

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

Université 20 août 1955-Skikda



N° : D02P211901D

Faculté des Sciences

Département de Physique

**Thèse de Doctorat LMD**

Domaine : Sciences de la matière - Spécialité: Physique des matériaux

Présentée par

**M<sup>me</sup> Wissam KEROUR**

Thème :

**Réalisation, par spray en mode discontinu, et caractérisation de  
couches minces  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Na}, \text{Zn}$ )**

Soutenue le : 14/02/2019 à 10 h 00

Devant le Jury composé de:

Prof. Ali MEFTAH	Université 20 août 1955-Skikda	Président
Prof. Abdenour KABIR	Université 20 août 1955-Skikda	Rapporteur
Prof. Bouzid BOUDJEMA	Université 20 août 1955-Skikda	Examineur
Prof. Noureddine BENSLIM	Université de Annaba	Examineur
Prof. Nadir ATTAF	Université de Constantine I	Examineur

Année Universitaire : 2018/2019

## **Résumé**

Dans le cadre de ce travail, des couches minces de  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (ou C12A7) non dopées et dopées Na et Zn ont été déposées par la méthode spray-CVD en mode discontinu. Leurs propriétés optiques et électriques ont été étudiées, pour une éventuelle application comme oxyde transparent et conducteur, par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Raman, spectroscopie UV-visible, spectroscopie de photoluminescence et par des mesures de la résistivité électrique et de l'épaisseur. D'après la DRX, les couches déposées par spray conventionnel sont du C12A7 polycristallin avec une orientation préférentielle le long des plans (310) tandis que celles dopées et déposées par spray-CVD, elles sont orientées suivant les plans (420). Ces couches ont été déposées avec un taux de croissance de 5.3 nm/spray en bon accord avec les mesures d'épaisseur. La transmission moyenne, déterminée à partir des spectres UV-visible varie entre 57 et 75% en fonction du nombre de sprays. L'énergie des transitions électroniques de la bande de conduction vers le niveau des cages occupées a été déterminée à la place de l'énergie de la bande interdite (ou gap optique). La résistivité électrique varie non seulement, en fonction du nombre de spray, mais aussi selon la méthode spray utilisée. Le dopage par Na améliore les propriétés physiques du C12A7 contrairement au dopage par Zn qui n'améliore que l'émission dans le bleu.

## **Mots clés**

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (ou C12A7) ; Couches minces ; Spray conventionnel ; Spray-CVD ; Dopage ; Rapport molaire

# Sommaire

Introduction générale	i
-----------------------	---

## **Chapitre I. Généralités sur les couches minces, les OTC et le $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$**

I.1. Couches minces	1
I.1. 1. Intérêt et caractéristiques de couches minces	2
I.1. 2. Applications de couches minces	4
I.1. 3. Techniques de dépôt des couches minces	5
I.1. 3. 1. Dépôt physique en phase vapeur	5
I.1. 3. 2. Dépôt chimique en phase vapeur	9
I.2. Oxydes transparents et conducteurs (OTC)	13
I.2.1. Propriétés électriques des OTC	14
I.2. 1. 1. Dopage type n	15
I.2. 1. 2. Dopage type p	17
I.2. 2. Propriétés optiques des OTC	17
I.2. 3. Critères de choix d'un OTC	20
I.2. 4. Quelques applications des OTC	21
I.2. 4. 1. Capteurs à gaz	21
I.2. 4. 2. Cellules solaires	22
I.2. 4. 3. Diodes électroluminescentes	23
I.3. Mayenite ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )	24
I.3. 1. Propriétés physiques	25
I.3. 2. Dopage du Mayenite	26

## **Chapitre II. Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation**

II.1. Méthode d'élaboration	30
II.2. Techniques de caractérisation	32
II.2.1. Diffraction des rayons X	33
II.2.2. Spectroscopie Raman	37
II.2.3. Spectroscopie UV-visible	38
II.2.4. Spectroscopie de photoluminescence	42
II.2.5. Technique des quatre pointes	44

II.2.6. Profilométrie de surface	46
----------------------------------	----

### **Chapitre III. Résultats et discussion**

III.1. Couches de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ déposées par spray conventionnelle	47
III.1. 1. Propriétés structurales	47
III.1. 1. 1. Analyse par DRX	47
III.1. 1. 2. Analyse par spectroscopie Raman	51
III.1. 1. 3. Réaction de formation du $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	52
III.1. 2. Propriétés optiques	54
III.1. 3. Propriétés de photoluminescence	58
III.1. 4. Propriétés électriques	59
III.2. Couches minces de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Na}$	60
III.2. 1. Propriétés structurales	60
III.2. 2. Propriétés optiques	63
III.2. 3. Propriétés électriques	65
III.3. Couches minces de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Zn}$	66
III.3. 1. Propriétés structurales	67
III.3. 2. Propriétés optiques	71
III.3. 3. Propriétés de photoluminescence	73
Conclusion générale	75
Références	76

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : conducteurs, isolants et semi-conducteurs. Dans un conducteur, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare la BV et la BC communément appelée gap et notée  $E_g$ . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent une énergie pour passer dans la BC. Pour un gap supérieur à celui d'un semi-conducteur, on parle d'un isolant car même à température ambiante, la BC est vide. Leur gap est beaucoup supérieur à 4 eV.

Il existe une classe de semi-conducteurs qui réunit la propriété de transparence avec celle de la conduction électrique: les Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) ou de l'anglais : Transparent and Conductive Oxides (TCO). Cette double propriété de haute conductivité électrique et de bonne transparence dans le domaine spectral du visible, rend ces matériaux remarquables dans de nombreux domaines en optoélectronique, photovoltaïque, en fenêtres électro chromiques,...etc.

La découverte des OTC remonte au début du vingtième siècle, quand Bädker<sup>1</sup> a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux OTC sont apparus ensuite, citons en particulier :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO),  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{CdInO}_x$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ ...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important.

---

<sup>1</sup> K. Bädker, Annalytical Physics, 22 (1907) 749

Ce travail de thèse représente une étude de propriétés optiques et électriques de couches minces  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (ou C12A7) non dopées et dopées Na et Zn déposées par la méthode spray conventionnel et spray-CVD en mode discontinu. Dans le cadre de ce travail, la thèse s'articulera autour de trois chapitres :

Nous consacrons le premier chapitre à des généralités sur les couches minces et les oxydes transparents et conducteurs. En suite, nous faisons une présentation assez générale des propriétés du matériau à étudier (C12A7).

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les méthodes utilisées pour l'élaboration de couches minces C12A7 en occurrence la méthode spray conventionnel et la méthode spray-CVD en mode discontinu. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier les différentes propriétés de nos échantillons : la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman pour l'identification des couches déposées. Les propriétés optiques ont été étudiées par spectroscopie UV-visible en transmission et par spectroscopie de photoluminescence. Des mesures de la résistivité électrique et de l'épaisseur ont été effectuées afin de compléter l'étude des propriétés optiques et électriques.

Dans le troisième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence du nombre de sprays et du rapport molaire sur les propriétés optiques et électriques de couches minces C12A7, C12A7 : Na et C12A7 : Zn respectivement.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale qui permet de faire la synthèse des résultats obtenus.

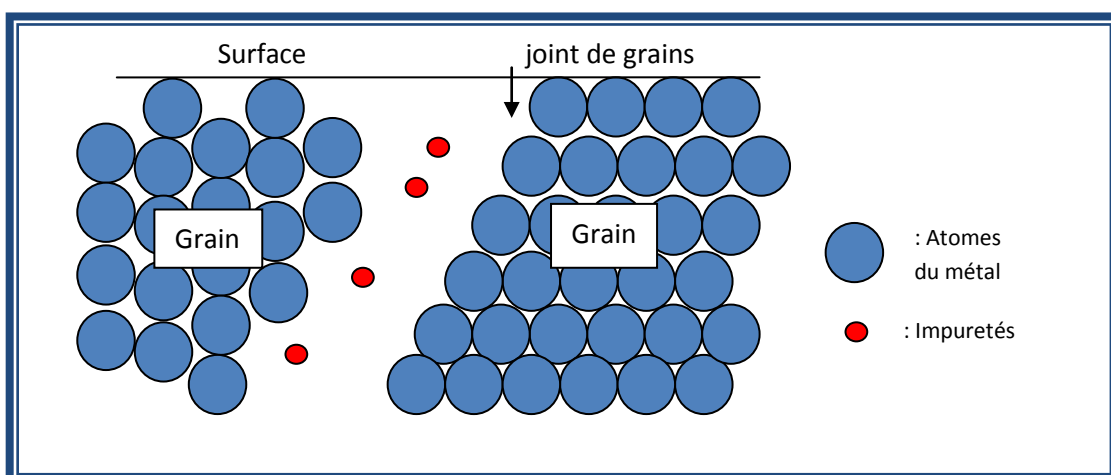
# **Chapitre I.**

## **Généralités sur les couches minces, les OTC et le $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$**

## I. 1. Couches minces

Une couche mince d'un matériau est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions géométriques (épaisseur) est très faible (quelques dizaines nanomètres à quelques micromètres). Cette faible épaisseur la rend quasi bidimensionnelle [1]. Cela explique le rôle essentiel des interactions surfacique dans l'établissement des propriétés physiques de ces matériaux. Ces propriétés diffèrent de manière significative de celles des corps massiques. Dans une couche mince, l'aire totale des grains cristallins est supérieure à celle des deux faces. Par conséquent, l'effet de frontières des grains cristallins sur ces propriétés prévaut généralement sur celui de ces faces. Ainsi, les propriétés physiques d'une couche mince dépendent essentiellement de sa morphologie interne.

En générale, les couches minces utilisées dans la pratique sont poly-cristallines ; leur état est métastable, hors équilibre et éloigné du minimum énergétique [2]. D'un point de vue microscopique, elles se composent de grains cristallins séparés par des zones contenant des impuretés qui sont les joints de grains (Figure I.1). Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince. [2]



**Figure I.1.** Représentation d'une structure poly-cristalline.

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques du matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi qu'aux conditions physiques de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince (Tableau I.1).

Les propriétés des couches minces sont aussi, très sensibles à la nature du substrat sur lequel elles sont formées. Cela explique, par exemple, le fait que des couches minces d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente [3].

### **I. 1. 1. Intérêt et caractéristiques de couches minces**

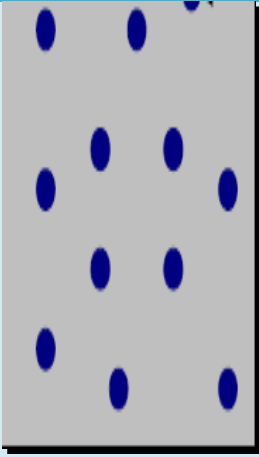
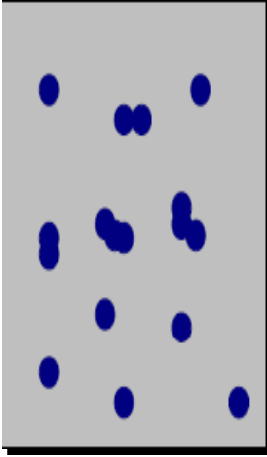
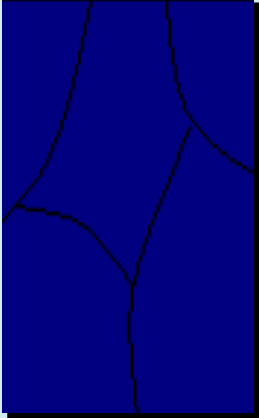
L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité de la technologie mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile et peu coûteuse).

Une grande variété de matériaux peut être élaborée sous forme de couches minces. Nous citons les métaux, les alliages (possibilité de faire plusieurs alliages : binaires, ternaires, quaternaires), les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétallique et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est : quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est construite. En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait dans la conception, à savoir que le substrat influence très fortement les propriétés physiques de la couche déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium

par exemple. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [4].

**Tableau I.1.** Evolution d'une couche mince lors du dépôt [3].

Etape	Processus	Structure	Epaisseur
<b>Nucléation</b>	Apparition sur la surface d'un substrat des petits îlots d'atomes.		<5nm
<b>Agrégation</b>	Croissance des îlots isolés ; formation d'un réseau macroscopique continu (percolation).  Mécanisme : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.		10-14nm
<b>Croissance</b>	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée.  *la structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température fusion du matériau à déposer.		>20nm

## I. 1. 2. Applications de couches minces

Aux cours du XXI<sup>ème</sup> siècle, les applications les plus pointues de couches minces se sont diversifiées dans les domaines suivants [5, 6] :

- **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passivant (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur,...ect.
- **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, photodétection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques ( contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...)
- **Mécanique**: revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion ; barrières de diffusion)...
- **Chimie**: les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices,...
- **Thermique**: l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne),
- **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...
- **Micro et nanotechnologies** : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...

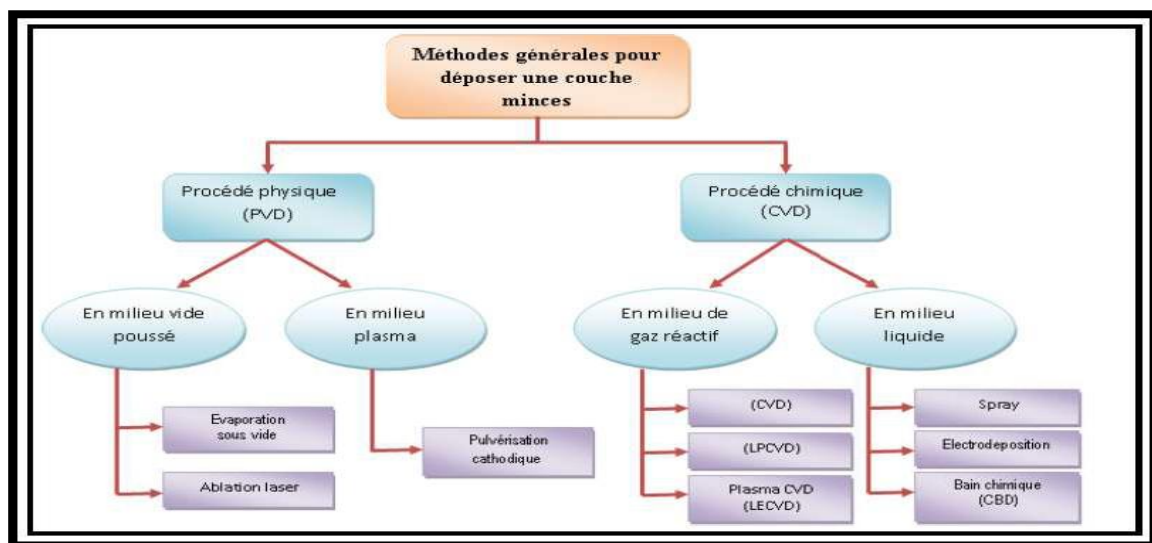
- **Magnétique** : stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

### I. 1. 3. Techniques de dépôt des couches minces

Les principales méthodes utilisées pour élaborer des couches minces peuvent être classées dans deux catégories :

- ✓ Méthodes chimiques.
- ✓ Méthodes physiques.

Les techniques les plus utilisées de dépôt des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme suivant :



**Figure I.2.** Différentes méthodes de déposition des couches minces [7].

#### I. 1. 3. 1. Dépôt physique en phase vapeur

Le dépôt de couches minces par voie physique (PVD, de l'anglais : Physical Vapour Deposition) peut être réalisé à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement (faisceau d'électrons, laser, ...). Dans la

plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Dans ce qui suit, trois des techniques PVD les plus utilisées seront présentées brièvement.

### a. Evaporation sous vide

L'évaporation est une technique PVD de dépôt de couches minces sous vide. Elle consiste à évaporer ou sublimer, le matériau à déposer, par effet Joule [8]. Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat (Figure I.3). Cette méthode est la plus simple car elle ne nécessite pas l'injection d'un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire.

Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent : il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset et le filament.

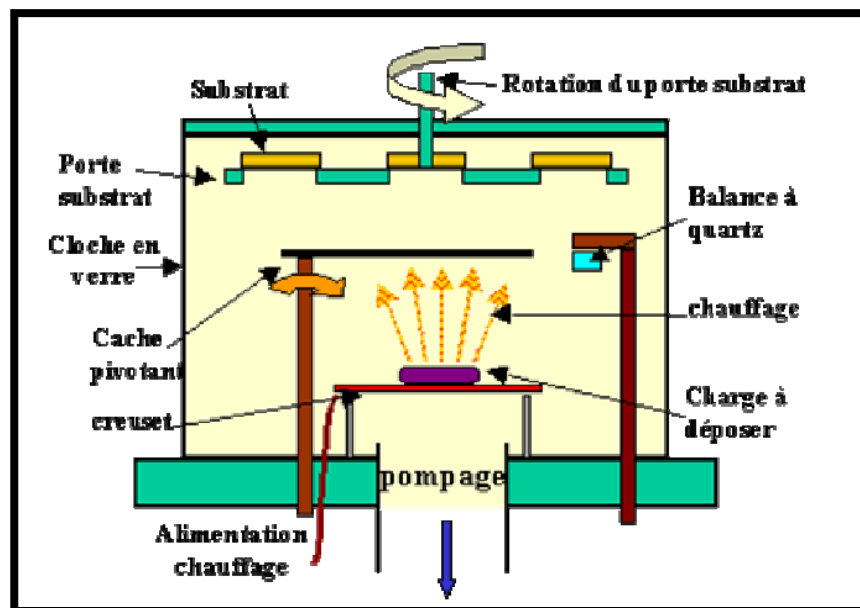


Figure I.3. Schéma du principe d'évaporation sous vide.

L'évaporation sous vide permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé [9].

### b. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare 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 (Figure I.4). Les ions de bombardement sont souvent ceux de l'argon que l'on mélange avec un autre gaz réactif, qui sont introduits dans la chambre à vide.

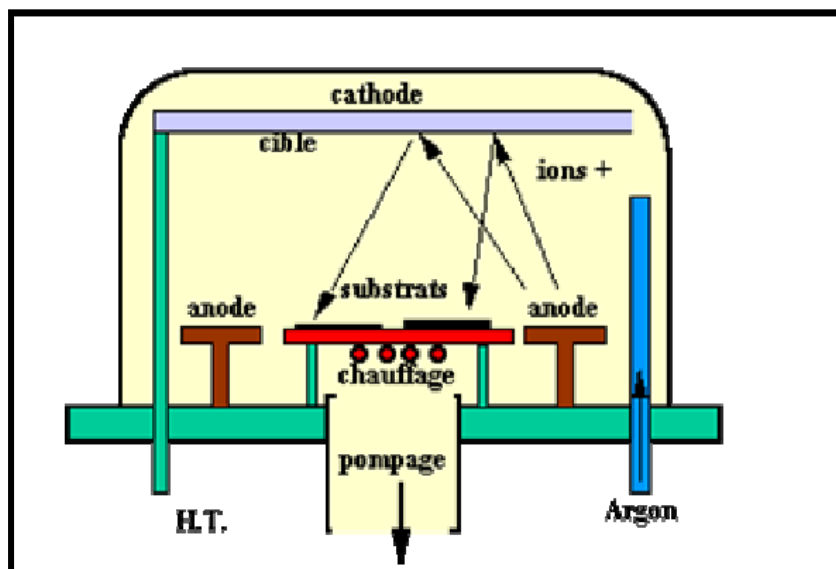


Figure I.4. Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.

L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur l'électrode porte cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon par collisions électroniques et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir. L'intérêt de l'emploi d'une tension radio fréquence (RF) de 13.56 MHz réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface du substrat en contact avec le plasma. Ce phénomène se produit lors d'un dépôt de couche isolante. De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible ce qui éviterait l'arrêt de la décharge [10].

### c. Ablation laser

La technique de l'ablation laser (En anglais : Pulsed Laser Deposition, PLD) consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume (Figure I.5).

