélectrique inverse).

## I-7 : Différents types de défauts dans le ZnO

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants:

- ❖ défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- ❖ défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- ❖ défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....).

## I-8 : Dopage des semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières: d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer librement.

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une *bande interdite* que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon possédant une énergie supérieure à cet écart. La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur caractérise la nature du semi-conducteur.

Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en terme de trous

d'électron se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée  $n$ , celle des trous  $p$ .

Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous :  $n = p = n_i$  ;  $n_i$  est la concentration intrinsèque. Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs.

## I-9 : Techniques d'élaboration des couches minces

Les techniques de dépôt se distinguent traditionnellement par deux grandes méthodes: les méthodes chimiques, qui sont basées sur des réactions chimiques entre précurseurs dans la phase liquide où la phase vapeur et les méthodes physiques qui se repartie en deux grandes catégories: la pulvérisation cathodique et l'évaporation. L'expérience montre qu'il n'existe pas un procédé universel pour le dépôt des couches minces car chacune d'entre elles présentes des avantages et des inconvénients. Plusieurs de ces procédés ont été développés pour améliorer les avantages et réduire les inconvénients afin d'améliorer la qualité des films élaborés et donc il apparait plusieurs variantes. La figure I.6 résume les différents classements des méthodes d'élaboration des couches minces.

Les caractéristiques des films minces sont propres à chaque technique de dépôt. Le choix d'une technique de dépôt se fait en fonction de l'application voulue. Nous décrivons brièvement, dans le paragraphe suivant, les méthodes les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces.

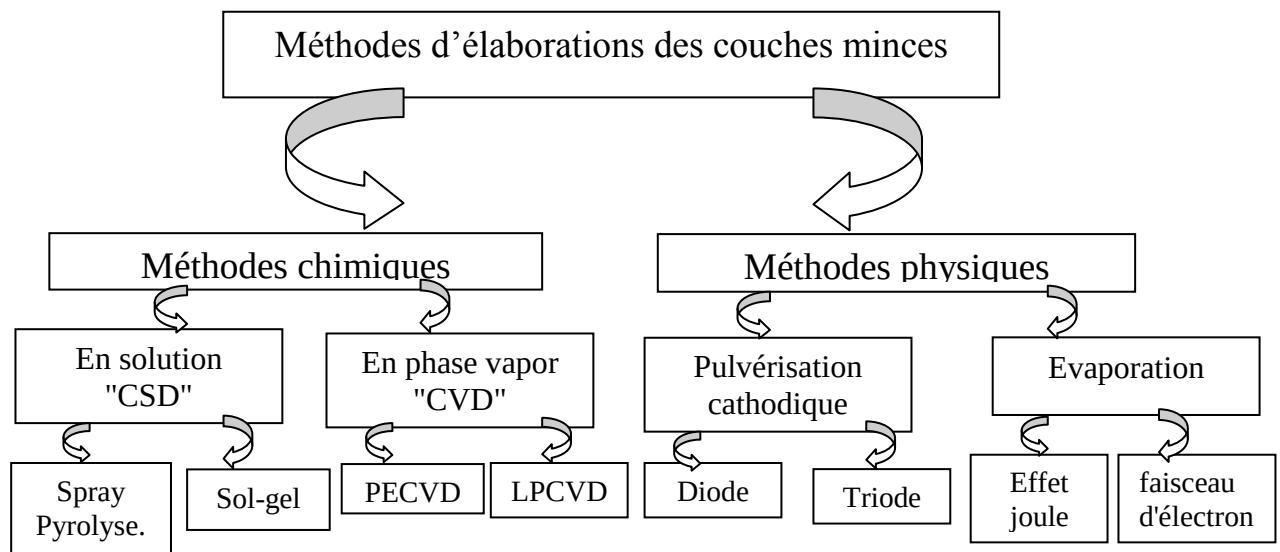


Figure I-6 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces

## I-9-1: Méthodes chimiques

Le dépôt chimique des films est basé sur des réactions chimiques entre des précurseurs, liquides ou gazeux, pour former un dépôt solide sur un substrat. La température du substrat est un paramètre très important de ce type de dépôt qui assure l'énergie nécessaire pour activer les réactions chimiques. Les procédés chimiques sont les plus utilisés industriellement pour l'élaboration des couches minces en raison de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. On peut distinguer deux procédés: les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur.

### I-9-1-1 : Dépôt en phase liquide "CSD"

Le dépôt en phase liquide CSD, *Chemical Solution Deposition*, est une méthode dans laquelle les précurseurs liquides réagissent pour former un dépôt solide. L'intérêt principal de dépôt chimique en solution est sa simplicité et sa facilité de contrôler les conditions d'élaboration. La réalisation des couches minces de ZnO par cette méthode se fait suivant trois étapes. Préparation de la solution, nettoyage des substrats et tirage sur le substrat (le dépôt). Il ya plusieurs variantes de dépôt en solution, on peut citer: sol-gel, spray pyrolyse.

### A : Spray pyrolyse "pulvérisation hydrolyse"

Le principe de ce procédé est basé sur la pulvérisation d'une solution de deux composés réactifs sur une surface chaude à l'aide d'un atomiseur. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire pour activer la réaction chimique entre les composés de la solution.

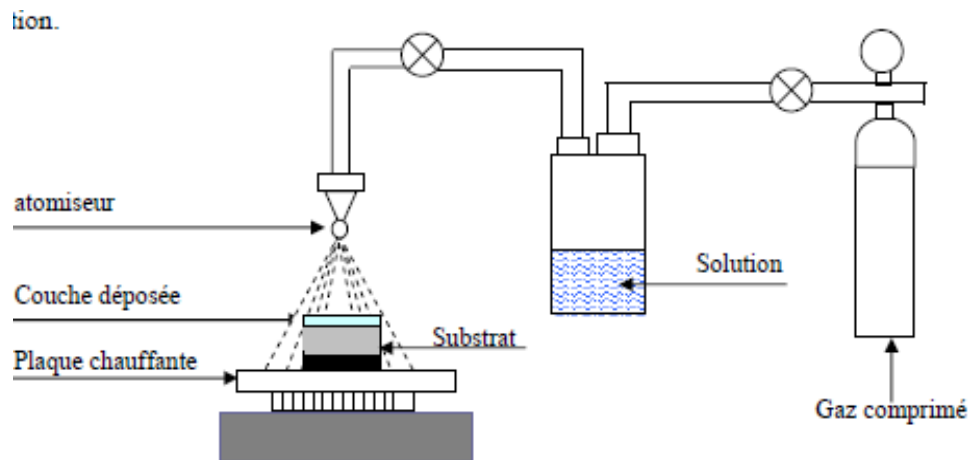


Figure I-7 : Schéma de réacteur spray pyrolyse

Les couches minces sont obtenues à partir d'une solution alcoolique d'un mélange contenant le trichlorure d'indium  $\text{InCl}_3$  et le tétrachlorure d'étain  $\text{SnCl}_4$  [26-27]. La température du substrat nécessaire est entre  $200^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  [28]. Les couches minces obtenues sont réalisées à l'air à partir d'une réaction chimique endothermique réversible [27].

### ***B :. Sol-gel***

Parmi les différentes variantes de dépôt chimique en solution, la méthode sol-gel est la plus intéressante et la plus économique pour réaliser les couches minces. Cette méthode est basée sur l'hydrolyse et la condensation d'un mélange de précurseurs liquides par une réaction chimique de type polymérisation. Généralement, la solution de départ est constituée par un précurseur moléculaire, un solvant (en générale un alcool), l'eau et parfois un catalyseur (acide ou basique) [29]. Le choix du solvant ou du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. Cette technique permet d'obtenir un dépôt homogène de bonne pureté et peut contrôler facilement la concentration du dopant.

### ***1-9-1-2: Dépôt en phase vapeur "CVD"***

La méthode chimique de dépôt en phase vapeur CVD, *Chemical Vapor Deposition*, est parmi les plus utilisée pour l'élaboration des couches minces car elle permet le dépôt de tous les matériaux en plus c'est une technique relativement facile à mettre en œuvre. Elle est basée sur une réaction chimique entre des précurseurs vapeurs sur une surface chaude, où la température est un paramètre nécessaire pour activer la réaction chimique comprise entre 500°C et 2000°C selon les matériaux déposés, pour former un composé solide défini et des produits volatiles [30].

Cette synthèse s'effectue directement au contact du substrat puis de la couche en cours de croissance. Il ya plusieurs paramètres qui influent sur l'uniformité du dépôt tels que: la pression, la température et la géométrie du réacteur, la nature chimique du précurseurs gazeux, la nature et la température du substrat, le flux des gaz (réactive et dilution).....etc.

La méthode CVD exige une température de dépôt élevée. Afin de satisfaire les besoins industriels nécessitant des températures de dépôt plus basses, cette technique subit de nombreuses améliorations pour diminuer l'énergie thermique qui mène à l'apparition des nouvelles méthodes.

## **I-9-2 : Méthodes physiques**

Les dépôts par les méthodes physiques sont des techniques qui permettent le transfert des atomes d'une source sur un substrat. Le dépôt est effectué dans une chambre sous vide secondaire. Il ya deux procédés principaux

### ***I-9-2-1 : dépôt par pulvérisation cathodique***

Dans cette technique le matériau à déposer, appelé cible se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres.

Un gaz neutre ou réactif est introduit dans l'enceinte de dépôt, il est ionisé par l'application d'un champ électrique entre les deux électrodes (figure I-8). L'ionisation du gaz apparaît sous forme d'un nuage luminescent entre les deux électrodes (plasma) contenant des électrons qui seront attirés par l'anode et des ions positifs qui seront à leurs tours attirés par la cible (cathode). Ainsi, ces dernier viendront la bombardée et des atomes du matériau seront éjectés et viendront se déposer sur le substrat [31].



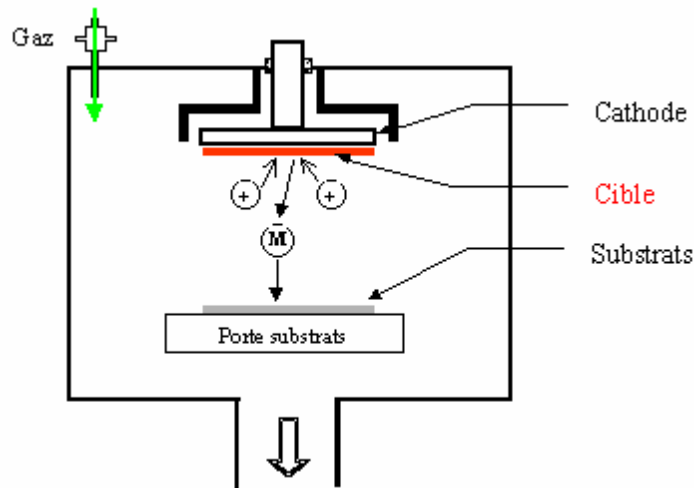


Figure I-8 : Schéma du principe de la pulvérisation. [32].

Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat.

### ***I-9-2-2 : Évaporation sous vide***

Cette méthode consiste à évaporer ou sublimer, sous vide secondaire, le matériau à déposer en le chauffant à une température suffisante. Les atomes du matériau sont évaporés et condensés sur le substrat. L'évaporation des couches minces nécessite l'existence de cache au départ qui protège les substrats jusqu'à l'obtention de la stabilité du régime d'évaporation. Les conditions expérimentales d'évaporation (le vide, la nature et la forme du creuset et la distance creuset-substrat...) influent sur la qualité, l'uniformité et l'adhésion des couches minces.

L'évaporation reste, toute fois, une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [33,34]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. La littérature montre que ce procédé est aussi bien adapté à l'élaboration des couches ZnO. En effet différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [35,36].

## I-II : Applications de l'oxyde de zinc

Il existe de nombreuses applications faisant appel au ZnO dans de nombreux domaines, parmi lesquelles on citera : De nos jours, l'utilisation de ZnO sous forme de couches minces est devenue fréquente dans le domaine technologique : Que se soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique. Le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix, dans ce qui suit nous citons quelques unes de ces principales applications

### I-II.1 : Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [37]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [38].

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

### I-II-2 : Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [39], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [40], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [41].

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs

optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [42,43].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [44] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* [45] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [46].

Le ZnO possède d'autre propriétés intéressantes pour les applications technologiques, tel que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur chimique ou d'humidité [30]. Il est aussi utilisé dans les détecteurs de mouvement en raison de ses propriétés piézoélectriques [31].

## Références

- [1] Kühn H, Zinc White. A Handbook of Their History and Characteristics, vol.1, National Gallery of Art, Washington, 1986, p. 169-186.
- [2] Thin Film ZnO- properties and Applications –Frans C.M.Van de POL Department of Electrical Engineering, University Twente from Ceramic bulletin, vol.69, N°12, 1966.
- [3] C.EYMANN Thèse de 3<sup>e</sup> cycle-Lyon-France 1964.
- [4] M.GRUNZE, W.HIRSHWALD and D.HOFMANN J of Grystal Growth, 25 (1980), 173.
- [5] A.many. Critical Reviews in Solid State science, (1974) 515-539.
- [6] Luc\_Beur, Thèse de doctorat, université Montpellier II, France, décembre 2011.
- [7] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J-L. Gardette, Euro. Polym. J. Vol. 38 (2002) 1349.
- [8] A. Fouchet, thèse de doctorat, Université de Caen, novembre 2006.
- [9] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université Montpellier II, France, (2002).
- [10] J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, J.Phy.I. III France 4, (1994) 1243-1251.
- [11] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, Applied. Surface Science, 167 (2000) 243-246.
- [12] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering, B103 (2003) 9-15.
- [13] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics, 80 (2003) 438-445.
- [14] D.I .Rusu, I.I .Rusu, Analele Stintifice Ale Universitatii, 'Al.I Cuza' IASI Tomul XLV-XLV1, S.Fizica Starii Condensate, 1999-2000,118.
- [15].R.Faivre, Thèse Paris, 1943, Masson.
- [16].G. Heiland, Sensors and Actuators 2, (1982),324.
- [17] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, Journal of luminescence, (2007) 122-123.
- [18] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, Afrique science.Vol. 02(3) (2006) 245-254.
- [19] Handbook of Chemistry and Physics, 56<sup>th</sup> Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [20] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society, (1996) pp, 219-224.

- [21] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principles and Applications", second édition (Oxford).
- [22] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevin, J. Am. Chem., **57** (1953) 2850.
- [23] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., J. Am. Chem. Soc., **76** (1954) 820.
- [24] Y. S Kim a, W. P Tai b, S. J Shu Thin Solid Films 491, 153–160 (2005).
- [25] Y. Iida, AIST today, 3, 14 (2003).
- [26] N. Manavizadeh, F. A. Boroumand, E. Asl-Soleimani, F. Raissi, S. Bagherzadeh, A. Khodayari, M. A. Rasouli, Thin Solid Films 517 (2009) 2324–2327.
- [27] A. Simashkevich, D. Serban, L. Bruc, A. Coval, V. Fedorov, E. Bobeico, Iu. Usatii Moldavian Journal of the Physical Sciences, N 3-4, Vol.3 (2004).
- [28] Z. Jiao, M. Wu, Z. Qin, M. Lu, J. Gu. Sensors 3 (2003) 285-289.
- [29] M. Toyoda, J. Watanabe and T. Matsumiya, Journal of Sol-Gel Science and Technology 1/2 (1999) 93–99.
- [30] H. J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, *Traité des matériaux 4. Analyse et Technologie des surfaces*, Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne (2003).
- [31] H. Alius et R. Schmidt, Rev. Sci. Instr. 61, 1200 (1990).
- [32] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001).
- [33] J. Jacques Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M54 (1989), 1655-1660.
- [34] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L. Mc, Appl. Phys. Lett. 51, (1987) 619.
- [35] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).
- [36] [www.librecours.org/document/4/402.pdf](http://www.librecours.org/document/4/402.pdf).
- [37] A.S. Perl, Am. Ceram. Soc. Bull, **73**, (1994) 140.
- [38] K. Mukae, Ceramic Bulletin, **66**, (1987) 1329.
- [39] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, Phys. Rev, **B 50** (1994), 10715.
- [40] T.J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Integrated Ferroelectrics, **17** (1997) 339.
- [41] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback J. App. Phys, **85** (1999) 2595.

- [42]** F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki. J. App. Phys , **94** (2003) 7768.
- [43]** J.F. Guillemoles, A. Lusso, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, Advanced Material, **6** (1994) 379.
- [44]** F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, **2** (1999) 418.
- [45]** Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng , **B75** (2000) 190.
- [46]** S. Shirakata, T. Sakemi , K. Awai and T. Yamamoto , Thin Solid Films, **451-452** (2004) 212.

## Introduction

Nous présentons, dans ce chapitre les techniques et les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des différentes couches d'oxyde de zinc ayant fait l'objet de notre étude. Ces matériaux sont étudiés dans l'objectif de déterminer leurs propriétés pour pouvoir les utiliser dans des applications, en particulier dans la détection de gaz, en microélectronique ou dans les structures de conversion photovoltaïque. Ces propriétés sont étroitement liées aux conditions et aux méthodes d'élaboration des couches.

Dans notre travail, nous avons utilisé les trois techniques suivantes :

- La pulvérisation cathodique de l'oxyde zinc.
- L'évaporation sous vide de couches de zinc puis leur oxydation thermique.
- La méthode de spray pyrolyse ultrasonique.

Les matériaux obtenus sont traités par des recuits thermiques de stabilisation, sous vide et sous oxygène. L'oxyde de zinc étant connu par son écart à la stoechiométrie due aux lacunes d'oxygène. Un recuit sous oxygène à une température donnée serait favorable à une diffusion de cet élément dans le réseau qui permet la stabilité de ce matériau vis-à-vis de cet élément. L'utilisation des couches d'oxyde de zinc, ainsi traitées, dans le milieu ambiant où l'air est supposé être pur et où l'oxygène est le seul élément considéré actif, laisserait ces matériaux invariants dans leurs propriétés intrinsèques. Cette stabilité recherchée permettrait leurs utilisations reproductibles dans les applications pratiques. En plus de cette exigence, les couches devraient conserver leur réactivité superficielle vis-à-vis de l'élément gazeux sujet à détecter spécifiquement. La fabrication du matériau par différentes techniques permettrait de mieux cerner les conditions qui lui affèrent les propriétés relatives aux applications désirées.

Dans le cadre de cette thèse nous consacrerons un développement plus approfondi au procédé de pulvérisation ultrasonique (spray pyrolyse). Cette technique a été utilisée pour l'élaboration des couches non dopées et dopées Sn et qui fait l'objet d'une partie importante de notre thèse.

Notre travail a consisté à élaborer des couches d'oxyde de zinc sous différentes conditions.

Dans les deux techniques de *pulvérisation cathodique* et de *spray pyrolyse ultrasonique*, les couches d'oxyde de zinc ont été déposées sur des *substrats en verre*. Dans le

cas de la technique de l'oxydation thermique de Zn, les couches de zinc ont été préparées par évaporation sous vide sur des substrats en verre et en alumine.

## II-1 : Elaboration des couches d'oxyde de zinc par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un processus qui se définit comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible par des atomes ionisés d'un gaz neutre et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat comme l'indique la figure II-1. Les ions de bombardement sont créés à partir d'un gaz d'argon, qui est introduit dans la chambre à vide sous une pression donnée. L'application d'une tension, variant de 500 à 5000 volts sur la cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite entretenir.

Dans le cas particulier de ZnO nous utilisons une **cible de zinc**, et l'on injecte conjointement à l'**argon**, de l'**oxygène** qui s'associe au zinc pour former des molécules de ZnO.

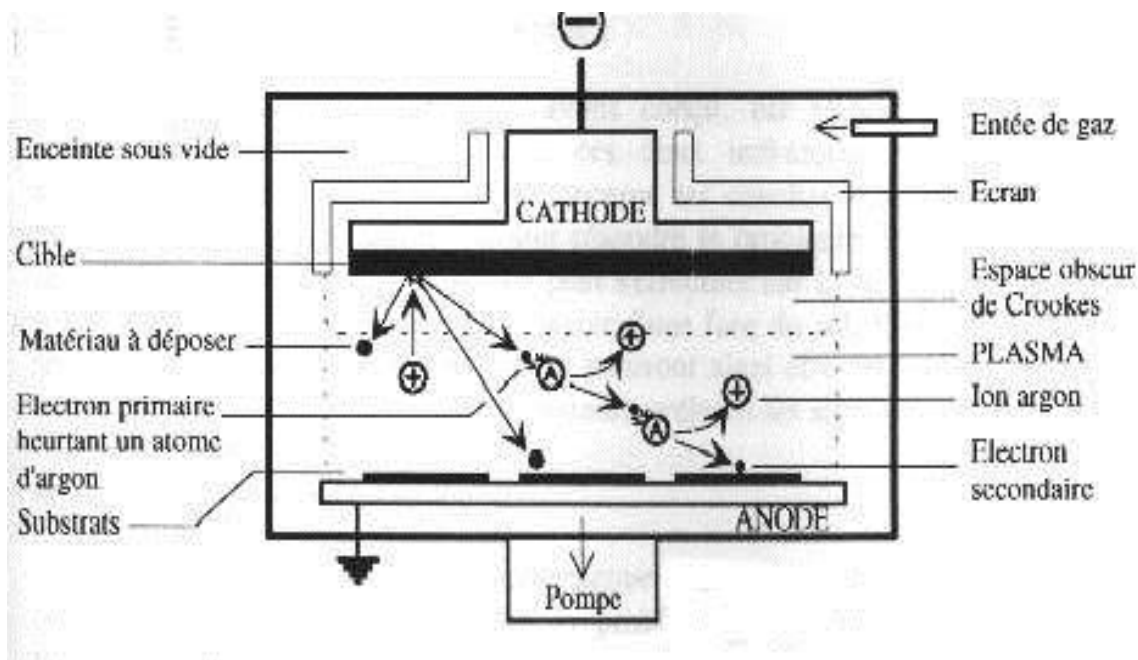


Figure II-1 : Montage de la pulvérisation cathodique



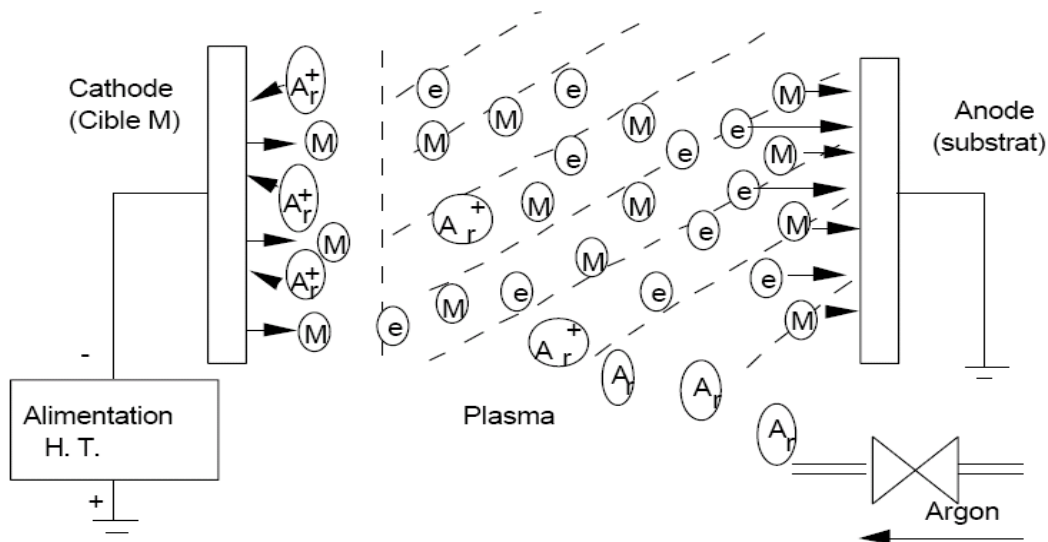


Figure II-2: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

L'interaction entre l'ion et la surface de la cible est rendue complexe par la présence de plusieurs processus concurrents. Quand un ion du plasma, qui a une énergie incidente  $E_i$ , bombarde la surface de la cible, les effets cinématiques de l'interaction présentent les cinq aspects suivants :

- ❖ émission d'électrons secondaires injectés dans le plasma.
- ❖ réflexion des ions et des atomes neutres.
- ❖ éjection des atomes de la cible.
- ❖ implantation d'ions argon dans la cible.
- ❖ changement progressif de la topographie de la surface, par suite de l'érosion de matériau de la cible et des modifications de la structure et de la composition, ces dernières peuvent se produire sur une épaisseur de matière comprise entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres.

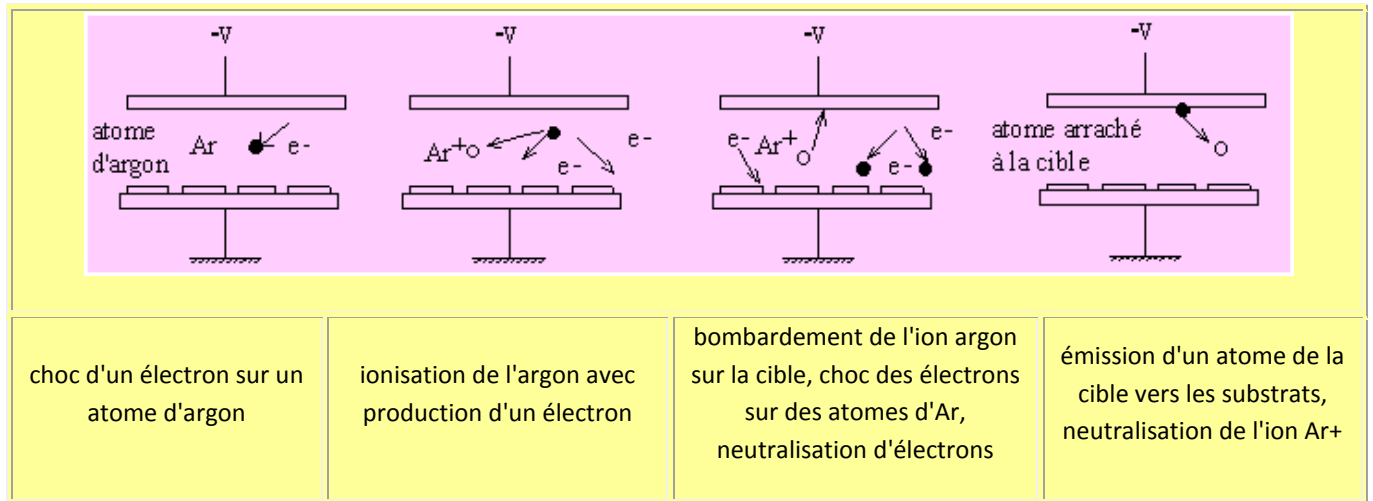


Figure II-3: Interaction entre les ions d'argon et la surface de la cible

Parmi ces cinq aspects, nous ne voulons considérer que ceux qui sont attachés aux cascades de collisions atomiques et plus particulièrement à la pulvérisation qui résulte de l'impact des ions. Les ions déclenchent des cascades de collisions atomiques dans le volume de la cible. C'est-à-dire que dès que l'ion extrait du plasma possède une énergie très supérieure à l'énergie de cohésion  $E_s$ , seuil de déplacement atomique dans le volume du solide, il provoque des déplacements atomiques. Ces déplacements provoquent à leur tour une cascade de collisions en chaîne. Ces cascades de collisions perturbent le réseau cristallin; de plus elles provoquent l'éjection hors de la cible d'atomes initialement localisés dans les toutes premières couches atomiques de la surface de la cible. Ce bombardement provoque l'éjection des atomes de la cible qui vont se déposer sur le substrat. C'est bien entendu ce mécanisme qui est utilisé dans notre dispositif de pulvérisation cathodique.

### Caractéristiques :

Gaz : Argon, oxygène, azote.

Cibles : Matériau à pulvériser (Aluminium, ZnO, silicium).

Puissance RF : 10 W à 600 W.

Polarisation substrat : 10 W à 300 W.

Chauffage substrat : Jusqu'à 800 °C.

*Conditions d'obtention des couches de ZnO :*

|                                       |                        |
|---------------------------------------|------------------------|
| Vide initial :                        | $5 \cdot 10^{-6}$ Torr |
| Puissance RF :                        | 380 W                  |
| Température du substrat :             | $T_{\text{ambiante}}$  |
| Distance cible – porte substrat :     | 12 cm                  |
| Débit d'argon :                       | 126 ml/mn              |
| Débit d'oxygène :                     | 7,2 ml/mn              |
| Pression du mélange argon + oxygène : | 0,3 Torr               |
| Polarisation du substrat :            | 60 W                   |

**II-2 : Elaboration des couches de zinc par évaporation sous vide****II-2-1 : Dispositif d'évaporation**

L'évaporateur utilisé est de type **BALZERS**. La figure II-4 présente le montage classique d'un évaporateur usuel de métaux. Il est constitué essentiellement :

- ✓ D'une enceinte qui contient : les creusets, le porte substrat, un cache mobile qu'on peut interposer entre le creuset et le porte substrat. La figure II-4 montre la photo de l'enceinte de l'évaporateur BALZERS dans laquelle nos couches de Zn ont été réalisées. Elle est adéquate pour l'évaporation d'un élément avec un creuset ou la co-évaporation de plus d'élément pour obtenir un composé avec deux creusets ou plus.
- ✓ D'un groupe de pompage, constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile, qui permet d'atteindre un vide de  $10^{-6}$  torr dans l'enceinte.
- ✓ Des vannes étanches pour les interconnexions.
- ✓ Des jauges PIRANI et PENNING qui permettent de contrôler respectivement le vide primaire et secondaire dans l'enceinte.
- ✓ D'un quartz vibrant qui permet d'estimer l'épaisseur des échantillons au cours de l'évaporation.
- ✓ D'une porte substrat, constitué d'une plaquette en cuivre, placé au dessus du creuset à une distance ajustable. Il peut contenir jusqu'à 10 substrats. Il est chauffé

à l'aide d'une résistance électrique insérée dans une plaque conductrice qui lui est superposée.

L'étanchéité de l'évaporateur est assurée par des joints toriques.