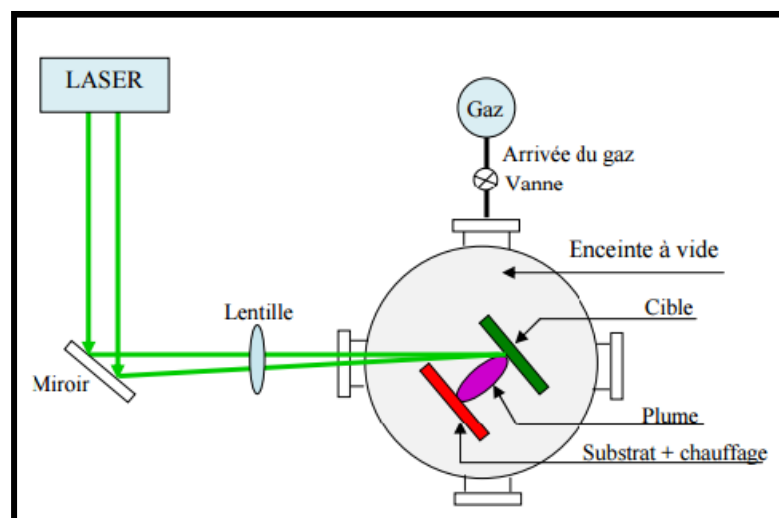


Figure I.5. Schéma du principe de l'ablation laser [12].

Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est généralement de l'ordre de 10 à 50  $\text{MW}/\text{cm}^2$  pour les lasers de type UV [11]. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion.

### I. 1. 3. 2. Dépôt chimique en phase vapeur

Quant à l'élaboration par voie chimique CVD, (de l'anglais : Chemical Vapour Deposition), les techniques qui dépendent des réactions en phase vapeur et des réactions en milieu liquide sont couramment utilisées.

Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée.

Les molécules adsorbées soient elles se décomposent thermiquement soient elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat. Dans les réactions en milieu liquide, la synthèse est la plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants.

Quelques techniques chimiques couramment utilisées seront décrites dans ce qui suit :

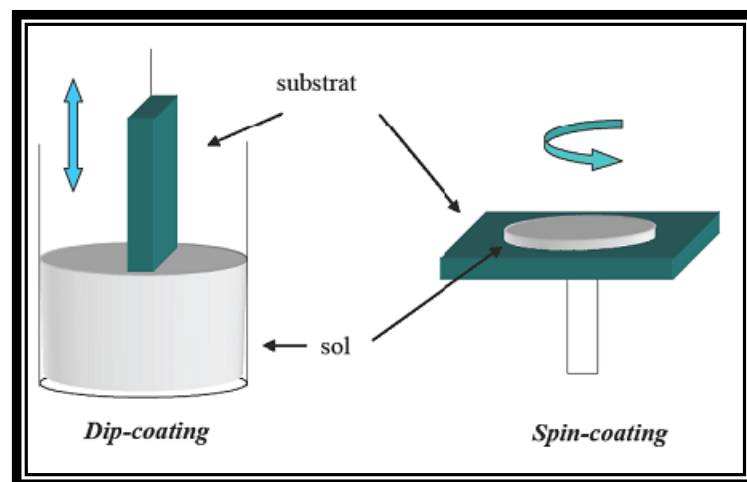
#### a. Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en

suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " gel ". Ces gels dits " humides" sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel).

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes comme il est montré sur la figure I.6:

- Le " spin-coating" ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [13].
- Le " dip-coating " ou trempé : procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [13].



**Figure I.6.** Schéma des deux modes de dépôt de la méthode sol-gel.

### b. Dépôt par bain chimique (CBD)

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition : CBD) [14], se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéronucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent être adsorbés sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène.

### c. Spray pyrolyse

La méthode spray est l'une des techniques les plus utilisées vu sa rapidité, sa simplicité de mise en œuvre et son adaptation à la réalisation de grandes surfaces avec une très bonne homogénéité, ce qui rend la technique industrialisable.

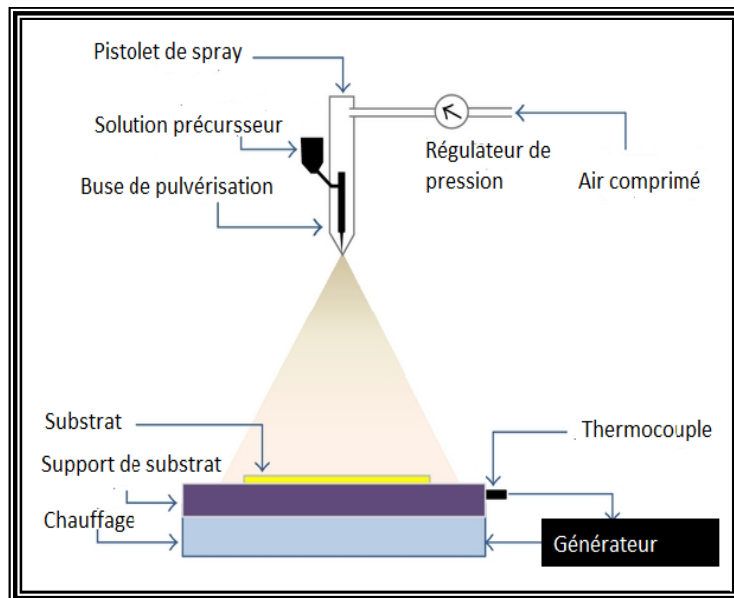
La technique spray pyrolyse est le nom le plus courant de la technique de pulvérisation réactive chimique. Ce nom se compose de deux mots :

- **Spray** : qui est un mot anglais indiquant le jet d'un liquide en fines gouttelettes (pulvérisation).
- **Pyrolyse** : vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat.

On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. Une solution de différents composés est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [15]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [16], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ de 50 Torr dans le cas inverse [17].

La description de la formation des films par la méthode spray pyrolyse peut être résumée comme suit (Figure I.7) :

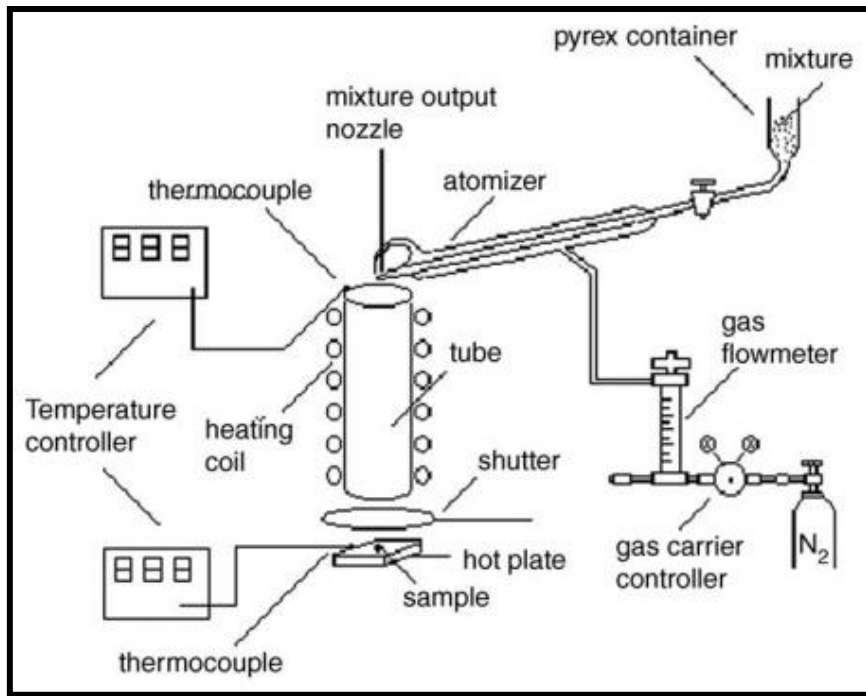
- ✚ Formation des gouttelettes à la sortie du buse de pulvérisation (bec).
- ✚ Fragmentation des solutions en fines gouttelettes de manière à obtenir un nuage de gouttes qui permet une répartition et une efficacité optimale des traitements appliqués.
- ✚ Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.



**Figure I.7.** Schéma du principe de la méthode spray pyrolyse.

#### d. Spray-CVD

La méthode spray-CVD est une réaction équivalente au procédé CVD mais avec les facilités des dépôts de spray pyrolyse. Dans la méthode spray-CVD, la transformation des fines gouttelettes contenant les précurseurs de la phase liquide à la phase gazeuse (évaporation) est effectuée à l'aide d'une source de chaleur installée entre le bec et le substrat (Figure I.8). Cette source de chaleur peut être une résistance ou une lampe infrarouge.



**Figure I.8.** Schéma présentant le montage de la méthode spray-CVD.

## I. 2. Oxydes transparents et conducteurs (OTC)

Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) sont des semi-conducteurs qui regroupent deux propriétés : la conduction électrique et la transparence optique dans le visible. Généralement, les matériaux conducteurs, comme les métaux, ont une faible transparence optique et les matériaux transparents, comme les oxydes, présentent une faible conductivité électrique. La combinaison de la conductivité électrique et la transparence optique est extrêmement utile dans le domaine de l'électronique et aussi, dans le domaine de l'optoélectronique. L'utilisation des matériaux OTC dans les afficheurs, les cellules solaires, les capteurs de gaz et d'autres domaines, les a rendus sujet de recherches intenses depuis leur première découverte. La première découverte des OTC remonte au début du vingtième siècle quand Bädker [18] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium ( $\text{CdO}$ ), déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse, étaient à la fois conductrices et

transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux OTC sont apparus ensuite. Nous citons en particulier:  $\text{In}_2\text{O}_3$  [19],  $\text{SnO}_2$  [20],  $\text{ZnO}$  [21],  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  [22],  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  [23],  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$  (ITO) [24],  $\text{ZnO} : \text{Al}$  [25],  $\text{MgZnO} : \text{Ga}$  [26],  $\text{MgZnO} : \text{Cd}$  [27],  $\text{TiO}_2$  [28],  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  [29] ... etc.

### I. 2.1. Propriétés électriques des OTC

La conductivité électrique  $\sigma$  d'un OTC massif peut être déterminée à partir de la théorie des électrons libres [30]. Comme la plupart des matériaux OTC sont des semi-conducteurs de type n, les porteurs de charges majoritaires sont les électrons de la bande de conduction.

La conductivité électrique  $\sigma$  (en  $\text{S cm}^{-1}$ ), est le produit de la densité de porteurs de charges  $n$  (en  $\text{cm}^{-3}$ ), de la mobilité  $\mu$  de ces charges (en  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) et de la charge électrique élémentaire de l'électron  $q$  (Eq. I.1). La résistivité  $\rho$  est définie comme l'inverse de la conductivité. Elle s'exprime en  $\Omega \text{ cm}$ .

$$\sigma = nq\mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.1})$$

Les OTC typiques disposent d'une large bande interdite ( $E_g > 3 \text{ eV}$ ) telle qu'une excitation thermique des électrons de la bande de valence à température ambiante ( $k_B T \approx 0.03 \text{ eV}$ ) est négligeable. Pour cela, les OTC stoechiométriques ayant une structure cristalline parfaite se comportent comme des isolants. La nature conductrice de ces matériaux est due à la présence de défauts dans la maille des oxydes métalliques.

Les lacunes d'oxygène notées  $V_{\text{O}}$  apparaissent pendant la croissance d'une couche d'un oxyde métallique. Dans l'oxyde d'étain intrinsèque  $\text{SnO}_2$  (noté parfois  $\text{SnO}_{2-x}$  pour symboliser la sous-stoichiométrie), les lacunes d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conductivité électrique. Ce phénomène se produit même à la température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités électriques assez faibles:  $\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  [31] et  $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} \approx 2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  [32]. Des études menées par Kilic et Zunger [33] ont permis de mettre en évidence la participation des atomes d'étain interstitiels  $\text{Sn}_i$  à la conduction du  $\text{SnO}_2$ . Pour l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel  $\text{Zn}_i$ . Son niveau est plus proche de la bande de conduction (BC) que le niveau des lacunes d'oxygène  $V_{\text{O}}$  [34].

Les dopants extrinsèques jouent aussi un rôle important dans la population de la bande de conduction. Leur introduction intentionnelle dans l'OTC est utile pour le contrôle de la densité des porteurs de charges. Cependant, le dopage non-intentionnel joue un rôle. Il a été trouvé que dans le cas du  $\text{ZnO}$  par exemple, la présence des impuretés d'hydrogène est responsable de la population des électrons dans la bande de conduction [35]. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou de type p.

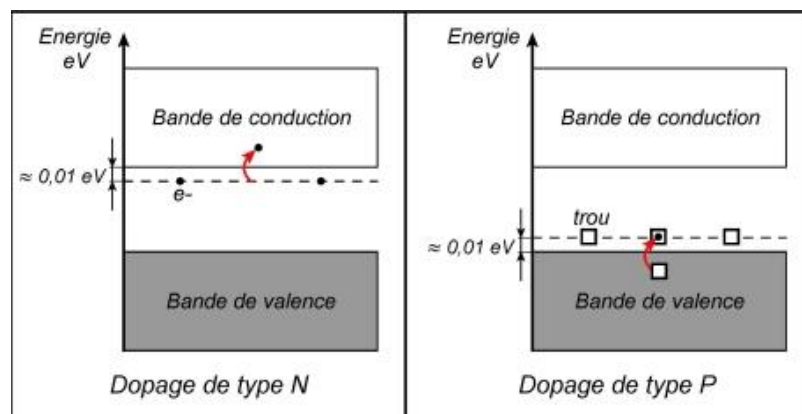
### **I. 2. 1. 1. Dopage type n**

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène [36]. Cependant, d'autres travaux se sont tournés vers la recherche d'autres dopants capables d'améliorer de plus les propriétés de ce matériau. Le dopage de l'oxyde

d'indium par étain (ITO) a donné un OTC ayant des propriétés électriques meilleures [37]. L'oxyde de zinc, à son tour, a été dopé par de nombreux éléments tels que l'aluminium (Al) [38], le gallium (Ga) [39], l'indium (In) [40], ...etc. De même, l'oxyde d'étain a été dopé par l'antimoine (Sb) [41], le niobium (Nb), le thallium (Ta) [42] et par des métaux de transitions comme le cuivre (Cu), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni) [43]. La liste des éléments dopants n'est pas exhaustive et il existe de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme le co-dopage du ZnO par l'aluminium (Al) et le titane (Ti) [44].

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Le fluor (F) est l'un des meilleurs dopants pour le  $\text{SnO}_2$  [45]. Pour le ZnO, des recherches ont été menées sur des dopages par bore (B) [46] et par lithium (Li) [47].

Les dopages évoqués ci-dessus renforcent la conductivité de type n des OTC. En effet, un niveau de dopant (donneur) est créé sous la bande de conduction (Figure I.9). Par conséquence, l'augmentation de la concentration du dopant développe une bande d'énergie très proche de la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participe à la conduction électrique de l'OTC.



**Figure I.9.** Niveaux donneur et accepteur dans un semiconducteur dopé n et p respectivement.

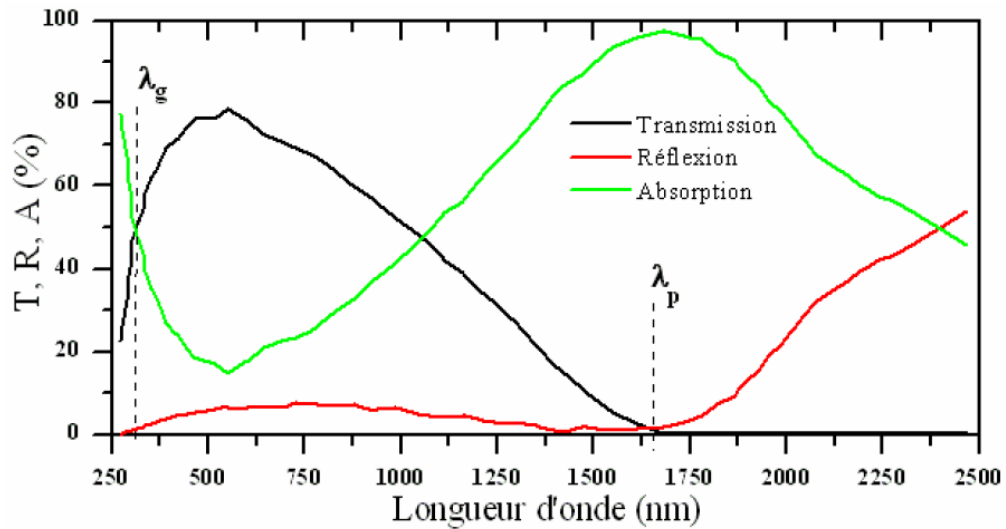
### I. 2. 1. 2. Dopage type p

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les OTC tels que le  $\text{SnO}_2$  ou le  $\text{ZnO}$  sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique réalisé par Zhang et al. [48] confirme cette tendance. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces d'OTC de type p grâce aux différents dopants :  $\text{ZnO} : \text{N}$  [49],  $\text{ZnO} : \text{Al-N}$  [50],  $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$  [51], ... etc. L'événement des OTC de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut être celle des OTC à structure delafossite [52] comme le  $\text{CuAlO}_2$  [53].

Dans le cas d'un dopage de type p, le niveau accepteur introduit est vide (Figure I.9). Les électrons de la bande de valence pourront être excités vers ce niveau, introduisant alors un trou dans la bande de valence, qui pourra participer à la conductivité du matériau.

### I. 2. 2. Propriétés optiques des OTC

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des OTC. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple des spectres de transmission, de réflexion et d'absorption d'une couche mince  $\text{SnO}_2:\text{F}$  est représenté sur la figure I.10. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux ou la présence de défauts dans le matériau créant des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte.



**Figure I.10.** Spectres de transmission, de réflexion et d'absorption d'une couche mince  $\text{SnO}_2\text{:F}$  de  $1.14 \mu\text{m}$  d'épaisseur [54].

Dans la figure I.10, la fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent.

A faibles longueurs d'ondes dans le domaine du proche UV ( $\lambda < \lambda_g$ ), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale ou supérieure à celle du gap seront absorbés par des électrons de la bande de valence, ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction.

A haute longueur d'onde, dans le domaine du proche infrarouge ( $\lambda > \lambda_p$ ), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau.  $\lambda_p$  est appelée la longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [30]. Dans ce modèle, les électrons libres peuvent être vus comme un plasma ou la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance  $\omega_p$ , correspondant à la longueur d'onde  $\lambda_p$  selon la relation suivante :

$$\omega_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m^* \varepsilon}} \quad (\text{I.2})$$

où :  $c$  : la célérité de la lumière,  $n_e$  la densité des électrons,  $e$  et  $m^*$  la charge et la masse effective d'un électron,  $\varepsilon = (n - ik)^2$  la permittivité relative (ou constante diélectrique). Elle est exprimée comme un nombre complexe où les parties réelle et imaginaire sont respectivement l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$ .

A cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une grande partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption du à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité [55].

Pour les longueurs d'ondes dans le domaine du visible ( $\lambda < \lambda_p$ ), les OTC ont un comportement similaire aux diélectriques et sont transparents. La couche est très peu absorbante ( $k^2 \ll n^2$ ) et la transmission  $T$  peut s'exprimer par la relation suivante :

$$T = (1 - R) e^{-\alpha d} \quad (\text{I.3})$$

où  $R$  la réflexion,  $d$  l'épaisseur de la couche et  $\alpha$  le coefficient d'absorption dépendant de  $\lambda$  selon la relation :  $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ .

Lorsqu'un OTC est déposé sous forme de couches minces, d'autres considérations doivent être incluses pour comprendre ces propriétés optiques. La réflexion spéculaire aux interfaces couche-air et couche-substrat réduit la transmission. Le minimum de la transmission lorsque l'absorption est négligée est donnée par [56] :

$$T_{\min} = \frac{4n^2 n_s}{(n^2 + 1)(n^2 + n_s^2)} \quad (\text{I.3})$$

$n$  et  $n_s$  sont les indices de réfraction de la couche et du substrat respectivement.

Pour une couche mince OTC typique ( $n = 1.8-2.8$ ) déposée sur un substrat en verre ou en silice ( $n_s=1.4-1.6$ ), la transmission minimum est de 0.5 jusqu'à 0.8. L'effet d'interférence pour les couches avec une épaisseur supérieure à 100 nm et la rugosité de la surface jouent un rôle dans la diminution de la transparence des OTC.

### I. 2. 3. Critères de choix d'un OTC

Les bons OTC doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. Haacke [57] a défini un rapport entre le coefficient de transmission  $T$  et la résistance surfacique  $R_s$ , appelé figure de mérite et notée  $\Phi$  s'exprimant en  $\Omega^{-1}$  (Eq. I.4). Cette figure de mérite (appelé aussi facteur de qualité  $Q$ ) permet une comparaison entre les différents OTC et est donnée par :

$$\Phi = \frac{T^{10}}{R_s} = T^{10} \sigma d \quad (\text{I.4})$$

où  $\sigma$  et  $d$  sont, respectivement, la conductivité électrique et l'épaisseur de la couche.