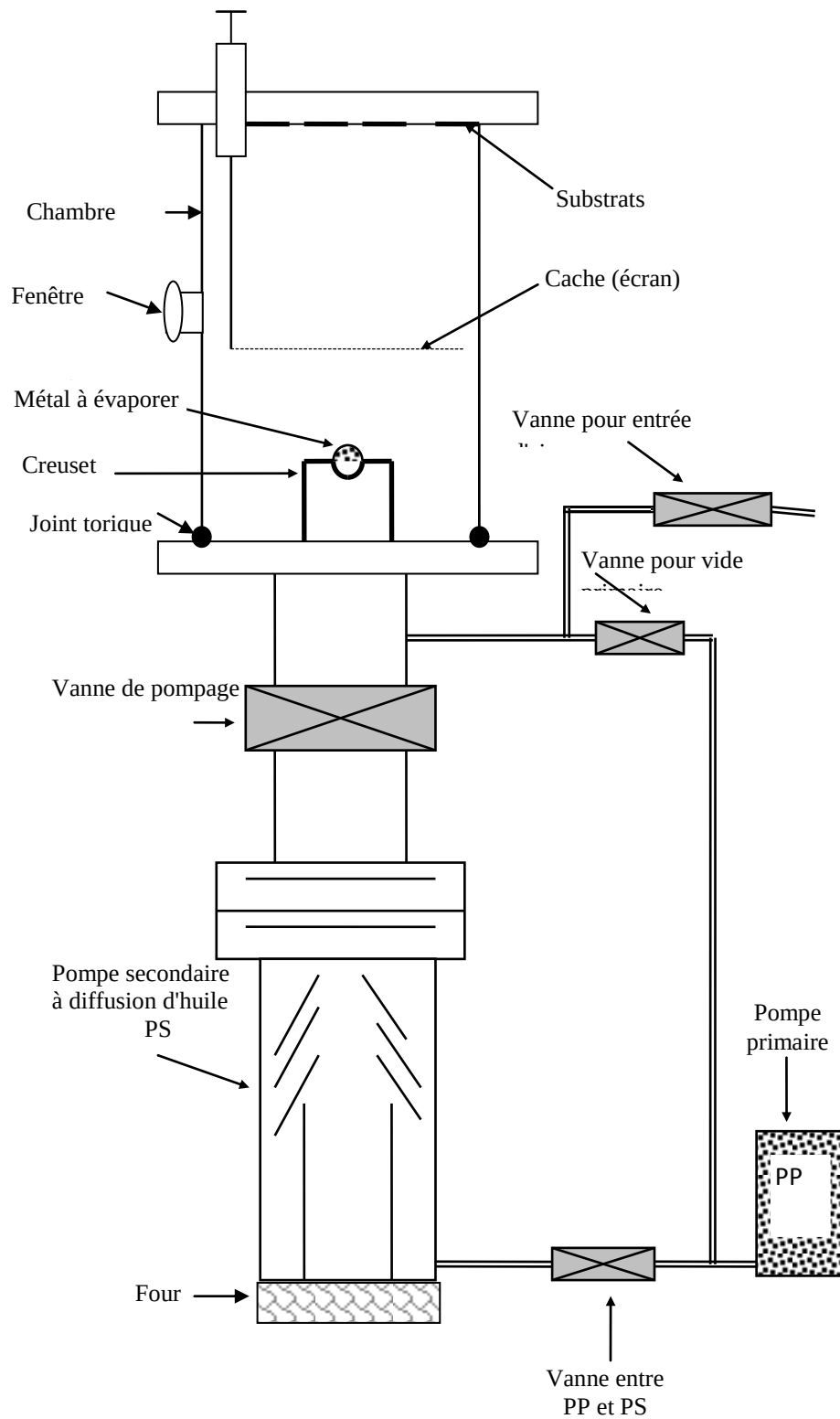


Figure II-4 : Schéma d'un évaporateur classique de métaux

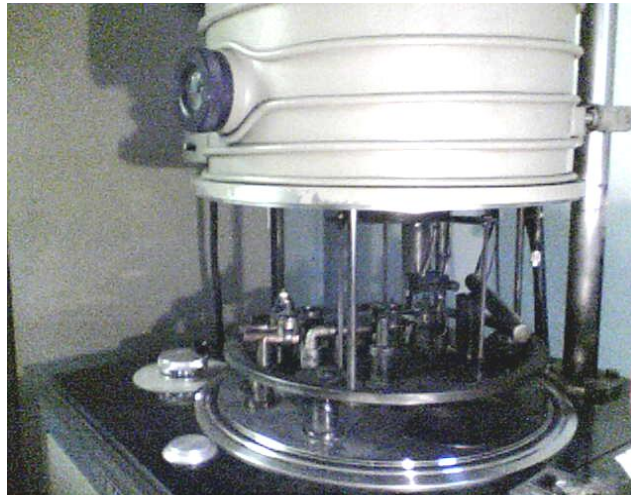


Figure II-5 : Photo de l'enceinte de l'évaporateur BALZERS.

### II-2-2 : Procédure d'évaporation des couches de zinc

Nous présentons dans ce qui suit les conditions et les étapes suivies pour effectuer l'évaporation de Zn sur les différents substrats en *verre*, *alumine*, et *aluminium*.

- On nettoie soigneusement les substrats à la pâte diamantée puis on les installe dans le porte substrat.
- On couvre l'intérieur de l'enceinte avec du papier aluminium, pour éviter la contamination d'échantillons lors de l'élaboration d'un autre dépôt.
- On place le zinc en granulés dans le creuset en Tungstène. Le zinc utilisé pour l'évaporation est de pureté 99.99 %.
- Le cache sera interposé entre le creuset et le porte substrat.
- On ferme l'enceinte et on met simultanément en marche la pompe primaire et le chauffage de la pompe à diffusion d'huile.
- Lorsque le vide primaire est atteint, on connecte l'enceinte à la pompe à diffusion d'huile pendant la durée nécessaire à atteindre un vide secondaire de  $10^{-6}$  Torr.
- Avant de procéder au dépôt de Zn, on effectue le dégazage:

- des différents substrats à 100°C pendant une durée de 10 mn sous pression résiduelle de l'ordre de  $3.10^{-5}$  mbar.
- puis du creuset et de son contenu sous vide pendant 2 mn à environ 400°C en maintenant le cache en position intercalée.

Le dégazage est réalisé par chauffage en maintenant le pompage dynamique afin d'évacuer les gaz résiduels initialement présents à l'état adsorbé sur les surfaces des substrats, des parois internes de l'enceinte et du matériau à évaporer. Il permet d'éviter la contamination, par ces gaz, des couches élaborées.

➤ On augmente la température jusqu'à celle de l'évaporation, et ensuite on démasque les substrats en pivotant le cache. Le chauffage du creuset est effectué par effet joule.

➤ Au début de l'évaporation, le cache est maintenu entre le creuset et le porte substrat, pendant un temps court, afin d'éviter d'introduire les impuretés dégazées à cette température dans le matériau. Ce cache est ensuite pivoté, pour permettre le dépôt de la couche au cours de l'évaporation. Il est remis quand on atteint l'épaisseur voulue à la fin de l'opération.

➤ L'épaisseur de la couche déposée est contrôlée, en cours d'évaporation, à l'aide d'un quartz vibrant, fixé à proximité du porte substrat. La variation de la fréquence de vibration du quartz est proportionnelle à l'épaisseur du matériau déposé sur sa surface.

➤ Les couches déposées sont maintenues dans l'enceinte, sous un vide de  $10^{-6}$  Torr, pendant au moins 24 heures. Ce maintien permet une pré stabilisation des couches.

Les conditions d'évaporation des couches de zinc sur les différents substrats (verre, alumine, cuivre, Aluminium) sont :

- Un vide de l'ordre de  $3 \times 10^{-5}$  **mbar**
- L'intensité du courant alimentant le creuset est  **$I=7$  A.**
- Distance séparant le creuset et le porte substrat  **$d = 8$  cm.**

## II-3 : Préparation de l'oxyde de zinc par oxydation des couches de zinc

Le zinc est un métal peu réducteur, il résiste bien à l'action des agents atmosphériques, ce qui explique son emploi pour la galvanisation de divers métaux (fer, cuivre,...). A température élevée, il s'oxyde en présence d'oxygène pour donner l'oxyde ZnO.

Le zinc représente environ 0.02% de la lithosphère. Il est donc relativement abondant. Ses principaux minerais sont la blende (sulfure ZnS) et sa variété allotropique plus rare la Würtzite, la franklinite ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), la willémitte ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), la zincite ( $\text{ZnO}$ ).

- ✚ En fait les métallurgistes désignent par blendes tous les minerais sulfurés et donnent le nom de calamines aux autres.
- ✚ Les différentes couches de zinc, obtenues par évaporation sous vide sur les différents substrats, ont subi un traitement d'oxydation thermique sous atmosphère d'oxygène, à 420 °C pendant 2 heures pour certaines couches et à 450 °C pendant (2-4) heures pour d'autres.

### II-3-1 : Dispositif expérimental utilisé pour l'oxydation des couches

L'oxydation des couches de zinc est réalisée dans le montage expérimental décrit dans la figure II-6.

- ✓ L'élévation de la température dans la cellule est assurée par un four à l'intérieur duquel le tube en quartz est placé de façon que la couche de Zn soit dans la zone isotherme (centre du four) pour éviter le gradient de température.
- ✓ Pour protéger le dispositif de fermeture (bouchon en caoutchouc) de l'enceinte d'oxydation et les tuyaux de raccordement, de tout gradient de température probable pendant l'augmentation de la température, un circuit de refroidissement constitué d'un serpentin en cuivre autour du tube en quartz, est relié à une source d'eau pendant toute la durée de l'oxydation.
- ✓ Pour éviter la contamination des échantillons destinés à l'oxydation, l'enceinte est nettoyée à l'aide de solutions organiques puis dégazée par plusieurs chauffages successifs.

- ✓ L'oxydation est effectuée en introduisant, dans un tube en quartz contenant la couche de zinc, une pression atmosphérique d'oxygène et en maintenant la température à une valeur choisie pendant une durée déterminée.



1- Raccordement à la pompe à vide.  
 2- Entrée de l'oxygène  
 3- Vannes.  
 4- Bouchon en caoutchouc  
 5- Circuit de refroidissement.

6- Tube en quartz  
 7- Four.  
 8- Thermocouple.  
 9- Alimentation du four

Figure II-6 : Photo du montage expérimental d'oxydation des couches de zinc.

### II-3-2 : Conditions d'oxydation des différents échantillons

- ✚ Nous avons effectué la réaction d'oxydation des couches préparées par évaporation sous vide, suivant les étapes citées au paragraphe précédent.
- ✚ La température fixée pour l'oxydation est de **450 °C** pendant **2 et 4 heures** pour certains échantillons, et de **420 °C** pendant 2 heures pour d'autres échantillons.
- ✚ Le choix de conditions est motivé par la température de fusion du zinc  $T_{fZn}=419^{\circ}\text{C}$  et par des travaux effectués par d'autres chercheurs où l'oxydation des couches minces de zinc a été effectuée à l'air à  $460^{\circ}\text{C}$  pendant 10 heures. Il a été aussi prouvé qu'à une température voisine de la température de fusion, le taux d'atomes de gaz diffusant dans le réseau est proportionnel à la pression de ce gaz. Nous avons donc choisi l'oxydation de Zn à des températures proches de celles de fusion, sous une pression atmosphérique d'oxygène pendant différentes durées. Le gaz d'oxygène utilisé est celui commercialisé en bouteilles afin éviter d'éventuelles contaminations par d'autres éléments présents dans l'air.



Les couches obtenues après oxydation sont de différents aspects selon la nature du substrat sur lequel est effectué le dépôt. Elles sont de couleur blanchâtre caractéristique de l'oxyde de zinc.

Notons que des couches de zinc déposées par évaporation sous vide ont donné, après oxydation thermique, des couches noircies et de mauvaises adhérence. Nous pensons que les températures élevées supérieures à 450°C ont favorisé la diffusion du cuivre dans la couche.

## II-4 : La technique de spray ultrasonique

### II-4-1 : Principe

Ces travaux de thèse portant sur le dépôt de couches minces de ZnO par Spray CVD, nous allons expliquer le fonctionnement de ce procédé dans cette partie. Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages :

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

Cependant, l'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. En effet, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirés influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu. La figure II-7 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

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

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

**Processus III :** Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de spray. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.

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

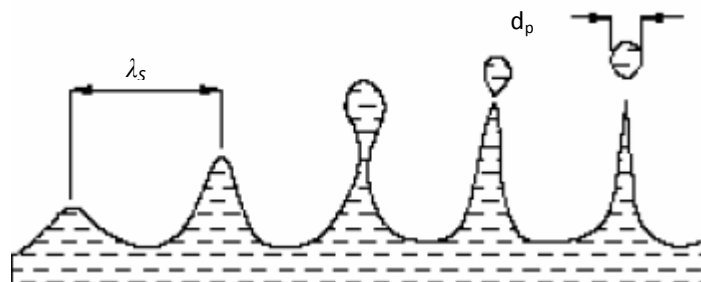


Figure II-7 : Formation d'une goutte à la surface

La réaction recherchée pour ce travail est le processus III, une réaction équivalente au procédé de CVD mais avec les facilités des dépôts de spray pyrolyse. Cette technique de dépôt est appelée : Spray CVD. Pour optimiser le processus III, une géométrie horizontale a été envisagée.

Les couches minces utilisées dans cette étude ont été réalisées par spray pyrolyse. Cette technique intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le coût d'équipement qui se compose de :

- ✓ Atomiseur à ultrasons
- ✓ Alimentation électrique de l'atomiseur
- ✓ Transducteur piézoélectrique et sonde d'atomisation
- ✓ Un porte substrat+ Chauffage par effet joule + Régulateur de température
- ✓ Bloc de mesure de la température
- ✓ Chambre à compte-gouttes
- ✓ Rampe à molette qui régule le débit
- ✓ Flacon porte solution

La méthode de pulvérisation pyrolytique par ultrasons (USP) utilise des précurseurs organométalliques sur le substrat chauffé. Pour le ZnO, de l'acétate de zinc est dilué dans du méthanol, de l'éthanol et de l'eau désionisée. La croissance s'effectue à différentes températures. Cette technique conduit à l'obtention d'une couche mince homogène et de bonne qualité.

#### **II-4-2 : Montage expérimental utilisé**

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université de Constantine. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels certaines modifications ont été apportées de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons utilisé est montré sur la figure II-8.

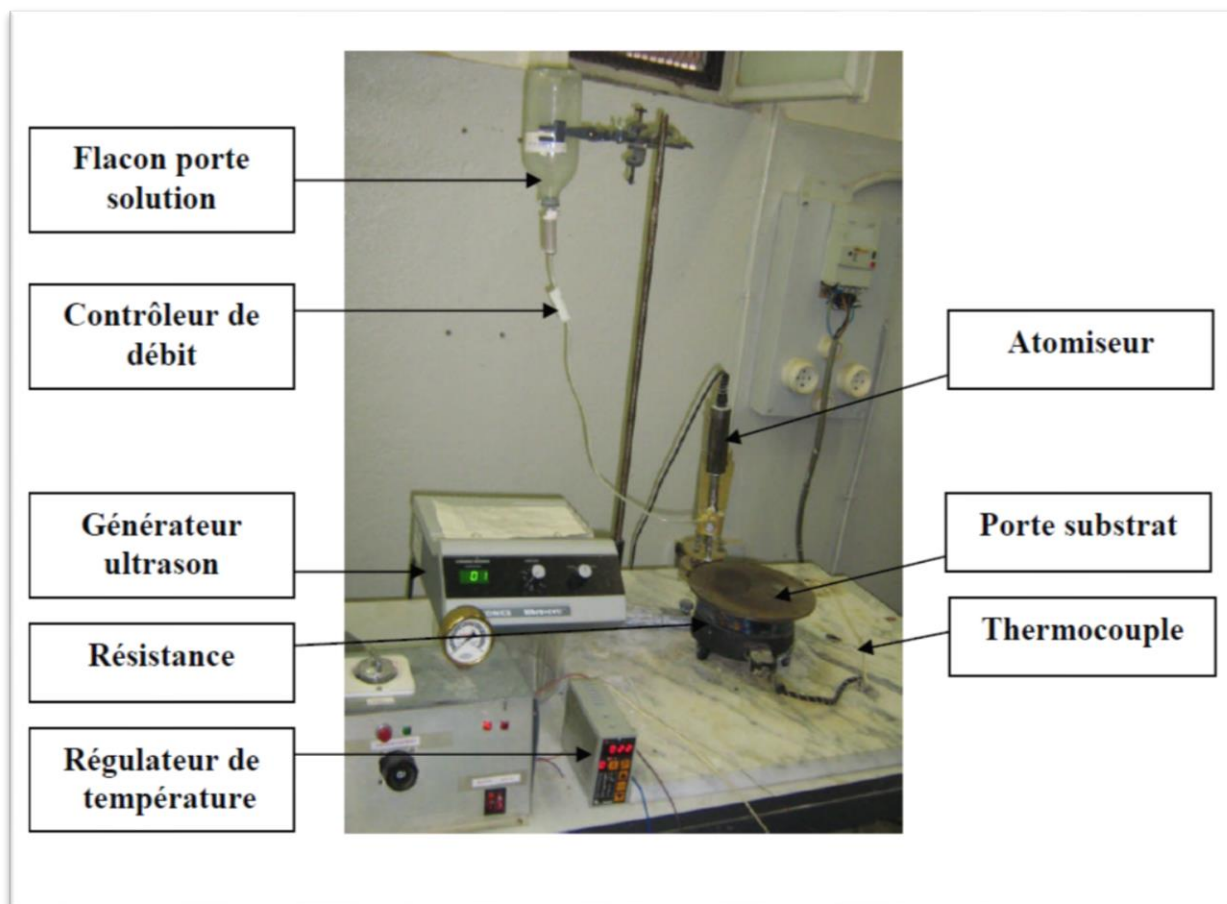


Figure II-8 : Le montage complet de déposition de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.

Le système de pulvérisation à ultrasons utilisé dans le présent travail se compose d'un atomiseur à ultrasons commerciaux **VCX 134 AT** et un porte substrat (figure II-9). C'est un plateau de diamètre 25cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K (chromel - alumel). Cette température peut être réglée depuis la température ambiante jusqu'à 500°C. La fréquence de vibration ultrasonique est de 40 kHz et la puissance utilisée est de 130 W. La taille médiane de la goutte à 40 kHz est de 45 microns. La distance entre le bec de pulvérisation et le substrat est égale à 5 cm et pendant le dépôt, la solution est maintenue à un débit constant de 0,1ml/min. Dans notre travail, nous avons utilisé l'acétate de Zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ) comme seul type de solution source de grande pureté chimique.

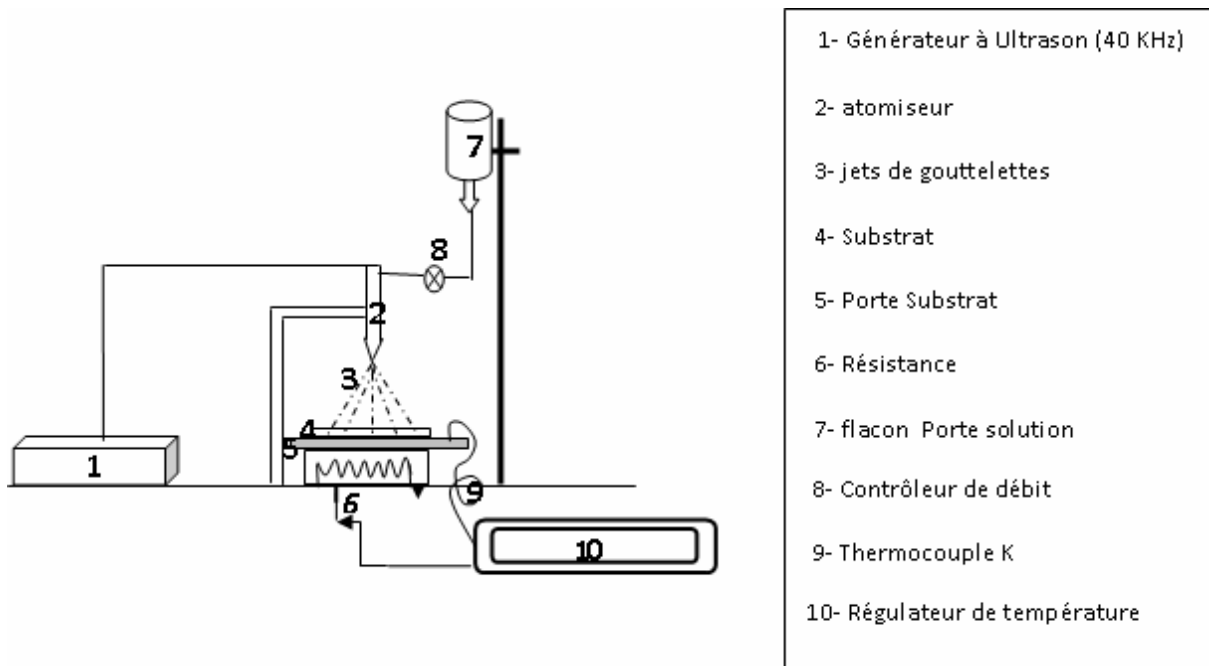


Figure. II-9. Schéma de la technique de pulvérisation spray.

### II-4-3 : Elaboration des couches minces par spray pyrolyse

#### II-4-3-1 : Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par :

- ✚ L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- ✚ La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits.
- ✚ les propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde, il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués.

Pour l'étude menée dans le cadre de cette thèse, on a utilisé le verre comme substrat.

**Le verre :**

C'est un matériau amorphe très utilisé dans le domaine optique mais aussi dans le domaine de la haute technologie, ses emplois sont variés.

Le verre que nous avons utilisé est le Corning 7059. Ce type de verre a été spécialement conçu pour le dépôt des films minces utilisés dans les circuits électroniques qui demandent à leur tour des substrats ayant des propriétés électriques spécifiques.

**II-4-3-2 : Nettoyage des substrats**

Cette étape est très importante pour l'obtention de couches minces de bonne qualité car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées. Les substrats de verre ont été nettoyés come suit :

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ✓ Le dégraissage est effectué dans un bain de trichloréthylène pendant 5min.
- ✓ Le rinçage est fait à l'eau distillée, puis à l'acétone pendant 15 min.
- ✓ Rinçage de nouveau à l'eau distillée.
- ✓ Lavage dans du méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrasons pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat. Ils sont ensuite nettoyés à l'Ultrasons dans un bain d'eau distillée.
- ✓ Le séchage des substrats est effectué à l'aide d'un séchoir.

**II-4-3-3 : Préparation des solutions**

Les précurseurs (par exemple, acétates, nitrate ou chlorures du métal ....etc.) sont dissous dans du méthanol ou dans de l'eau distillée (dissolvant) selon le rapport molaire désiré.

Dans notre travail, nous avons utilisé :

L'acétate de zinc ( $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ ), comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0.1M). Cette solution a servi pour le dépôt de couches minces d'oxyde de zinc pur.

Nous avons également élaboré des couches de ZnO dopées à l'étain Sn. Pour cela, nous avons préparé des couches de ZnO dopées à des concentrations massiques de Sn de 2%, 4%, 6%, 8% et 10%. La source de dopage au Sn utilisée est le dichlorure d'étain.

L'objectif de ce travail est d'étudier les effets de concentration du dopant Sn dans la solution de départ sur les diverses propriétés des couches ZnO.

Les conditions expérimentales de préparation des couches sont présentées dans le tableau II.1.

Pour plus de détails, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.

#### **II-4-3-4 : Propriétés physiques de l'acétate de zinc**

Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique

La formule moléculaire :  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Formule Weight : 219.50

État physique : Solide

Masse moléculaire : 209,38 (g/mole)

Densité : 1,735 g/ml à 20°C

Point de fusion : 237°C

#### **II.4-3-5 : Propriétés physiques de la source de dopage**

Apparence : solide pentahydrate, blanc.

La formule moléculaire :  $\text{SnCl}_2$

Masse moléculaire : 189,61g/mole

Point de fusion : 246,00 C

Densité : 3,95 g/ml à 20 °C

Solubilité dans l'eau : 900,00 g/l à 20 °C

Point d'ébullition : 652,00 °C

### II-4-4 : Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches de ZnO sont présentées sur le tableau II.1 :

**Tableau II-1** : conditions expérimentales de dépôt des couches de ZnO

| <b>Solution</b><br>Acétate de Zinc<br>( $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ )<br>(0.1M) | <b>Dopage</b><br>(% wt) | <b>Temps de dépôt</b><br>(min) | <b>Température du substrat</b><br>(°C) | <b>La masse de</b><br>$SnCl_2+2H_2O$<br>(g) |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------|
| Non dopé                                                                | 0                       | 10                             | 350                                    | 0                                           |
| Dopé à Sn.                                                              | 2                       | 10                             | 350                                    | 0.0049714                                   |
|                                                                         | 4                       | 10                             | 350                                    | 0.0099428                                   |
|                                                                         | 6                       | 10                             | 350                                    | 0.0149142                                   |
|                                                                         | 8                       | 10                             | 350                                    | 0.0198856                                   |
|                                                                         | 10                      | 10                             | 350                                    | 0.024857                                    |

### II-4-5 : Choix des dopants

Le choix des dopants est également régit par le type d'application recherchée. Certains sont destinés à améliorer les propriétés électriques comme l'Aluminium (Al) et l'Indium (In), d'autres à améliorer les propriétés magnétiques comme le Cobalt (Co) ...etc. Dans notre cas, nous avons utilisé l'étain (Sn). L'étain est connu pour sa capacité à réduire le gap optique du matériau, ce qui nous a motivés pour l'amélioration des propriétés optiques des couches minces de ZnO.

### II-4-6 : Procédure de dépôts des couches non dopées et dopées

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes :

On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats, le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts. Dans notre cas, la température de dépôt est fixée à 350°C.



Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit du jet de la solution, l'amplitude de l'onde sonore et le type de pulsation des gouttelettes. Ces dernières sont très fines et sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.

A la fin du processus de dépôt, on arrête le chauffage et on laisse les substrats se refroidir au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre.

Les échantillons obtenus sont ensuite récupérés et soigneusement gardés dans un dessiccateur.

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés du précurseur, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôts et la température du substrat. Néanmoins, la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche.

## Introduction

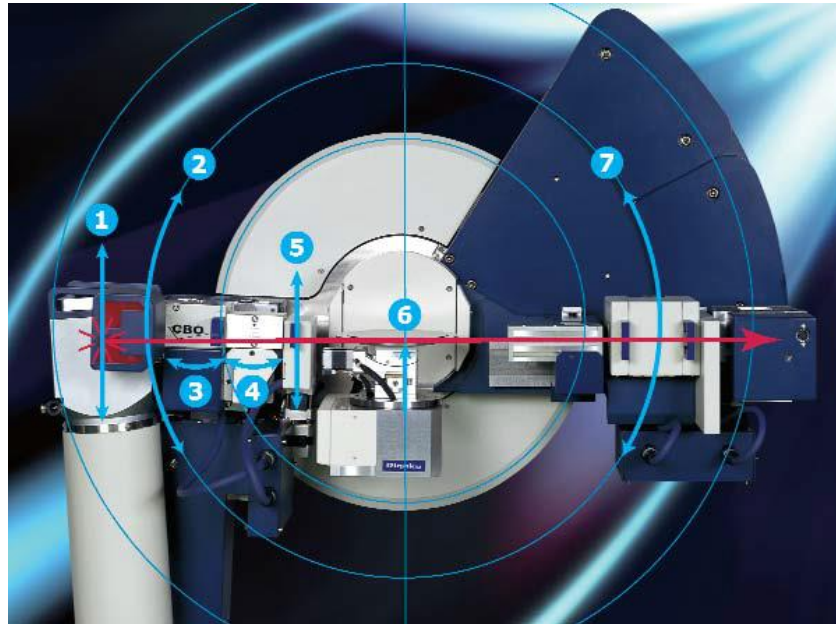
Dans ce chapitre, nous présentons les équipements utilisés pour la caractérisation des couches élaborées par les techniques :

- ❖ D'analyse par diffraction de rayons X.
- ❖ D'observations par microscopie optique.
- ❖ D'observations et analyses par microscopie électronique à balayage.
- ❖ De mesures de transmission optique.
- ❖ De mesures électriques sous vide.

### III-1 : Diffractomètre des rayons X (DRX)

Les couches d'oxyde de zinc pures et dopées Sn obtenues par spray pyrolyse ont été analysées par diffraction de rayons X en utilisant le diffractomètre Rigaku Ultima IV (figure III-1) au Centre de Nanotechnologie–Université du Bahrain. Ce type de diffractomètre fournit un alignement automatique dans l'ensemble du système y compris la source de rayons X, la partie optique, le goniomètre, et les portes échantillons. L'alignement complet du système au moment de l'installation ou de l'alignement de l'échantillon de routine avant la mesure, est assuré par Rigaku à l'aide de fonctions automatiques d'alignement qui permettent de réduire le temps et améliorer sa rentabilité.

La hauteur de la source, de l'angle de la source, le CBO optique, le cristal optique, la hauteur de la fente, la surface de l'échantillon, et l'angle du détecteur sont automatiquement alignés et optimisés dès le commencement de cette procédure.



- |                         |                             |
|-------------------------|-----------------------------|
| 1- Hauteur de la source | 2- Angle de la source       |
| 3- CBO optique          | 4- Cristal optique          |
| 5- Hauteur de fente     | 6- Surface de l'échantillon |
| 7- Angle de détecteur   |                             |

Figure III-1 : Image du diffractomètre de RX Rigaku Ultima IV utilisé.  
Centre de Nanotechnologie–Université du Bahrain

L'analyse de la phase qualitative et quantitative a été réalisée en utilisant le diffractomètre haute résolution Rigaku Ultima IV en mode couche mince équipée avec Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda_{\text{Cu}} = 0,154056 \text{ nm}$ ). Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés à température ambiante avec  $2\theta$  comprises entre  $20^\circ$  et  $70^\circ$  avec des pas d'angle de  $0,04^\circ$ . Les diagrammes de DRX ont été affinés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme PDXL.

Les couches d'oxyde de zinc préparées par évaporation sous vide de couches de Zn suivie par des oxydations thermiques sur des substrats en verre et sur des substrats en alumine, ont été analysées par diffraction de rayons X en utilisant le diffractomètre BRUKER-AXS type D8 (figure III-2) au Laboratoire des Couches Minces, Surfaces et Interfaces - Université Mentouri - Constantine. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK $\alpha$ , ayant une longueur d'onde de  $1.541838 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de 30kV et un courant de 40 mA.



Figure. III-2 : Image du diffractomètre de type BRUKER-AXS type D8.  
Laboratoire des Couches Minces, Surfaces et Interfaces - Université Mentouri - Constantine

L'identification des pics de diffraction de nos échantillons a été faite à partir du spectre d'une couche de ZnO stoechiométrique standard selon les fiches ASTM 36-1451.

La technique de diffraction des rayons X est un processus principal pour caractériser les matériaux. Elle donne des renseignements sur l'état de cristallisation, l'orientation préférentielle, les paramètres de maille et sur l'existence des contraintes (tension ou compression). Cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatique, émis par une source, avec l'échantillon à analyser. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée, de distance interréticulaire  $d_{hkl}$ , responsable de la diffraction sous l'angle  $\theta$  et vérifiant la loi de Bragg [1]:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad \text{III-1}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayon X utilisé,  $\theta$  l'angle d'incidence (angle de Bragg),  $n$  est l'ordre de la diffraction et  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire. Les raies constituant les spectres obtenus sont comparées aux tables internationales. On peut alors, par comparaison avec ses fiches, identifier les plans (hkl) de diffraction et l'orientation cristallographique des couches étudiées.

### Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres de diffraction de rayons X en utilisant la relation de Scherrer [2,3] suivante :

$$D = \frac{(0.9\lambda)}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad \text{III-2}$$

Où :

D est la taille des grains ([D] = nm),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X,  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

### **III-2 : Microscopie optique (MO)**

Elle permet d'étudier la topographie des surfaces. Elle offre une résolution limitée de l'ordre du micromètre.

La méthode est basée sur la superposition de deux faisceaux renvoyés l'un par un miroir servant de référence et l'autre par la surface de l'échantillon.

### **III-3 : Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La morphologie de surface et la microstructure des films de ZnO non dopé et dopé Sn préparés par spray pyrolyse ont été caractérisés au moyen du microscope électronique à balayage (SEM) Quanta TM 250 FEG (figure III-) de la compagnie FIE, au Centre de Nanotechnologie–Université du Bahrain. Les deux détecteurs d'électrons secondaires (SE) et d'électrons de rétrodiffusion (ESB) ont été utilisés pour l'imagerie de contraste structurale et chimique. De plus, le MEB est équipé par le système Genesis Apex de dispersion d'énergie des rayons X (EDX) utilisé pour la microanalyse chimique.