Vaufrey [58] a regroupé, dans sa thèse de Doctorat, quelques valeurs de la figure de mérite citées dans la littérature (Tableau I.2). D'après ce tableau, le  $\text{ZnO} : \text{F}$  et le  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  ont les meilleures valeurs de la figure de mérite.

La diversité des OTC et de leurs applications vient du fait que le critère de choix d'un OTC ne dépend pas uniquement de la figure de mérite. D'autres paramètres; tels la stabilité thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs), jouent un rôle clé dans le choix des OTC [59].

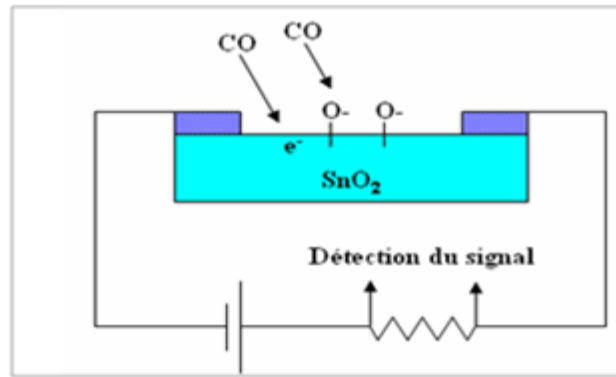
**Tableau I.2.** Figure de mérite de quelques OTC [58]

Matériau	Résistance carré ( $\Omega/\square$ )	Absorbance dans le Visible : A	Facteur de qualité : Q ( $\Omega^{-1}$ )
ZnO : F	5	0.03	7
$\text{Cd}_2\text{SnO}_4$	7.2	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
$\text{In}_2\text{O}_3$ : Sn	6	0.04	4
$\text{SnO}_2$ : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
$\text{SnO}_2$ : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.2	0.2

## I. 2. 4. Quelques applications des OTC

### I. 2. 4. 1. Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des OTC peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de  $\text{SnO}_2$  est présenté à la figure I.11 pour la détection du monoxyde de carbone CO.



**Figure I.11.** Capteur de CO basé sur une couche de SnO<sub>2</sub>.

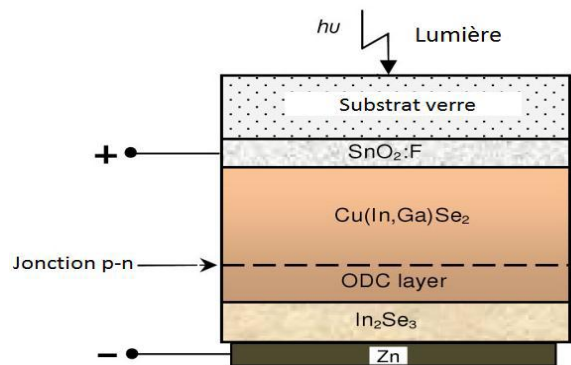
Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [60].

Les OTC ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO<sub>2</sub> et ZnO [61]. Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du SnO<sub>2</sub> ou l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de ZnO [62].

#### **I. 2. 4. 2. Cellules solaires**

Les OTC dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparents (Figure I.12). Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo générées.

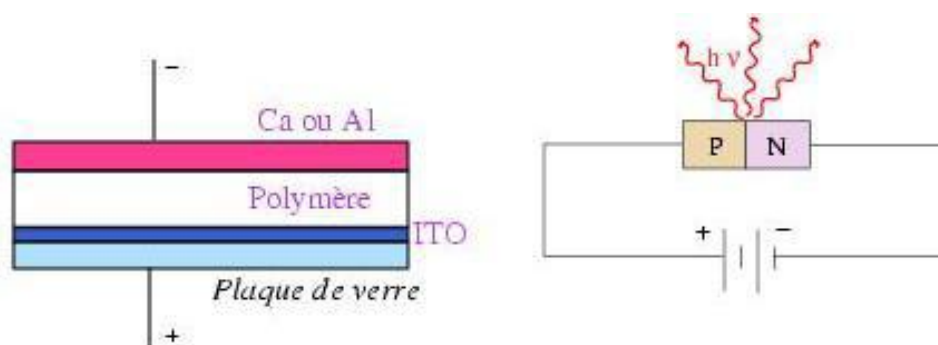
Les OTC se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles que: a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, ...etc. Avec leurs propriétés qui sont différentes d'un OTC à un autre, un OTC est plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Fortunado [63] a dressé un panorama des différentes utilisations des OTC pour les cellules solaires transparentes. Principalement deux types de structures sont déposés : l'homojonction et l'hétérojonction.



**Figure I.12.**  $\text{SnO}_2\text{:F}$  comme électrode transparent dans une cellule solaire.

### I. 2. 4. 3. Diodes électroluminescentes

A l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en lumière (Figure I.13). Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3.37 eV), l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. Cependant, contrairement au GaN, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type p, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études portent actuellement sur des hétérostructures ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN.



**Figure I.12.** Diode électroluminescente à base d'ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ )

### I. 3. Mayenite ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )

Le mayenite, un minéral connu depuis longtemps comme un constituant majeur dans les ciments à base d'aluminate de calcium avec la formule  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ou C12A7, a été apporté la première fois du complexe volcanique d'Eifel en Allemagne [64]. Il a attiré, récemment, l'intention de plusieurs chercheurs comme un OTC. En 1988, les propriétés électriques inhabituelles de ce matériau ont été publiées la première fois par Lacerda et al. [65] après qu'ils ont trouvé qu'à haute température, le mayenite devient conducteur avec une conductivité ionique pas loin au dessous de celle du zirconium stabilisé par l'yttrium (YSZ). En 2003, il a été rapporté qu'après dopage par de l'hydrogène et irradiation par des rayons ultraviolets, le mayenite s'est transformé en conducteur [66].

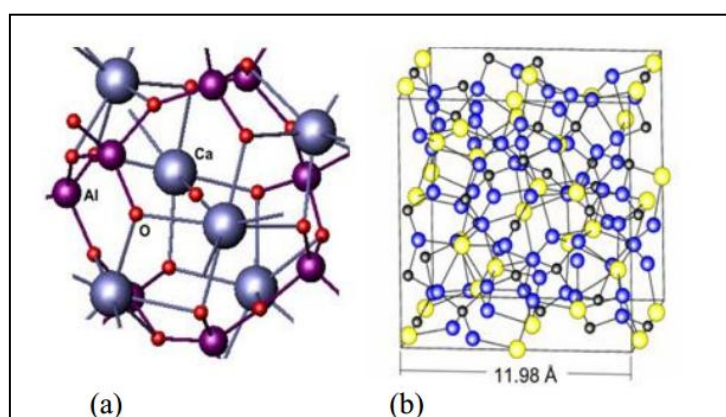
Matsuishi et al. [66] ont montré que, dopé par des électrons, le mayenite manifeste les propriétés des OTC. Cette nouvelle découverte a ouvert une voie pour la reconsidération des métaux utilisés dans les OTC. Le tableau I.3 représente une comparaison entre le coût de l'ITO et le mayenite s'ils sont utilisés individuellement, dans une cellule solaire, comme un OTC d'une surface de  $12.192 \times 6.096 \text{ m}^2$  et d'une épaisseur de  $0.6 \mu\text{m}$  [67].

**Tableau I.3.** Comparaison du cout entre l'ITO et le mayenite [67].

	ITO	Mayenite
Densité ( $\text{g/cm}^3$ )	7.16	3.61
Volume ( $\text{cm}^3$ )	44.5935	44.5935
Masse (g)	319.289	160.886
Prix (\$)	2,171.17	16.42

### I. 3. 1. Propriétés physiques

La structure cristallographique du mayenite peut être décrite comme une structure cubique nano-poreuse appartenant au groupe d'espace I-43d avec un paramètre de maille  $a=11.989\text{\AA}$  et  $Z=2$  [66]. 64 de 66 ions d'oxygène par maille élémentaire forment un cadre de 12 cages de Al-Ca-O [68]. La figure I.14 montre une structure de cage de mayenite avec 12 cages par maille élémentaire. Ces cages ont un diamètre  $\approx 5\text{\AA}$  et d'ouvertures entre ces cages de  $\approx 3.5\text{\AA}$ . La maille présente une neutralité électrique due à la présence de deux ions d'oxygène en plus du cadre. La formule du mayenite peut être écrite sous la forme :  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} + 2\text{O}^{2-}$ .



**Figure I.14.** (a) Cage d'un  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . (b) Maille élémentaire du  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  contenant 12 cages [69].

En moyenne, chaque cage a une charge effective de  $+1/3$ . Donc, la charge négative des deux ions d'oxygène libre compense la charge positive du cadre. La concentration de cages est de  $7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ce qui donne une flexibilité pour le remplacement du  $\text{O}^{2-}$  libres par d'autres anions comme le fluore ( $\text{F}^-$ ), le chlore ( $\text{Cl}^-$ ), l'hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) et même par des électrons ( $e^-$ ) afin de former un électride [70]. L'électride est un matériau qui a la caractéristique de piéger un électron dans sa structure stoichiométrique [70]. Les électrides sont capables de combiner la transparence avec la conductivité électrique. Leurs propriétés électroniques vont de celles des supraconducteurs, à haute concentration en électrons, jusqu'à celles des semiconducteurs dans le cas contraire.

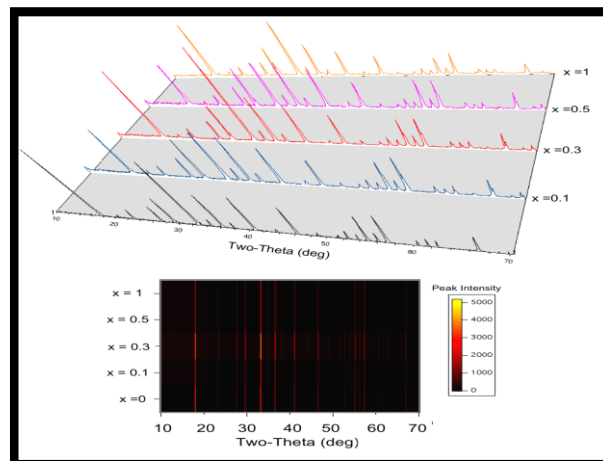
Le mayenite de base est un isolant avec un gap entre 6 et 7 eV. En utilisant des électrodes en platine dans une configuration quatre pointes, Matsuishi et al. [66] ont rapporté une résistivité électrique de  $3 \Omega \text{ cm}$  du mayenite dopé H irradié par des rayons UV tandis que le mayenite implanté par des protons a donné une résistivité électrique de  $0.1 \Omega \text{ cm}$ . Ce matériau présente une résistivité électrique de l'ordre de  $10^{10} \Omega \text{ cm}$  à température ambiante. Cependant, il atteint une résistivité de  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$  après quatre heures de traitement thermique sous calcium [67].

### I. 3. 2. Dopage du Mayenite

La connaissance détaillée du mécanisme de transport obtenu pour le mayenite activé par le H dopé aux rayons UV prédit une forte dépendance de la conductivité induite par l'interaction de la lumière avec les atomes du mayenite, sur la nature du matériau dopant [71]. Effectivement, divers dopants ont été employés afin d'améliorer la conductivité électrique du mayenite comme Mg, N, Si, Fe, Ti, ... etc [71].

#### a) Dopage du mayenite avec le Mg

Bertoni [69] a travaillé sur le mayenite dopé au magnésium ( $\text{Ca}_{12-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) avec des proportions  $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.8$  et  $1.0$ . Des échantillons ont été préparés par synthèse à l'état solide, suivie d'un dopage à l'hydrogène et d'une irradiation UV subséquente. La pureté de la phase a été confirmée pour chaque échantillon en utilisant la carte de diffraction de poudre correspondante au mayenite; Cependant un essai avec une proportion  $x = 1.5$  a donné lieu à un échantillon contenant deux phases additionnelles : le  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  et le  $\text{MgO}$ . Pour la phase unique du mayenite dopé au magnésium, il n'y eu aucun changement significatif dans les paramètres du réseau, en raison du faible niveau de substitution malgré que le rayon de l'ion  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0.72 \text{ \AA}$ ) est significativement plus petit que celui de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  ( $1,0 \text{ \AA}$ ). La figure I.15 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons dopés au Mg.

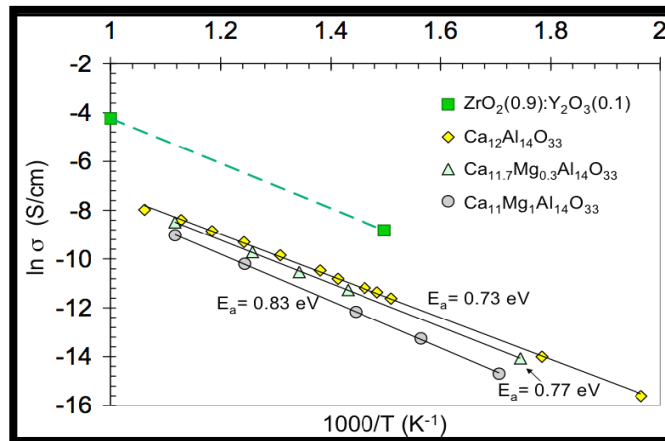


**Figure I.15.** Diagrammes de diffraction des RX du  $\text{Ca}_{12-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $x = 0.1, 0.3, 0.5$  et  $1$ )

[69].

La figure I.16 montre la variation de la conductivité en fonction de la température du  $\text{Ca}_{12-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  avec  $x = 0.3$  et  $1.0$ , du mayenite pur et du zircon stabilisé yttrium (YSZ).

Le  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  présente une conductivité d'environ 10 fois moins que celle d'YSZ tandis que la conductivité du  $\text{Ca}_{12-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  est plus basse que la conductivité d'YSZ d'environ 20 fois pour  $x = 0.3$  et 45 fois moins que celle d'YSZ pour  $x = 1.0$ .

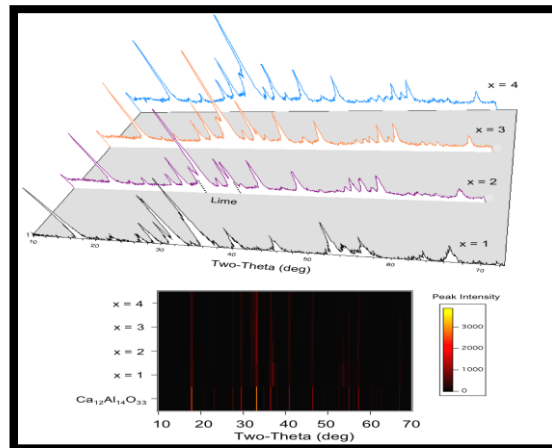


**Figure I.16.** Conductivité ionique du  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  pur et dopé Mg et d'YSZ [69].

### b) Dopage du mayenite avec le Si

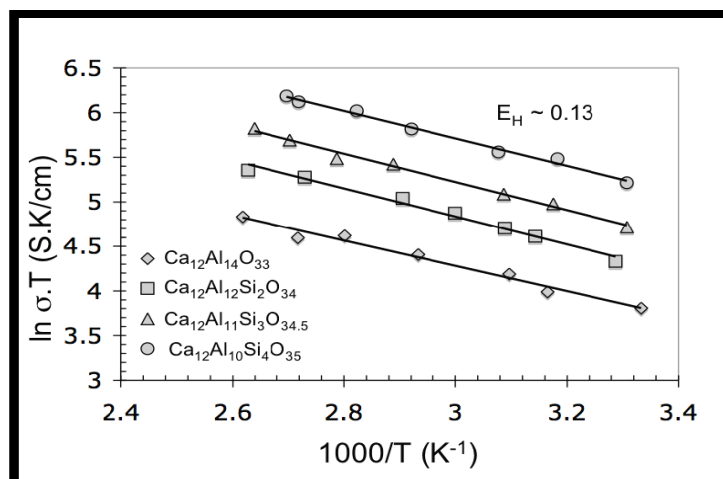
Bertoni [69] a également étudié le mayenite dopé au silicium ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x\text{O}_{33+x/2}$ ). Les échantillons substitués en Si ont été préparés par synthèse hydrothermique. Les échantillons préparés ont été hydrogénés dans un four à haute température, mais en raison de l'instabilité des échantillons, l'implantation ionique a été effectuée à 300°C pour éviter la décomposition, afin d'incorporer une quantité suffisante d'hydrogène et a été suivie par irradiation UV subséquente. Les échantillons préparés ont été caractérisés par diffraction des rayons X et les diagrammes de diffraction qui en résultent montrent la présence du mayenite et de chaux (CaO). Bertoni [69] n'a pas été en mesure d'éliminer la phase CaO lors de la préparation en raison de la méta-stabilité de la phase  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x\text{O}_{33+x/2}$  une fois que le Si a été ajouté. La figure I.17 montre les diagrammes de diffraction des rayons X du mayenite pour les différentes quantités d'additions du Si.

Bertoni [69] a signalé une diminution constante de l'intensité de la réflexion du CaO avec une augmentation de niveau de substitution et un déplacement graduel des pics du mayenite vers les angles les plus élevés. Le changement était dû aux ions  $\text{Si}^{4+}$  qui possèdent un rayon plus petit (0.26 Å) comparé avec celui des ions  $\text{Al}^{3+}$  (0.39 Å).



**Figure I.17.** Diagrammes de diffraction des rayons X du  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x\text{O}_{33+x/2}$  ( $x = 1, 2, 3$  et  $4$ ) [69].

La conductivité des échantillons de mayenite dopés au silicium (Figure I.18) était deux ou trois fois plus grande que celle du mayenite pur. Elle est  $0.25 \text{ S/cm}$  pour  $x = 2$  et  $0.61 \text{ S/cm}$  pour  $x = 4$ . Avec la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Si}^{4+}$ , la fraction des sites occupés diminue et la maille élémentaire devait accueillir plus d'anions d'oxygène pour équilibrer. Cela a permis d'incorporer plus d'hydrogène dans l'échantillon et en conséquence, beaucoup d'électrons vont être libérés après irradiation UV [69].



**Figure I.18.** Variation de la conductivité on fonction de la température du  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x\text{O}_{33+x/2}$  ( $x = 0, 2, 3$  et  $4$ ) implanté par des protons et irradié par UV [69].

## **Chapitre II.**

# **Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation**

## II. 1. Méthode d'élaboration

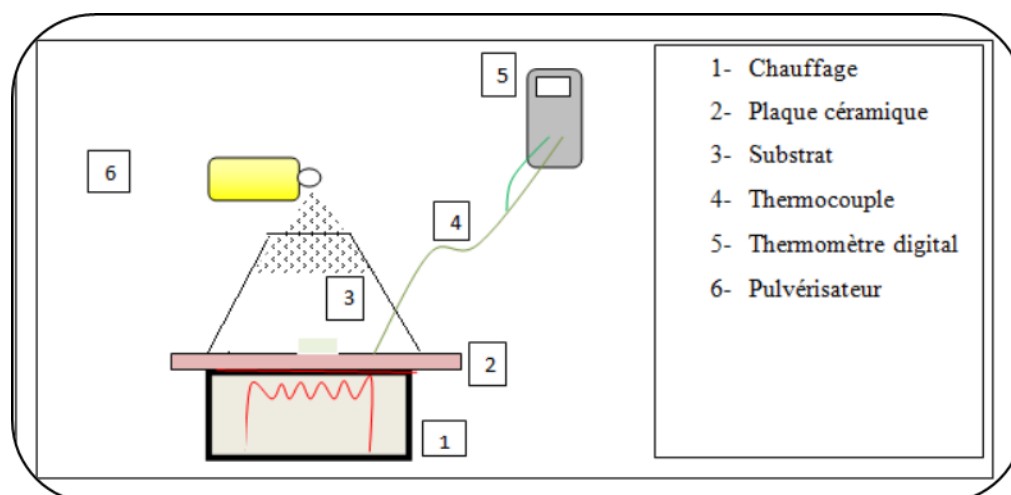
Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons déposé trois séries de couches minces  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  par la méthode spray en mode discontinu sur des substrats en verre nettoyés et chauffés à  $500^\circ\text{C}$ . Le tableau suivant regroupe les paramètres utilisés dans la préparation de chaque série.

**Tableau II.1.** Conditions de préparation des trois séries.

Série	Dépôt	Méthode	Paramètre varié
01	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	Spray	Nombre de sprays
02	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Na}$	Spray-CVD	Rapport molaire Na/Ca
03	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Zn}$	Spray-CVD	Rapport molaire Zn/Al

Un montage de cette technique a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI) de l'Université de Skikda. Le dispositif spray-CVD est très simple (Figure II.1), il est constitué de :

- Un pulvérisateur manuel, dans lequel, nous avons mis la solution de dépôt. Le bec du pulvérisateur est orienté perpendiculairement vers le substrat.
- Un chauffage par effet joule : dans le but de provoquer la réaction de la pyrolyse et d'évaporer les éléments volatiles se trouvant dans la solution aqueuse. Entre le bec et le chauffage, un cône ouvert en céramique est installé permettant de déclencher le processus CVD.
- Un thermomètre digital pour afficher la température de la plaque céramique.



**Figure II.1.** Schéma du montage utilisé pour le dépôt de couches minces  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ .

Pour la préparation de la première série (couches minces  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ), nous avons pulvérisé un mélange de deux solutions sur un substrat en verre pyrex porté à  $500^{\circ}\text{C}$ . La première solution est le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) et la deuxième est le sulfate d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Les deux solutions avaient la même molarité (0.1 M). Le mélange de ces deux solutions a été effectué avec un rapport volumique 12 :7. Le tableau suivant regroupe les paramètres utilisés lors du dépôt :

**Tableau II.2.** Conductions d'élaboration de la première série.

<b>Solution précurseur</b>	$12V_{\text{CaCl}_2} + 7V_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$
<b>Molarité</b>	0.1 mol/l
<b>Température du substrat</b>	$(500 \pm 10)^{\circ}\text{C}$
<b>Distance bec-substrat</b>	20 cm
<b>Angle bec-substrat</b>	$90^{\circ}$
<b>Temps de chaque spray</b>	1s
<b>Débit</b>	$140 \text{ mm}^3/\text{spray}$
<b>Temps entre deux sprays</b>	1s
<b>Nombre de sprays</b>	20, 40, 60, 80

Pour la préparation des deux autres séries c-à-d les séries de dopage, nous avons utilisé, en plus des deux solutions du mélange utilisé pour la préparation de la première série, deux autres solutions ayant la même molarité : le chlorure de sodium (NaCl) pour la préparation de la série 02 et le chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) pour la préparation de la série 03. Les rapports molaires Na/Ca et Zn/Al ont été fixés en jouant sur le rapport volumique entre le premier mélange et la solution du NaCl et du  $ZnCl_2$  respectivement. Le tableau II.3 regroupe les paramètres expérimentaux utilisés. Nous rappelons que ces deux séries ont été préparées par spray-CVD.

**Tableau II.3.** Conductions d'élaboration des deux dernières séries.

<b>Solution précurseur</b>	Série 02 : $12V_{CaCl_2} + 7V_{Al_2(SO_4)_3} + V_{NaCl}$ Série 03 : $12V_{CaCl_2} + 7V_{Al_2(SO_4)_3} + V_{ZnCl_2}$
<b>Molarité</b>	0.1 mol/l
<b>Température du substrat</b>	(500±10) °C
<b>Distance bec-substrat</b>	20 cm
<b>Angle bec-substrat</b>	90°
<b>Temps de chaque spray</b>	1s
<b>Débit</b>	140 mm <sup>3</sup> /spray
<b>Temps entre deux spray</b>	1s
<b>Nombre de sprays</b>	30
<b>Rapport molaire Na/Ca (Série 02)</b>	0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1%
<b>Rapport molaire Zn/Al (Série 03)</b>	0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1%

## II. 2. Techniques de caractérisation

Pour la caractérisation des trois séries ainsi préparées, nous avons utilisé les techniques suivantes:

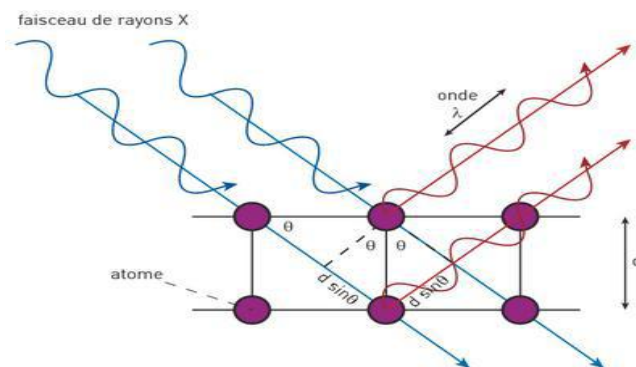
- La diffraction de rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman, pour l'identification et la caractérisation structurale.

- La spectrophotométrie UV- visible et la spectroscopie de photoluminescence, pour la caractérisation optique.
- La technique des quatre pointes pour la mesure de la résistivité électrique.
- La profilométrie de surface pour les mesures d'épaisseur.

Dans les paragraphes qui suivent, une description de ces techniques ainsi que leurs principes sera présentée. Etant donnée que la caractérisation par diffraction des rayons X, spectroscopie UV-visible et spectroscopie de photoluminescence a été effectuée à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), les images correspondantes sont toutes prises du site web du laboratoire.

## II. 2.1. Diffraction des rayons X

Cette technique a été utilisée dans le but d'identifier les phases présentes dans les couches, de déterminer leur structure, de mesurer leurs paramètres de maille et les tailles des cristallites et d'évaluer les contraintes induites. L'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente (Figure II.2) qui est caractérisée par le fait que le champ électromagnétique des rayons X incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal et que chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les rayons X incidents [72]:



**Figure II.2:** Principe de la DRX par les plans réticulaires d'indices  $h k l$ .

La diffraction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

avec:

$d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire du réseau cristallin,

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident (en rad).

$n$  : un entier qui représente l'ordre de diffraction.

$\theta$  : l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.

L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter du réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon, une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi accéder aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données (Fiches JCPDS). La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase cristalline constitutive de l'échantillon. Sur la figure II.3, est présentée la fiche JCPDS du  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  stœchiométrique standard.

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan  $d_{hkl}$  sont calculées au moyen de la relation de Bragg (Eq II.1). La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas du  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (maille cubique simple), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante [72] :

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

La comparaison de la valeur obtenue pour le paramètre  $a$  avec la valeur  $a_0 = 11.982 \text{ \AA}$  mentionnée sur la fiche JCPDS N° 09-0413 (Figure II.3), donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

Il est possible, à partir des spectres de la diffraction, de calculer la taille des grains (ou des cristallites) en utilisant la formule de Scherrer [72] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

où :  $D$  : la taille des cristallites en  $\text{\AA}$ .

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

$\theta$  : la position du pic de diffraction considéré en degrés.

$\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X utilisés ( $1.5418 \text{ \AA}$ ).

Les contraintes sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections. Comme les déformations varient d'une manière proportionnelle avec les contraintes, nous avons utilisé les déformations  $\varepsilon$  pour expliquer la variation des contraintes dans nos couches selon l'équation suivante :

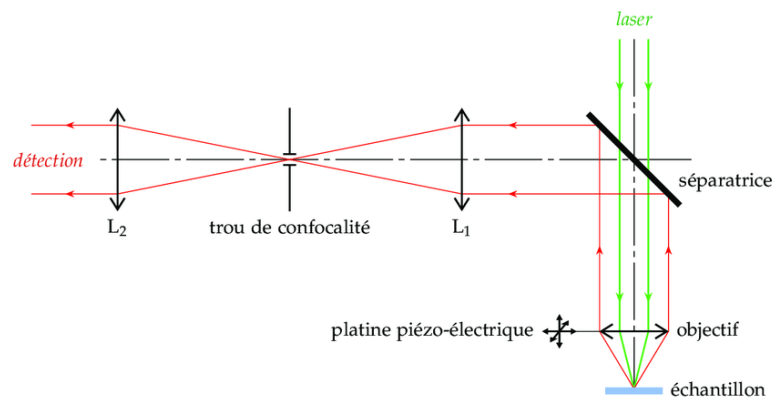
$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (\text{II.4})$$

00-009-0413		Jan 21, 2016 11:37 PM (spn)																		
<b>Status</b> Primary <b>QM:</b> Star (S) <b>Pressure/Temperature:</b> Ambient <b>Chemical Formula:</b> Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>																				
<b>Empirical Formula:</b> Al <sub>14</sub> Ca <sub>12</sub> O <sub>33</sub> <b>Weight %:</b> Al27.24 Ca34.68 O38.07 <b>Atomic %:</b> Al23.73 Ca20.34 O55.93																				
<b>Compound Name:</b> Calcium Aluminum Oxide <b>Mineral Name:</b> Mayenite, syn																				
<b>Radiation:</b> CuKα1 : 1.5406Å <b>Filter:</b> Ni Beta <b>Intensity:</b> Diffractometer																				
<b>SYS:</b> Cubic <b>SPGR:</b> I-43d (220)																				
<b>Author's Cell [ AuthCell a:</b> 11.982Å <b>AuthCell Vol:</b> 1720.24Å <sup>3</sup> <b>AuthCell Z:</b> 2.00 <b>AuthCell MolVol:</b> 860.12 ] <b>Dcalc:</b> 2.677g/cm <sup>3</sup> <b>SS/FOM:</b> F(30) = 50.9(0.0159, 37)																				
<b>Space Group:</b> I-43d (220) <b>Molecular Weight:</b> 1386.68																				
<b>Crystal Data [ XtlCell a:</b> 11.982Å <b>XtlCell b:</b> 11.982Å <b>XtlCell c:</b> 11.982Å <b>XtlCell :</b> 90.00° <b>XtlCell :</b> 90.00° <b>XtlCell :</b> 90.00° <b>XtlCell Vol:</b> 1720.24Å <sup>3</sup> <b>XtlCell Z:</b> 2.00 ]																				
<b>Crystal Data Axial Ratio [ a/b:</b> 1.000 <b>c/b:</b> 1.000 ]																				
<b>Reduced Cell [ RedCell a:</b> 10.377Å <b>RedCell b:</b> 10.377Å <b>RedCell c:</b> 10.377Å <b>RedCell :</b> 109.47° <b>RedCell :</b> 109.47° <b>RedCell Vol:</b> 860.12Å <sup>3</sup> ]																				
<b>Crystal (Symmetry Allowed):</b> Non-centrosymmetric, Piezo (2nd Harm.)																				
<b>Pearson:</b> cI118.00																				
<b>Subfile(s):</b> Cement and Hydration Product, Common Phase, Ionic Conductors, Mineral Related (Mineral , Synthetic), NBS Pattern, Inorganic, Primary Pattern																				
<b>Last Modification Date:</b> 01/14/2012																				
<b>Cross-Ref PDF #s:</b> 00-060-0718 (Primary), 01-070-2144 (Alternate), 01-078-0910 (Primary), 04-014-8824, 04-015-0818, 04-015-0821																				
<b>References:</b>																				
<b>Type</b>	<b>Reference</b>																			
Primary Reference	Natl. Bur. Stand. (U. S. ), Circ. 539 9, 20 (1960).																			
<b>Database Comments:</b> Additional Patterns: See PDF 01-070-2144, 01-078-0910 and 00-060-0718. Analysis: Spectrographic analysis showed the following impurities: 0.1-1.0% each of Na, Si, Sr; 0.01-0.1% Fe, Mg; 0.001-0.01% each of Cu, Mn, Mo. Color: Colorless. Sample Source or Locality: Sample prepared by Portland Cement Association Fellowship at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.																				
<b>d-Spacings (36) - 00-009-0413 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å</b>																				
<b>2</b>	<b>d(Å)</b>	<b>I</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>*</b>	<b>2</b>	<b>d(Å)</b>	<b>I</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>*</b>	<b>2</b>	<b>d(Å)</b>	<b>I</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>*</b>
18.1261	4.890000	95	2	1	1		49.2109	1.850000	8	5	4	1		70.1763	1.340000	8	8	4	0	
20.9341	4.240000	6	2	2	0		51.6884	1.767000	6	6	3	1		72.2217	1.307000	8	8	4	2	
23.4530	3.790000	16	3	1	0		52.8785	1.730000	12	4	4	4		73.1953	1.292000	6	9	2	1	
27.8217	3.204000	25	3	2	1		54.0581	1.695000	8	7	1	0		74.1981	1.277000	6	6	6	4	
29.7761	2.998000	45	4	0	0		55.2219	1.662000	30	6	4	0		75.1618	1.263000	6	9	3	0	
33.4069	2.680000	100	4	2	0		56.4018	1.630000	10	7	2	1		77.1010	1.236000	4	9	3	2	
35.0788	2.556000	18	3	3	2		57.5177	1.601000	30	6	4	2		79.0768	1.210000	6	9	4	1	
36.6957	2.447000	50	4	2	2		60.8084	1.522000	6	7	3	2		81.9239	1.175000	2	10	2	0	
38.2680	2.350000	10	5	1	0		61.8887	1.498000	6	8	0	0		84.7392	1.143000	4	10	3	1	
41.2055	2.189000	40	5	2	1		62.9631	1.475000	8	7	4	1		87.6881	1.112000	8	10	4	0	
44.0504	2.054000	10	5	3	0		67.1413	1.393000	18	8	3	1		89.5130	1.094000	6	10	4	2	
46.6606	1.945000	30	6	1	1		69.2291	1.356000	4	7	5	2		90.4593	1.085000	4	11	1	0	

Figure II.3. Fiche JCDPS du mayenite (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>) N°009-0413.

## II. 2.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique (Figure II.4). La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.



**Figure II.4.** Schéma représentant le principe de la spectroscopie Raman.

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière. Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples :

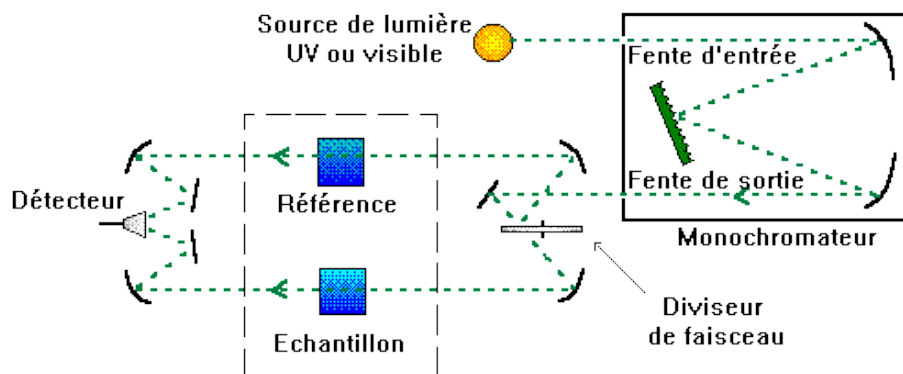
- la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon,
- la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon,
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce,
- le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

Dans notre travail, l'utilisation de la spectroscopie Raman est dans le but de détecter les espèces reliées au  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . Les spectres Raman de nos films ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Raman de marque Bruker Senterra avec un laser AlGaAs (532 nm). Tous les spectres ont été enregistrés dans la gamme  $300\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  avec un temps d'exposition de 25 s. Les spectres Raman ont été enregistrés dans le Laboratoire de Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université de Constantine I.

### II. 2.3. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule sous excitation par une onde électromagnétique.

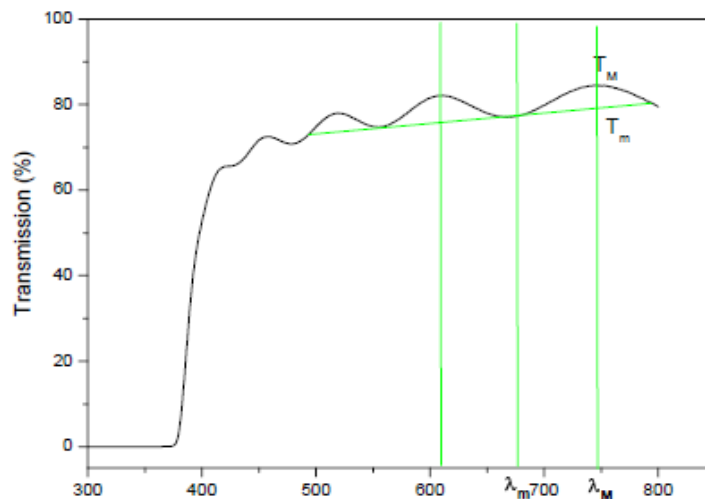
Le spectrophotomètre possède une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-visible (Figure II.5). Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur. Le faisceau traverse ensuite l'échantillon et la référence, et enfin un amplificateur permet alors de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [73].



**Figure II.5.** Schéma du principe de la spectroscopie UV-visible.

A partir des spectres UV-Visible, il est possible de déterminer l'épaisseur, la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques. Les courbes de transmission ont été enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Perkin Elmer UV-VIS-NIR de type LAMBDA 950.

Le spectre obtenu représente l'évolution de la transmission en fonction de la longueur d'onde (Figure II.6). La transmission  $T$  (%) est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise  $I$  à l'intensité lumineuse incidente  $I_0$  [74].



**Figure II.6.** Spectre typique de transmission en fonction de la longueur d'onde.

En exploitant ce spectre, on peut calculer l'épaisseur des films  $d$  ainsi que certaines caractéristiques optiques de la couche caractérisée : le seuil d'absorption optique  $E_g$ , le coefficient d'absorption  $\alpha$ , le coefficient d'extinction  $k$  et l'indice de réfraction  $n$  en utilisant la loi de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer donnée par :

$$T(\%) = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.5})$$

La transmission  $T = \frac{I}{I_0}$  est exprimée en % et le coefficient d'absorption  $\alpha$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

Les coefficients d'absorption  $\alpha$  et d'extinction  $k$  sont donnés respectivement par :

$$\alpha = \frac{-1}{d} \ln T \quad (\text{II.6})$$

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.7})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde (en nm).

L'épaisseur d'une couche mince peut être déterminée à partir du spectre de transmission en utilisant la relation suivante [75, 76] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (\text{II.8})$$

avec :

$\lambda_1$  et  $\lambda_2$  : les longueurs d'ondes de deux maxima ou minima consécutifs.

$n_1$  et  $n_2$  : les indices de réfraction de la couche aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .

L'indice de réfraction  $n$  peut être déterminé à partir de la relation suivante [77]:

$$n = \left[ N + (N^2 - n_s^2)^{0.5} \right]^{0.5} \quad (\text{II.9})$$

avec :

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (\text{II.10})$$

$n_s$  : l'indice de réfraction de substrat (pour le verre  $n_s = 1.38$ ).

$T_M$  : la transmission maximale.

$T_m$  : la transmission minimale.

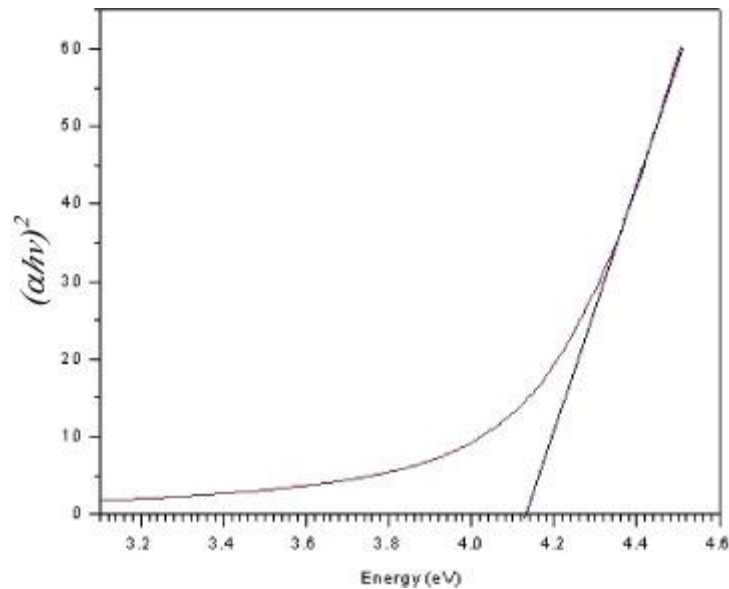
Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct, le coefficient d'absorption  $\alpha$  est relié au gap optique  $E_g$  par la relation suivante [78] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

où :

$A$  : une constante et  $h\nu$ , l'énergie des photons (en eV).