Figure III-3 : Image du microscope électronique à balayage (SEM) Quanta TM 250 FEG  
Centre de Nanotechnologie–Université du Bahrain

Les couches d'oxyde de zinc préparées par évaporation sous vide de couches de Zn et oxydations thermiques sur des substrats en verre ont été caractérisées par un microscope électronique à balayage **VEGA TS 5130 MM** de la compagnie tchèque **TESCAN** couplé à un microanalyseur de rayons X, installé au Laboratoire des Couches Minces, Surfaces et Interfaces - Université Mentouri - Constantine. La Figure III-4 montre un schéma de principe d'un microscope électronique à balayage équipé d'un microanalyseur de rayons X.

Le détecteur **EDX** (Energie Dispersive X-Ray) est équipé d'un monocristal en silicium dopé au lithium et polarisé. Il est muni d'une fenêtre ultra fine qui permet de détecter les éléments les plus légers. Le détecteur des photons X est refroidi à l'azote liquide.

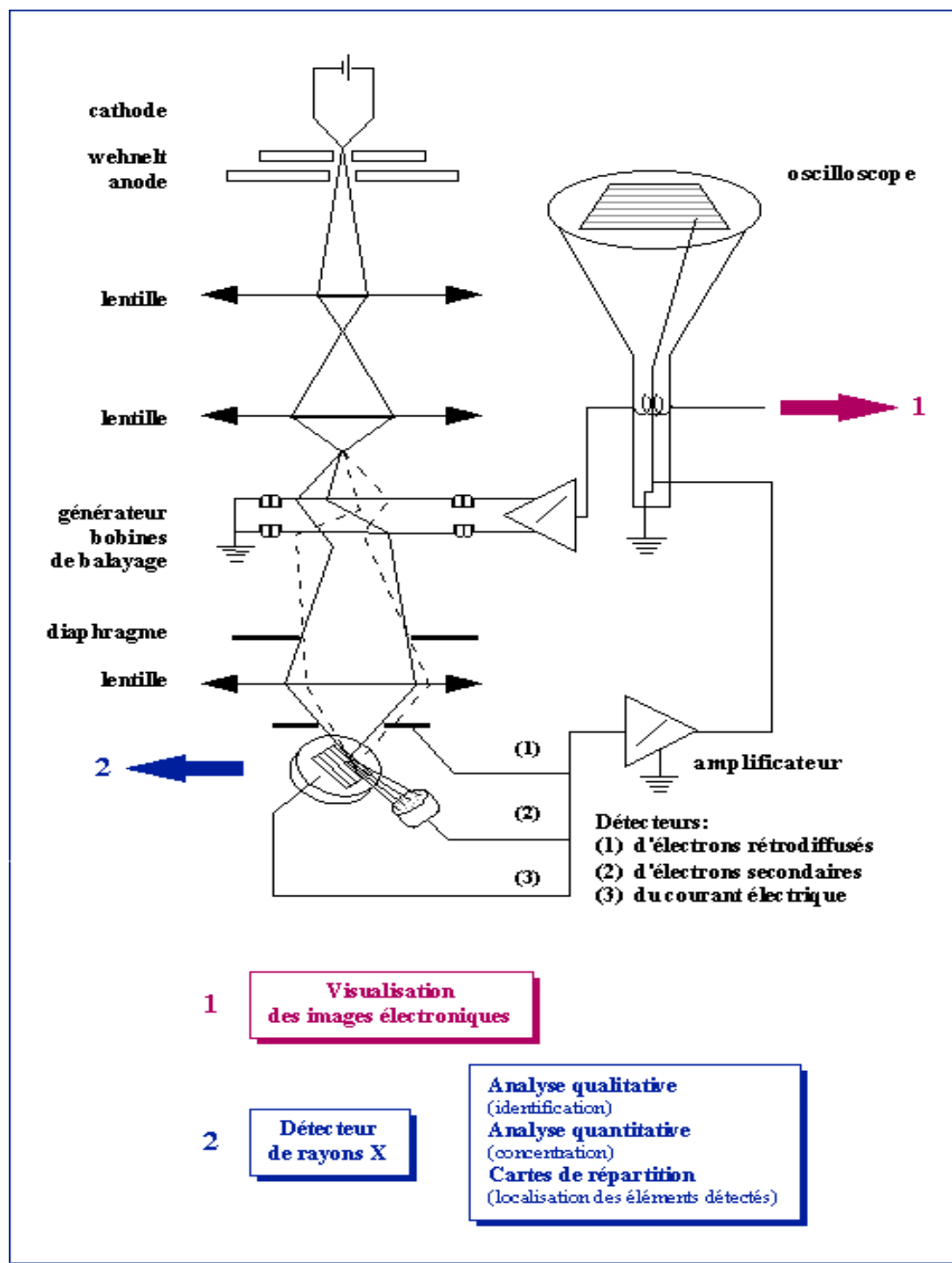


Figure III-4 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage équipé d'un microanalyseur de rayons X.

### III-4 : Spectrophotométrie UV-Visible

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur des faibles quantités de matière, déposée en couches minces ou en suspension. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [4].

Les mesures de transmission optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV-Visible UV 3101 PC type Shimadzu, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 190 nm à 3200 nm. Ce dernier spectrophotomètre est installé au Laboratoire des Couches Minces, Surfaces et Interfaces - Université Mentouri – Constantine. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales: La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure comme le montre la figure III-5.

A La sortie de la source, la lumière est polychromatique. Un monochromateur aura pour but de rendre le faisceau monochromatique. A la sortie de ce monochromateur, le faisceau est envoyé sur deux miroirs. L'un des deux faisceaux résultants traverse le support où l'échantillon est placé et l'autre traverse le support de référence. Ensuite, les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur.

Le choix d'un domaine de longueurs d'ondes permet l'enregistrement d'un spectre des intensités (%) des rayonnements transmis ou absorbés. A partir de ces spectres d'absorption et



de transmission, il nous sera possible de déterminer certains paramètres caractéristiques des propriétés optiques du matériau analysé.



Figure III-5 : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible UV 3101 PC type Shimadzu, Laboratoire des Couches Minces, Surfaces et Interfaces - Université Mentouri - Constantine, Algerie

### III-4-1 : Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur des dépôts est mesurée par la méthode des franges d'interférence.

Dans le cas où la couche est d'une épaisseur mesurable et présente une surface lisse, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soient  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs et  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$ , les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Figure III.-6), l'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [5, 6] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \text{III-3}$$

Les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés de la relation [7]:

$$n_{1,2} = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{III-4}$$

S : indice de réfraction du substrat

et  $N_{1,2}$  peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \left[ \frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_m} \right] + \frac{S^2 + 1}{2} \quad \text{III-5}$$

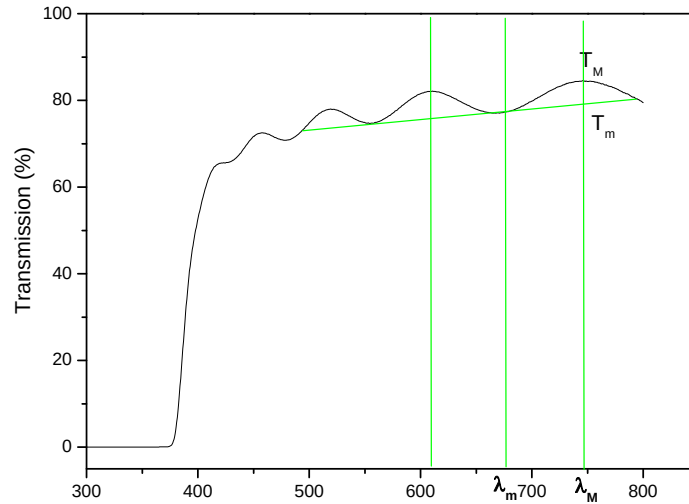


Figure III-6: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.

### III-4-2 Mesures des propriétés optiques

Dans ce travail, les grandeurs optiques déterminées à partir des mesures de transmission optiques sont le gap optique et l'énergie d'Urbach.

La relation de Bouguer-Lambert-Beer [8] a été utilisée pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) où  $T$  (%) est la transmission optique et  $d$  désigne l'épaisseur du film.

$$T = e^{-d \cdot \alpha} \quad \text{III-6}$$

Dans le cas où la transmission  $T$  est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule:

$$\alpha(\text{cm})^{-1} = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad \text{III-7}$$

Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces air/couche, air/substrat et couche/substrat [9]. Connaissant l'épaisseur  $d$  de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmission correspondante à une valeur de l'énergie.

On constate qu'à partir d'un spectre de transmission dans le visible, on peut rapidement déterminer l'épaisseur du matériau et le gap optique. Pour un gap direct tel que celui du ZnO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [10] :

$$(\alpha h\nu) = A^{1/2} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{III-8}$$

A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe,  $E_g$  est le gap optique [eV], et  $h\nu$  est l'énergie du photon incident [eV].

En balayant tout le domaine d'énergie et en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $E = h\nu$  (sachant que :  $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$ ) et en prolongent la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de  $E_g$ .

### III-4-3 Détermination de l'énergie d'Urbach

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque des variations de distance interatomique, de longueurs ou d'angle de liaison, se produisent dans le matériau, il y a apparition de ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et la bande de conduction. Pour les énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (Figure III-7).

Lorsque le désordre devient trop important, les queues peuvent s'empiéter. Il a été défini alors la notion de paramètre d'Urbach qui correspond à la largeur de la bande localisée près des bandes de conduction ou de valence [11].

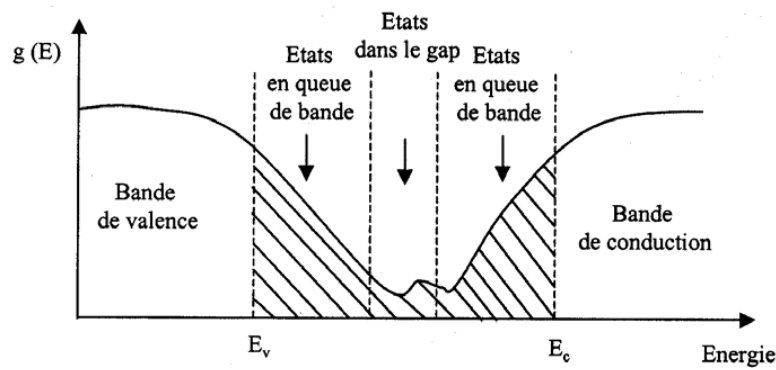


Figure III-7 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [11].

Le paramètre qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach .

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

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad \text{III-9}$$

Avec  $E_u$  l'énergie d'Urbach.

En traçant  $\ln\alpha$  en fonction de  $h\nu$  , on peut déterminer la valeur de  $E_u$  :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad \text{III-10}$$

### III-5 Mesures électriques

Nous avons effectué des mesures de la résistance électriques des couches de ZnO, afin de mettre en évidence l'adsorption d'oxygène à différentes températures et sa désorption thermique isotherme ou programmée en température. Nous avons utilisé pour cet effet un dispositif expérimental composé d'une enceinte en matériau inoxydable dans lequel il est possible de réaliser un vide secondaire, un porte échantillon avec des prises de contacts électriques et un thermocouple de type chromel-alumel pour le contrôle de la température, un système d'introduction de gaz et un four permettant de porter l'échantillon étudié à des températures allant de l'ambiante à 450°C.

### III-5-1 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électriques

Les mesures de la résistance électrique en fonction de la température et en fonction du temps sont effectuées en utilisant le dispositif présenté dans la figure III-7.

Ce montage comporte :

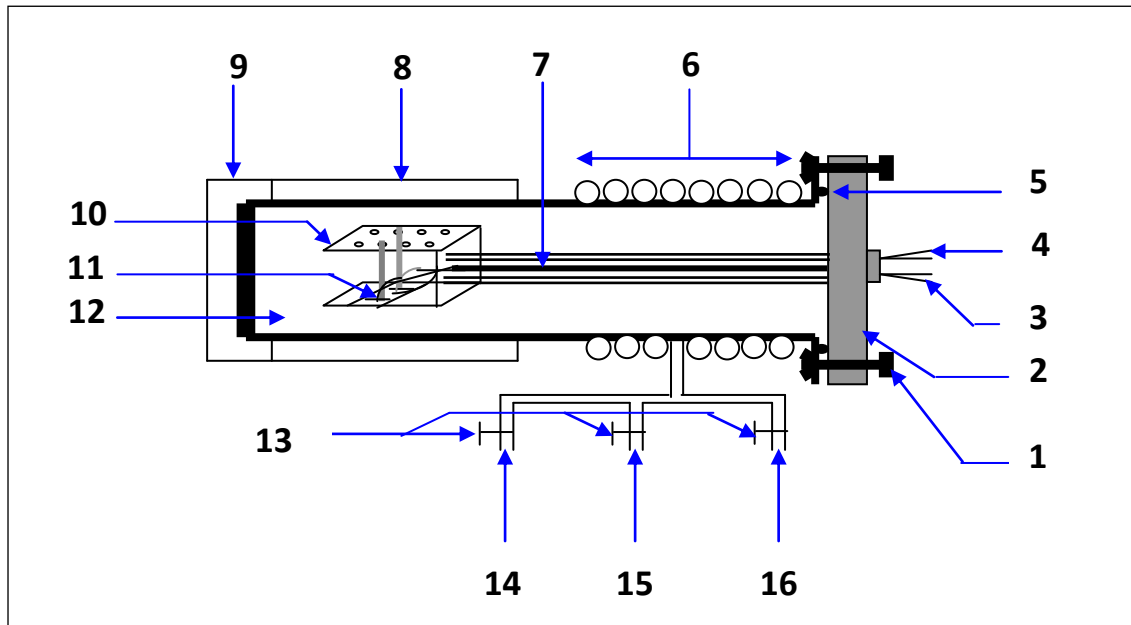
- Une enceinte en acier inoxydable reliée à un groupe de pompage permettant d'obtenir une pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-6}$  mb.
- Un porte échantillon comme le présente la figure II-8.
- Un four électrique, dans lequel est logée l'enceinte de sorte que la couche sur la porte échantillon soit placée dans la zone isotherme (centre du four). Il assure des montées en température de l'ambiante jusqu'à la température maximale de nos mesures,  $T_{\max}=350^{\circ}\text{C}$ .
- Un système de refroidissement qui assure la protection des raccords et des joints toriques utilisés dans le dispositif.
- Un système de raccordement, constitué de vannes étanches et des tubes à vide, permettant l'introduction de gaz et l'isolation pendant le pompage.
- La mesure des valeurs de la résistance électrique des couches d'oxyde est effectuée à l'aide d'un électromètre "Keithley 614".

### III-5-2 : Porte échantillon

Il est constitué en bronze afin d'assurer une certaine inertie thermique. Des fils en cuivre logés dans des gaines isolantes en alumine permettent les prises de mesures électriques en assurant des contacts ohmiques sur les deux extrémités superficielles de la couche. Deux vis sont installées sur ce porte échantillon afin de fixer les contacts en intercalant un isolant entre le fil et la vis de façon que le fil reste en contact permanent sur la couche mince du métal de contact pendant les mesures.

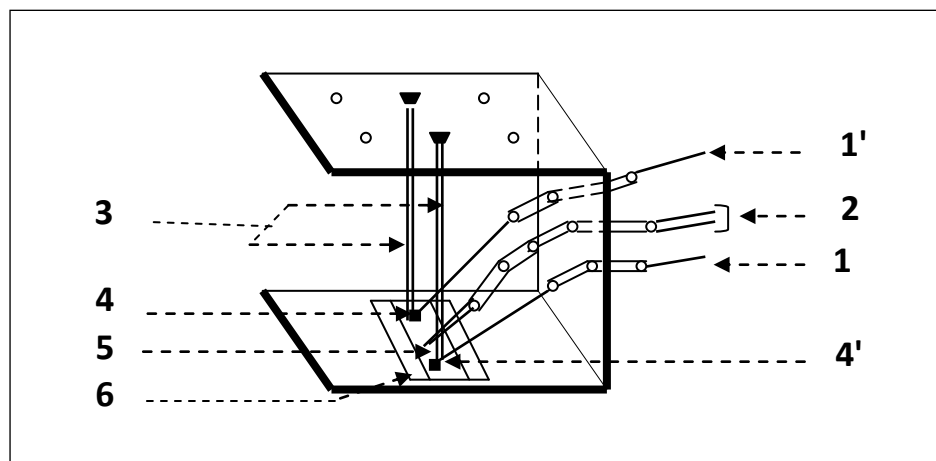
Un thermocouple de type "Chromel-Alumel" (Nickel chrome - Nickel allié), placé à proximité de la surface de la couche, permet l'indication de la température de l'échantillon correspondante à la valeur de sa résistance mesurée.

Il sert à positionner l'échantillon dans l'enceinte de mesures et à le relier aux appareils de mesures *figure III-8*.



- |                                           |                                   |
|-------------------------------------------|-----------------------------------|
| 1- Ecrou de serrage.                      | 9- Brique réfractaire.            |
| 2- Bride en acier inoxydable.             | 10- Porte échantillon en bronze.  |
| 3- Fils de prise des mesures électriques. | 11- Echantillon.                  |
| 4- Thermocouple.                          | 12- Enceinte en acier inoxydable. |
| 5- Joint torique.                         | 13- Vannes.                       |
| 6- Circuit de refroidissement.            | 14- Système de pompage.           |
| 7- Tige en acier inoxydable.              | 15- Entrée pour les gaz.          |
| 8- Four.                                  | 16- Jauge de contrôle du vide.    |

Figure III-8: Montage de mesures électriques sous vide ou sous atmosphère gazeuse.



- |                         |                                |
|-------------------------|--------------------------------|
| 1, 1'- Fils de mesures. | 4, 4'- Prise de contact.       |
| 2- Thermocouple.        | 5- Couche semi conductrice.    |
| 3- Vis de fixation.     | 6- Support (matière isolante). |

Figure III-9: Porte échantillon.

## Références

- [1] J. P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, édition DUNOD paris (1997).
- [2] L. A. Goodman, RCA Rev. 1974; 35:613.
- [3] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981), 6-11.
- [4] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, Solid State Electronics. Vol. 43(1999) 1171-1175.
- [5] M. Maache Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005).
- [6] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat.
- [7] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H.Fischer, Appl. Phys. Lett ; 80 (2002) 3518.
- [8] Charles, S. Williams and Orvillia. Bechlund, A Short Course for Engineers and Scientists, John Wiley et Sons (1972).
- [9] D. Mencanaglia, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI (1987).
- [10] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., **8-10** (1972) 569.
- [11] A. Moustaghfir, “ Elaboration et Caractérisation de Couches Minces D'Oxyde de Zinc, Application à la photodétéction du Polycarbonate” Thèse de doctorat 2004, N° 434.
- [12] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Abdou, J. Ebothie, A. Kuchouna, M. Troyon, Materials Chemistry and Physics, 80 (2003) 438- 445.

## Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des différentes analyses, des caractérisations et des mesures, obtenus sur les couches d'oxyde de zinc que nous avons élaborées.

Les analyses des matériaux ont été réalisées par diffraction de rayons X, par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage, dans le but d'identifier les phases formées, leur structure cristalline, la granulométrie et leur aspect superficiel.

Des mesures de transmission optique ont été effectuées pour déterminer certaines propriétés optiques des couches.

Des mesures électriques ont été réalisées sous différentes conditions sur les matériaux afin d'étudier leurs propriétés électriques.

Les propriétés structurales, optiques et électriques pourraient nous guider vers des applications possibles de nos couches d'oxyde de zinc.

### IV-1 –Analyses par diffraction de RX

Les figures IV-1, IV-2, IV-3, IV-4, IV-6 et IV-7 présentent les spectres de diffraction des rayons X effectués sur les couches de ZnO élaborées par différentes techniques et sous des conditions différentes sur des substrats en verre et en alumine.

Les raies montrent une orientation préférentielle des grains suivant les plans (002) pour toutes les couches de ZnO. Les diagrammes de diffraction des rayons X de ZnO pur ont été trouvés correspondants bien à la structure de la wurtzite. Il est également observé que pour les couches de ZnO obtenues sur des substrats en alumine (figure IV-1) et sur des substrats en verre (figure IV-2), le pic correspondant aux plans (002) est plus intense pour une oxydation thermique à 450°C par rapport à une oxydation à 420°C. Le traitement des couches de Zn sous oxygène à 450°C favorise une meilleure cristallisation des couches de ZnO élaborées avec une plus grande densité des plans orientés (002).

La position et les intensités relatives des pics des raies constituant les spectres de diffractions des rayons X montrent bien que la structure des couches élaborées est la structure Wurtzite du ZnO selon les cartes standards de données JCPDS N°36-1451.

Ces résultats sont aussi en accord avec des analyses sur le même matériau élaboré par d'autres chercheurs par différentes techniques:

- [1] Par spray pyrolysis à base d'acétate de zinc et de chlorure d'étain,

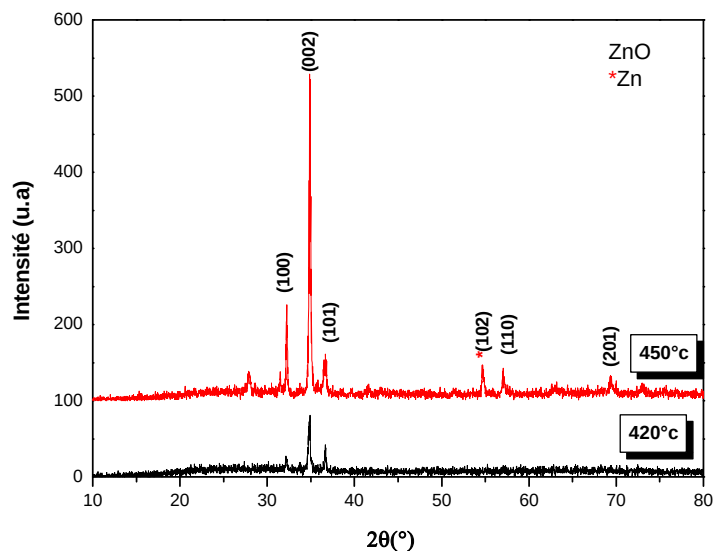


- [2] Par sol gel à base d'acétate de zinc dihydraté, de methoxyethanol et tétrachlorure d'étain pentahydraté,
- [3] Par évaporation thermique basée sur l'évaporation de précurseurs à une température élevée, une pression et une atmosphère sur un substrat sur lequel le composé est condensé et nanostructuré,
- [4] Par voie hydrothermale à partir d'une solution chimique à base  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de  $\text{SnCl}_4$  et d'éthanol.

Cependant, il ressort que des préparations de ZnO par voie électrochimique en introduisant Sn comme dopant [5,6] présentent des spectres de diffraction de rayons X où le pic (101) est plus intense. Cela implique que la méthode et les conditions d'élaboration sont déterminantes pour obtenir un matériau ayant des propriétés définies.

Pour les composés que nous avons préparés par oxydation thermique de couches de zinc, les spectres (Figures IV-1, IV-2, IV-3) sont caractéristiques de ZnO mais en présence de raies relatives au Zn, spécifiant la co-existence du zinc non encore oxydé. L'oxydation partielle du métal pourrait être due à une pression excessive du gaz oxygène en cours du traitement d'oxydation. Nous remarquons un effet du substrat, de la température et de la durée du recuit des couches de Zn sous oxygène sur l'état de cristallisation des couches de ZnO obtenues.

Pour une couche obtenue par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de zinc dans un mélange d'argon et d'oxygène, le spectre de diffraction de R.X. (figure IV-4) est caractéristique du composé.



FigureIV-1: Spectres de diffraction de rayons X de couches d'oxyde de zinc obtenues par oxydations thermiques à (420°C et 450°C) pendant 2h, sur des substrats en *Alumine*.

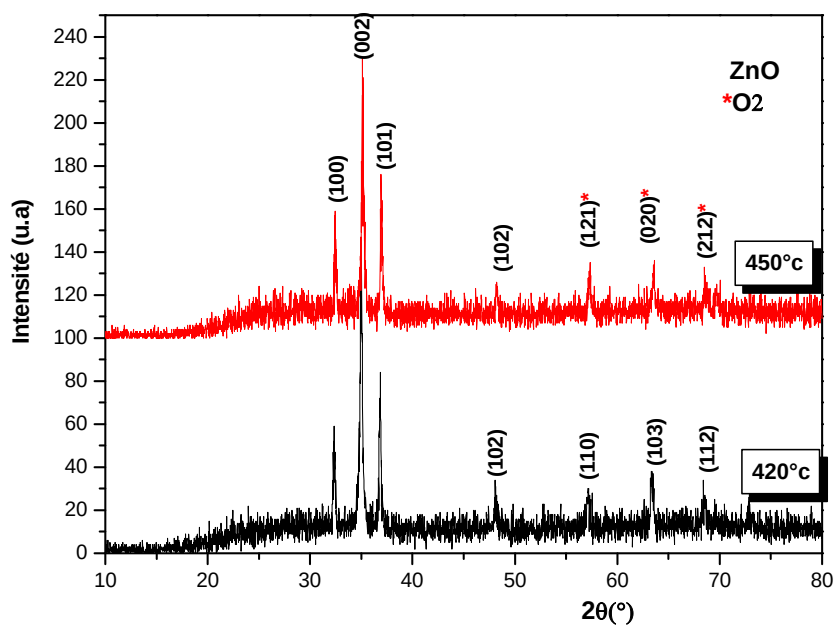


Figure IV-2: Spectres de rayons X de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydations thermiques à (420°C et 450°C) pendant 2h, sur des substrats en *verre*.

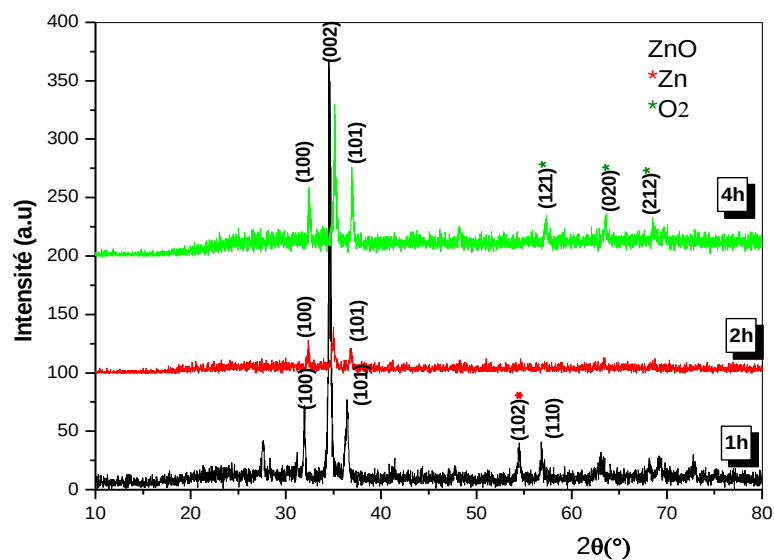


Figure IV-3 : Spectres de diffraction de rayons X de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydations thermiques à 450°C pendant (1h-2h-4h) sur des substrats en verre.

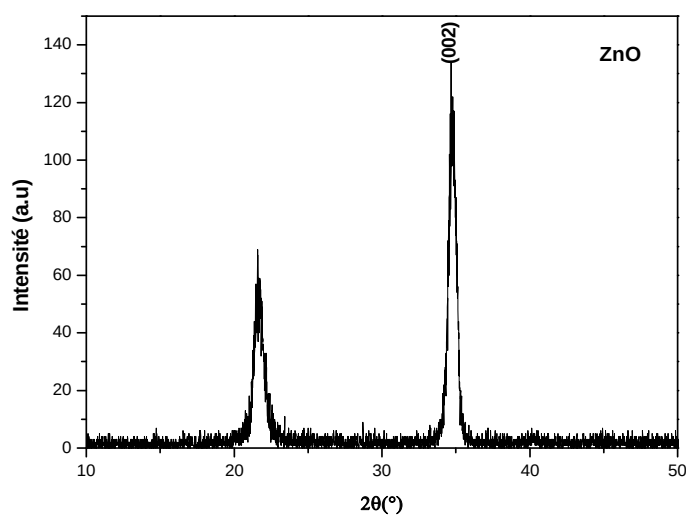


Figure IV-4 : Spectre de diffraction de rayons X d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre à partir d'une *cible de zinc*.

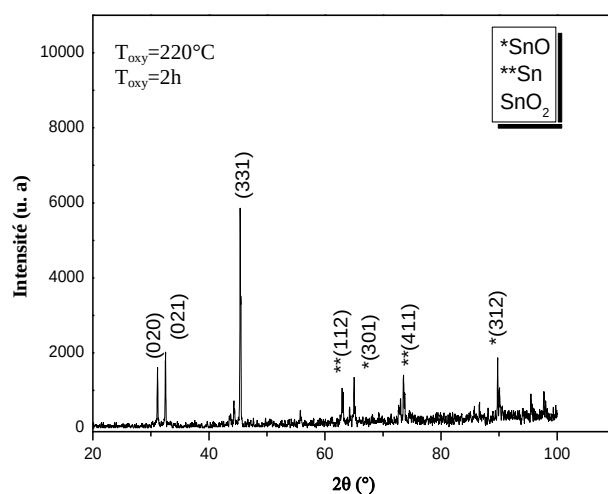


Figure IV-5 Spectre de diffraction rayons X d'une couche d'oxyde d'étain, obtenue par oxydation thermique (220°C, 2h) d'une couche de Sn sur un substrat

La figure IV-5 présente un spectre de diffraction de rayons X d'une couche d'oxyde d'étain, obtenue par oxydation thermique d'une couche de Sn à 220°C pendant une durée de 2 heures. Cette dernière est préparée par évaporation sous vide sur un substrat en verre. Le spectre montre une orientation préférentielle des grains suivant les plans (331). Néanmoins, le spectre renferme des pics relatifs à la présence de phases de SnO et de Sn en plus des raies caractéristiques de SnO<sub>2</sub>.

Cette analyse est réalisée dans le but de spécifier les phases qui pourraient se former lors de l'élaboration de l'oxyde d'étain et nous permettra de juger de la présence ou non de l'une de ces phases dans les couches d'oxyde de zinc dopées au Sn et préparées par la technique de spray pyrolyse.

Dans notre travail, nous avons opté par la suite à l'élaboration de couches de ZnO pur et dopé avec des concentrations molaires de 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 10% de Sn par la méthode de spray pyrolysis ultrasonique sous les conditions précédemment décrites dans le chapitre II.

Les figures IV-6 et IV-7 montrent l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X pour une couche de ZnO non-dopée et des couches minces de ZnO dopé à des concentrations molaires de 2% à 10% de Sn. Tous les pics observés peuvent être indexés au sein de la structure hexagonale wurtzite du ZnO à l'aide de la carte de données JCPD N°36-1451, suggérant ainsi une dissolution complète de Sn au sein du réseau cristallin de ZnO en occupant les sites ioniques de Zn. Avec l'augmentation de la teneur en Sn, l'intensité relative des pics de diffraction décroît légèrement jusqu'à la teneur de 8% en Sn, puis atteint la valeur

la plus faible pour tous les pics à 10%. Cela peut être attribué à une certaine détérioration de la structure cristalline de forte concentration de dopage au Sn et qui indiquerait qu'une certaine limite de concentration de dopage est atteinte.