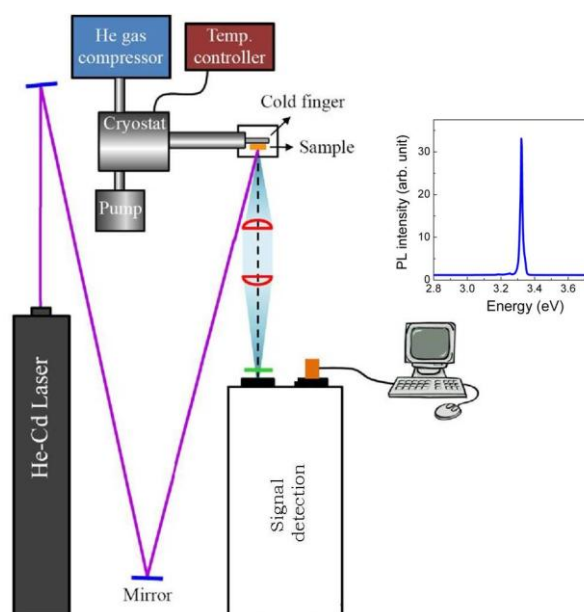
En traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , on peut déterminer, par extrapolation de la partie linéaire, la valeur du gap optique  $E_g$ , comme il est montré sur la figure suivant :



**Figure II.7.** Détermination du gap optique par extrapolation de la partie linéaire de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .

## II. 2.4. Spectroscopie de photoluminescence

La photoluminescence (PL) est un domaine qui a connu beaucoup d'expansion et de raffinement depuis les années 70 [79]. La photoluminescence est une puissante technique de spectroscopie optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple : on excite les électrons du milieu étudié à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière (Figure II.8). En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

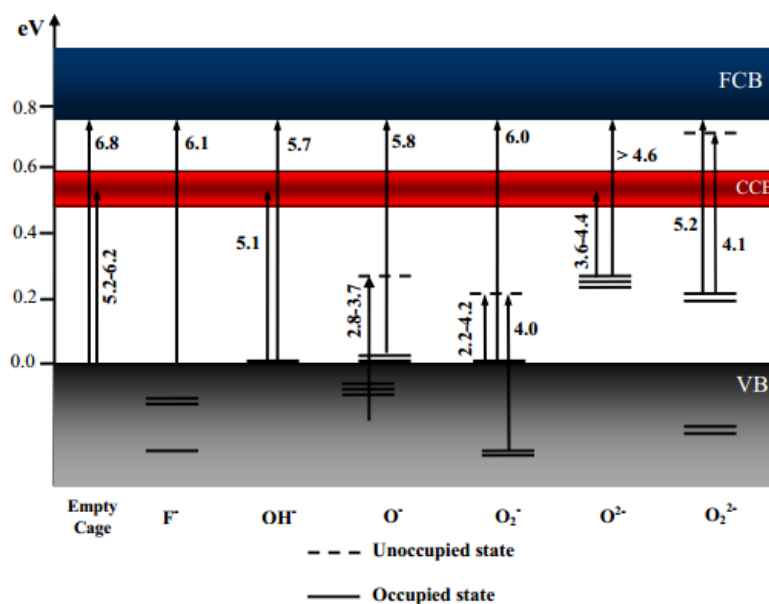


**Figure II.8.** Schéma présentant un montage de la spectroscopie de photoluminescence.

La photoluminescence est un outil qui sert à étudier les différentes transitions électroniques dans un semi-conducteur (Figure II.9). La spectroscopie par photoluminescence

peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite puisque la transition la plus usuelle dans les semi-conducteurs se fait entre les bandes de valence et de conduction. Comme les signaux de photoluminescence proviennent de la recombinaison des excitons (paire électrons-trous), alors les énergies des pics des excitons libres sont plus faibles que l'énergie de la bande interdite.

Quand l'électron perd son énergie par recombinaisons radiatives et se recombine avec le trou, les photons émis composent le spectre de photoluminescence. Les différentes longueurs d'onde composant le spectre PL reflètent les différents niveaux d'énergie de transitions autorisées dans le matériau. Par conséquent, un spectre PL donne des informations sur la nature des défauts présents dans le matériau (lacunes, atomes interstitiels, impuretés, ...).



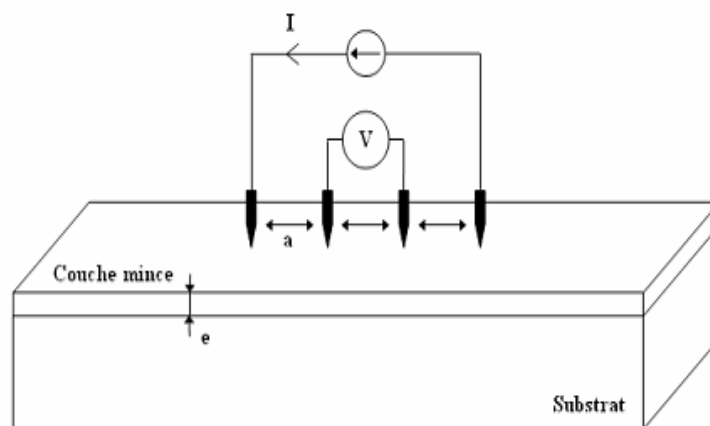
**Figure II.9** Différents types de transitions électroniques dans le  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  [80].

Dans le cadre de ce travail de thèse, les spectres de photoluminescence ont été enregistrés à température ambiante en utilisant, comme source d'excitation, une ligne de 355

nm d'un laser Nd-YAG de fréquence triplée. Les spectres PL ont été enregistrés à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

## II. 2.5. Technique des quatre pointes

La technique conventionnelle utilisée pour la mesure de la résistivité électrique est la technique dite des quatre pointes. Le principe est le suivant : quatre pointes alignées sont mises en contact avec la surface de l'échantillon à analyser (Figure II.10). Une source fournit un courant  $I$  circulant par les bornes extérieures. La tension  $V$  est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon.



**Figure II.10.** Principe de la technique des quatre pointes.

Lorsque la distance  $a$  entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur de la couche mince, i.e.  $e \ll a$ , les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne [81]:

$$\rho = ke \frac{V}{I} \quad (\text{II.13})$$

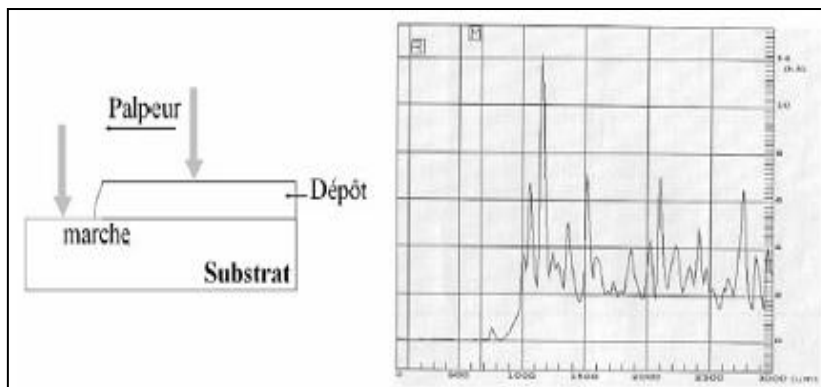
En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient  $k$  vaut  $\frac{\pi}{\ln 2}$  [82]. En remplaçant  $k$  dans la relation II.13, l'expression de la résistivité électrique (en  $\Omega \text{ cm}$ ) devient :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} e \frac{V}{I} = 4.53e \frac{V}{I} \quad (\text{II.14})$$

Pour la détermination de la résistivité électrique  $\rho$ , nous avons utilisé un dispositif à quatre pointes de marque Jandel relié à un sourcemètre de marque Keithley 2400. Les mesures de la résistivité électrique ont été effectuées dans le Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI) de l'Université de Skikda.

## II. 2. 6. Profilométrie de surface

L'épaisseur des couches  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  déposées a été mesurée à l'aide d'un profilomètre de type *DEKTAK 150* à palpeur mécanique. Les mesures sont faites électro-mécaniquement en déplaçant l'échantillon au-dessous d'une pointe en diamant. Le plateau (stage) de haute précision déplace l'échantillon au-dessous de la pointe avec une vitesse et une longueur de scanne programmées (Figure II.11). Quand le plateau déplace l'échantillon, la pointe parcourt, en ligne droite, la surface de l'échantillon. Les variations en surface de l'échantillon (rugosités et ondulations) provoquent la translation verticale de la pointe. Ce mouvement vertical de la pointe provoque la création de signaux électriques. Ces signaux sont conditionnés et convertis en un format numérique via une haute précision. Les signaux numériques ainsi créés, sont enregistrés dans la mémoire du micro-ordinateur pour affichage, manipulation, mesures et impression.



**Figure II.11.** Schéma expliquant la mesure d'épaisseur par profilomètre.

**Chapitre III.**  
**Résultats et discussion**

Dans ce chapitre, nous allons exposer et discuter les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  dopées Na et Zn. Trois séries de couches minces ont été préparées par spray pyrolyse en mode discontinu sur des substrats en verre. Les conditions d'élaboration de ces séries sont regroupées dans les tableaux II.1, II.2 et II.3.

Les différents résultats seront présentés sous forme de trois grands titres dans le but d'étudier l'effet sur les propriétés structurales, optique et électrique des paramètres suivants:

- Nombre de sprays (Série 01 : déposée par spray conventionnel en mode discontinu).
- Rapport molaire Na/Ca (Série 02 : déposée par spray-CVD en mode discontinu).
- Rapport molaire Zn/Al (Série 03 : déposée par spray-CVD en mode discontinu).

### **III. 1. Couches de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ déposées par spray conventionnel**

Pour étudier l'effet du nombre de sprays, les couches minces  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ont été déposées par spray conventionnel en mode discontinu. Le dépôt de ces couches a été effectué sur des substrats en verre chauffés à 500 °C. Le nombre de spray varie entre 20 et 80.

#### **III. 1. 1. Propriétés structurales**

##### **III. 1. 1. 1. Analyse par DRX**

Les diffractogrammes des couches minces préparées par spray d'un mélange de 0.1 M d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  et de 0.1 M d'une solution d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  sont présentés sur la figure III.1 en fonction du nombre de sprays. D'après la fiche JCPDS N° 009-0413, toutes les couches déposées montrent la structure cubique du  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ou du C12A7. Les indices de Miller sont indiqués sur chaque pic de diffraction. On peut observer, sur la figure III.1, que les couches C12A7 ainsi déposées ont une structure polycristalline avec une orientation préférentielle suivant le plan (310) à l'exception de celui correspondant à 80 sprays.

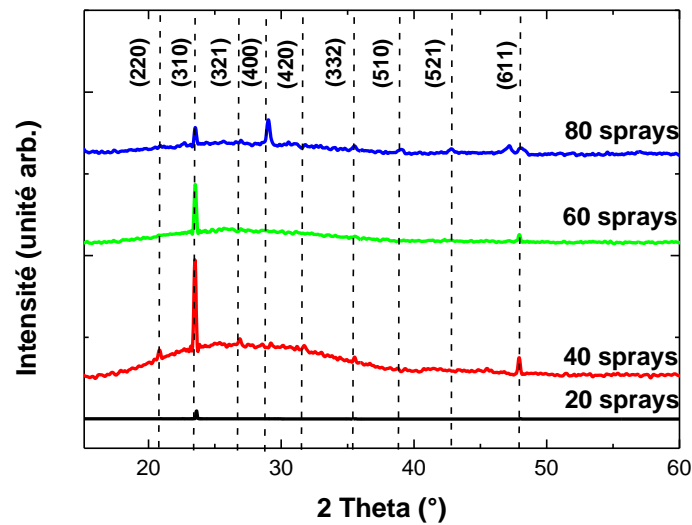


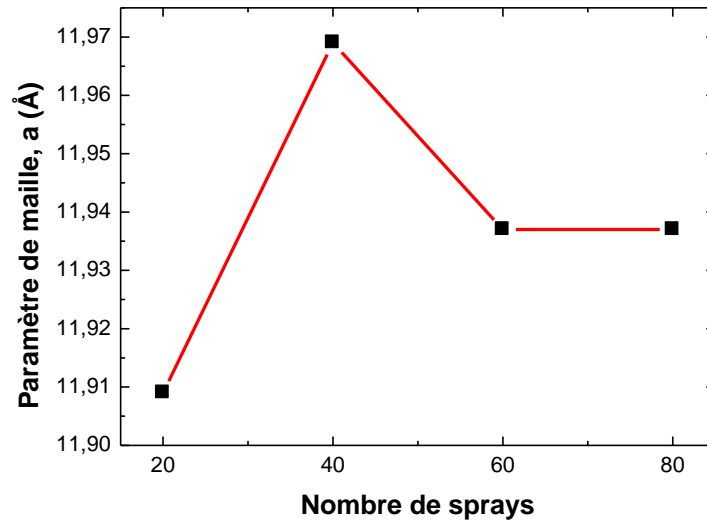
Figure III.1. Diffractogrammes des couches minces C12A7.

#### a. Paramètre de maille

Comme il est montré sur la figure III.2, le paramètre de maille  $a$  varie, en fonction du nombre de sprays, entre 11.91 et 11.97 Å. Nous rappelons que le paramètre  $a$  a été déterminé en appliquant la relation II.2 sur le pic le plus intense dont les indices de Miller sont 3, 1 et 0. Les valeurs de ce paramètre sont inférieures à celle du matériau massif (11.982 Å) due aux contraintes. On remarque sur la figure III.2 que le paramètre  $a$  augmente pour atteindre sa plus grande valeur qui est proche de celle du matériau massif après 40 sprays. Pour des nombres de sprays supérieurs, le paramètre  $a$  diminue et tend à se stabiliser autour de 11.94 Å.

En se basant sur le fait que les 12 cages qui forment la maille élémentaire du C12A7 se déforment d'une manière élastique [82], on peut considérer que le volume de la maille cubique ne change pas et vaut 1720.23 Å<sup>3</sup>. Par conséquent, l'élargissement le long de l'axe  $c$

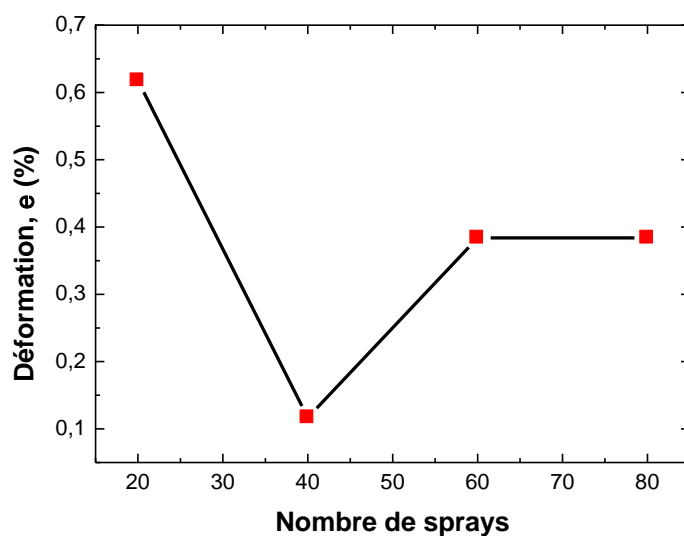
diminue de 12.02 Å jusqu'à atteindre sa plus basse valeur (11.987 Å) qui correspond à 40 spray avant qu'il se stabilise autour de 12 Å.



**Figure III.2.** Variation du paramètre a en fonction du nombre de sprays.

### b. Contraintes

La figure III.3 montre l'évolution de la déformation en fonction du nombre de sprays. On peut observer que la déformation diminue à 40 sprays indiquant une relaxation de contraintes. Cette relaxation est en étroite relation avec l'augmentation du paramètre a (voir figure III.2). Pour les nombres de sprays supérieurs à 40, les contraintes stabilisent après une légère augmentation.

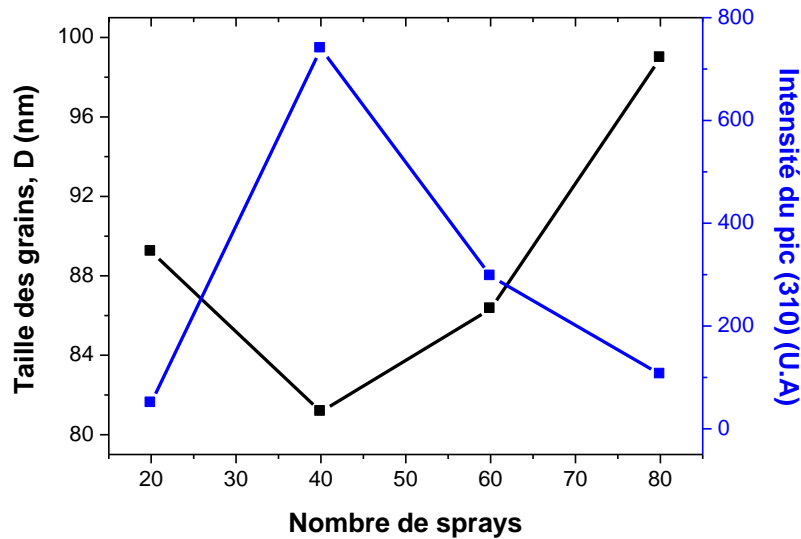


**Figure III.3.** Evolution de la déformation en fonction du nombre de sprays.

### c. Taille des grains

La taille des grains orientés (310) est présentée, sur la figure III.4, en fonction du nombre de sprays. On observe sur cette figure que la taille des grains diminue de 89 à 81 nm puis augmente, au delà de 40 sprays, indiquant l'amélioration de la qualité cristalline des couches déposées. Cette amélioration de la qualité cristalline vient du fait que l'empilement des molécules ioniques du C12A7 prend du temps sachant que le nombre de spray est proportionnel au temps de dépôt. La valeur minimale de la taille des grains dans la couches déposée en utilisant 40 sprays est accompagnée par une valeur maximale de l'intensité du pic correspondant (Figure III.4). L'intensité des pics de diffraction est proportionnelle au nombre de grains. L'augmentation du nombre de grains orientés (310) peut être expliquée par une subdivision des grains en des grains de taille plus petite tout en gardant la même orientation cristallographique. De même, l'augmentation de la taille des grains au-delà de 40 sprays, qui

corrèle avec la diminution de l'intensité des pics de diffraction peut être expliquée par un assemblage des petits grains divisés.

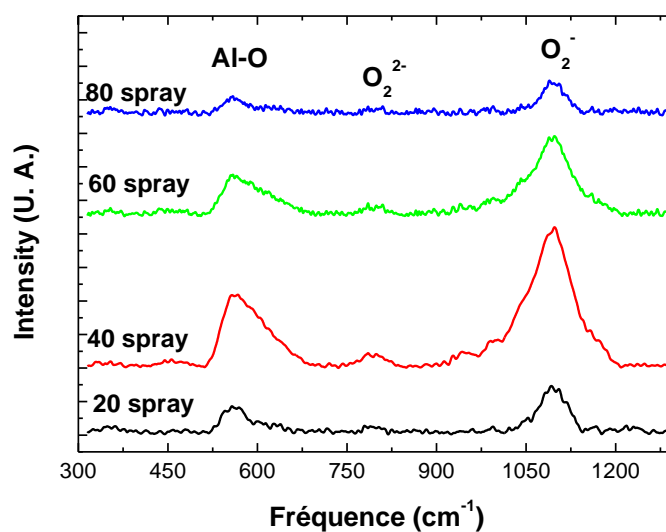


**Figure III.4.** Variation de la taille des grains et de l'intensité du pic (310) en fonction du nombre de sprays.

### III. 1. 1. 2. Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est utilisée dans le cadre de ce travail afin de confirmer la présence de la phase C12A7 et de vérifier l'existence d'autres phases. La figure III.5 représente les spectres Raman de nos couches déposées en utilisant différents nombres de sprays.

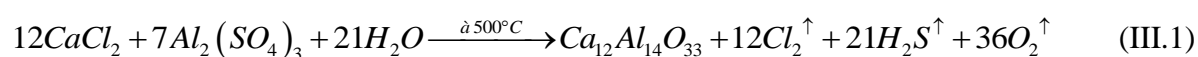
Les spectres Raman (Figure III.5) sont en bon accord avec les diffractogrammes de rayons X (Figure III.1). En effet, les bandes à 561, 792 et 1095  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la phase C12A7. La bande à 561  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison Al – O [83]. Les bandes à 792 et 1095  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement attribuées au radical  $\text{O}_2^{2-}$  et au radical  $\text{O}_2^-$  qui sont des espèces d'oxygène actives occluent dans la structure du C12A7 [84, 85].