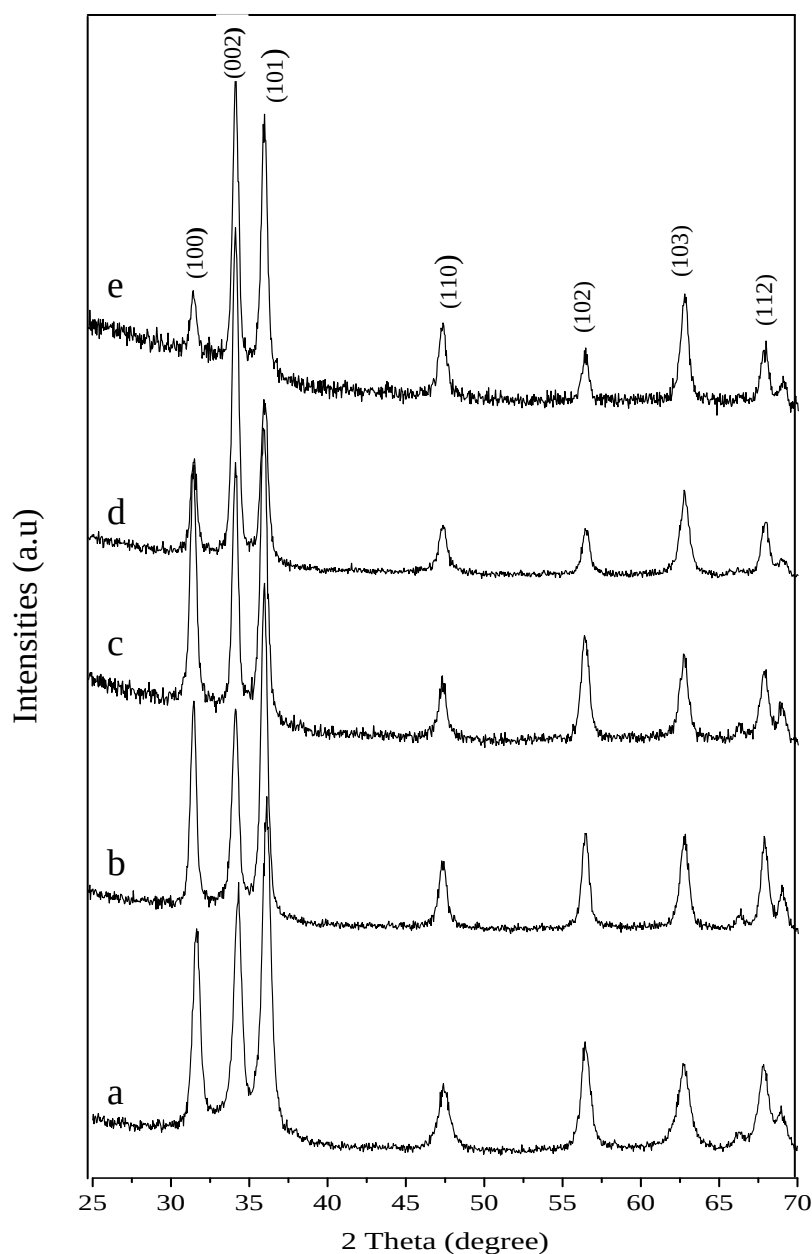


Figure IV-7 : Spectres de diffraction de rayons X de couches d'oxyde de zinc dopé Sn ((a) 2 % Sn; (b) 4 %; (c) 6 %; (d) 8 %; (e) 10 %) obtenues par spray pyrolyse sur substrat en verre

Notons qu'aucune des phases de Sn, SnO, SnO<sub>2</sub> n'apparaît d'après les spectres relatifs aux différentes concentrations de Sn.

Il a été trouvé par des auteurs [5] que des couches de ZnO dopé Sn obtenues par électrodéposition sur des substrats en zinc contiennent des phases de SnO<sub>2</sub> et de SnO.

Il a été expliqué par des auteurs [5,6] que plus le taux d'atomes de Sn augmente dans la composition de ZnO plus le nombre de lacunes d'oxygène augmente.

Pour modifier les propriétés électriques et optiques de ZnO, il est possible de faire des nanostructures de ZnO avec une taille des grains contrôlée, une morphologie et un dopage avec des éléments choisis.

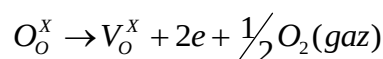
Les dopants typiques qui ont été utilisés pour adapter les propriétés des films nanostructurés de ZnO sont des éléments du groupe III (Al, In, Ga) ou du groupe IV (Sn, Pb) [5]. En raison d'une très petite différence des rayons ioniques de Sn<sup>4+</sup> et des ions Zn<sup>2+</sup>, l'incorporation d'ions Sn<sup>4+</sup> dans le réseau de ZnO pourrait avoir un apport et donc Sn<sup>4+</sup> est le dopant relativement préféré dans ZnO de type n.

Nous rappelons ici quelques propriétés des deux éléments Zn et Sn :

Le zinc est un élément de transition de numéro atomique égal à 30, de configuration électronique [ Ar ] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup>, d'électronégativité selon Pauling de 1.6, de rayon atomique (Van der Waals) de 0,138nm, de rayon ionique Zn<sup>2+</sup> de 0,074 nm.

L'étain est élément du groupe IV, de numéro atomique égal à 50, de configuration électronique [ Kr ] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup>, d'électronégativité selon Pauling de 1.8, de rayon atomique (Van der Waals) de 0,162nm, de rayon ionique Sn<sup>2+</sup> de 0,112nm et Sn<sup>4+</sup> de 0,070nm.

Des auteurs [6] expliquent que, du fait de son rayon légèrement plus petit que celui de Zn<sup>2+</sup>, le Sn<sup>4+</sup> s'incorpore aisément dans le réseau de ZnO. Donc l'ion Sn<sup>4+</sup> occupe le site de l'ion Zn<sup>2+</sup> dans le réseau du cristal de ZnO. Selon la théorie des défauts ponctuels, l'ion substituant Sn<sup>4+</sup> agit dans le réseau comme une impureté et forme un défaut ponctuel. Et pour atteindre un équilibre chimique, ce défaut doit capturer deux électrons pour maintenir le réseau cristallin à l'état électriquement neutre. Par conséquent, il induit des charges positives Sn<sup>2+</sup> dans le matériau et agit comme un double donneur effectif. Une lacune d'oxygène aurait alors pour effet celui d'une charge négative puisqu'il s'agit du manque d'un zinc doublement ionisé dans le réseau de ZnO. Une lacune d'oxygène V<sub>O</sub> agit comme un double donneur et contribue à la conductivité électrique comme le montre l'équation suivante [6] :



Où O<sub>O</sub> est l'oxygène sur le site du réseau et X est relatif à l'électronégativité.

Sn agit en tant que dopant cationique dans le réseau de ZnO et introduit deux électrons dans la bande de conduction.

L'introduction de Sn comme dopant dans le réseau de ZnO augmente le nombre de lacunes d'oxygène et diminue le taux de croissance cristalline de ZnO [6]. Nous observons que pour les taux élevés de Sn les spectres de rayons X sont moins bien fins, significatifs d'une légère dégradation de l'état cristallin des couches.

L'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène avec l'augmentation de la concentration des ions  $\text{Sn}^{4+}$  dopant se substituant aux ions  $\text{Zn}^{2+}$  serait donc à l'origine de l'évolution observée sur les spectres de diffraction de rayons X.

#### IV-1-a –Taille des grains

A partir des spectres de diffraction de rayons X nous avons déterminé la taille des grains de nos échantillons en utilisant la relation de Scherrer (cf-III-2). Cette estimation nous permet d'avoir de plus amples informations sur les propriétés structurales et microstructurales des films de ZnO et de ZnO dopé Sn. La taille des cristallites a été déterminée en considérant la forme du pic en fonction du pseudo-Voight, la composante de la somme de Lorentz est attribuable à la taille des cristallites et la composante gaussienne est attribuée à la déformation du réseau [. Tous les résultats sont présentés au tableau IV-1.

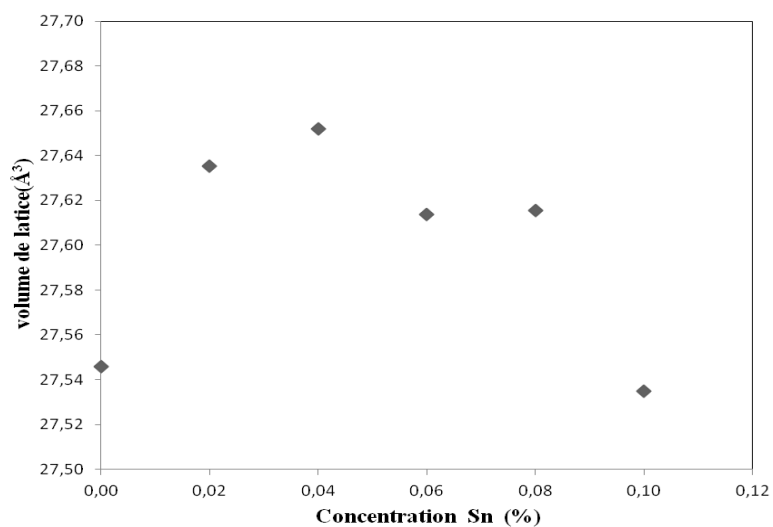
On trouve qu'après dopage au Sn, la taille des grains passe de 53nm pour les films de ZnO non dopés à 15nm pour les films dopés 2% Sn. On observe que lorsque le taux de dopage varie de 2% à 8% la taille des grains augmente de 15nm à 20nm puis décroît de nouveau à 15 nm pour 10% Sn.

Le tableau IV-1 regroupe les valeurs déterminées de la taille des grains et des paramètres de maille pour les couches de ZnO pur et de ZnO de différentes concentrations de 2%, 4%, 6%, 8% et 10% de Sn. La variation des paramètres a et c est très légère : de l'ordre de quelques millièmes pour a et du centième pour c. La variation du volume de la maille en fonction de la concentration du dopant Sn de ZnO est présentée par la courbe de la figure IV-8.

Cette variation est de l'ordre du dixième d' $\text{\AA}^3$ . Par contre, on observe une variation de la taille des grains de 53nm pour ZnO pur à 15-20nm pour ZnO dopé Sn.

Tableau IV-1 Affinements Rietveld - résultats des couches minces dopées Sn

| ZnO pur<br>ou dopé Sn | Taille des<br>grains (nm) | Paramètres de maille     |  |
|-----------------------|---------------------------|--------------------------|--|
| ZnO                   | 53                        | a = 3.2519<br>c = 5.2097 |  |
| ZnO:Sn 2%             | 15                        | a = 3.2549<br>c = 5.2170 |  |
| ZnO:Sn 4%             | 16                        | a = 3.2561<br>c = 5.2163 |  |
| ZnO:Sn 6%             | 19                        | a = 3.2550<br>c = 5.2126 |  |
| ZnO:Sn 8%             | 20                        | a = 3.2542<br>c = 5.2155 |  |
| ZnO:Sn 10%            | 15                        | a = 3.2519<br>c = 5.2076 |  |

Figure IV-8 Variation du volume de la maille du réseau (A<sup>3</sup>) avec la concentration de Sn.



## **IV-2 –Observations par microscopie optique**

Les clichés des observations par microscopie optique, présentés sur les figures IV-9 à IV-15, montrent que les couches élaborées sous les différentes conditions ont des aspects différents.

Les couches obtenues par oxydation thermique sur des substrats en alumine (Figures IV-9 et IV-10) ont un aspect plus homogène comparé à celles préparées par la même technique sur les autres substrats. D'après la (figure IV-15) les couches obtenues par pulvérisation cathodique sont d'aspect relativement homogène et cet aspect semble s'améliorer avec l'épaisseur.

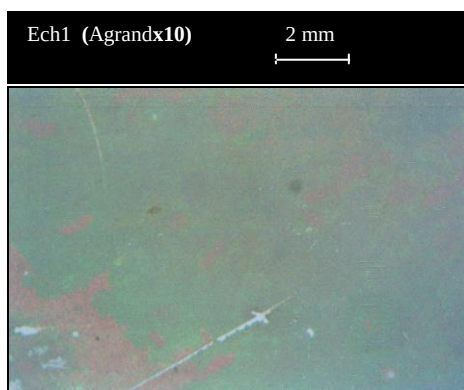


Figure IV-9 : Microscopie Optique d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation à 450°C pendant 2 heures sur un substrat en *Alumine*.

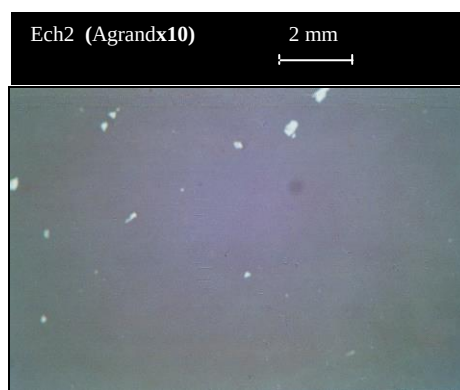


Figure IV-10 : Microscopie Optique d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation à 420°C pendant 2 heures sur un substrat en *Alumine*.

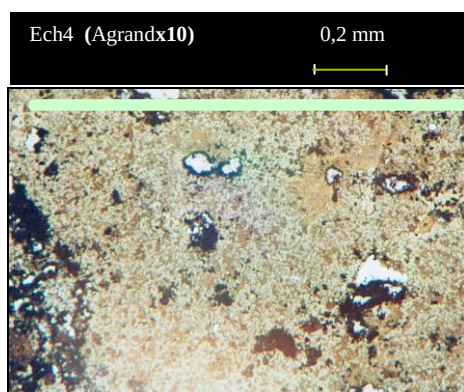


Figure IV-11 : Microscopie Optique d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation à 420°C pendant 2 heures sur un substrat en *Verre*.

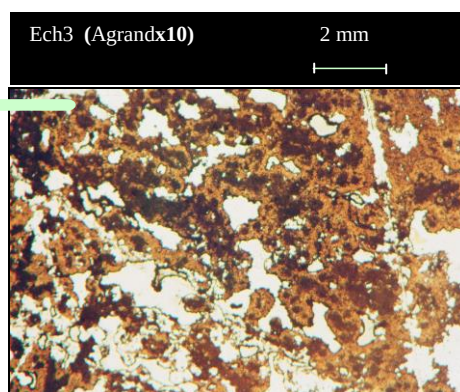


Figure IV-12 : Microscopie Optique d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation à 450°C pendant 4 heures un substrat en *Verre*.

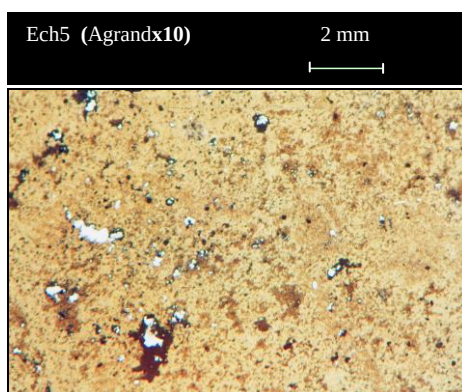


Figure IV-13 : Microscopie Optique d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation à 450°C pendant 2 heures sur un substrat en *Verre*.

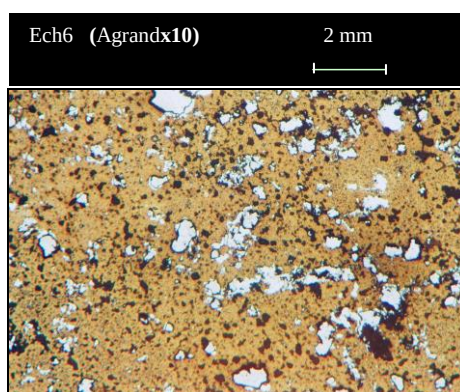
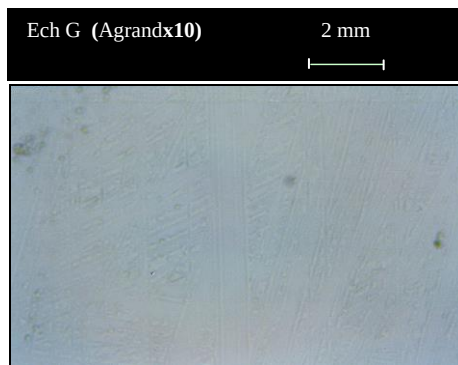
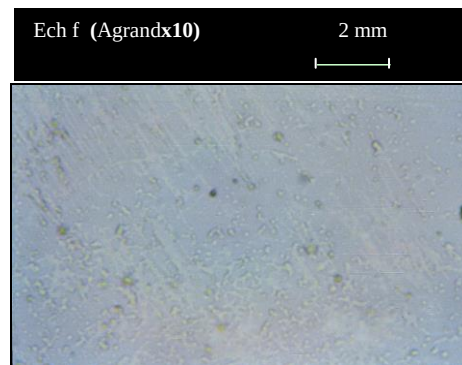


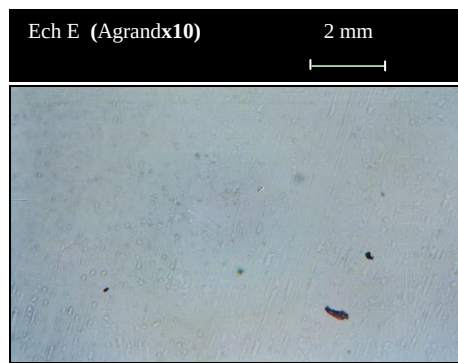
Figure IV-4 : Microscopie Optique d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation à 450°C pendant 2 heures sur un substrat en *Verre*.



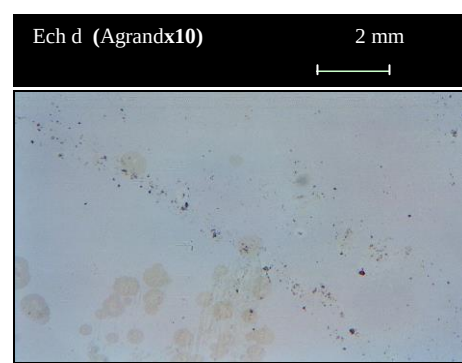
(a) Epaisseur = 240nm



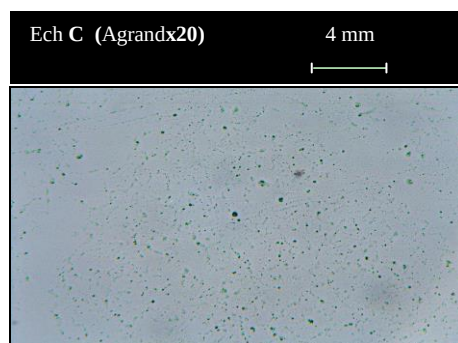
(b) Epaisseur = 130nm



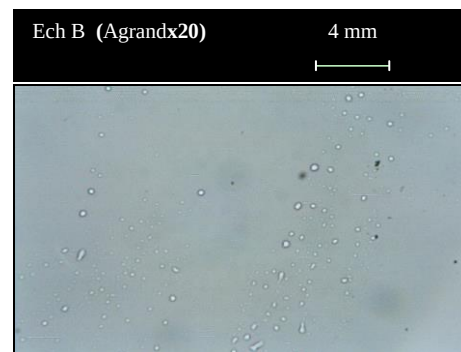
(c) Epaisseur = 150nm



(d) Epaisseur = 120nm

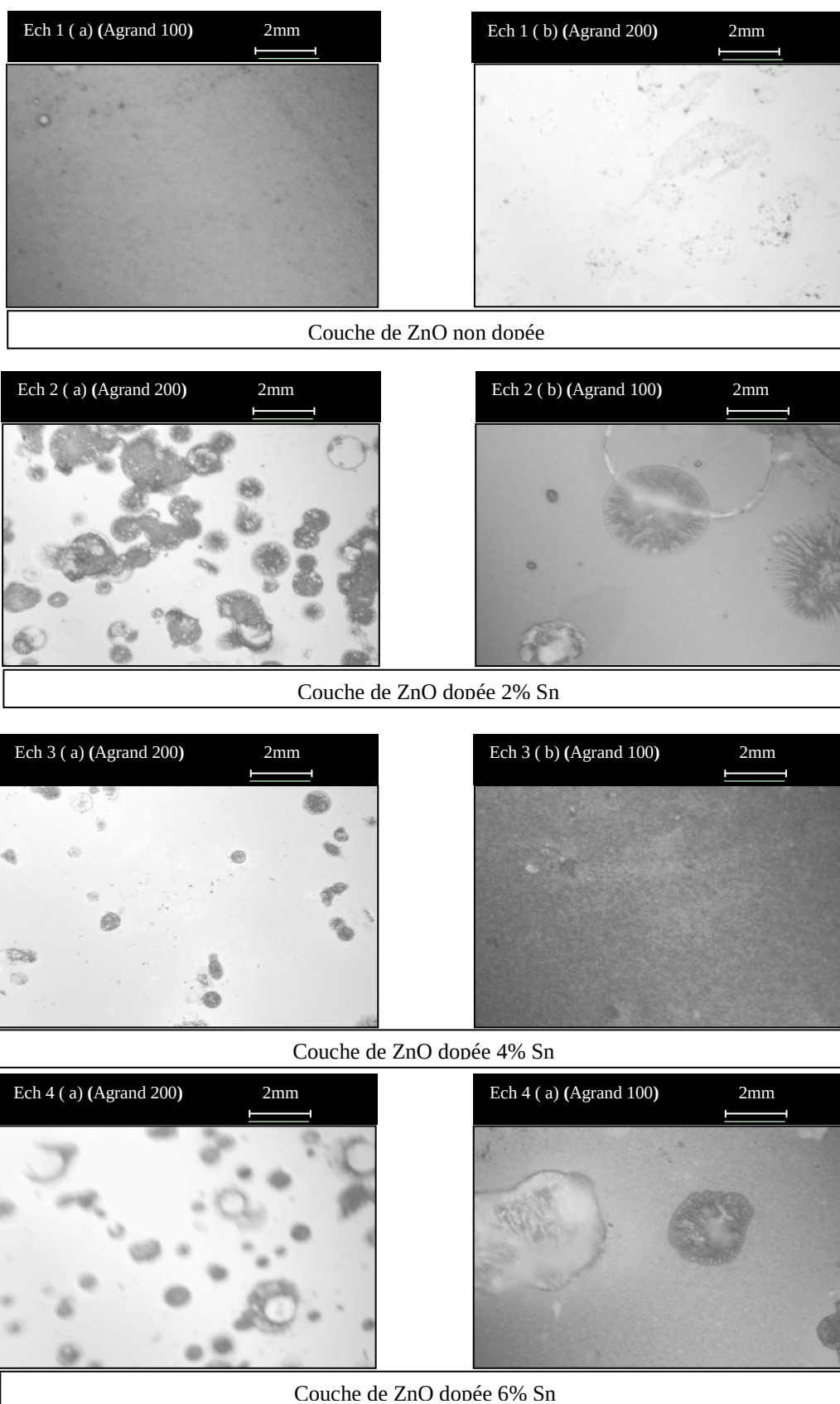


(e) Epaisseur = 20nm



(f) Epaisseur = 200nm

Figure IV-15 : Microscopies Optiques de couches d'oxyde de zinc de *différentes épaisseurs*, obtenues par pulvérisation cathodique, à partir d'une *cible de ZnO* sur des *substrats en verre*



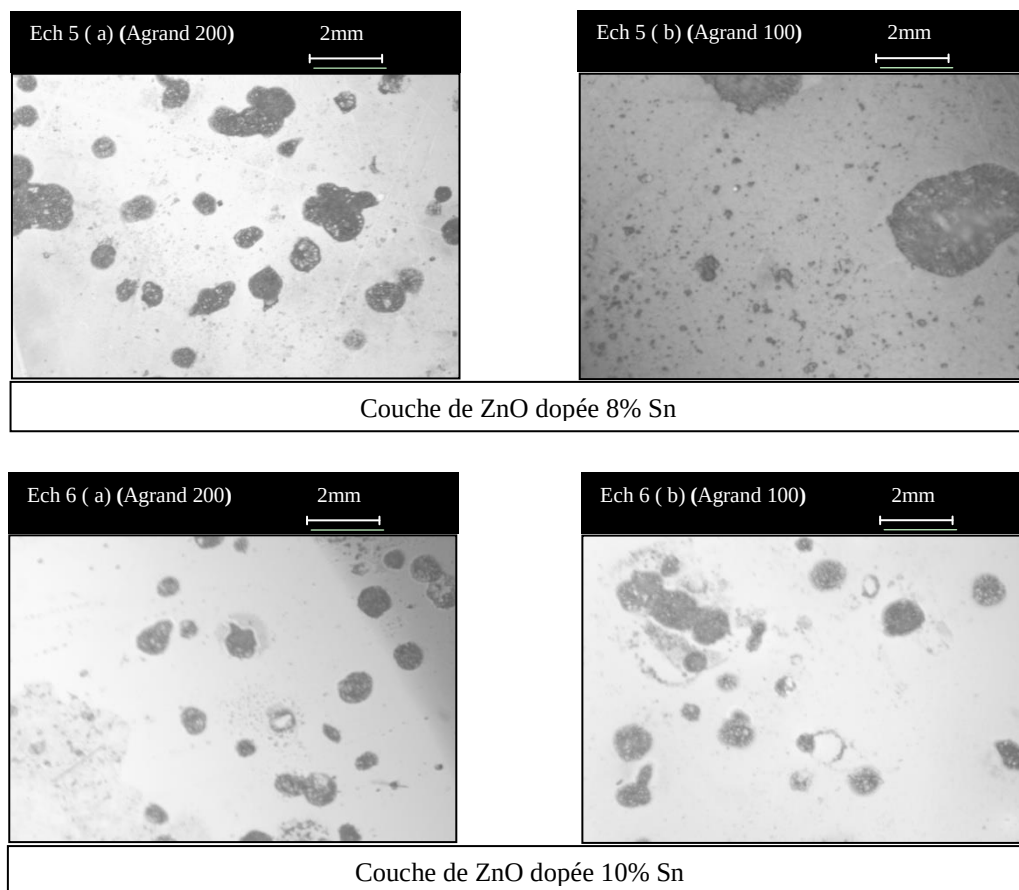


Figure IV-16 : Microscopies Optiques de couches d'oxyde de zinc  
obtenues par spray pyrolysis sur des substrats en verre :  
ZnO non dopé : ech 1  
ZnO dopé 2%, 4%, 6%, 8%, 10% : ech 2, 3, 4, 5, 6 respectivement

Les clichés de la figure IV-16 présentent les états morphologiques des couches de ZnO préparées par la méthode de spray pyrolysis ultrasonique. Les irrégularités qui apparaissent sur certains échantillons pourraient être dues au jet de la solution chimique sur le substrat parfois non bien atomisé. Ces images montrent une répartition régulière de la couche sur toute la surface du substrat.



### IV-3 –Microscopie électronique à balayage M.E.B.

Les clichés de microscopie électronique à balayage suivants ont été réalisés sur deux couches d'oxyde de zinc obtenues par oxydations thermiques de zinc à 450°C pendant 2 heures, l'une sur un substrat en alumine (Figure IV-17) et l'autre sur un substrat en verre (Figure IV-18), pour des agrandissements graduels. Ces images montrent que les couches préparées sur des substrats en verre ont une bonne compacité mais présentent des domaines de microstructures différentes.

Les observations par microscopie électronique à balayage montrent que les couches obtenues par oxydation thermique sur le *substrat en alumine* sont *plus homogènes* que celles obtenues sur le substrat en verre. On observe l'existence d'une granulométrie d'aspects différents pour la couche obtenue par oxydation thermique sur le substrat en verre.

Les couches obtenues sur des substrats en alumine sont composées de grains qui semblent plus fins que les grains constituant les couches sur des substrats en verre.

Le calcul de la taille des grains effectué à partir des spectres de diffraction de rayons X en utilisant la relation de Scherrer [9,10] (cf-III-2) et à partir des images de microscopie électronique à balayage, nous a permis d'obtenir les ordres de grandeurs moyennes suivantes :

Elle est de l'ordre de **30nm** pour les couches obtenues par pulvérisation cathodique et pour celles préparées par oxydation thermique sur le substrat en alumine et de l'ordre de **60nm** pour les couches préparées par oxydation sur le substrat en verre.

Nous avons trouvé aussi que les couches de ZnO élaborées par la méthode de spray pyrolysis ultrasonique sont composées de grains de taille d'environ **50nm** pour ZnO pur et d'environ **15nm** à **20nm** pour ZnO dopé Sn.

Cela montre bien que la taille des grains et les propriétés des couches d'oxyde de zinc sont guidées par les méthodes et les conditions expérimentales de leurs préparations.

Cet effet est observé par différents chercheurs ayant préparé le composé ZnO pur et dopé sous différentes conditions [1-4].

La figure IV-19 présente un cliché de microscopie électronique à balayage montrant, pour une couche d'oxyde de zinc déposée sur un substrat en verre, les régions **1** et **2** d'aspects différents et pour lesquelles une analyse par M.E.B. a été faite. Les spectres de la figure IV-20, obtenus par analyse par M.E.B. montrent pour les régions 1 et 2, les raies relatives aux éléments constituant le composé et le substrat.

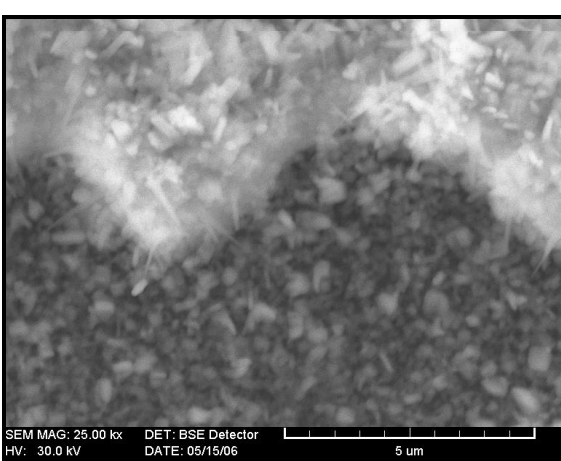
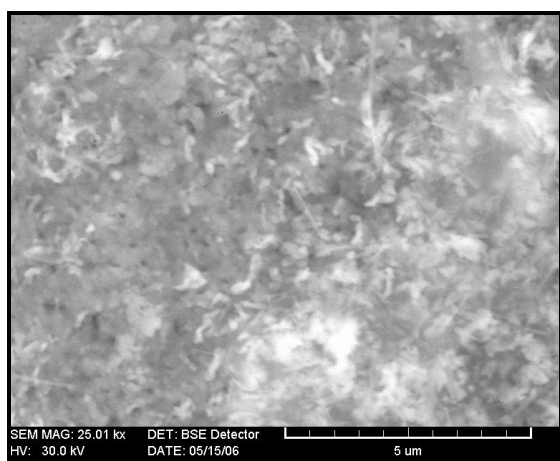
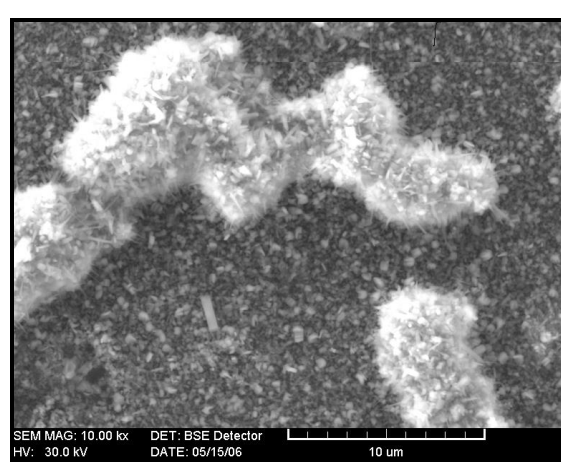
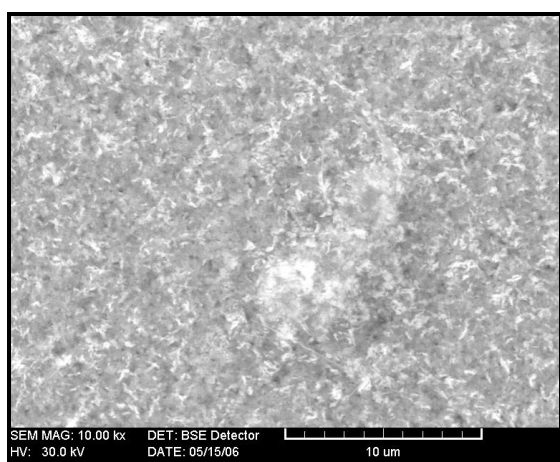
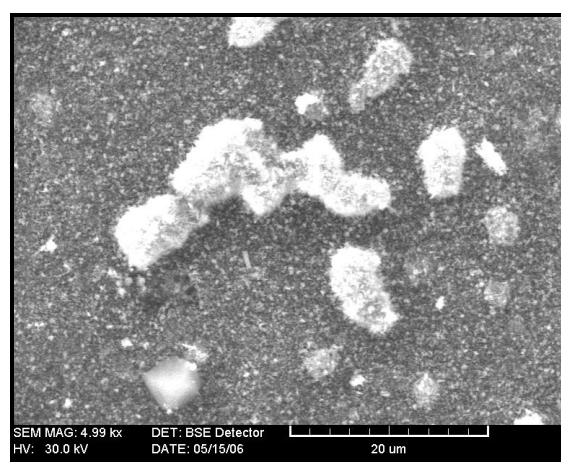
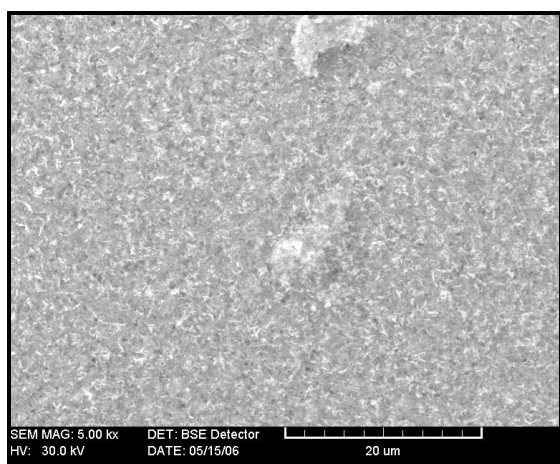


Figure IV-17: Microscopie électronique à balayage de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydation à 450°C, pendant 2h sur un *substrat en alumine*.

Figure IV-18: Microscopie électronique à balayage de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydation à 450°C, pendant 2h sur un *substrat en verre*.

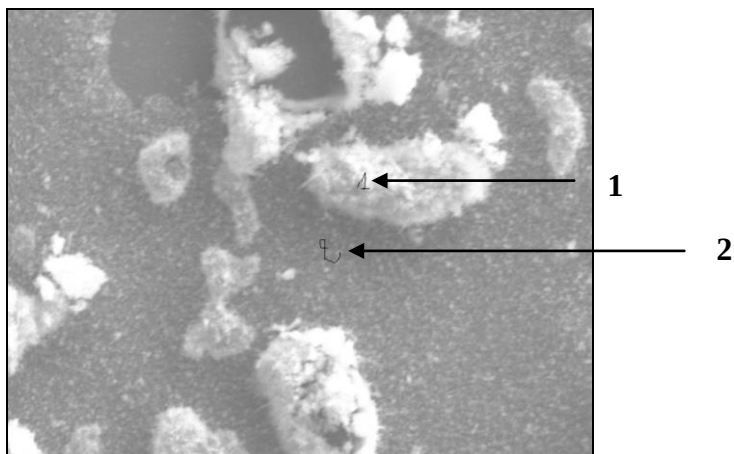


Figure IV-19 : Microscopie électronique à balayage d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation à 450°C, pendant 2h sur un substrat en verre

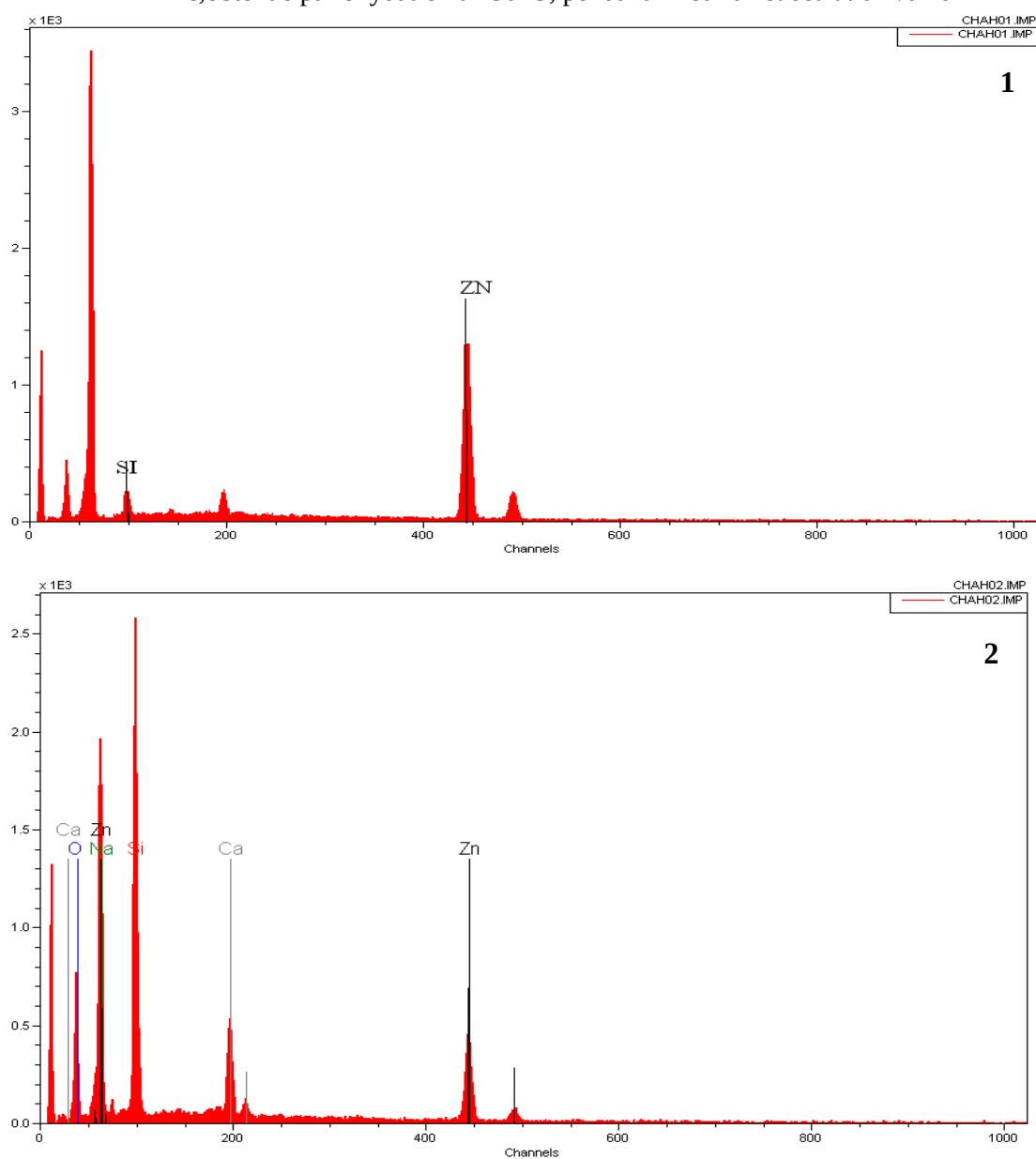


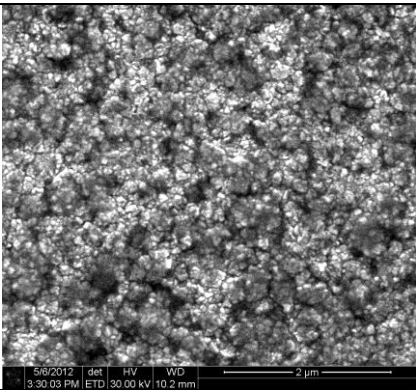
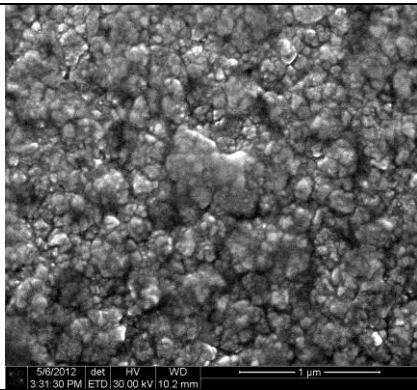
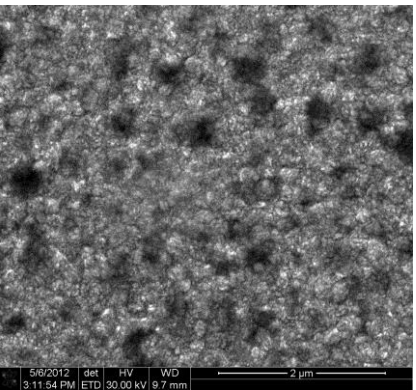
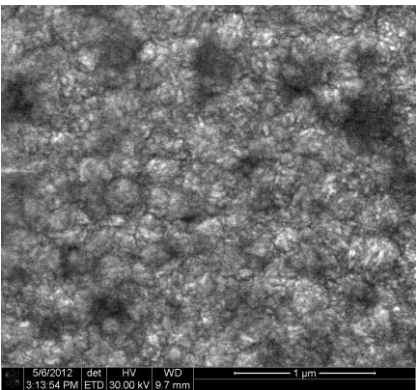
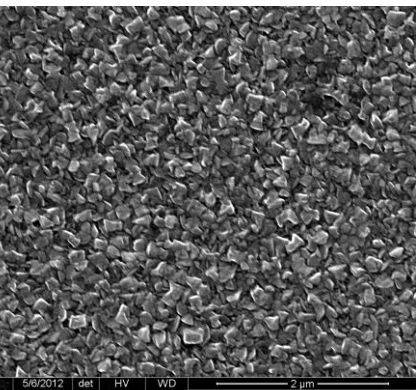
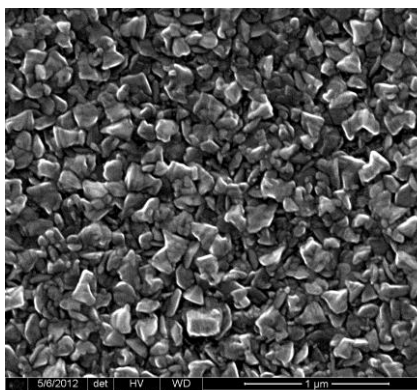
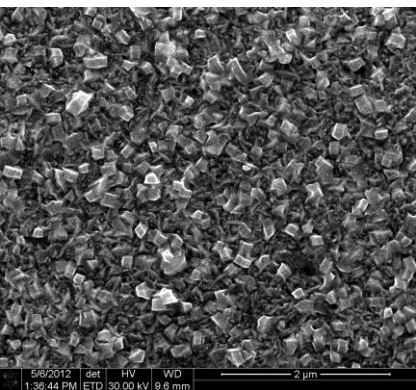
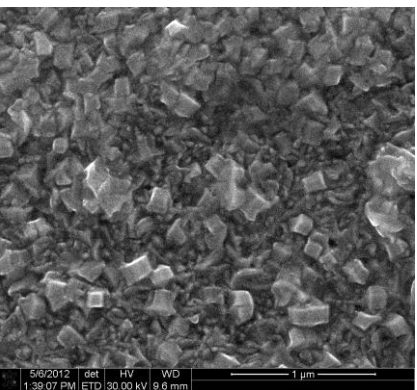
Figure IV-20 : Spectres d'analyses par M.E.B de la couche d'oxyde de zinc présentée sur la figure IV-19.



La figure IV-21 présente les analyses par microscopie électronique à balayage MEB des couches de ZnO préparées par la méthode de spray pyrolysis ultrasonique dont les conditions sont décrites au chapitre II.

Les micrographies MEB montrent bien que les couches de ZnO pur ou dopé sont constituées de grains de formes rondes ou carrées formant un matériau homogène et compact. Cette imagerie de haute résolution montre la morphologie de ces couches et leur nanostructure. A partir de ces micrographies, les grains sont estimés de tailles nanométriques. Les couches de ZnO non dopé et dopé 2% Sn apparaissent avec une granulométrie similaire avec des grains de formes sphériques de tailles variant de 20 nm à 33 nm. Pour des teneurs en Sn de 4%, 6% et 8%, les grains sont de formes régulières rondes ou carrées avec des limites apparentes et prononcées. On observe pour ces couches une large distribution des grains allant de 20 nm jusqu'à 200 nm. Au niveau de dopage plus élevé de 10% Sn, la taille des grains semble plus fine par rapport à celles à 8% de dopage. En outre, tous les grains semblent être allongés. Cela pourrait s'expliquer par leur croissance cristalline qui suivrait une orientation déterminée. Les spectres de diffraction des rayons X montrent une orientation préférentielle, pour toutes les couches suivant les plans (002). L'allongement des grains serait suivant ces plans correspondants à une cristallisation privilégiée suivant l'axe c du système cristallin.

Des chercheurs [1-8] ont élaboré l'oxyde de zinc dopé Sn par différentes techniques. Leurs résultats montrent également que le matériau obtenu est polycristallin comme dans notre cas, mais la forme et la taille des grains dépendent de chaque technique d'élaboration et des conditions expérimentales. Nos résultats s'accordent avec ceux de plusieurs chercheurs [2,3,6] qui trouvent que la taille des grains diminue avec la concentration du dopant Sn. Certains chercheurs [7] trouvent une légère augmentation de la taille des grains de 32nm pour ZnO non dopé et 42 nm pour ZnO dopé Sn. En outre, certains chercheurs ont obtenu des grains de forme sphérique [2,5,6,7], d'autres sous forme de nanofils, nanorubans [3,4], et aussi sous forme d'étoiles [3,8].

|                             |                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                   |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Couche de ZnO pur<br>0%     | <br>5/6/2012 det HV WD<br>3:30:03 PM ETD 30.00 kV 10.2 mm 2 μm  | <br>5/6/2012 det HV WD<br>3:31:30 PM ETD 30.00 kV 10.2 mm 1 μm  |
| Couche de ZnO dopé<br>2% Sn | <br>5/6/2012 det HV WD<br>3:11:54 PM ETD 30.00 kV 9.7 mm 2 μm  | <br>5/6/2012 det HV WD<br>3:13:54 PM ETD 30.00 kV 9.7 mm 1 μm  |
| Couche de ZnO dopé<br>4% Sn | <br>5/6/2012 det HV WD<br>1:15:06 PM ETD 30.00 kV 9.9 mm 2 μm | <br>5/6/2012 det HV WD<br>1:16:27 PM ETD 30.00 kV 9.9 mm 1 μm |
| Couche de ZnO dope<br>6% Sn | <br>5/6/2012 det HV WD<br>1:38:44 PM ETD 30.00 kV 9.6 mm 2 μm | <br>5/6/2012 det HV WD<br>1:39:07 PM ETD 30.00 kV 9.6 mm 1 μm |

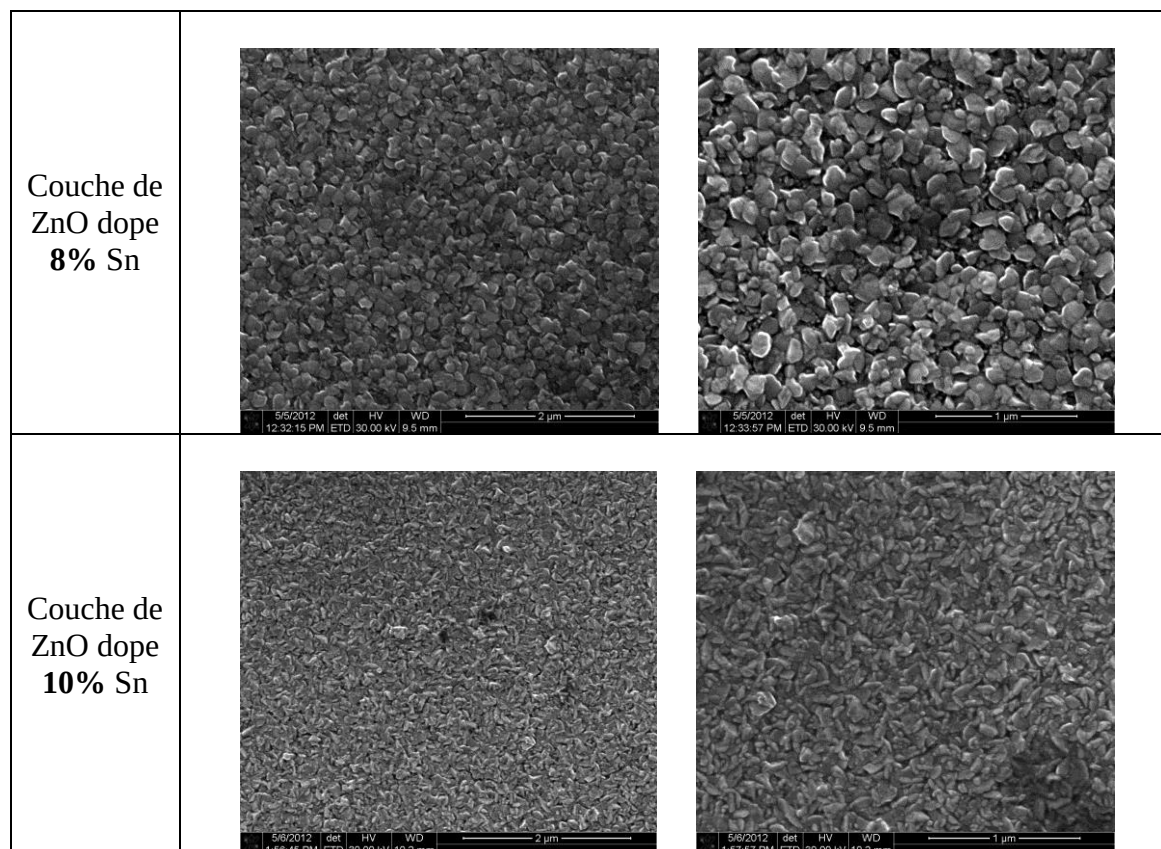


Figure IV-21 Microscopies électroniques à balayage des couches d'oxyde de zinc non dopé et dopé Sn obtenues par spray pyrolyse.

La composition chimique des couches minces de ZnO dopé Sn déposées sur des substrats en verre par la voie de spray pyrolyse ultrasonique a été déterminée par la technique d'Analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDAX- Energy Dispersive X-ray Analysis) qui est contrôlée par le logiciel Genesis. EDAX est un équipement attaché au SEM (MEB).

EDAX est une technique largement utilisée pour analyser les composants chimiques dans un matériau sous SEM (MEB). Cette méthode permet de détecter les rayons X produits par suite de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. La cartographie de la répartition des différents éléments chimiques constituant l'échantillon peut être obtenue.

Les données des rayons X produits sont traitées pour obtenir le pourcentage de chaque élément présent dans les parties constituant le matériau. La composition et les données morphologiques sont ensuite combinées pour l'analyse exploratoire des données.

SEM-EDAX sont plusieurs fois couramment utilisés pour obtenir des informations morphologiques de la surface des matériaux et de l'identification de leur composition chimique.



Le spectre EDAX (figure IV-22), obtenu sous un faisceau d'électrons d'énergie 15keV, révèle la présence de Zn et de Sn et de O dans la couche mince. Le pic de Si provient du substrat en verre.

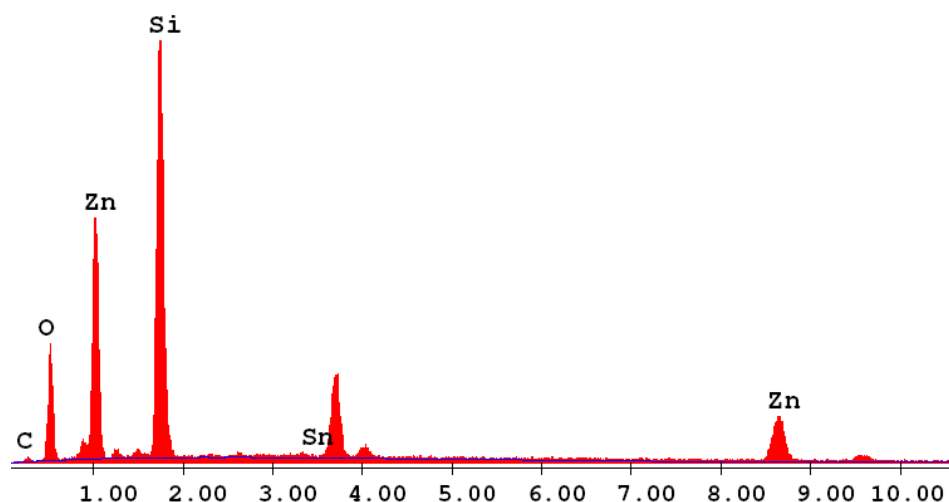


Figure IV-22 Spectres d'analyses par M.E.B de la couche d'oxyde de zinc dopé Sn par spray pyrolyse

L'analyse EDAX, comme il est indiqué dans le tableau IV-2, révèle une bonne corrélation entre la concentration de dopage obtenue lors de la préparation expérimentale des couches et le rapport Sn/Zn extrait des spectres EDAX. Ceci indique que le processus de dopage au Sn des couches de ZnO est total : les quantités de Sn introduites ont été quasiment totalement insérées dans le réseau de ZnO. Les couches obtenues sont donc de haute pureté avec une concentration homogène en dopants. Nous notons l'absence d'impuretés dans cette couche et que la couche mince présente un degré élevé de pureté et est entièrement composée de Sn et ZnO.

Tableau IV-2 : Teneur en Sn dans les films de ZnO à partir de l'analyse SEM/EDS

|          | ZnO:Sn<br>2% | ZnO:Sn<br>4% | ZnO:Sn<br>6% | ZnO:Sn<br>8% | ZnO:Sn<br>10% |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| Zn (wt%) | 97.5         | 95.7         | 94.6         | 92.6         | 88.0          |
| Sn (wt%) | 2.5          | 4.3          | 5.7          | 7.4          | 11.9          |

## IV-4 – Mesures de transmission optique

Les mesures de transmission optique ont été effectuées dans la gamme de 300nm à 800nm afin de déterminer certaines grandeurs optiques de nos couches de ZnO.

Les figures IV-23 à IV-36 sont des courbes relevées sur des échantillons préparés par différentes techniques :

- Par oxydation thermique sous oxygène de couches de zinc obtenues par évaporation sous vide sur des substrats en verre (figures IV-23, IV-24, IV-25),

- Par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre d'épaisseur 240nm (figures IV-26, IV-27, IV-28), d'épaisseur 120nm (figures IV-29, IV-30, IV-31) et d'épaisseur 20nm figures IV-32, IV-33, IV-34),

- Par spray pyrolyse ultrasonique (figures IV-35, IV-36).

On remarque que pour les couches obtenues par oxydation thermique, les courbes de transmission optique sont abruptes et n'ont pu être explicitées pour toutes les couches. Les courbes des figures IV-23, IV-24, IV-25 ont permis de déterminer un ordre de grandeur du gap de 3,01eV pour la couche obtenue par oxydation thermique à 420°C pendant 2h sur un substrat en verre. Pour d'autres couches préparées par la même technique à des températures d'oxydation de 420°C et de 450°C et des durées de 1 heure, 2 heures et 4 heures, les valeurs trouvées du gap varient de 3,01eV et 3,2eV.

La transmission optique pour ces couches est de l'ordre de 30 à 40% pour la couche présentée et plus de 50% pour d'autres dans le domaine du visible de 380nm à 800nm.

D'après les analyses effectuées par diffraction de rayons X, ces couches comportent la phase de zinc non oxydé qui doit avoir une influence sur les bandes d'énergie et les propriétés électroniques du matériau. Ce ci pourrait être la cause du comportement optique de ces dernières couches.

Pour les couches préparées par pulvérisation cathodique, les courbes de transmission optiques (figures IV-26 à IV-34) ont permis de déterminer un ordre de grandeur du gap qui se situe entre 3,233eV et 3,20eV. Leurs transmissions optiques sont élevées de 70% à 85% dans le domaine du visible.

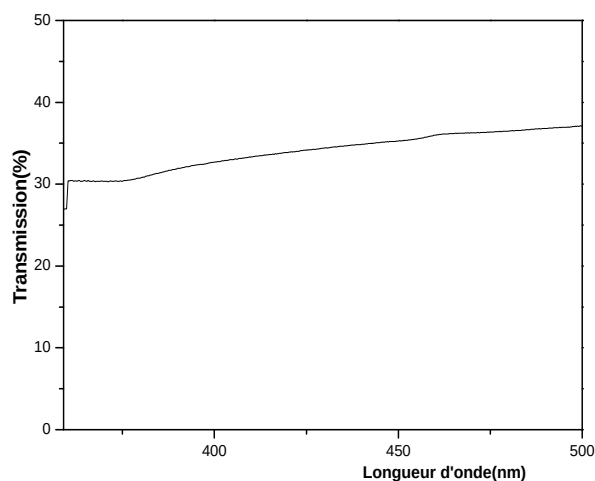


Figure IV-23 : Mesures de transmission optique effectuées sur une couche de ZnO obtenue par oxydation thermique à 420°C pendant 2h sur un substrat en verre.

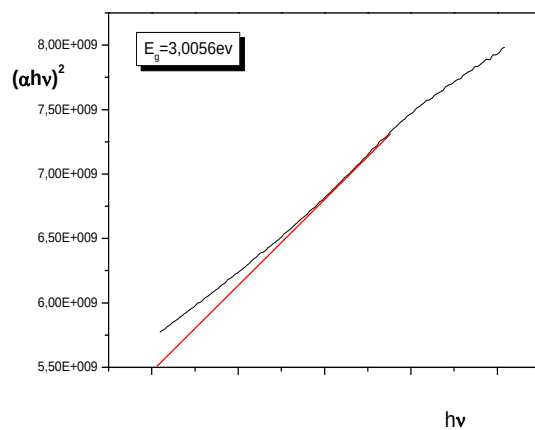


Figure IV-24 : Courbe de  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  d'une couche d'oxyde de zinc obtenue par oxydation thermique à 420°C pendant 2h sur un substrat en verre.

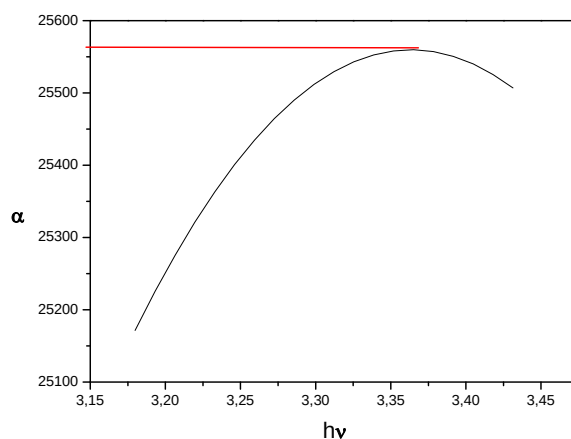


Figure IV-25 : Courbe de  $\alpha = f(h\nu)$  d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation thermique à 420°C pendant 2h sur un substrat en verre.

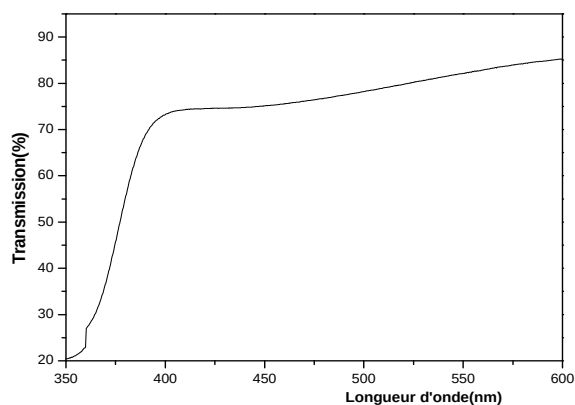


Figure IV-26 : Mesures de transmission optique effectuées sur une couche de ZnO obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre (d'épaisseur = 240nm).

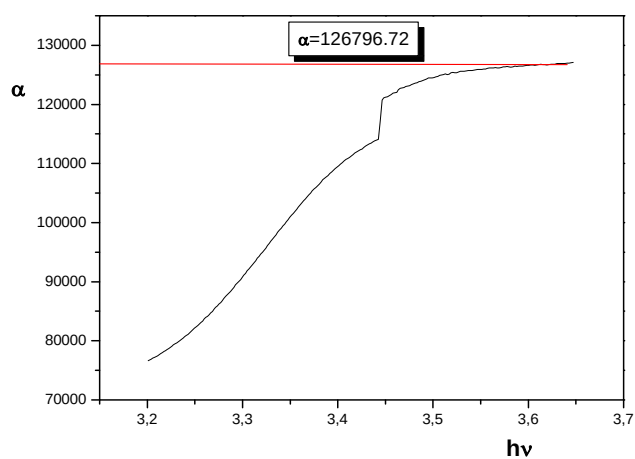


Figure IV-27 : Courbe de  $\alpha=f(h\nu)$  d'une couche d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre (d'épaisseur = 240nm).

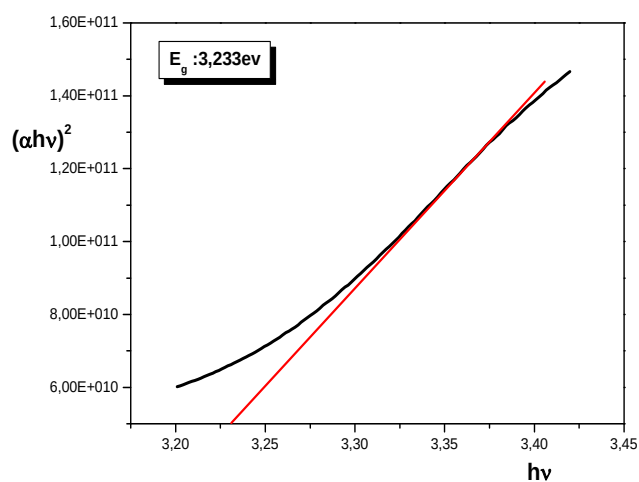


Figure IV-28 : Courbe de  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  d'une couche d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre (d'épaisseur = 240nm).

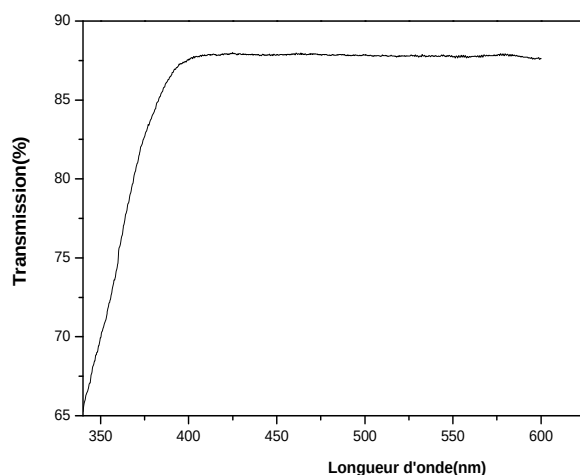


Figure IV-29: Mesures de transmission optique effectuées sur une couche de ZnO obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre (d'épaisseur = 120nm).