**Figure III.5.** Spectres Raman des couches C12A7 déposées en utilisant différents nombres de sprays.

### III. 1. 1. 3. Réaction de formation du $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

A partir des résultats de la DRX et la spectroscopie Raman, nous avons établi la formule suivante de la réaction de formation du C12A7 à partir d'une solution précurseur contenant un mélange de deux solutions (0.1 M de chlorure de calcium et 0.1 M de sulfate d'aluminium) avec un rapport volumique de 12 :7:



A partir de cette formule, il nous faut 12 moles  $\text{CaCl}_2$  pour former 1 mole de C12A7. Cela veut dire qu'il faut 0.96g du  $\text{CaCl}_2$  pour préparer 1g de C12A7 connaissant la masse molaire du C12A7 ( $M_{\text{C12A7}}=1386.66 \text{ g/mol}$ ) et celle du  $\text{CaCl}_2$  ( $M_{\text{CaCl}_2}=110.98 \text{ g/mol}$ ). Si on utilise la masse volumique de ces deux matériaux ( $\rho_{\text{C12A7}}=3.61 \text{ g/cm}^3$  et  $\rho_{\text{CaCl}_2}=2.15 \text{ g/cm}^3$ ),

on peut même dire qu'il faut  $1.61 \text{ cm}^3$  de  $\text{CaCl}_2$  pour produire  $1 \text{ cm}^3$  de C12A7. En d'autre sens, la pulvérisation d'un volume de  $1.61 \text{ cm}^3$  de  $\text{CaCl}_2$  va former un cylindre d'un volume de  $1 \text{ cm}^3$  du C12A7 sur la plaque chauffée.

Si on revient aux paramètres expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail,  $140 \text{ mm}^3$  du mélange des deux solutions sont éjectés par spray. Ce volume contient  $0.45 \text{ mm}^3$  de  $\text{CaCl}_2$ . A partir d'un simple calcul de la hauteur du cylindre formé (qui est dans notre cas l'épaisseur de la couche), connaissant le volume ainsi que le diamètre du cylindre du C12A7 formé sur la plaque chauffée ( $25 \text{ cm}$ ), nous avons trouvé que l'utilisation d'un débit de  $140 \text{ mm}^3 / \text{spray}$  conduit à un taux de croissance de la couche de  $5.7 \text{ nm/spray}$ . Pour vérifier ce résultat, nous avons tracé l'épaisseur calculée et l'épaisseur mesurée par profilomètre dans la même courbe en fonction du nombre de spray (Figure III.6). Les deux variations de l'épaisseur ont pratiquement la même pente. Un ajustement par une droite (ligne rouge) de la variation de l'épaisseur mesurée en fonction du nombre de spray nous a donné un taux de croissance de  $(5.35 \pm 0.33) \text{ nm/spray}$  qui est très proche de celui obtenu par le calcul.

La différence entre l'épaisseur calculée et l'épaisseur mesurée, observée sur la figure III.6, vient de la présence des pores dans nos couches puisque les valeurs de la densité utilisées dans le calcul de l'épaisseur correspondent à ceux du matériau massif.

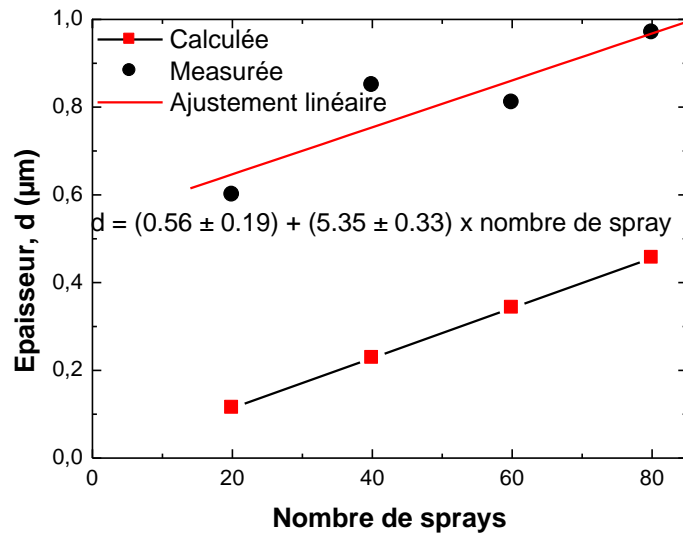


Figure III.6. Confrontation de l'épaisseur calculée avec l'épaisseur mesurée.

### III. 1. 2. Propriétés optiques

Les spectres de transmission dans le domaine de l'UV-visible des couches C12A7, déposées en utilisant différents nombres de sprays, sont présentés sur la figure III.7. Le spectre du substrat verre est représenté à titre de comparaison.

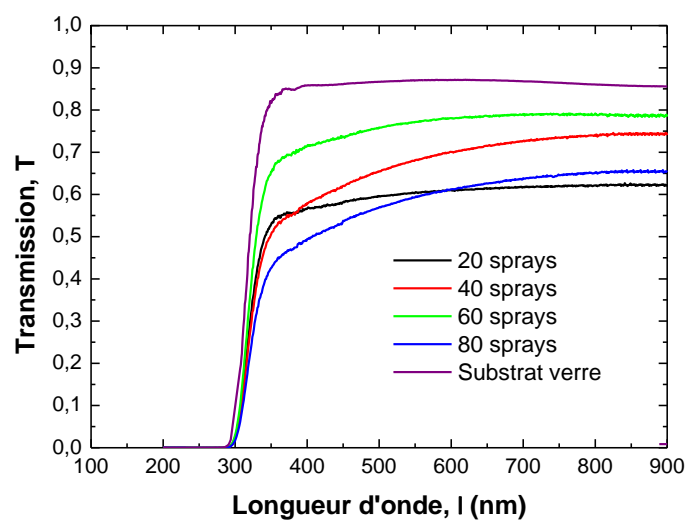
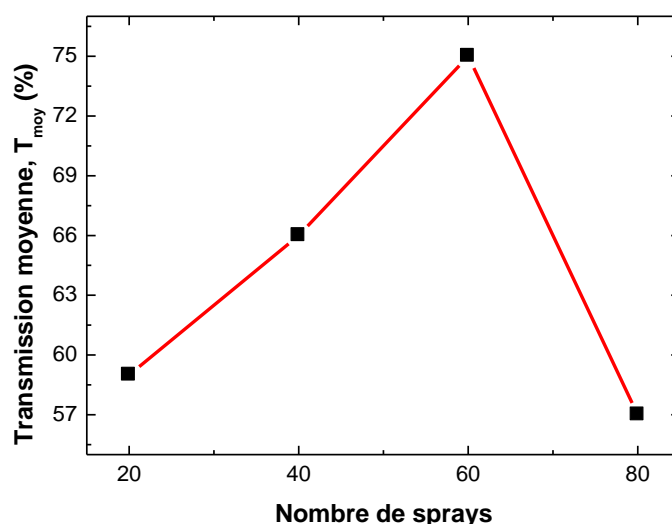


Figure III.7. Spectres de transmission UV-visible des couches C12A7 déposées.

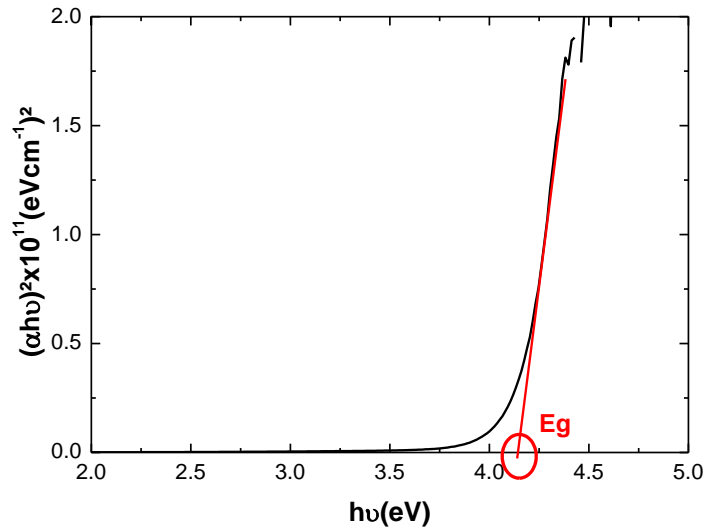
Comme il est présenté sur la figure III.7, l'allure générale des spectres se ressemble. La seule différence est la transmission dans le domaine du visible. La figure III.8 présente la variation de la transmission moyenne dans le visible en fonction du nombre de sprays. On peut observer que la transmission moyenne dans le visible (déterminée entre 400 et 800 nm) augmente de 59% pour atteindre un maximum de 75% correspondant à 60 spray après, la transmission moyenne diminue jusqu'à 57%.



**Figure III.8.** Variation de la transmission moyenne en fonction du nombre de sprays.

L'augmentation de la transmission moyenne reflète l'amélioration de la structure cristalline des couches déposées. On remarque que les couches déposées en utilisant 20 et 80 spray, ont des transmissions proches. Cela est peut être dû au fait que la couche déposée avec 20 spray est pauvre en matière comparée aux autres tandis que pour la couche déposée avec 80 spray, cette basse transmission peut être expliquée par l'excès en matière qui rend insuffisant le temps entre deux sprays de 1s pour une cristallisation complète. La figure III.9 montre un tracé typique de  $(\alpha h\nu)^2$ , où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption optique, en fonction de

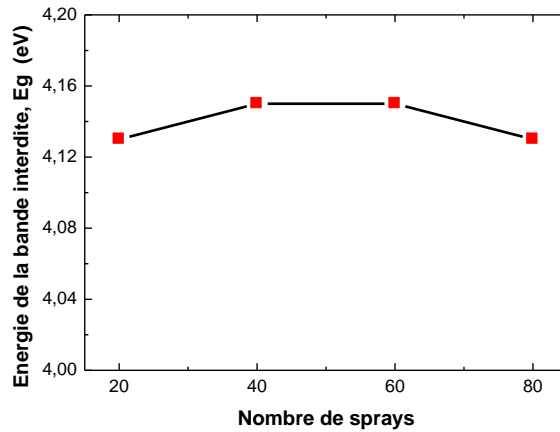
l'énergie  $h\nu$ . L'énergie de la bande interdite  $E_g$  est déterminée en extrapolant la partie linéaire du tracé vers  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  (droite rouge dans la figure III.9).



**Figure III.9.** Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .  $E_g$  est déterminée par extrapolation de la partie linéaire du tracé vers zéro.

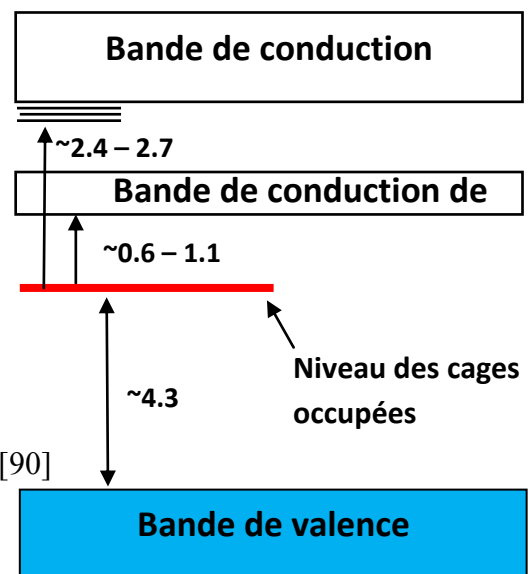
La variation de l'énergie de la bande interdite est présentée sur la figure III.10 en fonction du nombre de sprays. Comme il est montré sur cette figure, aucun changement significatif n'est observé sur les valeurs du gap optique. L'énergie de la bande interdite  $E_g$  reste constante (autour de 4.14 eV) en fonction du nombre de sprays. Nos valeurs de l'énergie de la bande interdite sont en bon accord avec celles de Rashad et al. [86] et de Feizi et al. [87]. Cependant, Chavhan et al. [88], ont attribué la diminution rapide de la transmission dans la région spectrale autour de 300 nm aux transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction des substrats en verre. A partir de calculs théoriques, l'énergie de la bande interdite du C12A7 a été trouvée entre 6 et 7 eV [89]. Dans notre cas les valeurs que nous avons trouvées ne sont certes, pas celles du gap optique du C12A7 mais, elles y sont

spécifiques. Cela vient du fait que dans la zone de forte absorption (Figure III.7), la diminution de la transmission du substrat verre ne coïncide pas avec celle de nos couches C12A7.



**Figure III.10.** Variation de l'énergie de la bande interdite en fonction du nombre de sprays.

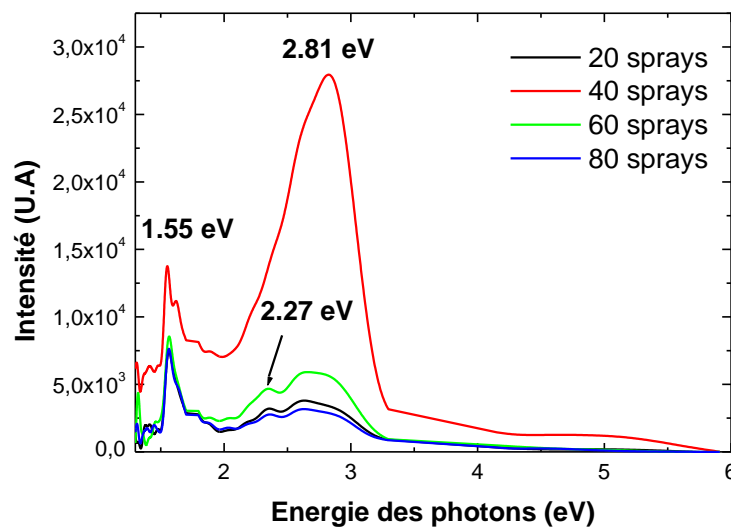
En comparant nos valeurs avec les résultats théoriques de Sushko et al. [90], nous avons trouvé qu'elles sont proches de la valeur 3.4 eV qui correspond à l'énergie de transition des électrons de la bande de valence vers les niveaux des cages occupées comme il est montré sur la figure III.11.



**Figure III.11.** Niveaux d'énergie dans le C12A7 d'après [90]

### III. 1. 3. Propriétés de photoluminescence

Les spectres de photoluminescence (PL) des couches minces C12A7 sont présentés dans la figure III.12. Deux pics intenses peuvent être observés. Leur intensité varie en fonction du nombre de sprays sans changement de position. Le premier pic est observé à 1.55 eV. D'après Hosono et al. [91], lorsqu'un électron est introduit dans une cage vide, son énergie diminue de  $\sim 1$  eV de la bande de conduction de cages vers le niveau de cages occupées due à la relaxation de la maille et forme ce qu'on appelle les centres comme  $F^+$  (en anglais :  $F^+$ -like centers). Le deuxième pic PL, observé à 2.81 eV, peut être attribué à la transition des électrons du niveau des cages occupées vers la bande de conduction (création de porteurs de charge) comme il est montré dans la figure III.11.



**Figure III.12.** Spectres PL de couches minces C12A7.

En plus des deux pics susmentionnés, on peut observer un autre pic PL situé à 2.27 eV. Dans l' $Al_2O_3$ , une émission à 2.22 eV est attribuée aux centres  $F_2^{2+}$  (Deux lacunes d'oxygène ayant piégés deux électrons) [92]. Cela est à exclure puisque ni la DRX ni la

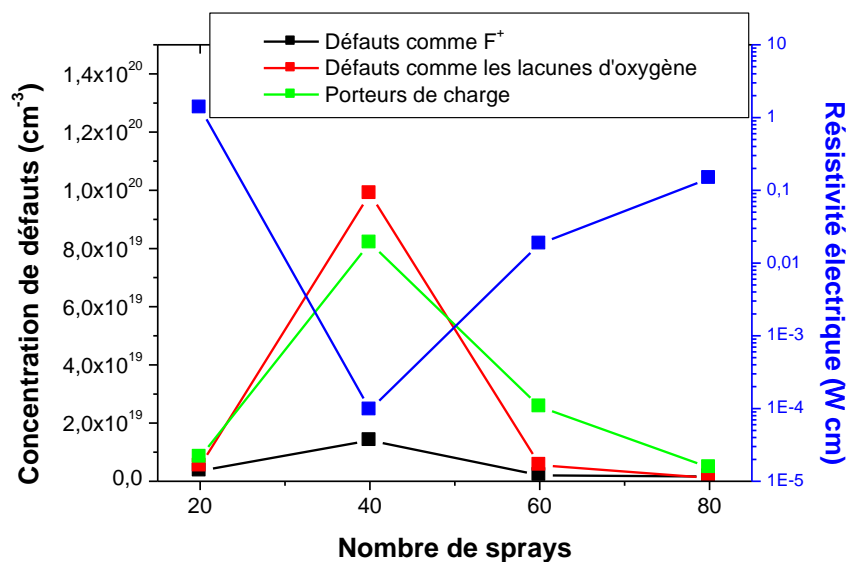
spectroscopie Raman ont révélé la présence de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La présence de ce pic est attribué aux défauts de type lacunes d'oxygène [93].

### III. 1. 4. Propriétés électriques

La résistivité électrique et la concentration des défauts correspondant aux trois pics PL sont présentées, sur la figure III.13, en fonction du nombre de spray. La concentration de ces défauts a été déterminée en utilisant la formule de Smakula donnée par [94] :

$$N = 1.29 \times 10^{17} \frac{n}{f(n^2 + 2)^2} \alpha W_{1/2} \quad (\text{III.2})$$

où  $n=2.3$ , l'indice de réfraction du C12A7,  $f$  : la force d'oscillation reliée à la probabilité de la transition optique donnant l'absorption ( $f \approx 1$ ),  $\alpha$  : l'intensité maximale de la bande d'émission et  $W_{1/2}$  : la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission exprimée en eV.



**Figure III.13.** Variation de la résistivité électrique et de la concentration de défauts correspondant aux trois pics PL en fonction du nombre de sprays.

Comme on peut le voir sur la figure III.13, la concentration des différents défauts varie inversement à la résistivité électrique. Cette dernière diminue, en fonction du nombre de spray, de  $1.36 \Omega \text{ cm}$  et atteindre sa plus basse valeur ( $\sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) correspondant à 40 sprays et puis augmente.

Les valeurs de la résistivité électrique sont comparables à celles obtenues par Kim et al. [95] et Hosono et al. [93]. La plus basse valeur de la résistivité électrique correspond à une concentration de porteur de charge de  $8.23 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

## III. 2. Couches minces de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Na}$

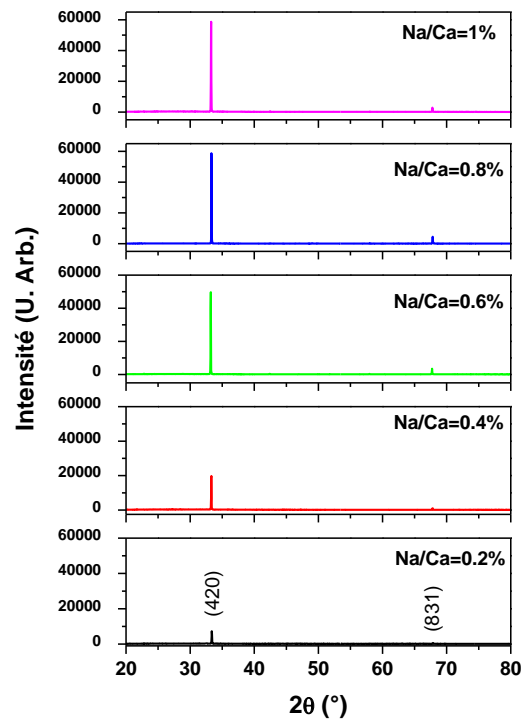
Pour étudier l'effet du dopage par sodium (Na), les couches minces  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  dopées Na ont été déposées par spray-CVD. Le dépôt de ces couches a été effectué sur des substrats en verre chauffés à  $500^\circ\text{C}$ . Le nombre de sprays est fixé à 30 et le rapport molaire Na/Ca varie entre 0.2 et 1%.

### III. 2. 1. Propriétés structurales

Les diffractogrammes des couches minces préparées par le spray-CVD d'un mélange de 0.1M d'une solution de  $\text{CaCl}_2$ , de 0.1M d'une solution d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  avec un rapport volumique 12 :7 et de 0.1M d'une solution de  $\text{NaCl}$  sont présentés sur la figure III.14 en fonction du rapport molaire Na/Ca. D'après la fiche JCPDS N° 009-0413, toutes les couches déposées montrent la structure cubique du  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ .