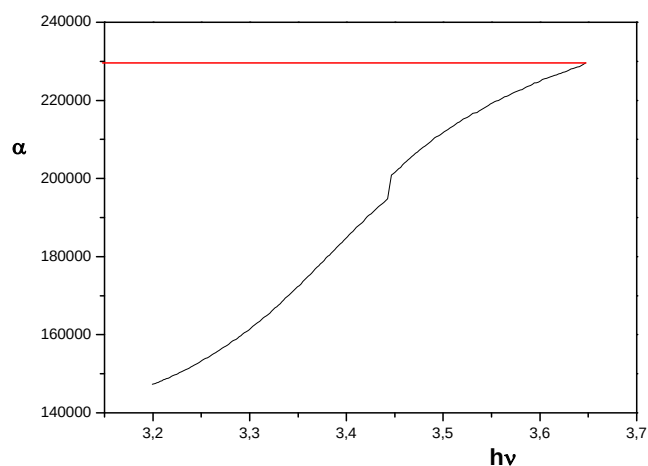


Figure IV-30 : Courbe de  $\alpha=f(h\nu)$  d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre (d'épaisseur = 120nm).

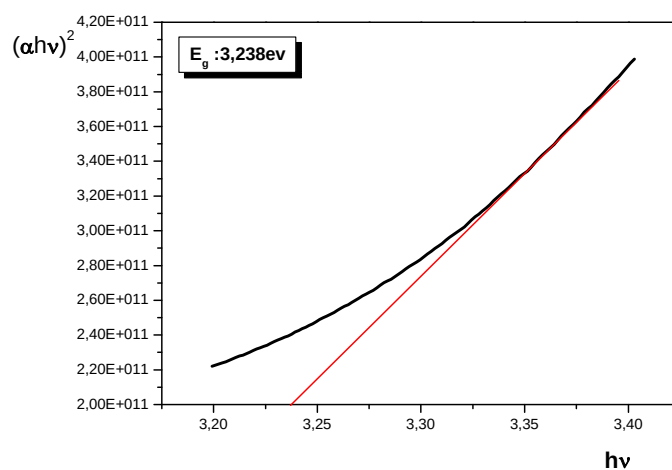


Figure IV-31: Mesure de transmission optique (gap) effectuées sur une couche de ZnO obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre (d'épaisseur = 120nm).



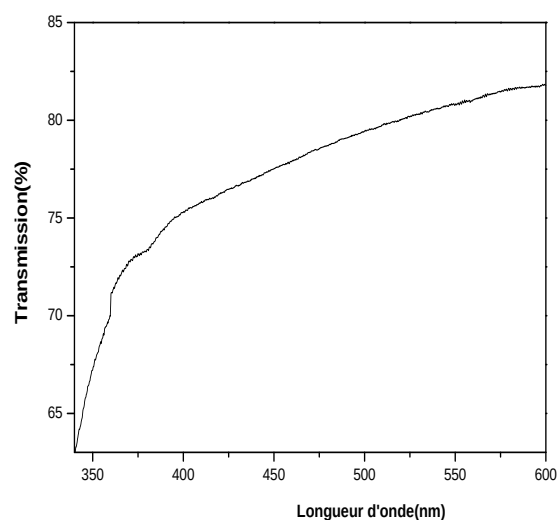


Figure IV-32: Mesures de transmission optique effectuées sur une couche de ZnO obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre (d'épaisseur = 20nm).

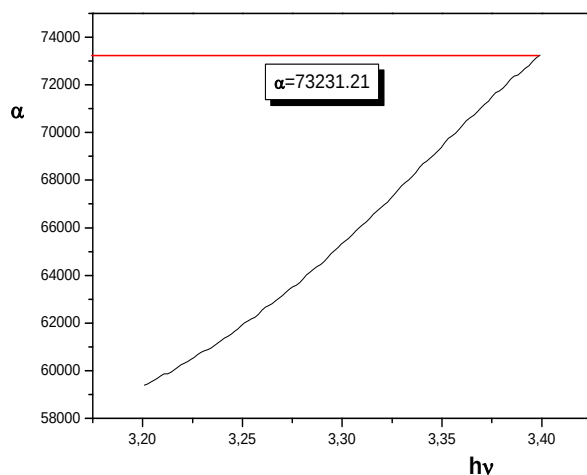


Figure IV-33 : Courbe de  $\alpha=f(h\nu)$  d'une couche d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre (d'épaisseur = 20nm).

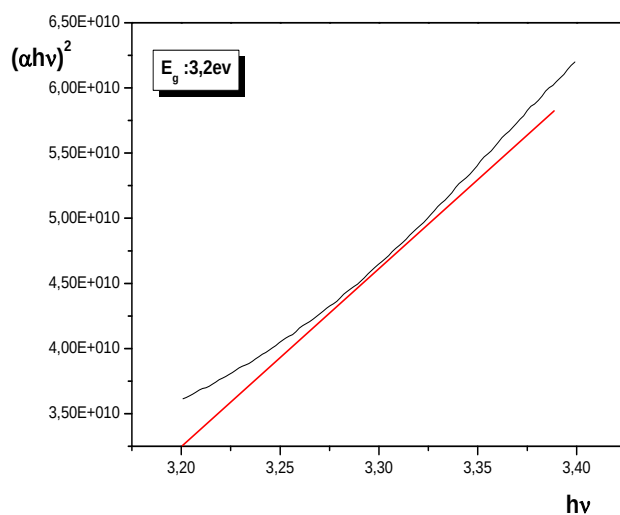


Figure IV-34: Mesure de transmission optique (gap) effectuées sur une couche de ZnO obtenue par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre (d'épaisseur = 20nm).

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats des mesures de transmission optique obtenus sur les couches de ZnO préparées par spray pyrolyse ultrasonique. Les mesures ont été effectuées dans le domaine des longueurs d'ondes de 300nm à 800 nm pour des couches de ZnO pur et dopé à différentes concentrations de Sn. Les courbes de la figure IV-35 montrent que le facteur de transmission des couches varie avec la teneur en Sn, et par conséquent, induit des changements importants dans les propriétés optiques dus à la nature et la teneur de l'élément dopant.

La transmission diminue légèrement lorsque le pourcentage de Sn augmente. Toutes les couches montrent une transmission élevée dans le visible et avec un bord d'absorption nette à environ 380 nm.

La largeur de bande interdite optique calculée des films préparés varie entre 3,22eV et 3,28 eV. On observe d'abord une augmentation du gap optique lorsque la concentration de dopage augmente de 0% à 8%, suivie d'une diminution pour des niveaux de dopage supérieurs à 8% et 10% (figure IV-38).

Dans la littérature [1-8], l'effet de Sn dopage sur la bande interdite des films de ZnO est controversé. Certains auteurs ont observé un rétrécissement de la bande interdite, d'autres ont trouvé qu'elle augmente avec la concentration de Sn. Nos résultats [9,10] montrent que le gap augmente pour les concentrations variant de 2% à 8% puis diminue pour une concentration de 10%.

Le calcul *ab initio* [11,12] de la structure de bande d'énergie de ZnO dopé Sn montre que la bande interdite diminue en fonction de la concentration du dopant Sn.

Le gap et plus généralement les propriétés électriques des films minces dépendent de l'épaisseur, de l'orientation cristalline, des défauts et impuretés, des contraintes et des joints de grains. Le désordre structural d'une couche semi-conductrice est souvent lié à la présence de la queue d'Urbach pour l'énergie du photon du gap de la bande correspondante inférieure (sous-bande) [13,14].

Comme on le voit dans les spectres de transmission, la queue d'Urbach est présente dans ZnO dopé Sn et principalement à la concentration de 10%.

La Figure IV-37 montre un exemple de domaine d'énergie d'Urbach des couches ZnO :Sn. La valeur de l' $E_U$  a été obtenue à partir de l'inverse de la pente de  $\ln(\alpha)$  par rapport à  $(h\nu)$ . Les valeurs de  $E_U$  varient dans le sens inverse par rapport à la bande du gap optique.

La figure IV-38 montre les variations du gap optique et de l'énergie de queue d'Urbach en fonction du niveau de dopage au Sn. Nous remarquons que lorsque la concentration du dopant Sn augmente, l'énergie de gap augmente puis diminue à partir de la concentration de 8% jusqu'à 10%. Par contre, nous observons une diminution de l'énergie Urbach passant par un minimum à 4%Sn puis une augmentation de cette valeur à 8%Sn et 10%. Ceci implique que lorsque la concentration de Sn augmente, l'ordre cristallin s'améliore jusqu'à 4%Sn et se détériore pour les concentrations de Sn plus grandes.

L'augmentation du désordre pour des concentrations de Sn dépassant 4% pourrait s'expliquer par la présence d'une nouvelle orientation cristalline. En particulier, nous soulignons la valeur élevée d'Urbach énergie de 145meV dans le cas d'une couche ZnO :10%Sn 10%, qui pourrait correspondre à un grand désordre structural de la couche.

Les spectres de diffraction de rayons X obtenus sur ces couches confirment cette évolution. Les raies des spectres montrent une diminution du degré de cristallinité du film lorsque le taux de dopage au Sn est élevé.

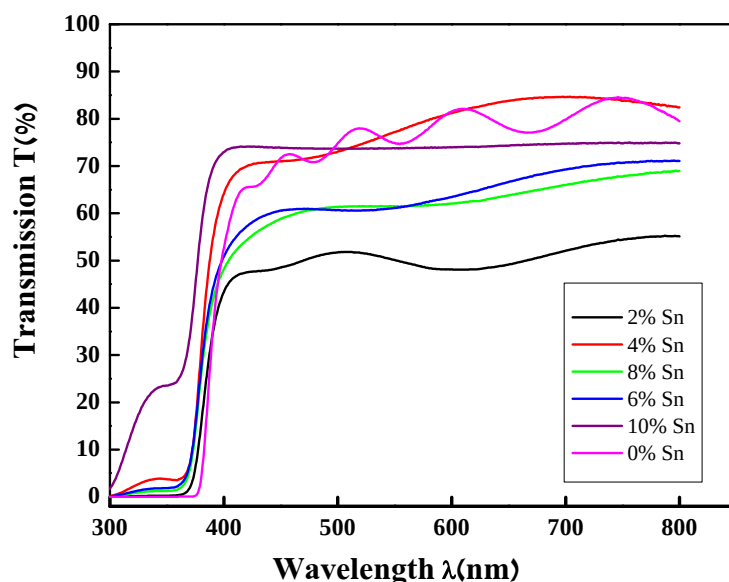


Figure IV-35 Spectres de transmission des couches minces de ZnO non dopées et dopées 2%, 4%, 6%, 8%, 10% Sn préparées par spray pyrolyse

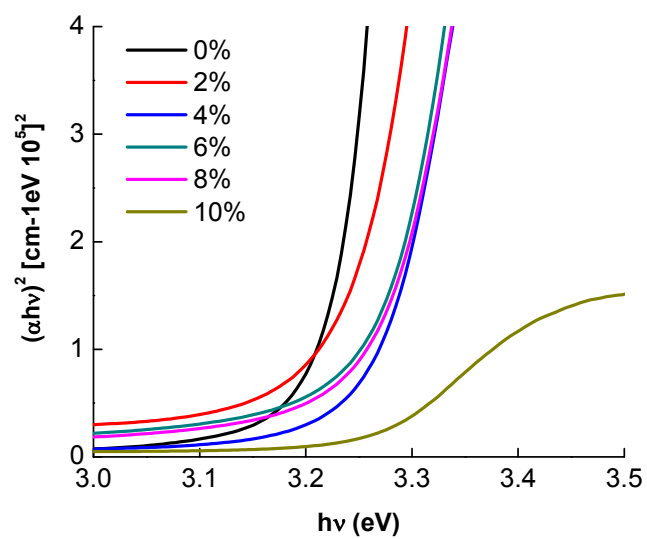


Figure IV-36 : Courbes de  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  des couches minces de ZnO non dopées et dopées 2%, 4%, 6%, 8%, 10% Sn préparées par spray pyrolyse

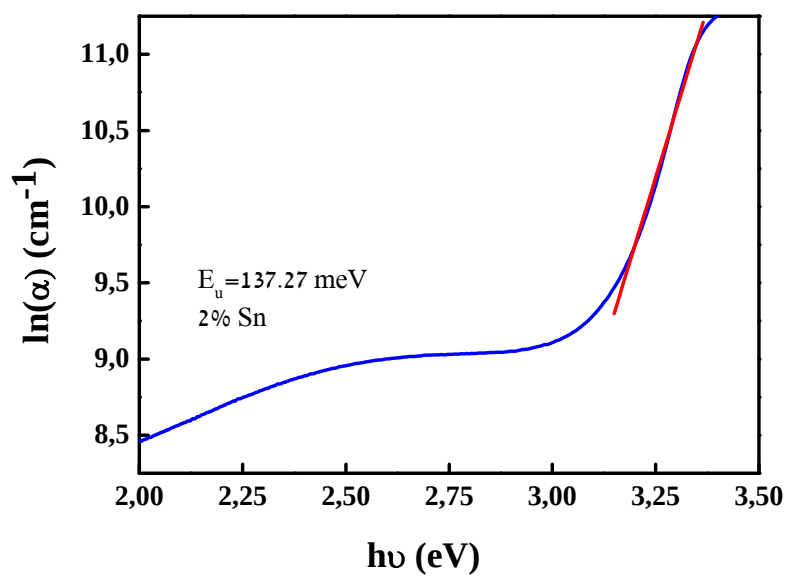


Figure IV-37 : Courbe de  $\alpha = f(h\nu)$  d'une couche d'oxyde de zinc dopée 2% Sn préparée par spray pyrolyse

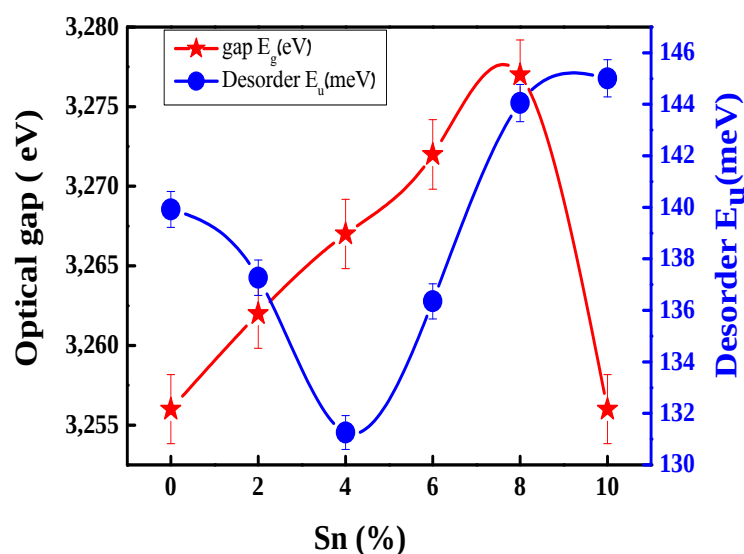


Figure IV-38 : Variation du gap optique et de l'énergie Urbach en fonction de la concentration de dopage au Sn

## IV-5 –Mesures électriques

### IV-5-1 Choix de la couche d'oxyde :

Les analyses par diffraction de RX, Microscopie Optique et Microscopie Electronique à Balayage nous ont permis de comprendre que les couches d'oxyde de zinc déposées par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre et ayant une épaisseur d'au moins 240 nm et celles préparées par oxydation thermique, à 450°C pendant 2heures, de couches de Zn sur un substrat en alumine sont homogènes et constituées de grains de taille 30 nm. De ce fait, nous avons choisi la couche obtenue sur le substrat en alumine dans les conditions sus citées, pour les mesures électriques.

Des mesures électriques porteront sur les couches d'oxyde de zinc dopées Sn, obtenues par spray pyrolyse, dans le cadre d'un autre projet. Ils seront effectués dans la perspective d'étudier l'effet du dopage sur certaines propriétés physicochimiques des couches pour certaines applications.

#### IV-5-2 Mesures électriques

Les mesures électriques ont consisté à relever les valeurs de la résistance électrique superficielle de la couche étudiée, en fonction de la température, sous vide et en cours d'adsorptions et désorptions d'oxygène. Les conditions et le montage expérimental sont décrits au chapitre III.

La valeur maximale de la température de travail a été fixée à  $T_{\max} = 350^{\circ}\text{C}$  pour éviter la décomposition de l'échantillon et l'altération des contacts.

L'ordre de grandeur de la résistance électrique mesurée à l'ambiante sous vide et à l'obscurité est de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{k}\Omega$  et varie avec la température.

Nous avons observé qu'au cours du recuit sous vide, effectué à la température maximale  $350^{\circ}\text{C}$ , la résistance de la couche diminue puis se stabilise traduisant le dégazage et les réarrangements atomique et granulométrique pendant le recuit.

#### IV-5-3 Adsorptions et désorptions isothermes d'oxygène

Nous avons effectué des essais expérimentaux d'adsorptions et de désorptions d'oxygène sur la couche ZnO étudiée. Les températures d'adsorption  $T_a$  sont comprises entre  $25^{\circ}\text{C}$  et  $300^{\circ}\text{C}$ . Les durées d'adsorption sont courtes de **3 mn** pour éviter d'éventuelles diffusions de défauts dans le réseau.

La courbe **ads** de la figure IV-39 montre *l'augmentation de la résistance électrique* de la couche au cours d'une adsorption isotherme d'oxygène à  $T_a = 258^{\circ}\text{C}$ .

Du fait de l'écart à la stœchiométrie, ZnO a un comportement de semi-conducteur de type n. L'oxygène gazeux agit comme accepteur d'électrons. Au cours de l'interaction avec les états superficiels, la surface de la couche exposée se couvre d'une charge négative de l'oxygène ionosorbé qui provoque la formation d'une zone de charge d'espace appauvrie en électrons. Cette charge d'espace est d'autant plus importante que la densité de particules ionosorbées est grande. Cette dernière augmente en fonction du temps et peut, dans certains cas, atteindre un état d'équilibre [15-19].

Ce principe explique la diminution de la conductance au cours de l'adsorption d'oxygène par des surfaces semi-conductrices de type n.

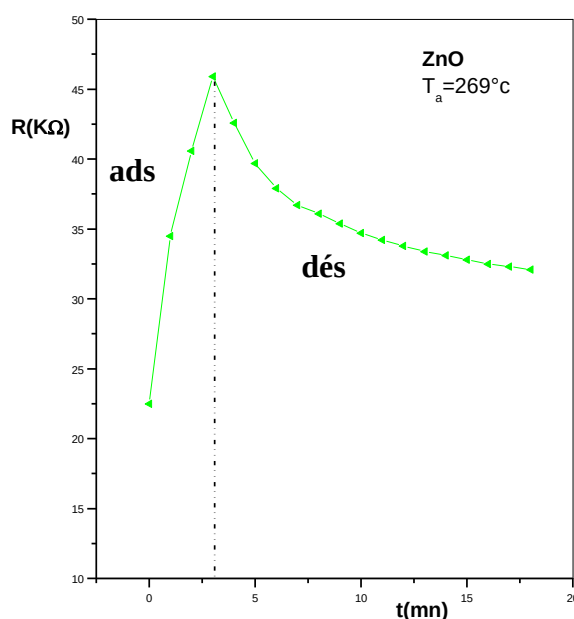


Figure IV-39 : Courbe d'adsorption et désorption isothermes d'oxygène à  $T_a = 269^\circ\text{C}$  sur une couche de ZnO obtenue par oxydation thermique de zinc sur un substrat en alumine.

La courbe de la figure IV-40 donne les variations du rapport  $R_3/R_0$ ,  $R_0$  étant la résistance électrique de l'échantillon à l'état initial, sous vide, et  $R_3$  la résistance après 3 mn d'adsorption par la couche de ZnO. Elle met en évidence des domaines de température où l'adsorption de l'oxygène est favorisée. La variation maximale est observée à  $200^\circ\text{C}$ .

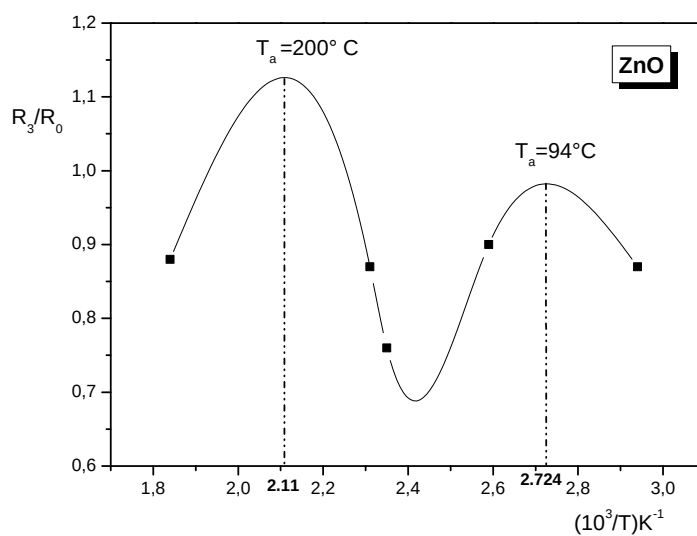


Figure IV-40 : Courbe de variations de  $\frac{R_3}{R_0} = f(T_a)$

La courbe de la figure 4-39 montre **la variation de la résistance électrique** de la couche au cours de désorption isotherme d'oxygène à  $T_a = 269^\circ\text{C}$ . On constate que, généralement, la désorption n'est pas complète. Une densité importante de l'adsorbât ne peut être désorbée par les énergies correspondantes à cette température.

Afin de rechercher les énergies qui permettent de rompre les liaisons du gaz ionosorbé, on augmente la température à vitesse constante et suffisamment lente ( $3^\circ\text{C}/\text{mn}$ ). Ce balayage permettra de passer par les énergies nécessaires à la désorption [20-23]. Par le suivi de la variation de la résistance électrique, nous avons pu contrôler la désorption des différentes espèces, qui se traduit par une tendance de la résistance à retrouver sa valeur initiale. On désigne cette opération par **désorption programmée en température** ( $\Delta R$ -D.P.T) (Figure IV-41). La courbe de référence est obtenue par mesure de la résistance électrique de la couche au cours de l'augmentation de la température sous vide et à vitesse constante de  $3^\circ\text{C}/\text{mn}$ . Elle constitue une référence par rapport à la courbe relevée sous les mêmes conditions au cours de la désorption programmée en température. Le retour de la courbe ( $\Delta R$ -D.P.T) à la courbe de référence signifie la désorption totale du gaz.

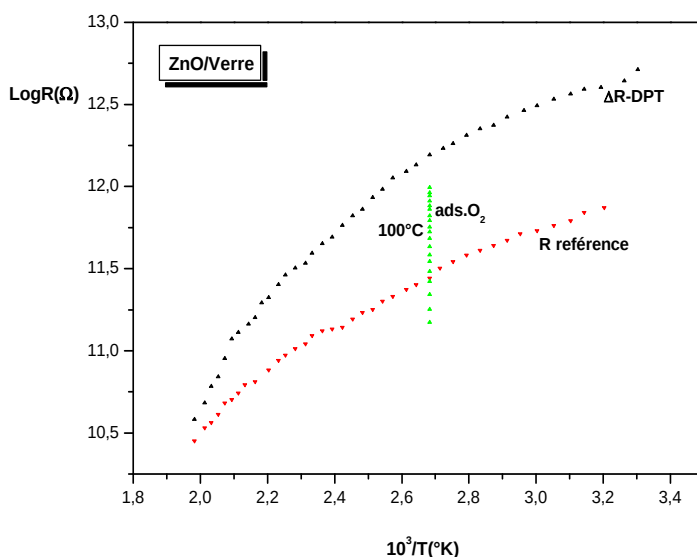
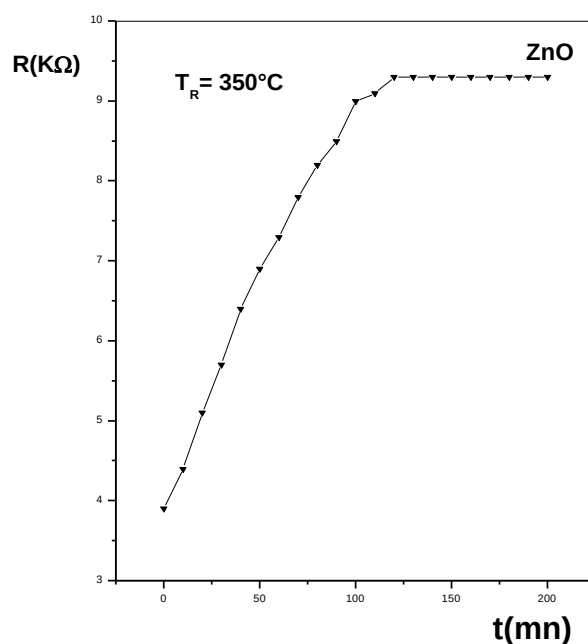


Figure IV-41: Courbes de variations de R : sous vide (Rref), en cours d'adsorption isotherme d'O<sub>2</sub> à 100°C et en cours de désorption programmée en température  $\Delta R$ -DPT.



La couche a subi un traitement sous  $O_2$  à la température correspondante au domaine relatif au maximum de sensibilité à l'oxygène ( $200^\circ C$ ). La figure IV-42 montre que sa résistance électrique a augmenté. Cet échantillon présente un comportement plus stable en fonction du temps. En effet le recuit des matériaux sous atmosphère d'oxygène tend à rétablir leur stœchiométrie. La diffusion de l'oxygène dans le réseau d'un semi-conducteur présentant des lacunes d'oxygène comble, au moins partiellement, ces dernières et fait diminuer la conductivité.



FigureIV-42: Variation de la résistance lors du recuit sous oxygène à  $350^\circ C$ .

Les mesures électriques montrent que les couches d'oxydes obtenues à partir de l'oxydation de couches de Zn sont moins résistives que celles obtenues par pulvérisation cathodique. Ce ci pourrait être du à la phase de zinc présente dans la couche obtenue par oxydation.

Les adsorptions et désorptions d'oxygène mettent en évidence des domaines de température où la sensibilité à ce gaz est plus élevée que dans d'autres domaines et que les couches peuvent être régénérées par désorption thermique isotherme ou programmée en température. Ceci confère à ce type d'interaction le caractère réversible dans la perspective des applications à la détection de gaz.

L'oxygène ionosorbé pourrait jouer le rôle d'états superficiels qui serviront à détecter un gaz le réduisant. Ce processus se traduira par une diminution de la résistance électrique du fait de la restitution des électrons piégés.

## Références

- [1] Mejda Ajili, Michel Castagné, Najoua Kamoun Turki, Superlattices and Microstructures 53 (2013) 213–222
- [2] Krisana Chongsri, Chatpong Bangbai, Wicharn Techitdheera and Wisanu Pecharapa, Energy Procedia 34 ( 2013 ) 721 – 727
- [3] Shalaka C. Navale, I.S. Mulla, Materials Science and Engineering C 29 (2009) 1317–1320
- [4] Changle Wu, Li Shen, Huaguang Yu, Qingli Huang, Yong Cai Zhang, Materials Research Bulletin 46 (2011) 1107–1112
- [5] Farid Jamali Sheini, Dilip S. Joag, Mahendra A. More, Thin Solid Films 519 (2010) 184–189
- [6] Haohao Wang, Ripon Bhattachar, I-Ming Hung, Langkai Lia, Renjie Zeng, Electrochimica Acta 111 (2013) 797– 801
- [7] Yasemin Caglar, Seval Aksoy, Saliha Ilican, Mujdat Caglar Superlattices and Microstructures 46 (2009) 469\_475
- [8] Anukorn Phuruangrat, Sumittra Kongnuanyai, TitipunThongtem, SomchaiThongtem, Materials Letters 91 (2013) 179–182
- [9] N. Chahmat, T. Souier, A. Mokri, M. Bououdina, M.S. Aida, M. Ghers, Journal of Alloys and Compounds 593 (2014) 148–153
- [10] Nadia Chahmat, Ammar Haddad, Azzedine Ain-Souya, Rachid Ganfoudi, Nadir Attaf, Mouhamed Salah Aida, Mokhtar Ghers Journal of Modern Physics, 2012, 3, 1781-1785
- [11] Shuyuan Zhang, Quanxi Cao, Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 1447–1453
- [12] Xiurong Qu, Shuchenl, LinaBai, QingguoMeng, DechangJia, Physica B 407 (2012) 268–270
- [13] Abdellah MOUSTAGHFIR, Thèse de doctorat, université Blaise Pascal 2004 France
- [14] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Abdou, J. Ebothie, A. Kuchouna, M. Troyon, Materials Chemistry and Physics, 80 (2003) 438-445
- [15] Wolkenstein T., Physicochimie de la surface des semi-conducteurs, Edition MIR Moscou (1977)
- [16] Wolfgang Gopel, Klans Dieter Schierbaum, Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 1-12.
- [17] G. Heiland, Sensors and Actuators 2 (1982) 343-361.

- [18] V. Brynzari, G. Korotchenkov, S. Dmitriev, *Sensors and Actuators B* 61 (1999) 143-153.
- [19] Wolfgang Gopel, Klans Dieter Schierbaum, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 1-12.
- [20] Samia FADEL, Thèse de Magister, Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene (USTHB) Alger (2003)
- [21] D. Saifaoui, Thèse de Doctorat, Université de Rennes, Juillet (1982).
- [22] Ghers Mokhtar, Thèse de Doctorat, Université de Rennes I (1986).
- [23] M. Ghers, J. Guyader, G. Rosse, Y. Colin, *Ann. Chim. Fr.* 10 (1985) 113-119.

### Conclusion générale

Dans ce travail, des séries de couches minces de ZnO ont été élaborées sous différentes conditions expérimentales, par les techniques de la pulvérisation cathodique, l'évaporation sous vide de couches de zinc puis leurs oxydations thermiques et le spray pyrolyse ultrasonique. Ces matériaux ont subi des caractérisations par diffractions de rayons X, par microscopie optique, par microscopie électronique à balayage, par mesures de transmission optique et mesures électriques.

Les analyses ont montré que les couches préparées par les différentes techniques ont une orientation préférentielle suivant les plans (002), leurs granulométries sont de formes et de tailles dépendantes des conditions d'élaboration. Il apparaît dans les spectres de diffraction de rayons X, des couches de ZnO préparées par oxydations thermiques de Zn, la présence de raies spécifiant la co-existence du zinc non encore oxydé qui serait la cause de certains effets.

La technique de spray pyrolyse ultrasonique a permis d'obtenir des couches non dopées et dopées à des concentrations de 2%, 4%, 6%, 8% et 10%.

Les résultats montrent que la taille des grains, le gap, le paramètre de structure, évoluent en fonction du taux de dopage. La taille des grains des films non dopés est de l'ordre de 53nm et passe à 15nm pour les couches dopées 2% Sn puis augmente de 15nm à 20nm lorsque le taux de dopage varie de 2% à 8% et décroît de nouveau à 15 nm pour 10% Sn.

La taille des grains des couches obtenues par oxydations thermiques est de l'ordre de 30nm pour les couches obtenues par pulvérisation cathodique et pour celles préparées par oxydation thermique sur le substrat en alumine et de l'ordre de 60nm pour les couches préparées par oxydation sur le substrat en verre.

Une légère variation des paramètres du réseau en fonction des différents taux de dopages au Sn, a été également observée.

A partir des spectres de transmission optique, il a été déterminé que le gap optique des films préparés par spray pyrolyse varie entre 3,22eV pour 0% Sn et 3,28eV pour 8% Sn suivi d'une diminution pour des niveaux de dopage supérieurs à 8% et 10%. Le gap reste de l'ordre de 3,2eV à 3,3eV pour les couches obtenues par oxydation thermique.

Ces résultats montrent qu'au-delà d'une concentration de 8% de Sn, l'évolution des propriétés s'inverse et qu'il est optimal de ne pas dépasser ce niveau de dopage.

## Conclusion

---

Les résultats montrent aussi que ces couches ont une excellente transparence dans le visible. Ceci est favorable à leurs utilisations comme élément transparent dans les structures des cellules photovoltaïques.

Des mesures électriques ont été effectuées sur une couche de ZnO préparée par oxydation d'une couche de Zn sur un substrat en alumine. La résistance électrique, mesurée entre deux contacts ohmiques déposés sur les deux extrémités superficielles des couches, varie en fonction de la température et en présence de l'oxygène gazeux lors de son adsorption sur les états superficiels des couches et lors des désorptions thermiques. Ceci est favorable à leurs utilisations pour des applications à la détection de gaz.

### Perspectives :

Les résultats obtenus nous permettent d'envisager d'étudier l'influence du taux de dopage au Sn sur les propriétés photoluminescence, l'émission dans l'UV et dans le visible, les propriétés électriques et la détection sélective de gaz des couches de ZnO. Des utilisations de ces matériaux dans certaines applications comme les cellules solaires et les détecteurs de gaz sont en vues.

### Publications des résultats obtenus :

Les résultats obtenus ont fait l'objet de plusieurs communications dans des congrès nationaux et internationaux et de publications des deux articles dans les revues suivantes :

N. Chahmat, T. Souier, A. Mokri, M. Bououdina, M.S. Aida, M. Gher  
Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin films  
*Journal of Alloys and Compounds* 593 (2014) 148–153

Nadia Chahmat, Ammar Haddad, Azzedine Ain-Souya, Rachid Ganfoudi, Nadir Attaf,  
Mouhamed Salah Aida, Mokhtar Gher  
Effect of Sn Doping on the Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis  
*Journal of Modern Physics*, 2012, 3, 1781-1785



# Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin films



N. Chahmat<sup>a</sup>, T. Souier<sup>b</sup>, A. Mokri<sup>b</sup>, M. Bououdina<sup>c,d,\*</sup>, M.S. Aida<sup>e</sup>, M. Ghera<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Surfaces and Interfaces (LESIMS), Department of Physics, Faculty of Science, University Badji Mokhtar, Annaba, Algeria

<sup>b</sup> Masdar Institute of Science and Technology, Material Science and Engineering, PO Box 54224, Abu Dhabi, United Arab Emirates

<sup>c</sup> Nanotechnology Centre, University of Bahrain, PO Box 32038, Bahrain

<sup>d</sup> Department of Physics, College of Science, University of Bahrain, PO Box 32038, Bahrain

<sup>e</sup> Laboratory of Thin Films Surfaces and Interface, Faculty of Science, Department of Physics, University Mentouri, Constantine, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 4 December 2013

Received in revised form 3 January 2014

Accepted 6 January 2014

Available online 17 January 2014

### Keywords:

ZnO thin films

Sn-doping

Spray pyrolysis

Transparent conductive oxide

Optical band gap

## ABSTRACT

Transparent and conductive Sn–ZnO films were successfully doped up to higher concentration of 10 wt% by spray pyrolysis on glass substrates. Structural, microstructural, and optical characterizations were carried out. All the films crystallise within the wurtzite hexagonal structure, confirming successful Sn doping, but with different preferred orientation depending on Sn concentration. Despite these differences, the thin films show enhanced crystalline properties up to 8% of Sn, in agreement with SEM images that reveal grains with regular shape and sharp edges. In disagreements with reported data, the increase in Sn concentration improves the crystalline properties and increases the grain size, i.e. 20–200 nm. It is important to note that only at high doping level of 10%, the crystalline properties are slightly degraded. In line with this observation, the Urbach tail energy of 10% film reaches a value of 145 meV which is attributed to a disorder in the film structural and crystalline properties. Finally, the optical band gap was found to increase with increasing Sn up to 6% followed with a slight decrease at higher Sn concentration. The shift in the band gap energy with Sn doping is discussed in terms of widening due to Burstein–Moss effect and narrowing due to many-body effect. It is found that 4% seems to be the optimal doping concentration for Sn-doped ZnO films, with enhanced crystalline and structural properties, and with a transmittance similar or even higher than un-doped ZnO film.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Due to its excellent structural and optical properties, zinc oxide (ZnO) thin films have wide range of applications including solar cells [1], gas sensors [2], light emitting diodes (LED's), laser systems [3], transparent electrodes [4], etc. Moreover, ZnO can be prepared by different techniques, such as magnetron sputtering [5], reactive evaporation [6], chemical vapour deposition (CVD) [7], pulsed laser deposition (PLD) [8] and spray pyrolysis [9].

Zinc oxide is a semiconductor material with a direct large band gap and generally, crystallises within a wurtzite structure [10]. However, the size, the orientation of grains as well as the surface quality strongly depend on the conditions in which the material was prepared and the different subsequent treatments. Indeed, surface states of semiconductor materials generate superficial electronic properties which are often significantly affected by their interactions with foreign elements. It is important to report that

doping ZnO with another element strongly affects its properties. Typical dopants that have been used to produce conducting films of ZnO belong to the group III elements (B, Al, In, Ga) and IV elements (Pb, Sn) of the periodic table.

In the literature, Sn-doped ZnO system has been prepared using different methods and the results present some discrepancy, including mainly:

- (i) Sol–gel method for Sn concentration up to 5 at.%, the grain size decreases with Sn content (13–8.8 nm) with a very slight change in the band gap (in the range 3.23–3.27 eV) [11]. In contrary, a very recent study revealed that the grain size increased with increasing Sn to reach maximum value of 39.7 nm at 2% then decreases [12]. It was concluded that 2 at.% was be the optimum doping concentration (an average optical transmittance of 89.2% in the visible range), the transmittance decreases dramatically for higher concentration attributed to the increase in scattering of photons by crystal defects created by doping or probably due to the increase in the metal/oxygen ratio.

\* Corresponding author at: Nanotechnology Centre, University of Bahrain, PO Box 32038, Bahrain. Tel.: +973 17437917.

E-mail address: [mboudina@gmail.com](mailto:mboudina@gmail.com) (M. Bououdina).

- (ii) Pulsed laser deposition (PLD) for Sn content up to 5% [13]: it is found that the transmittance in the wavelength region 400–750 nm is about 79%, which is lower than that of pure ZnO, i.e. 85%.
- (iii) Chemical bath deposition (CBD) Sn-doped ZnO up to 3% [14]: for Sn till 1.5% a strong preferred orientation along (002) direction was observed, only (002) peak was observed. For higher concentration, the films become amorphous and no diffraction peaks were detected. For 1.5%, the film is dense with nodular-shaped appearance, with a particle size in the range 110–190 nm. The transmittance in the visible region decreases with increases Sn content, around 80% for Sn less than 2.5%. The energy gap varies from 3.05 up to 3.18 eV, which is obtained for 2.0%.
- (iv) Spray pyrolysis from Sn content up to 5%: the grain size was found to increase to reach maximum value of 42 nm at 3%, no optical properties were reported [15]. Sn-doped ZnO (2% and 3%) films deposited on glass substrate using  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{SnCl}_2$  as precursors reveal a grain size around 95 nm (XRD), hexagonal-shaped crystallites and higher porosity (SEM) [16]. Recently, Sn-doped ZnO up to 10% films with a thickness around 280–300 nm were prepared using 0.2 M aqueous solution, zinc nitrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) and  $\text{SnCl}_2$  [17]. With increasing Sn content, both crystallinity, crystallite size

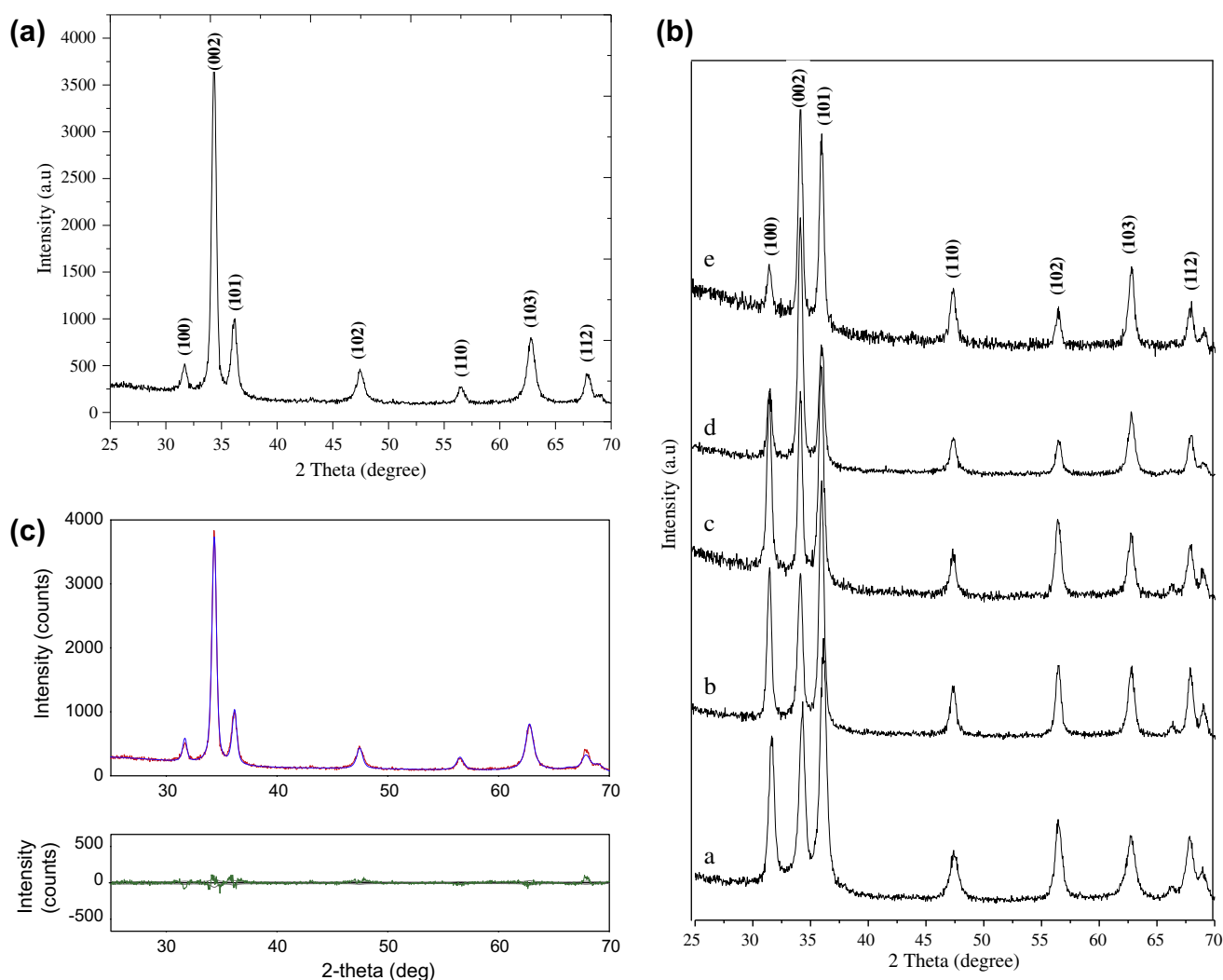
**Table 1**

Film thickness measurements of un-doped and Sn-doped ZnO thin films.

| Sn content (%)      | 0   | 2   | 4   | 6   | 8   | 10  |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Film thickness (nm) | 489 | 413 | 409 | 409 | 408 | 408 |

(50–26 nm, XRD) and grain size (280–60 nm, SEM and AFM) decrease. The films are highly transparent in the visible region and low in ultraviolet region, where the absorption red-shifted, the optical band gap decreases from 3.26 to 2.96 eV, which was attributed to deep states in the band gap.

Spray pyrolysis is known as a versatile technique to produce dense and porous oxide films, ceramic coating and powders and multi-layered films [18], which do not require high quality substrates and precursors. It simply consists of spraying a metal salt solution onto a heated substrate. Droplets impact on the substrate surface, spread into a disk shaped structure, and undergo thermal decomposition. The shape and size of the disk depends on the momentum and volume of the droplet, as well as the substrate temperature. Consequently, the film is usually composed of overlapping disks of metal salt being converted to oxide on the heated substrate.



**Fig. 1.** X-ray diffraction pattern of (a) un-doped, (b) Sn-doped ZnO thin films with Sn content [(a) 2% Sn; (b) 4%; (c) 6%; (d) 8%; and (e) 10%] and (c) Rietveld analysis refined pattern of un-doped ZnO (red line: measured data; blue line: calculated data; green line: residual data. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



Transparent conductive oxide films are fabricated using metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), metal organic molecular beam deposition (MOMBD), spray pyrolysis, and pulsed laser deposition (PLD), however conventional fabrication techniques typically involve magnetron sputtering or physical vapor deposition (PVD). Comparatively, spray pyrolysis offers a simple and cost-effective alternative to vacuum deposition techniques with much higher transfer efficiencies. Other advantages of the spray pyrolysis method are that it can be adapted easily for the production of large-area films, and to get varying band gap materials during the deposition process.

In the present study, the effect of Sn doping on structural, microstructural and optical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis is investigated. Wide Sn concentrations up to 10 wt% are considered. A particular care is dedicated to the study of the evolution of the grain size and the optical band gap often controversial in literature. Our results shows an increases in the grains size with Sn doping and widening of the band gap up to 6 wt% followed by a slight narrowing at higher doping level (8 wt% and 10 wt%). The widening/narrowing contributions are discussed in the light of reported data and ab initio electronic band models of doped-ZnO films. Our results suggest also an effect on the film structure disorder, estimated by Urbach tail energy, on the optical band gap shift.

## 2. Experimental part

The films were grown on glass substrates, using a typical spray pyrolysis system. The starting solution is composed of 0.1 molarity of zinc acetate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) salt diluted in methanol. Sn doping is achieved by adding a small quantity of ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) to the solution. The weight of the added doping source is calculated with respect to the desired Sn/Zn ratio. The latter was varied in the range of 0–10%. The prepared solution is then sprayed on the heated glass substrates by ultrasonic nebulizer system (Sonics) which transforms the liquid to a stream formed with uniform and fine droplets of 40  $\mu\text{m}$  average diameter (given by the manufacturer). The temperature of the substrates was 350 °C.

Qualitative and quantitative phase analysis was carried out using high resolution X-ray diffractometer Rigaku Ultima IV equipped thin film mode, using Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda_{\text{Cu}} = 0.154056 \text{ nm}$ ). The X-ray diffraction patterns were recorded at room temperature with  $2\theta$  ranging between 20° and 70° using an angle step-size of 0.04°. XRD patterns were analysed by the Rietveld method using PDXL program, lattice parameters, crystallite size and microstrain were determined.

Surface morphology and microstructure of un-doped and Sn-doped ZnO films were characterized by means of Quanta™ 250 FEG scanning electron microscope (SEM) from FEI company. Both Secondary Electron (SE) detector and Backscatter Electron detector (BSE) were used for structural and chemical contrast imaging. Moreover, the SEM is equipped by Genesis Apex Energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy system used for chemical content microanalysis.

The optical transmission measurements were performed using a (UV-3101 PC – SHIMADZU) UV–Visible spectrophotometer. The thickness of the films was calculated from optical transmission by interference method, see Table 1.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural and morphological properties

Since the optical and electrical properties of thin film are intimately related to its surface morphology and defects content, nano-structural characterizations have been conducted by means of XRD, SEM and EDX techniques.

Fig. 1a and b shows the evolution of X-ray diffraction pattern for un-doped and Sn-doped thin films. All the observed peaks can be indexed within ZnO wurtzite hexagonal structure (using JCPDS data card no 36-1451), thereby suggesting a complete dissolution of Sn within ZnO crystal lattice by occupying Zn ionic sites. With increasing Sn content, the relative intensity of the diffraction peaks decreases slightly with Sn content up to 8%, then reach the lowest value for all peaks for 10%. This may be attributed to some deterioration of the crystal structure for high doping concentration of 10%, suggesting that the doping concentration limit is reached.

**Table 2**

Integrated intensity of (100), (002) and (101) diffraction peaks.

| Sn content (%) | $I_{(100)}$ | $I_{(002)}$ | $I_{(101)}$ | Preferred orientation |
|----------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------|
| 0              | 141         | 1552        | 419         | (002)                 |
| 2              | 568         | 692         | 1077        | (100)                 |
| 4              | 415         | 512         | 739         | (101)                 |
| 6              | 351         | 323         | 446         | (101)                 |
| 8              | 237         | 766         | 429         | (101)                 |
| 10             | 74          | 300         | 281         | (002)                 |

Table 2 shows the variation of the integrated intensity of (100), (002) and (101) diffraction peaks, where it is clearly noticed that the variation is dependent on the level of Sn doping, suggesting that the preferred orientation direction is dependent on Sn content. For un-doped ZnO film, it is clearly seen that the value of  $I_{(002)}$  is very high compared to that of both  $I_{(100)}$  and  $I_{(101)}$ , suggesting a strong preferred orientation along this direction. Doping with 2% of Sn results in reducing by almost half  $I_{(002)}$ , while  $I_{(100)}$  increases by three times compared to twice for  $I_{(101)}$ , with a change of the preferred orientation along (101). For Sn concentration in the range 4–8%,  $I_{(002)}$  continues to decrease while both  $I_{(101)}$  and  $I_{(100)}$  decrease compared to 2% and un-doped ZnO, hence giving a new preferred orientation along (101). For 10% Sn, the value of  $I_{(002)}$  is much higher than  $I_{(100)}$  and slightly higher than  $I_{(101)}$ , therefore again a preferred orientation along (002) similar to un-doped ZnO.

In order to have further information of the structural and microstructural properties of un-doped and Sn-doped ZnO films, both crystallites size (CS) and lattice strain (LS) were determined assuming the peak shape as a pseudo-Voigt function, sum of Lorentzian component attributed to the crystallite size and Gaussian component attributed to the lattice strain, all results are reported in Table 3. It is clear that after doping with Sn, CS decreases drastically, from 53 nm for un-doped ZnO to 15 nm with 2% Sn. With increasing Sn content, CS increases slightly, up to 20 nm for 8% Sn, and then decreases to 15 nm for 10% Sn. The value of lattice strain varies anisotropically, with the highest value for un-doped ZnO (0.77%) and lowest value for 10% Sn (0.07%). The refined lattice parameters (a and c) varies anisotropically with Sn content. It is noticed that with increasing Sn content, the lattice volume increases to reach a maximum value at 4% then decreases for higher concentrations, see Fig. 2. This may be attributed to the larger ionic radii of Sn compared to that of Zn, the substitution of some  $\text{Zn}^{2+}$  ions by larger of  $\text{Sn}^{2+}$  ions will induce a lattice expansion.

It is worth to mention that, while the decrease in the crystallite size was confirmed with other studies, the improvement of crystalline properties of the wurtzite structure (up to 8%), and the change of the preferred orientation with Sn content, is particular to the

**Table 3**

Rietveld refinements results of un-doped and Sn-doped ZnO thin films.

| Sn content (%) | Crystallite size (nm) | Lattice strain (%) | Lattice parameters                     | Fit parameters        |
|----------------|-----------------------|--------------------|----------------------------------------|-----------------------|
| 0              | 53                    | 0.78               | $a = 3.2519$ (6)<br>$c = 5.2097$ (8)   | Rwp (%) 8.8<br>S 1.4  |
| 2              | 15                    | 0.55               | $a = 3.2549$ (11)<br>$c = 5.2170$ (17) | Rwp (%) 9.1<br>S 1.4  |
| 4              | 16                    | 0.21               | $a = 3.2561$ (9)<br>$c = 5.2163$ (11)  | Rwp (%) 8.6<br>S 1.3  |
| 6              | 19                    | 0.37               | $a = 3.2550$ (8)<br>$c = 5.2126$ (13)  | Rwp (%) 10.5<br>S 1.4 |
| 8              | 20                    | 0.36               | $a = 3.2542$ (16)<br>$c = 5.2155$ (10) | Rwp (%) 9.7<br>S 1.4  |
| 10             | 15                    | 0.07               | $a = 3.2519$ (8)<br>$c = 5.2076$ (13)  | Rwp (%) 8.9<br>S 1.2  |

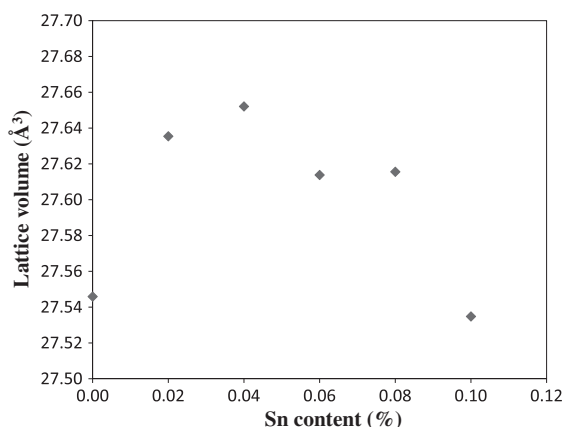


Fig. 2. Variation of lattice volume with doping level.

spray pyrolysis method presented in this study. In contrary, using sol-gel method, the Sn doping was found to strongly deteriorate the crystalline properties of ZnO films [19–22].

In order to confirm the findings from XRD analysis, the nano-structure/morphology of the films is characterized using high resolution SEM imaging. The SEM micrographs (Fig. 3) reveal that both ZnO and ZSO films are polycrystalline, continuous (no pores are observed), and are constituted of nanosize grains. The micro-structure of 2% Sn-doped ZnO is quite similar to un-doped ZnO film and exhibit spherical-like grain with size of 20–33 nm. By increasing further the Sn concentration (4%, 6% and 8%), the films contain both spherical small grains and larger and regular grains with pronounced grain boundaries. The broad distribution of grain size is observed from 20 nm up to 200 nm. The grain shape is also different; it is possible to see spherical, elongated and rectangular grains which are in the line with multiple crystalline peaks observed in XRD data. At higher doping level, 10% Sn-doped ZnO film, the grain size seems to decrease compared to 8% doping which suggest a degradation of crystalline properties. This might be attributed to the doping concentration limit of Sn in ZnO lattice.

The chemical composition of the thin films deposited on glass substrate was determined by Energy dispersive X-ray spectroscopy analyzer which is controlled by Genesis software. The EDAX spectrum (Fig. 4) obtained under 15 keV reveals the presence of Zn and Sn and O in the thin film. The peak of Si comes from the glass substrate. The EDX analysis as reported in Table 4, reveal a perfect correlation between the expected doping concentration and Sn/Zn ratio extracted from EDX spectra. This suggests complete doping process and high purity films with homogenous concentration in good agreements with XRD findings. We note the absence of impurities in this film; the thin film exhibits a high degree of purity and is entirely composed of Sn and ZnO.

### 3.2. Optical properties

The optical properties of ZnO un-doped and Sn-doped thin films were determined from the transmission measurements in the range 300–800 nm, see Fig. 5. It is observed that the transmittance of the films changes with Sn content, hence inducing important changes in the optical properties due to the nature and the content of the doping element. The films are quit transparent in the visible range with the highest transmittance, above 85%, for un-doped ZnO and 4% doped films.

Since a complete dissolution of Sn into ZnO lattice is obtained and the Sn–Zn–O has fully crystallised, one can assume a uniform band-structure throughout with the existence of trapped level. Thus, the fundamental absorption edge of the films corresponds to the electron transitions from the valence band to the conduction

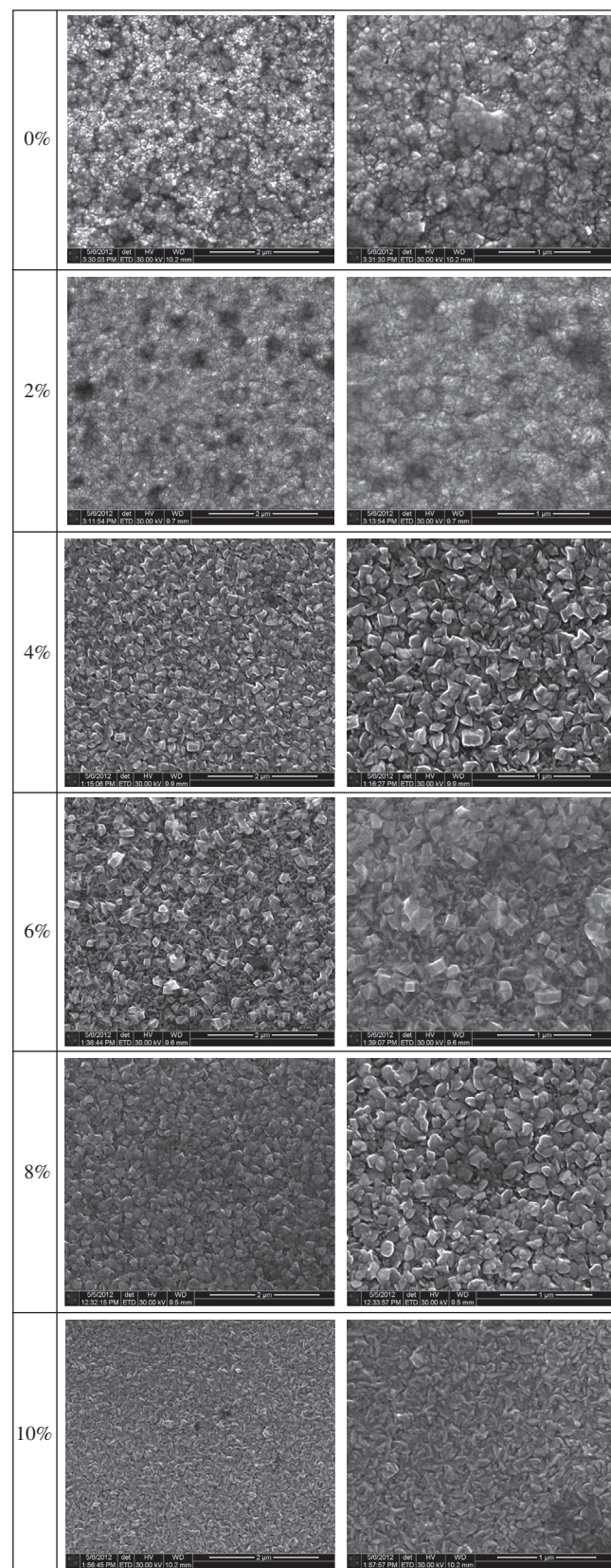


Fig. 3. High resolution SEM images of un-doped and Sn-doped ZnO thin films.

band and this edge can be used to calculate the optical band gap of the films. Accordingly, the optical energy gap ( $E_g$ ) was estimated by using Tauc formulation [23] assuming the films behaving as semiconductors with a direct band gap.

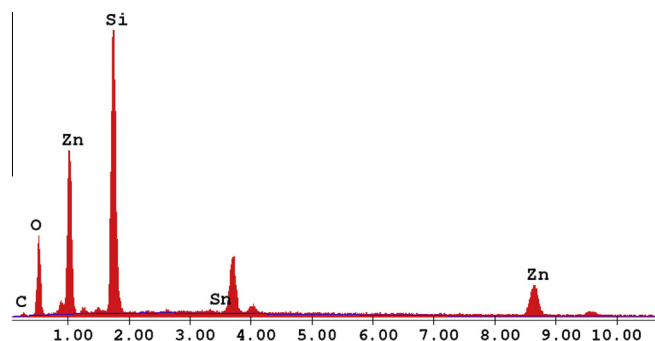


Fig. 4. Chemical analysis spectrum of  $\text{Sn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}$  composition.

Table 4

Sn content in Sn-doped ZnO thin films as determined by SEM/EDS analysis.

| Sn content (wt%) | 2   | 4   | 6   | 8   | 10   |
|------------------|-----|-----|-----|-----|------|
| Sn (wt%) by EDS  | 2.5 | 4.3 | 5.7 | 7.4 | 11.9 |

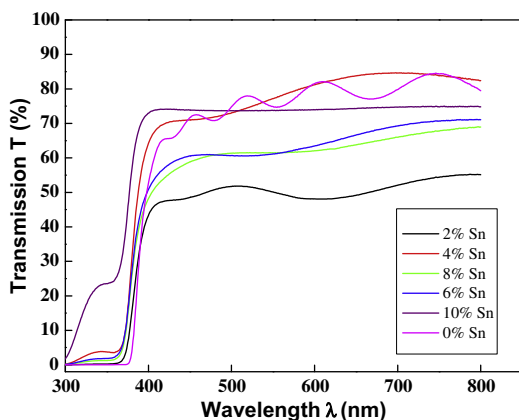


Fig. 5. The transmittance spectra of un-doped and Sn-doped ZnO thin films.

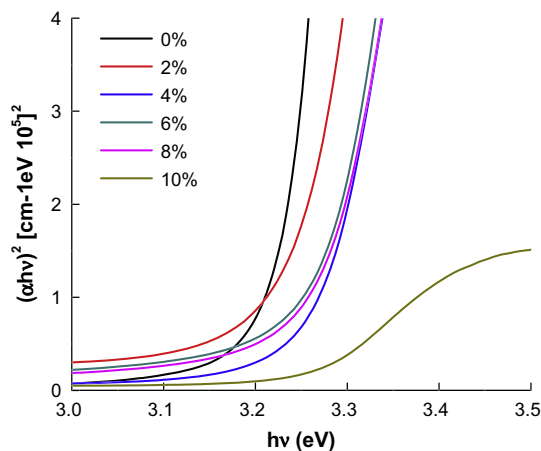


Fig. 6. Plots of  $(\alpha h\nu)^2$  as function of photon energy of Sn-doped ZnO thin film.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

where  $A$  is a constant,  $h\nu$  is the photon energy and  $\alpha$  is the absorption coefficient calculated from transmittance data using Beer–Lambert law [24]:

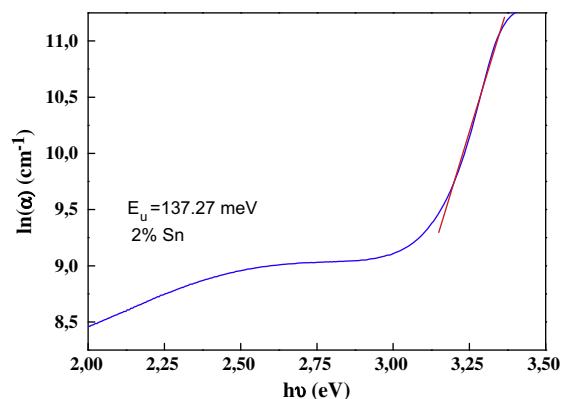


Fig. 7. The Urbach plots of Sn-doped ZnO thin film.

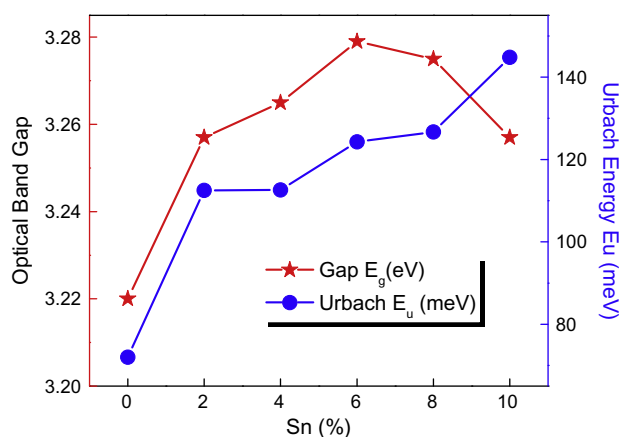


Fig. 8. Variation of optical band gap and Urbach energy with the doping level.