On peut observer sur la figure III.14, que les couches  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  dopées Na, ainsi déposées ont une structure polycristalline avec une orientation préférentielle suivant le plan (420). Nous remarquons que cette orientation préférentielle est différente de celle obtenue pour les couches non dopées déposées par spray conventionnel. L'augmentation de l'intensité

du pic (420) nous indique que le dopage par le sodium induit une amélioration de la qualité cristalline des couches minces déposées.

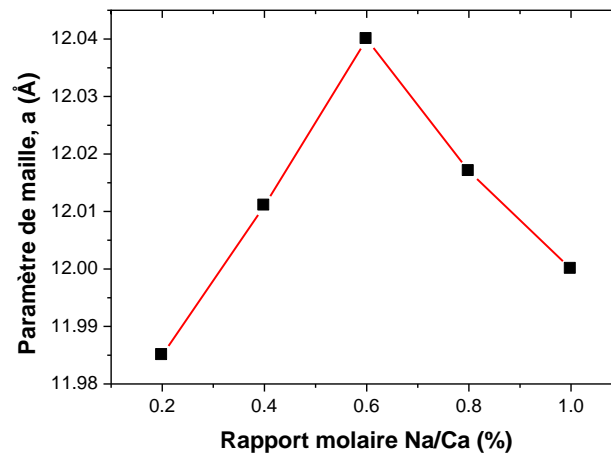


**Figure III.14.** Diffractogrammes des couches minces C12A7 dopées Na.

#### a. Paramètre de maille

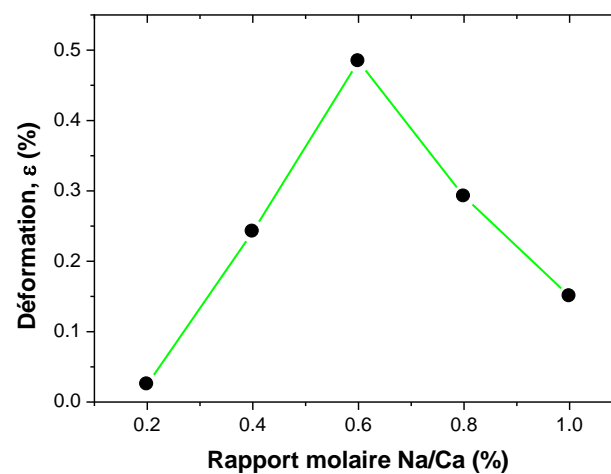
Le calcul du paramètre de maille  $a$  a été effectué en utilisant la relation II.2 où la distance interréticulaire  $d$  est déterminée, en fonction de l'angle de diffraction  $\theta$ , en utilisant la loi de Bragg (Eq. II.1). Pour le calcul du paramètre de maille  $a$ , nous avons choisi la position angulaire (l'angle de diffraction) du pic le plus intense c.-à-d. (420). Comme il est montré sur la figure III.15, le paramètre de maille  $a$  varie, en fonction du rapport molaire Na/Ca, entre 11.985 et 12.02 Å. Ces valeurs sont supérieures à celle du matériau massif ( $a_0=11.982\text{Å}$ ). Cela peut être expliqué par la présence de contrainte. On remarque sur la figure III.15 que le paramètre de maille  $a$  augmente de 11.985 Å pour atteindre un maximum de 12.04 Å

correspondant à un rapport molaire de 0.6%, puis diminue jusqu'à 12 Å pour le rapport molaire de 1%.



**Figure III.15.** Variation du paramètre de maille  $a$  en fonction du rapport molaire (Na/Ca).

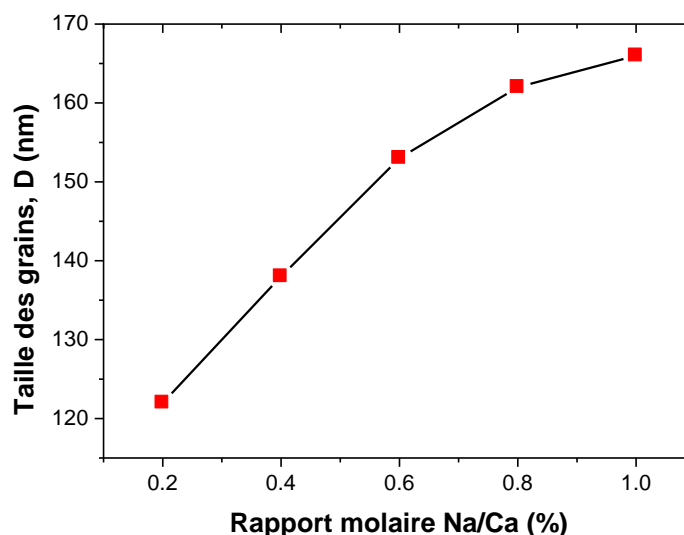
Contrairement au magnésium (Mg) [69], le dopage par le sodium (Na) influe sur le paramètre de la maille élémentaire. Au delà d'un rapport molaire de 0.6%, on assiste à une relaxation de contraintes comme il est montré sur la figure III.16.



**Figure III.16.** Variation de la déformation en fonction du rapport molaire Na/Ca.

### b. Taille des grains

La taille des grains orientés (420) est présentée sur la figure III.17 en fonction du rapport molaire Na/Ca. On peut observer sur cette figure que les grains croissent avec deux vitesses différentes. Cette croissance traduit l'amélioration de la structure cristalline de nos couches minces due à l'empilement des molécules ioniques. La croissance des grains correspondant au dopage avec des rapports molaires entre 0.2 et 0.6% est plus rapide que celle correspondant aux rapports molaires entre 0.8 et 1%.



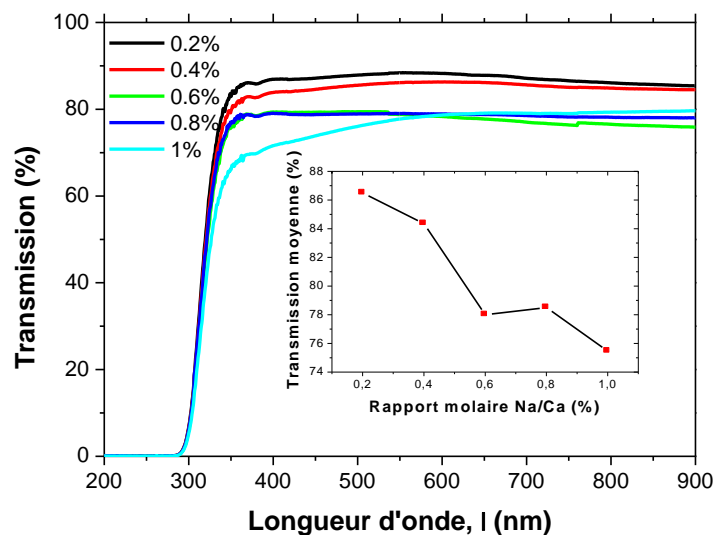
**Figure III.17.** Variation de la taille des grains en fonction du rapport molaire Na/Ca.

### III. 2. 2. Propriétés optiques

Les spectres de transmission dans le domaine de l'UV-visible des couches  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  dopées Na sont présentés sur la figure III.18 en fonction du rapport molaire Na/Ca. Comme il est montré sur cette figure, l'allure générale des spectres se ressemble. La seule différence se trouve dans le domaine du visible.

### a. Transmission moyenne

L'inséré de la figure III.18 présente la variation de la transmission moyenne dans le domaine du visible en fonction du rapport molaire Na/Ca. On peut observer que la transmission moyenne dans le visible (déterminée entre 400 et 800 nm) diminue en fonction du rapport molaire Na/Ca de 86.5% jusqu'à 75.47%. Cette diminution de la transmission moyenne dans le visible peut être expliquée par l'augmentation de la densité des couches minces dopées, ce qui reflète l'amélioration de leurs structures cristallines après dopage.

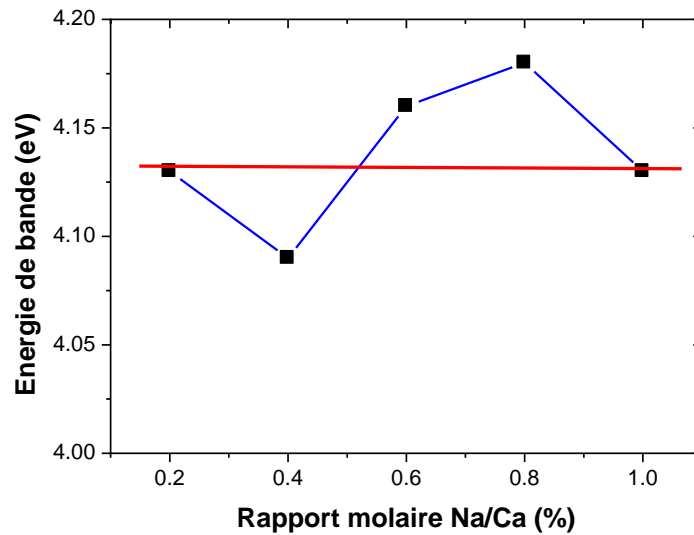


**Figure III.18.** Spectres de transmission UV-Visible des couches  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  dopées Na (Inséré. Variation de la transmission moyenne dans le visible en fonction du rapport molaire Na/Ca).

### b. Energie de la bande interdite

La variation de l'énergie de la bande interdite est présentée sur la figure III.19 en fonction du rapport molaire Na/Ca. Comme il est montré sur cette figure, l'énergie de la

bande interdite varie en fonction du rapport molaire Na/Ca d'une manière alternative. D'après la figure III.19, l'énergie du gap optique varie autour d'une valeur moyenne de 4.13 eV.



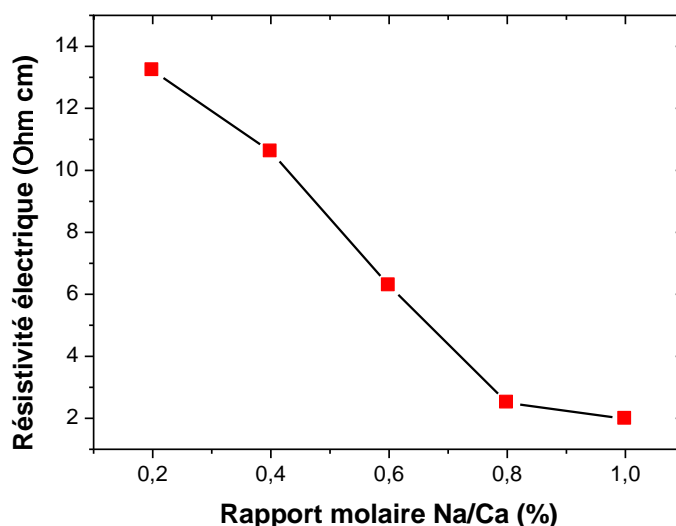
**Figure III.19.** Variation de l'énergie de bande en fonction du rapport molaire Na/Ca.

En comparant nos valeurs avec les résultats théoriques de Sushko et al. [90], nous avons trouvé qu'elles sont proches de la valeur 3.4 eV qui correspond à l'énergie de transition des électrons de la bande de valence vers les niveaux des cages occupées comme il est montré sur la figure III.11. Ce résultat nous montre que le dopage par sodium n'influe pas cette transition électronique.

### III. 2. 3. Propriétés électriques

La variation de la résistivité électrique est présentée sur la figure III.20 en fonction du rapport molaire Na/Ca. Comme on peut observer, la résistivité électrique diminue de 13.22  $\Omega$  cm et a tendance de se stabiliser autour de 2  $\Omega$  cm. Cette stabilisation prend place à partir d'un taux de dopage de 0.8%. La diminution de la résistivité électrique, observée sur la figure III.20 corrèle avec l'augmentation de la taille des grains (Figure III.17). Effectivement, durant

la croissance des grains, des ponts sont construits entre les grains facilitant la circulation des électrons dans le matériau.



**Figure III.20.** Variation de la résistivité électrique en fonction du rapport molaire Na/Ca.

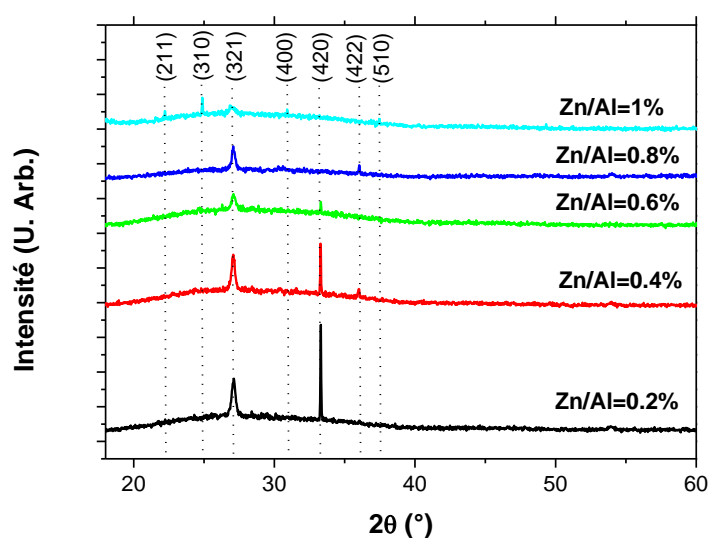
Nous remarquons que les valeurs de la résistivité électrique sont grandes comparées avec celles obtenues pour les couches non dopées. Cela est peut être due à l'épaisseur, car l'épaisseur des couches dopées Na est autour de 250 nm alors que l'épaisseur de la couche non dopée, pour laquelle la résistivité électrique est minimale, est autour de 800 nm.

### III. 3. Couches minces de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Zn}$

Pour étudier l'effet du dopage par zinc (Zn), les couches minces  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  dopées Zn ont été déposées par spray-CVD. Le dépôt de ces couches a été effectué sur des substrats en verre chauffés à 500°C. Le nombre de sprays est fixé à 30 et le rapport molaire Zn/Al varie entre 0.2 et 1%.

### III. 3. 1. Propriétés structurales

Les diffractogrammes des couches minces préparées par le spray-CVD d'un mélange de 0.1M d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  et de 0.1M d'une solution d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  avec un rapport volumique 12 :7 et de 0.1M d'une solution  $\text{ZnCl}_2$  sont présentés sur la figure III.21 en fonction du rapport molaire Zn/Al. D'après la fiche JCPDS N° 009-0413, toutes les couches déposées montrent la structure cubique du  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ .

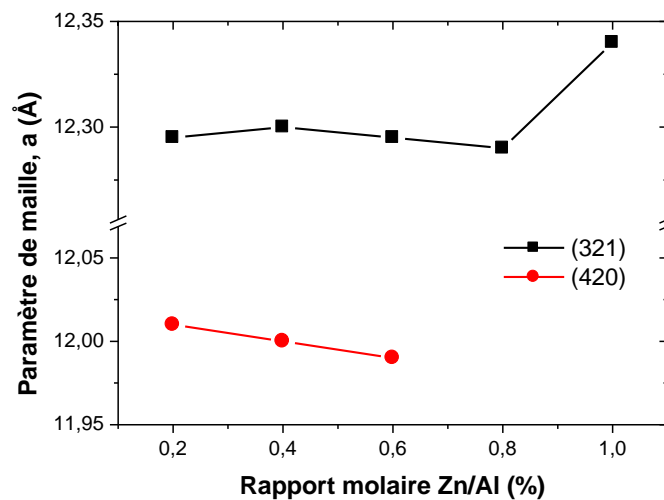


**Figure III.21.** Diffractogrammes des couches minces  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  dopées Zn.

Les indices de miller sont indiqués sur les pics de diffraction. On peut observer sur la figure III.21, que les couches  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  dopées Zn, ainsi déposées ont une structure polycristalline avec une orientation préférentielle suivant le plan (420). Contrairement au dopage par sodium, le dopage par le zinc induit une dégradation de la qualité cristalline des couches minces déposées sachant que les rayons atomiques de l'aluminium et du zinc sont très proches.

### a. Paramètre de maille

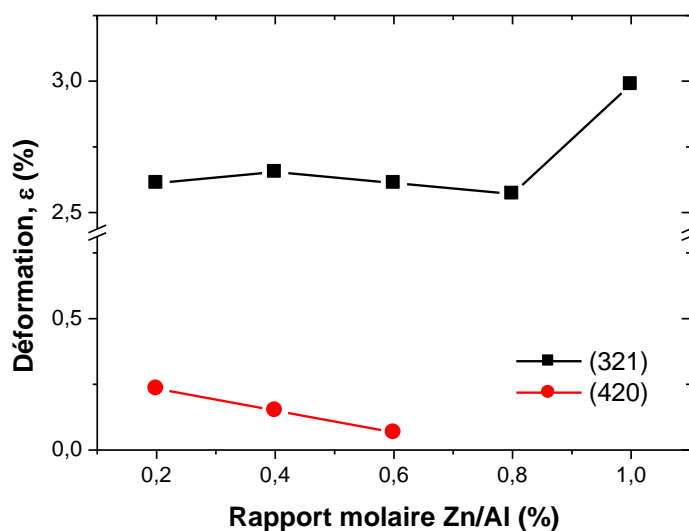
Le paramètre de maille  $a$  a été calculé en utilisant la relation II.2 dans laquelle, la distance interréticulaire  $d$  est déterminée, en fonction de l'angle de diffraction  $\theta$ , en utilisant la loi de Bragg (Eq. II.1). Etant donné la présence prononcée du pic orienté (321) dans tous les diffractogrammes (Figure III.21), nous avons calculé le paramètre  $a$  en utilisant les positions angulaires (l'angle de diffraction) (420) et (321). Comme il est montré sur la figure III.22, les paramètres de maille  $a$  des deux orientations ne sont pas proches et sont quasiment constantes. Elles varient, en fonction du rapport molaire Zn/Al entre 12.29 et 12.34 Å pour l'orientation (321) et autour de 12 Å pour l'orientation (420).



**Figure III.22.** Variation du paramètre de maille  $a$  en fonction du rapport molaire Zn/Al.

Les valeurs du paramètre  $a$  de l'orientation (420) sont plus proches de la valeur du matériau massif ( $a_0=11.982\text{Å}$ ) comparées avec celles de l'orientation (321). Effectivement, les contraintes dans les grains orientés (321) sont considérables devant celles de l'orientation (420) comme il est montré sur la figure III.23. Comme le magnésium (Mg) [69], le dopage par

le zinc n'influe pas sur le paramètre de la maille, ce qui est peut être dû au rapprochement entre le rayon atomique du Zn (1.25 Å) et celui de l'Al (1.18 Å).



**Figure III.23.** Variation de la déformation en fonction du rapport molaire Zn/Al.

### b. Taille des grains

Les tailles des grains orientés (420) et des grains orientés (321) sont présentées sur la figure III.24 en fonction du rapport molaire Zn/Al. On peut observer sur cette figure que la taille des grains des deux orientations est invariante en fonction du rapport molaire Zn/Al. La taille des grains orientés (420) est pratiquement huit (08) fois plus grande que celle des grains orientés (321). Si on se réfère aux variations du paramètre de maille, de la déformation et de la taille des grains des deux orientations en fonction du rapport molaire Zn/Al, nous constatons que le dopage par zinc n'influe pas les propriétés structurales des couches minces  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . Cela est en contradiction avec la variation des intensités des pics de diffraction des orientations (321) et (420) en fonction du rapport molaire Zn/Al (Figure III.25). Nous

rappelons que l'intensité d'un pic de DRX est proportionnelle au nombre de grains correspondant.

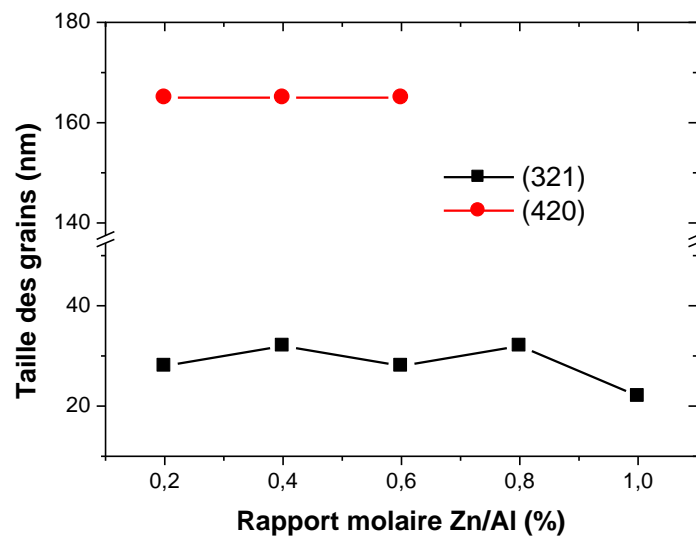


Figure III.24. Variation de la taille des grains en fonction du rapport molaire Zn/Al.