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T) \quad (2)$$

where  $T$  is the normalized transmittance and  $d$  is the film thickness (see Table 1).

Fig. 6 shows Tauc plots, i.e.  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$ . The calculated optical band gap of the prepared films varies between 3.22 and 3.28 eV. We observe first an increase of the optical band gap by increasing the doping concentration from 0% to 6%, followed by a decrease at higher doping levels 8% and 10% (Fig. 8). In the literature, the effect of Sn doping on the band gap of ZnO films is controversial; some authors observed a band gap narrowing [25–27] other a band gap widening [28,22,29–32] by increasing the Sn concentration. The ab initio calculation of the band structure of Sn-doped ZnO support band gap narrowing data [33,34]. However, the same authors calculated theoretical dopant concentration of about  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [33,34]. We point out that the carrier concentrations of our films are lower in the range of  $10^{16}$ – $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (data not shown).

From the electrical view point, the magnitude of the band gap shift is determined by two competing mechanisms: the band gap narrowing which is a consequence of many body effects on the conduction and the valence bands; this shrinkage is counteracted by the Burstein–Moss effect [35], which gives a band gap widening as result of the blocking of lowest states in the conduction band. Calculations of Jain et al. [36] shows that the optical band narrowing is only effective for dopant concentration higher than  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . The results of our study agree perfectly with this theoretical work, since for moderate dopant concentrations of  $10^{16}$ – $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , we observe globally an increase in the bang gap



energy of ZSO compared to un-doped ZnO. Only for higher Sn concentration of 8% and 10%, the narrowing of the band gap is observed. This shrinkage is due to the change of the carrier impurity interaction energy depending on the ionization energy of dopant impurity, Sn [37].

As stated above, the above explanations stand only from electrical view points. The band gap, and more generally the electrical properties of thin film depend on film thickness, crystalline orientation, defects and impurities, strains and grain boundaries. The structural disorder of semiconducting film is often related to the presence of the Urbach tail for the sub-band gap photon energy. As seen in the transmittance spectra the Urbach tail is present in doped ZSO and mainly at 10% concentration. This energy is calculated by using the following equation [38]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (3)$$

where  $\alpha_0$  is a constant,  $E_U$  is the Urbach energy, which characterizes the slope of the exponential edge. Fig. 7 shows an example of Urbach plots of the ZSO films. The value of  $E_U$  was obtained from the inverse of the slope of  $\ln(\alpha)$  versus  $(h\nu)$ .  $E_U$  values change inversely with optical band gap. Fig. 8 shows the variation of the optical band gap together with the Urbach tail energy as a function of Sn doping level. We observe an increase of the Urbach energy by increasing the Sn doping which suggests an increase in disorder which could be explained by the presence of new crystalline orientation due to Sn doping (XRD data). In particular, we point out the very high value of Urbach energy of 145 meV in case of 10% ZSO film which suggests a high structural disorder of the film. This later is in good agreements with XRD data that shows a decrease in degree of crystallinity of the film. This band gap narrowing at higher doping level could be associated also to structural disorder and the high Urbach tail energy.

#### 4. Conclusion

Sn-doped ZnO thin films with high concentration (10%) were deposited by ultrasonic spray technique with a non aqueous solution. The effects of Sn concentration on the structural and optical properties of films were investigated. The deposited films of un-doped and Sn-doped ZnO showed that the films have polycrystalline structure which preserve their (002) preferential orientation. It is observed that 8% represents the limit of Sn-concentration without deterioration of the crystalline and structural properties of ZnO films. The grain sizes increased with increasing Sn concentration and have a regular shape with improved connectivity. The optical transmission increases and becomes important for  $\lambda > 380$  nm, which proves that Sn-doped ZnO thin films have an excellent transparency in the visible range while the optical gap is reduced with increasing in Sn/Zn doping ratio. This is linked to the disorder accompanying the incorporation of Sn within ZnO film. The optical band gap of ZnO films increases with the doping percentage of Sn. From the obtained results, it is found that the optimal doping concentration is 4% seems, it has enhanced crystalline and structural properties, as well as its transmittance is similar or even higher than non-doped ZnO. The shift in the band gap energy with Sn doping is discussed in terms

of widening due to Burstein–Moss effect and narrowing due to many-body effect. Additional effect on narrowing is attributed to film disorder and high Urbach tail energy.

#### References

- [1] U. Rau, M. Schmidt, *Thin Solid Films* 387 (2001) 141–146.
- [2] S.T. Shishiyannu, T.S. Shishiyannu, O.I. Lupan, *Sens. Actuators, B* 107 (2005) 379–386.
- [3] J.M. Szarko, J.K. Song, C.W. Blackledge, I. Swart, S.R. Leone, S. Li, Y. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* 404 (2005) 171–176.
- [4] T. Ootsuka, Z. Liu, M. Osamura, Y. Fukuzawa, R. Kuroda, Y. Suzuki, *Thin Solid Films* 476 (2005) 30–34.
- [5] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, H. Ma, *Thin Solid Films* 483 (2005) 296–300.
- [6] J. Ma, F. Ji, D. Zhang, H. Ma, S. Li, *Thin Solid Films* 357 (1999) 98–101.
- [7] D.A. Lamb, S.J.C. Irvine, *J. Cryst. Growth* 273 (2004) 111–117.
- [8] J. Zou, S. Zhou, C. Xia, Y. Hang, J. Xu, S. Gu, *J. Cryst. Growth* 280 (2005) 185–190.
- [9] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. Braz Fernandez, P. Vilarinho, R. Martins, *Vacuum* 64 (2002) 281–285.
- [10] A.A. EL-Fadl, G.A. Mohamed, A.B. Abd EL-Moiz, M. Roshad, *Physica B* 366 (2005) 44–54.
- [11] Chien-Yie Tsay, Hua-Chi Cheng, Yen-Ting Tung, Wei-Hsing Tuan, *Chung-Kwei Lin, Thin Solid Films* 517 (3) (2008) 1032–1036.
- [12] Zhanchang Pan, Xinlong Tian, Shoukun Wu, Chumin Xiao, Zhuliang Li, Jianfeng Deng, Guanghui Hua, Zhigang Wei, *Superlattices Microstruct.* 54 (2013) 107–117.
- [13] E. Holmelund, J. Schou, S. Tougaard, N.B. Larsen, *Appl. Surf. Sci.* 197–198 (2002) 467–471.
- [14] M.R. Vaezi, S.K. Sadrezaad, *Mater. Sci. Eng., B* 141 (2007) 23–27.
- [15] Y. Caglar, S. Aksoy, S. Ilican, M. Caglar, *Superlattices Microstruct.* 46 (2009) 469–475.
- [16] A.D. Acharya, Shweta Moghe, Richa Panda, S.B. Shrivastava, Mohan Gangrade, T. Shripathi, D.M. Phase, V. Ganesan, *J. Mol. Struct.* 1022 (2012) 8–15.
- [17] F. Kadi Allah, S. Yapi Abe, C.M. Nunez, A. Khelil, L. Cattin, M. Morsli, J.C. Bernede, A. Bougrine, M.A. del Valle, F.R. Diaz, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 9241–9247.
- [18] D. Perednis, *Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells*, Doctor of Natural Sciences, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich, 2003.
- [19] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7204–7210.
- [20] C.Y. Tsay, H.C. Cheng, Y.T. Tung, W.H. Tuan, C.K. Lin, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1032–1036.
- [21] T.T. Trinh, N.H. Tu, H.H. Le, K.Y. Ryu, K.B. Le, K. Pillai, J. Yi, *Sens. Actuators, B* 152 (2011) 73–81.
- [22] H. Abdullah, S. Selmani, M.N. Norazia, P.S. Menon, S. Shaari, C.F. Dee, *Sains Malaysiana* 40 (2011) 245–250.
- [23] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum Press, London and New York, 1974, pp. 159–220.
- [24] J.D. Ingle, S.E. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Prentice Hall, New Jersey, 1988.
- [25] S. Aksoy, Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, *Opt. Appl.* 40 (1) (2010) 7–14.
- [26] K.C. Yung, H. Liem, H.S. Choy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 185002.
- [27] H. Benelmadjat, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, *Opt. Laser Technol.* 41 (2009) 630–633.
- [28] Chueh-Jung Huang, Hsiuping J. 16 (2008) 151–162.
- [29] Chien-Yie Tsay, Hua-Chi Cheng, Yen-Ting Tung, Wei-Hsing Tuan, *Chung-Kwei Lin, Thin Solid Films* 517 (2008) 1032–1036.
- [30] V. Shelke, B.K. Sonawane, M.P. Bhole, D.S. Patil, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 23 (2012) 451–456.
- [31] H. Abdullah, M.N. Norazia, S. Shaari, M.Z. Nuawi, N.S. Mohamed Dan, *Am. J. Eng. Appl. Sci.* 3 (1) (2010) 171–179.
- [32] NATH Rajarshi Krishna, NATH Siddhartha Sankar, *Sensors Transducers J.* 108 (9) (2009) 168–179.
- [33] Xiurong Qu, Shuchen Lu, Lina Bai, Qingguo Meng, Dechang Jia, *Physica B* 407 (2012) 268–270.
- [34] Zhihua Xiong, Lanli Chen, Cuiqun He, Zhijun Liang, *J. Phys: Conf. Ser.* 276 (2011) 012194.
- [35] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, third ed., Prentice Hall, 2001.
- [36] A. Jain, P. Sagar, R.M. Mehra, *Solid State Electron.* 50 (2006) 1420–1424.
- [37] S.C. Jain, D.J. Roulston, *Solid State Electron.* 34 (1991) 453–465.
- [38] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.

# Effect of Sn Doping on the Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis

Nadia Chahmat<sup>1</sup>, Ammar Haddad<sup>1</sup>, Azzedine Ain-Souya<sup>1</sup>, Rachid Ganfoudi<sup>1</sup>,  
Nadir Attaf<sup>2</sup>, Mouhamed Salah Aida<sup>2</sup>, Mokhtar Ghers<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Surfaces and Interfaces (LESIMS), Department of Physics, Faculty of Science,  
University Badji Mokhtar of Annaba, Annaba, Algeria

<sup>2</sup>Laboratory of Thin Films Surfaces and Interface, Faculty of Science, Department of Physics,  
University Mentouri of Constantine, Constantine, Algeria  
Email: chahmatsou@yahoo.fr

Received July 26, 2012; revised September 3, 2012; accepted September 28, 2012

## ABSTRACT

Layers of transparent and conductive Sn-doped zinc oxide (ZnO) have been prepared using chemical reactive liquid phase (spray) method on glass substrates. X-ray diffraction analysis shows that the obtained layers show preferential grains orientation along the direction (002). Microstructural analysis indicates that the thickness of the deposited films is independent of Sn content, *i.e.* 408 nm, and that the average grain size increases with increasing Sn content, ranging from 31 nm to 42 nm. The value of the optical gap obtained using UV-visible transmission spectroscopy method increases slightly from 3.1 eV to 3.3 eV. Moreover, transmission curves reveal that the prepared thin films are transparent in the visible domain.

**Keywords:** ZnO Thin Films; Ultrasonic Spray; Semiconductor doping; Optical Gap

## 1. Introduction

Due to the excellent structural and optical properties, zinc oxide (ZnO) thin films have wide applications as solar cells [1], gas sensors [2], light emitting diodes (LED's), laser systems [3] and transparent electrodes [4]. Moreover, they can be prepared by different techniques, such as magnetron sputtering [5], reactive evaporation [6], chemical vapor deposition (CVD) [7], pulsed laser deposition (PLD) [8] and spray pyrolysis [9].

Among these methods, the spray pyrolysis technique has several advantages, such as, simplicity, safety, and low cost of the apparatus and raw materials.

Zinc oxide is a semiconductor with a direct large gap and generally, crystallizes in wurtzite structure [10]. However, the size, the orientation of grains and the surface quality depend on the conditions in which the material was prepared and the different treatments which can be made. Indeed, surface states of semiconductor materials generate superficial electronic properties which are often significantly affected by their interactions with foreign elements.

In the present study, we have investigated the effect of a larger Sn doping ratio range (up to 10%) on the structural and optical properties of tin doped zinc oxide thin films deposited by ultrasonic spray. Moreover, ZnO thin

films were deposited by ultrasonic spray technique with a non aqueous starting solution [11].

There have been extensive studies on the crystalline structure, optical transmittance of doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis methods [12]. There are, however, few studies on optical constants, and absorption coefficient of doped ZnO thin films. In this paper, we study the effect of different Sn percentages on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis.

## 2. Experimental

The films were grown onto glass substrates, using a typical spray pyrolysis system. The starting solution is composed with 0.1 molarity of zinc acetate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) salt diluted in methanol. Sn doping is achieved by adding a small quantity of ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in the solution. The weight of the added doping source is calculated as function of the desired Sn/Zn ratio. The latter was varied in the range of 0% - 10%. The prepared solution is then sprayed on the heated glass substrates by ultrasonic nebulizer system (Sonics) which transforms the liquid to a stream formed with uniform and fine droplets of 40  $\mu\text{m}$  average diameter (given by the manufacturer). The temperature of the substrates was 350°C.

The spray pyrolysis method is one of the most commonly used methods for preparation of transparent and conducting oxides owing to its simplicity, safety, non-vacuum system of deposition and hence inexpensive method. Other advantages of the spray pyrolysis method are that it can be adapted easily for production of large-area films, and to get varying band gap materials during the deposition process.

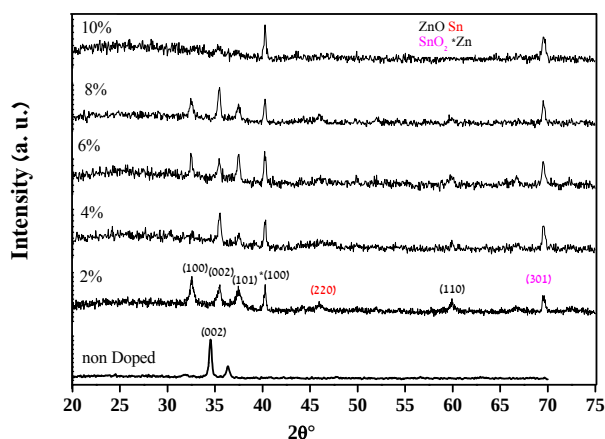
The crystalline structure was studied by X-ray diffraction measurements using a Bruker D8 Advance diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda_{\text{Cu}} = 0.154056$  nm). The diffractometer reflections were taken at room temperature and the value of  $2\theta$  were swapped between  $20^\circ$  and  $70^\circ$ . The optical transmission measurements were performed with a (UV-3101 PC-SHIMADZU) UV-Visible spectrophotometer. The thickness of the films was calculated from optical transmission by interference method.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Structural Properties

**Figure 1** shows the spectra of X-ray diffraction for thin films of Sn doped and undoped. The peaks of X-ray diffraction indicate that all obtained films are polycrystalline with hexagonal wurtzite structure and a preferential orientation of c axis perpendicular to the substrate. There was no significant difference for the films undoped and Sn doped. Both kinds of spectra represent the dominant peak (002) which is located  $2\theta = 34.09^\circ$  and  $34.55^\circ$ , respectively. Authors attribute this shift to the substitution of zinc and tin in the hexagonal structure. This result is in good agreement with literature data [13-15]. Another major orientation present is (100) and (101) are also seen in **Figure 1**.

It is also evident in **Figure 1** that the preferential (002) peak intensity increases with increasing Sn dopant concentration. This indicates an improvement in films crys-



**Figure 1.** X-ray diffraction spectra of un-doped and Sn doped ZnO thin films.

tallinity with Sn film doping. However, for concentrations above 8% the films crystallinity is degraded [16] with Sn doping and the preferential orientation are changed from (002) to (101) and (100) [17,18]. This discrepancy may be due to the difference in the surface reactions.

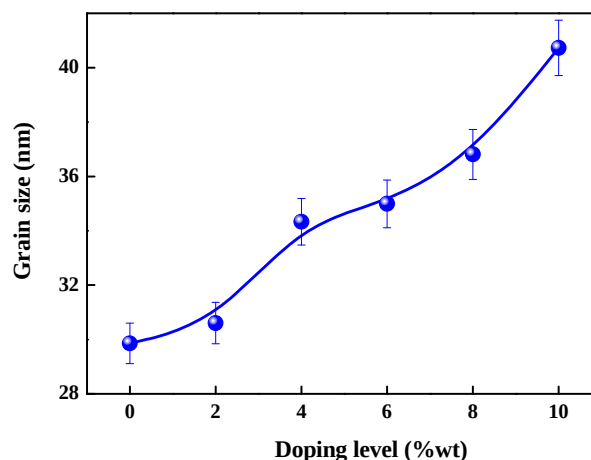
The grain size of crystallites was calculated using a well-known Scherrer's formula [19]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

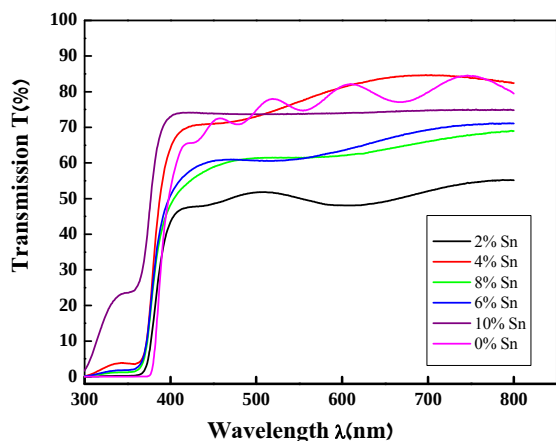
where  $D$  is the grain size of crystallite,  $\lambda$  ( $=1.54059\text{\AA}$ ) the wavelength of X-rays used,  $\beta$  the broadening of diffraction line measured at half its maximum intensity in radians and  $\theta$  is the angle of diffraction. The values of grain size are found to be 31 nm to 41.37 nm for Sn doped ZnO and 29 nm for ZnO non doped thin films. **Figure 2** shows the variation of the grain size calculated from the X-ray diffraction patterns as mentioned in experimental section. The grain size of the films increases with different introduced percentages of the Sn.

#### 3.2. Optical Properties

The optical properties of thin films of ZnO undoped and doped Sn was determined from the transmission measurement in the range of 300 - 800 nm. **Figure 3** shows the optical transmission of the doped films deposited onto the glass substrates. The transmission of the films changes with the Sn percentage doping. The properties of the films vary with the percentage of the doping element and this causes light loss on the films. Thus, the changes in the transmission take place. The fundamental absorption edge of the films corresponds to electron transitions from valence band to conduction band and this edge can be used to calculate the optical band gap of the films. The transmission decreases slightly when the percentage of Sn increases. All films show a high transmission in the UV-Vis and with a sharp absorption edge at 380 nm.



**Figure 2.** Variation of grain size with doping level.



**Figure 3. The transmittance spectra of un-doped and Sn doped ZnO thin films.**

The absorption coefficient  $\alpha$  of ZnO films was determined from transmittance measurements. The films absorption coefficient was calculated using the following expression:

$$\alpha = -(1/d) \ln(T) \quad (2)$$

where  $T$  is the normalized transmittance and  $d$  is the film thickness. These absorption coefficient values were used to determine optical energy gap. The energy gap ( $E_g$ ) was estimated by assuming a direct transition between valence and conduction bands from the expression:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

where  $A$  is a constant,  $h\nu$  is the photon energy and  $E_g$  is the optical band. **Figure 4** shows plots of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $(h\nu)$ . The optical band gap of the films was calculated from these plots.

The Optical energy gap was derived assuming a direct transition between the edges of the valence band and the conduction band. The plot of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $(h\nu)$  gives by extrapolation of the linear region of the resulting curve the optical band gap value.

The calculated optical gap of samples increases with increasing the percentage of Sn from 3.256 eV for un-doped ZnO films to 3.3 eV for ZnO doped Sn. This shift of absorption of nanocrystalline films of ZnO doped Sn can be explained by the Burstein-Moss effect [20] while assuming the increase in carrier concentration that blocks the lowest states in the conduction band.

The absorption coefficient of films shows a tail for subband gap photon energy; this tail is so-called Urbach tail. The latter, which is closely related to the disorder in the film network, is expressed as [20]:

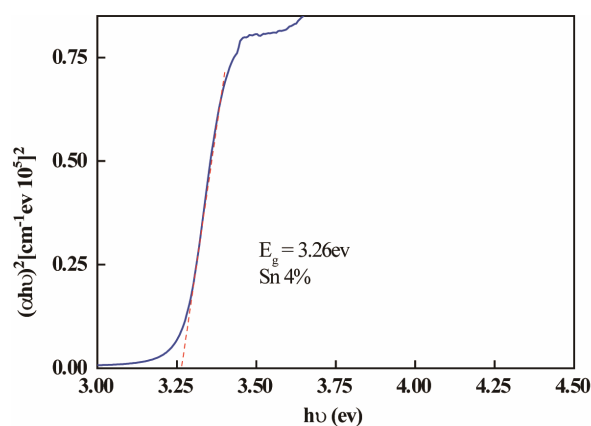
$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_U) \quad (4)$$

where  $\alpha_0$  is a constant,  $E_U$  is the Urbach energy, which characterizes the slope of the exponential edge. The

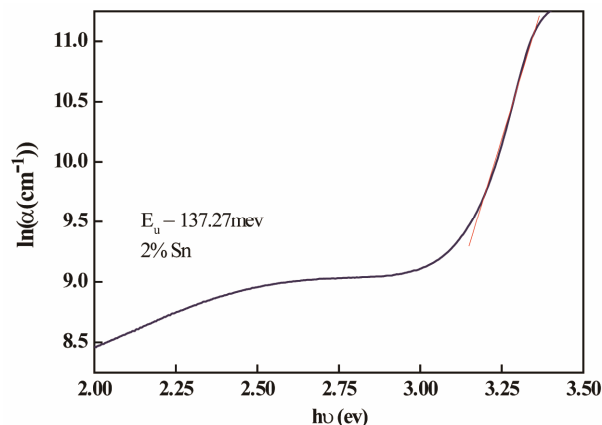
above equation describes the optical transition between occupied state in the valence band tail to unoccupied state of the conduction band edge. **Figure 5** shows Urbach plots of the films. The value of  $E_U$  was obtained from the inverse of the slope of  $\ln \alpha$  versus  $(h\nu)$ .  $E_U$  values change inversely with optical band gap.

**Figure 6** shows the variations of the optical gap together with the Urbach tail energy as a function of Sn doping level. It is clear that the optical gap is reduced with Sn doping. This band gap narrowing is due to the increase in the band tail width as shown in **Figure 6**. It is worth to bear in mind that the Urbach tail energy is closely related to the disorder in the film network. Since the ion radius of Sn is larger than Zn [20], the Sn introduction into the films is then followed by the lattice distortion and consequently disorder creation which cause the optical reduction. The same conclusion has been reported by A. Hafdallah *et al.* [11] in In doped ZnO.

The optical gap increases with the Sn doping concentration up to the percentage of 8%. Above this doping level, the gap value decreases. This shows that the percentage of 8% is the solubility limit of Sn in ZnO.

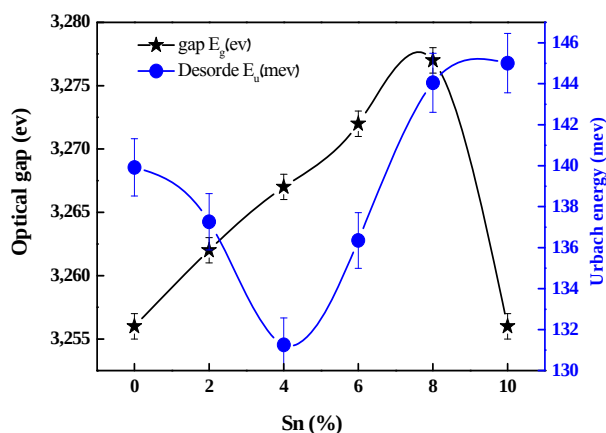


**Figure 4. The plots of  $(\alpha h\nu)^2$  as function of photon energy of the ZnO doped Sn.**



**Figure 5. The Urbach plots of the doped thin ZnO.**





**Figure 6.** The effect Sn dopant on optical band gap and Urbach energy of the films.

#### 4. Conclusions

ZnO thin films were deposited by ultrasonic spray technique with a non aqueous solution. The effect of Sn concentration on the structural and optical properties of films was investigated. The deposited films of ZnO undoped and doped Sn showed that the films have polycrystalline structure with preserve their (002) preferential orientation. The grain sizes increased depending on the increasing Sn concentration.

The optical transmission increases and becomes important for  $\lambda > 380$  nm, which proves that the ZnO thin films Sn doped have an excellent transparency in the visible game while the optical gap is reduced with increasing in Sn/Zn doping ratio. This is linked to the disorder with incorporation Sn in the film.

The optical gap of ZnO films increases with the percentage of Sn doping. When the limit of 8% doping is reached, the gap is reduced.

#### REFERENCES

- [1] J. B. Baxter and E. S. Aydil, "Dye-Sensitized Solar Cells Based on Semiconductor Morphologies with ZnO Nanowires," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 90, No. 5, 2006, pp. 607-622.  
[doi:10.1016/j.solmat.2005.05.010](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.05.010)
- [2] S. T. Shishiyuan, T. S. Shishiyuan and O. I. Lupan, "Sensing Characteristics of Tin-Doped ZnO Thin Films as NO<sub>2</sub> Gas Sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 107, No. 1, 2005, pp. 379-386.  
[doi:10.1016/j.snb.2004.10.030](https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.10.030)
- [3] J. M. Szarko, J. K. Song, B. C. W. Lackledge, I. Swart, S. R. Leone, S. Li, *et al.*, "Optical Injection Probing of Single ZnO Tetrapod Lasers," *Chemical Physics Letters*, Vol. 404, No. 1-3, 2005, pp. 171-176.  
[doi:10.1016/j.cplett.2005.01.063](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.01.063)
- [4] T. Ootsuka, Z. Liu, M. Osamura, Y. Fukuzawa, R. Kuroda, Y. Suzuki, *et al.*, "Studies on Aluminum-Doped ZnO Films for Transparent Electrode and Antireflection Coating of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Optoelectronic Devices," *Thin Solid Films*, Vol. 476, No. 1, 2005, pp. 30-34.  
[doi:10.1016/j.tsf.2004.06.145](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.06.145)
- [5] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang and H. Ma, "Influence of Annealing on the Properties of ZnO: Ga Films Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, Vol. 483, No. 1-2, 2005, pp. 296-300.  
[doi:10.1016/j.tsf.2005.01.013](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.01.013)
- [6] J. Ma, F. Ji, D. Zhang, H. Ma and S. Li, "Optical and Electronic Properties of Transparent Conducting ZnO and ZnO: Al Films Prepared by Evaporating Method," *Thin Solid Films*, Vol. 357, No. 2, 1999, pp. 98-101.  
[doi:10.1016/S0040-6090\(99\)00357-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00357-0)
- [7] D. A. Lamb and S. J. C. Irvine, "Growth Properties of Thin Film ZnO Deposited by MOCVD with n-Butyl Alcohol as the Oxygen Precursor," *Journal Crystal Growth*, Vol. 273, No. 1-2, 2004, pp. 111-117.  
[doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.08.027](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.08.027)
- [8] J. Zou, S. Zhou, C. Xia, Y. Hang, J. Xu, S. Gu, *et al.*, "Structural Optical and Electrical Properties of ZnO Films Grown on c-Plane Sapphire and (1 0 0)  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> by Pulse Laser Deposition," *Journal Crystal Growth*, Vol. 280, No. 1-2, 2005, pp. 185-190.  
[doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.03.036](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.03.036)
- [9] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. Braz Fernandez, P. Vilarinho and R. Martins, "Effect of Different Dopant Elements on the Properties of ZnO Thin Films," *Vacuum*, Vol. 64, No. 3-4, 2002, pp. 281-285.  
[doi:10.1016/S0042-207X\(01\)00322-0](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00322-0)
- [10] A. A. EL-Fadl, G. A. Mohamed, A. B. Abd EL-Moiz and M. Rashad, "Optical Constants of Zn<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O Films Prepared by Chemical Bath Deposition Technique," *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 366, No. 1-4, 2005, pp. 44-54.
- [11] A. Hafdallah, F. Yanineb, M. S. Aida and N. Attaf, "In Doped ZnO Thin Films," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, No. 26, 2011, pp. 7267-7270.  
[doi:10.1016/j.jallcom.2011.04.058](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.058)
- [12] M. A. Lucio-López, M. A. Luna-Arias, A. Maldonado, M. de la L. Olvera and D. R. Acosta, "Preparation of Conducting and Transparent Indium-Doped ZnO Thin Films by Chemical Spray," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 90, No. 6, 2006, pp. 733-741.  
[doi:10.1016/j.solmat.2005.04.010](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.04.010)
- [13] Y. Caglar, S. Ilcan, M. Caglar and F. Yakuphanoglu, "Effects of Al and Sn Dopants on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films," *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 67, No. 3-4, 2007, pp. 1113-1119.
- [14] J.-H. Lee and B.-O. Park, "Characteristics of Al-doped ZnO Thin Films Obtained by Ultrasonic Spray Pyrolysis Effects of Al Doping and an Annealing Treatment," *Thin Solid Films*, Vol. 426, No. 1-2, 2003, pp. 94-99.  
[doi:10.1016/S0040-6090\(03\)00014-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00014-2)
- [15] Z.-Q. Xu, H. Deng, Y. Li and H. Cheng, "Al-Doping Effects on Structure, Electrical and Optical Properties of c-Axis-Orientated ZnO: Al Thin Films," *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 9, No. 1-3, 2006, pp. 132-135.  
[doi:10.1016/j.mssp.2006.01.082](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2006.01.082)
- [16] S. Ilcan, Y. Caglar, M. Caglar and B. Demirci, "Polycrystalline Indium-Doped ZnO Thin Films: Preparation



- and Characterization,” *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 10, No. 10, 2008, pp. 2592-2598
- [17] S. Ilcan, Y. Caglar, M. Caglar and F. Yakuphanoglu, “Electrical Conductivity, Optical and Structural Properties of Indium-Doped ZnO Nanofiber Thin Film Deposited by Spray Pyrolysis Method,” *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 35, No. 1, 2006, pp. 131-138. [doi:10.1016/j.physe.2006.07.009](https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.07.009)
- [18] M. A. Kaid and A. Ashour, “Preparation of ZnO-Doped Al Films by Spray Pyrolysis Technique,” *Applied Surface Science*, Vol. 253, No. 6, 2007, pp. 3029-3033. [doi:10.1016/j.apsusc.2006.06.045](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.06.045)
- [19] B. D. Cullity and S. R. Stock, “Elements of X-Ray Diffraction,” 3rd Edition, Prentice Hall, 2001.
- [20] F. Paraguay, W. Estrada, D. R. Acosta, E. Andrade and M. Miki-Yoshida, “Growth, Structure and Optical Characterization of High Quality ZnO Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis,” *Thin Solid Films*, Vol. 350, No. 1-2, 1999, pp. 192-202. [doi:10.1016/S0040-6090\(99\)00050-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00050-4)