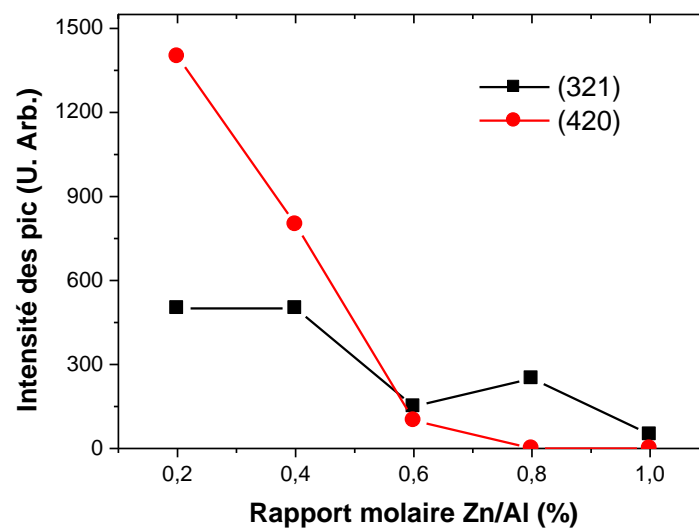


Figure III.25. Variation de l'intensité des pics de la diffraction des rayons X en fonction du rapport molaire Zn/Al.

Nous remarquons sur la figure III.25 que l'intensité de ces deux pics diminue mais pas de la même façon. On observe une diminution rapide jusqu'à disparition totale des grains orientés (420) à partir du rapport molaire Zn/Al=0.8% tandis que le nombre de grains orientés (321) diminue avec une vitesse inférieure.

### III. 3. 2. Propriétés optiques

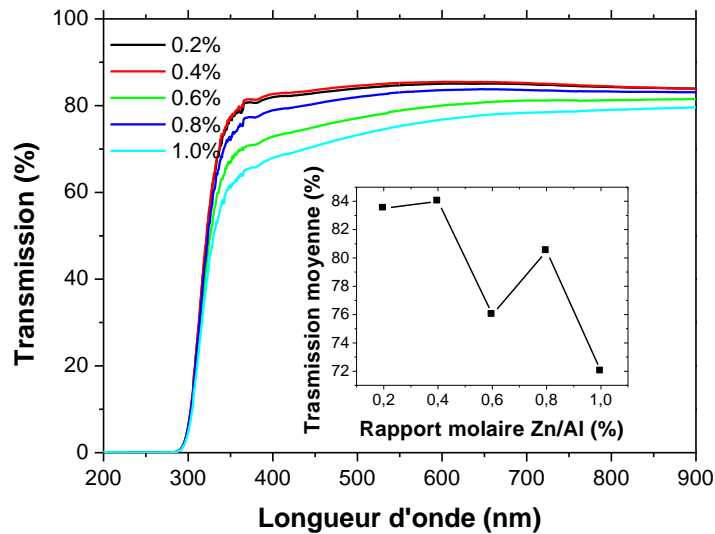
Les spectres de transmission dans le domaine de l'UV-visible des couches  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  dopées Zn sont présentés sur la figure III .26 en fonction du rapport molaire Zn/Al. Comme pour les spectres des couches dopées Na (Figure III.18), l'allure générale des spectres se ressemble. La seule différence se trouve dans le domaine du visible.

#### a. Transmission moyenne

L'inséré de la figure III.26 présente la variation de la transmission moyenne dans le domaine du visible (entre 400 et 800 nm) en fonction du rapport molaire Zn/Al. On observe que la transmission moyenne dans le visible diminue en fonction du rapport molaire Zn/Al de 84% à 72% avec un rapport constant.

#### b. Energie de la bande interdite

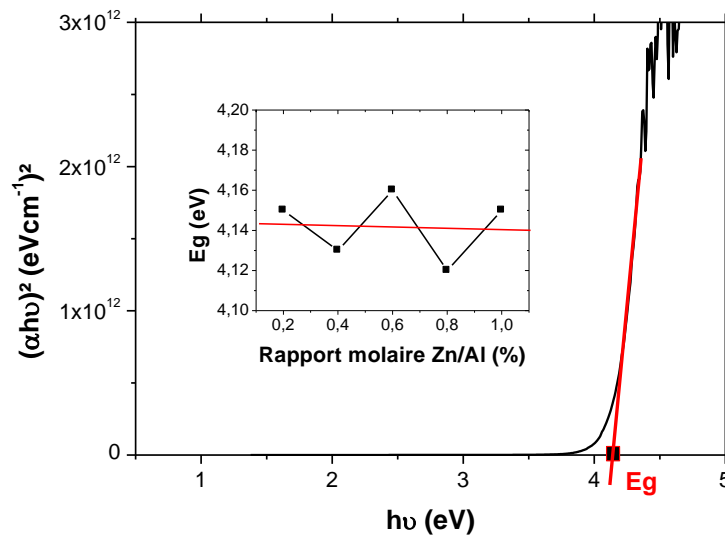
La figure III.27 présente un tracé typique de  $(\alpha h\nu)^2$ , où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie  $h\nu$ . l'énergie de la bande interdite  $E_g$  est déterminée en extrapolant la partie linéaire du tracé vers  $(\alpha h\nu)^2=0$  (droite rouge dans la figure III.27).



**Figure III.26.** Spectres de transmission UV-Visible des couches  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  dopées Zn (Inséré. Variation de la transmission moyenne dans le visible en fonction du rapport molaire Zn/Al).

La variation de l'énergie de la bande interdite est présentée dans l'inséré de la figure III.27 en fonction du rapport molaire Zn/Al. Comme il est montré sur cette figure, l'énergie de la bande interdite varie en fonction du rapport molaire Zn/Al d'une manière alternative. D'après l'inséré de la figure III.27, l'énergie du gap optique varie autour d'une valeur moyenne de 4.14 eV.

En comparant nos valeurs avec les résultats théoriques de Sushko et al. [90], nous avons trouvé qu'elles sont proches de la valeur 4.3 eV qui correspond à l'énergie de transition des électrons de la bande de valence vers les niveaux des cages occupés comme il est montré sur la figure III.11.



**Figure III.27.** Tracé de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$ .  $E_g$  est déterminée par extrapolation de la partie linéaire du tracé vers zéro (**Inséré**. Variation de  $E_g$  en fonction du rapport molaire Zn/Al).

### III .3. 3. Propriétés de photoluminescence

La dépendance des spectres de photoluminescence de nos couches minces  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  sur le rapport molaire Zn/Al est représentée sur la figure III.28. Les spectres PL ont été enregistrés à température ambiante. Chaque spectre PL est caractérisé par une intense bande d'émission bleue entre 425 et 491 nm et une bande d'émission rouge située entre 600 et 800 nm.

Les intensités d'émission de ces deux couleurs augmentent en fonction du rapport molaire Zn/Al comme il est montré sur la figure III.29. Cette augmentation est peut être due à la présence des défauts liés au zinc. Dans le ZnO, l'émission des couleurs bleu et rouge est liée aux lacunes de zinc [96] et aux atomes de zinc interstitiels [97] respectivement.

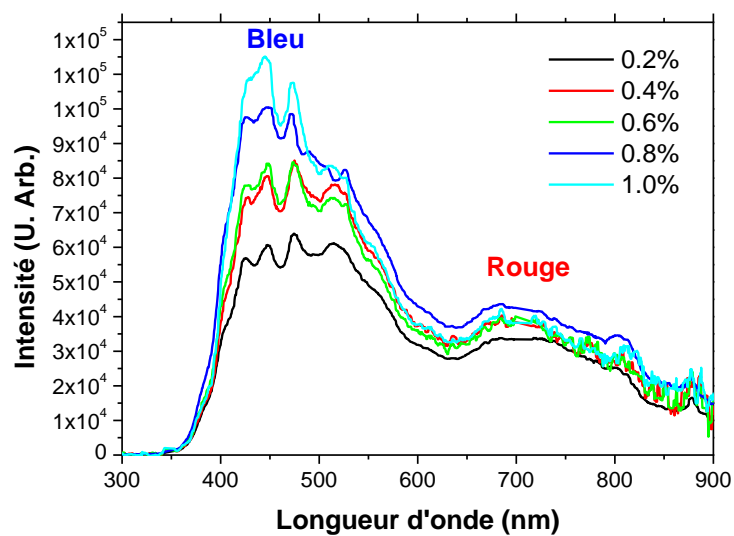


Figure III.28. Spectres de photoluminescence des couches minces  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  dopées Zn.

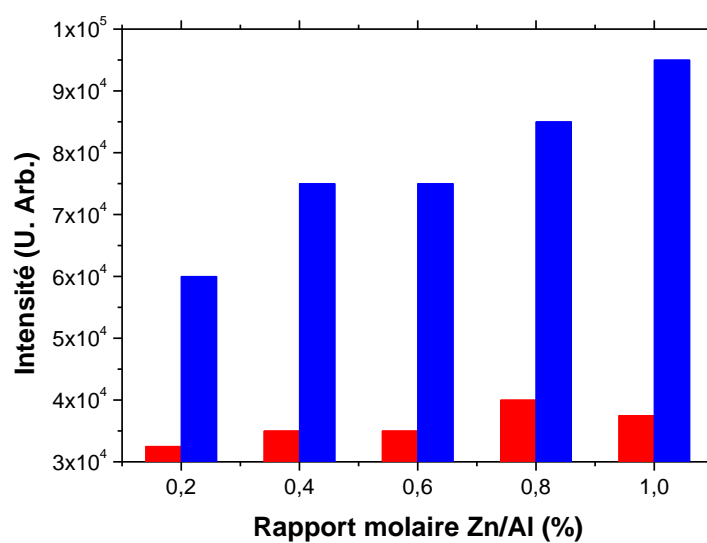


Figure III.29. Variation de l'intensité des émissions bleu et rouge en fonction du rapport molaire Zn/Al.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, des couches minces de  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (ou C12A7) non dopées et dopées Na et Zn ont été déposées par la méthode spray-CVD en mode discontinu. Leurs propriétés structurales, optiques et électriques ont été étudiées pour une éventuelle application comme un oxyde transparent et conducteur. Les couches ainsi déposées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Raman, spectroscopie UV-visible et spectroscopie de photoluminescence. Des mesures de la résistivité électrique et de l'épaisseur ont été également effectuées.

D'après les diffractogrammes des rayons X, les couches déposées sont du C12A7 polycristallin avec une orientation préférentielle le long des plans (310) pour les couches déposées par spray conventionnel et le long des plans (420) pour les couches dopées Na et Zn déposées par spray-CVD. En faisant un simple calcul, un taux de croissance de 5.3 nm/spray est obtenu en bon accord avec les mesures d'épaisseur. La transmission moyenne, déterminée à partir des spectres UV-visible varie entre 57 et 75%. A la place de l'énergie de la bande interdite (ou gap optique), nous avons obtenu une énergie constante (3.15 eV) inférieure à celle du gap du C12A7 (entre 6 et 7 eV). Dans le cadre de ce travail de thèse, il a été démontré que cette valeur n'est pas le gap du substrat utilisé mais elle est spécifique au C12A7. Cette valeur correspond aux transitions électroniques de la bande de valence vers le niveau de cages occupées. La résistivité électrique déterminée par la méthode des quatre pointes varie non seulement en fonction du nombre de sprays, mais aussi, selon la méthode spray utilisée. La plus faible valeur de la résistivité électrique est obtenue pour la couche déposée avec 40 sprays. La spectroscopie de photoluminescence nous a permis d'identifier les différents défauts se trouvant dans le C12A7. Le dopage des couches C12A7 par Na améliore considérablement les propriétés physiques tandis que le dopage par Zn dégrade les propriétés du matériau mais augmente son émission dans le bleu.

# Références

## Références

- [1] A. Hafdallah, Mémoire de Magister, Université de Constantine (2007).
- [2] S. Menakh, Mémoire de Magister, Université de Constantine (2010).
- [3] S. Ismtshah, D.Glocker, Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia (1995).
- [4] Langmuir, American Chemistry Society 37(1915)1139.
- [5] A.chaib, Thèse de Doctorat, Université d'Angers (2009).
- [6] S.Guitouni, Mémoire de Magister, Université de Constantine (2005).
- [7] G.Huertas, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I (2006)
- [8] L. Tomasini, (SOLLAC, Group Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001).
- [9] M. Khechba, Mémoire de Magister, Université de Constantine (2008).
- [10] S. Tricot, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans (2008).
- [11] Z. Sofiani, Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail (2007).
- [12] P. Aubreton, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2005)
- [13] S.J.C. Irvine, D. Lambe, Thin Solid Films, 518 (2009) 1222.
- [14] H. Moualkia, Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2010).
- [15] Y.Saadeddin, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (2009).
- [16] M.Matsuoka, Japanese Journal of Applied Physics 10 (1971) 736.
- [17] P.T.Erslev, J.D.cohen, G.M.Hanket, W.N.Shafarman, Journal of Non-crystalline Solids 354 (2008) 2801.
- [18] P.F.Gerhardinger and R.J.McCurdy, Mater, Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburg. 426 (1996)399.
- [19] I. Hotov, T. Kups, J. Hotov, J. Liday, D. BucMaria, Caplovicova, V. Rehacek, H. S. C. Simbrunner, A. Bonnani, L. Spiess, Journal of Electrical Engineering 61 (6) (2010) 382–385

- [20] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, L. Sangaletti, L.E. Depero, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* 66 (2000) 40.
- [21] T.J. Minami, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999) 1765.
- [22] K. Jeyadheepan·P. Palanichamy·V. Swaminathan, M. Jayachandran·C. Sanjeeviraja, *Appl. Phys. A* 98 (2010) 919–925
- [23] J.X. Wang, S.S. Xie, Y. Gao, X.Q. Yan, D.F. Liu, H.J. Yuan, Z.P. Zhou, L. Song, L.F. Liu, W.Y. Zhou, G. Wang, *J. Cryst. Growth* 267 (2004) 177.
- [24] D.R. Uhlman, T. Surtwala, K. Davidson, J.M. Boulton, G. Teowee, *J. Non-Cryst. Solids* 218 (1997) 113
- [25] R.H. Franken, C. H. M. van der Werf, J. Löffler, J. K. Rath, R. E. I. Schropp, *Thin Solid Films* 501 (2006) 47.
- [26] V. Awasthi, S. K. Pandey, V. Garg, B. S. Sengar, P. Sharma, S. Kumar, C. Mukherjee, S. Mukherjee, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 233101
- [27] S. Verma, S. K. Pandey, M. Gupta, S. Mukherjee, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 6917
- [28] K. Shalini, S. Chandrasekaran, S.A. Shivashankar, *J. Cryst. Growth* 284 (2005) 388
- [29] T. Omata, N. Ueda, K. Ueda, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1077
- [30] P. Drude, *Ann. Phys* 3 (1900) 369
- [31] D.Raviendra, J.K.Sharma, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46 (8) (1985) 945-950.

- [32] E.Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A.Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, A.Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (7) (2007)1380-1389.
- [33] C. Kilic et A.Zunger, *Physical Review Letters* 88 (9) (2002) 955011-955014.
- [34] A. Janotti, C.G. Van de walle, *Physical Review B* 76 (2007) 16.
- [35] T.J.Coutts, D.L.Young, X.Li, Characterization of transeparent conducting oxides, *MRS Bulletin* 25 (8) (2000) 58-65.
- [36] S. Parthiban, V.Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R.Martins, E. Fortunato, and R. Ganesan, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (1) (2009) 92-97.
- [37] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, *Journal of Applied Physics* 83 (5) (1998) 2631-2645.
- [38] K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, *Journal of Applied Physics* 81 (12) (1997) 7764-7772.
- [39] V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H.A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R.Martins, *Thin Solid Films* 427 (1-2) (2003) 401-405.
- [40] P. Nunes, E.Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, and R.Martins, *Vacuum* 64 (2002) 281-285.
- [41] C. Terrier, J.P. Chatelon, and J.A. Roger, *Thin Solid Films* 295 (1-2) (1997) 95-100.
- [42] Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, *ACS Nano* 3 (6) (2009) 1373-1378.
- [43] G. Korotcenkov, S.D. Hana, *Materials Chemistry and Physics* 113 (2009) 756-763.

- [44] M. Jiang, X. Liu, Structural, Applied Surface Science 255 (2008) 3175-3178.
- [45] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H.A. Ramazaniyan, Journal of Applied Physics 83 (2) (1998) 1049-1057.
- [46] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, and M.G. Takwale, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (10) (2005) 1779-1782.
- [47] A. Ortiz, C. Falcony, J.A. Hernandez, M.Garcia, and J.C. Alonso, Thin Solid Films 293 (1-2) (1997) 103-107.
- [48] S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, Physical Review B 63 (7) (2001) 0752057.
- [49] T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, Applied Physics Letters 86 (11) (2005) 1-3.
- [50] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F.Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P.Zhu, Appl. Phys. Lett. 86 (15) (2004) 31.
- [51] J.Ni.X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, Acta Materialia 57 (1) (2009) 278-285.
- [52] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Draeseke, J. Tate, and A.W. Sleight, International Journal of Inorganic Materials 3 (3) (2001) 265-270.
- [53] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature 389 (1997) 939-942.
- [54] E.Elangovan, K.Ramamurthi, Applied Surface Science 249 (2005)183-196.
- [55] T.J.Coutts, D.L.Young, T.A.Gessert, Modeling, characterization, and properties of transparent conducting oxides, Handbook of Transparent Conductors, Springer US (2010) 51–110.
- [56] L. Castaneda, MSA 02(09) (2011) 1233–1242, doi:10.4236/msa.2011.29167

- [57] G. Haacke, *Journal of Applied Physics* 47 (1976) 4086.
- [58] D. Vaufrey, *Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon* (2003) .
- [59] K. Daoudi, *Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1* (2002).
- [60] S. Mihaiu, L. Marta, M. Zaharescu, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 551.
- [61] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterish, D. Schleich, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 1.
- [62] J. Prost, *Techniques de l'Ingénieur, BE 9080* (1999).
- [63] E. Fortunato, *Solar Energy and Solar Cells* 92 (2008) 1605.
- [64] URL : <http://en.wikipedia.org/mayenite>
- [65] M. Lacerda, J.T.S. Irvine, F.P. Glasser, A.R. West, *Nature* 332 (1988) 525
- [66] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, *Science* 301 (2003) 626.
- [67] S. Nwamaka, *Thèse de Master, Université de Tennessee* (2010).
- [68] H. Boysen, I. Keiser-Bischoff, M. Lerc, *Diffusion Fundamentals* 8 (2008) 1.
- [69] Bertoni Mariana Ines, *Thèse de Doctorat (PhD), Université de Northwestern* (2007).
- [70] J.L. Dye, *Inorganic Chemistry*, 36 (1997) 3817.
- [71] H. Boysen, I. Keiser-Bischoff, M. Lerc, *Diffusion Fundamentals* 8 (2008) 1.
- [72] B. Dennis, *Elements of X-ray Diffraction*, (third ed. Prentice-Hall International, Upper Saddle River, N.J, London, 2000)
- [73] U. Platt, D. Perner, G. W. Harris, A. M. Winer, J. N. Pitts, *Nature*, 285 (1980) 312
- [74] R. Jurgen meyer-Arendt, *Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995)*

- [75] C. C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* 12 (2003) 1403555
- [76] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, *Thin solid films* 1 (1991) 97
- [77] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214
- [78] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol.* 569 (1972) 8
- [79] M. Willander, O. Nur, J. R. Sadaf, M. I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain, *Materials* 3 (2010) 2643
- [80] K. Hayashi, P. V. Sushko, D. Munoz Ramo, A. L. Shluger, S. Watauchi, I. Tanaka, S. Matsuishi, M. Hirano, H. Hosono, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 1946-1956
- [81] W.E. Beadle, J.C.C. Tsai, R.D. Plummer, "Quick Reference Manual for Silicon Integrated Circuit Technology", John Wiley & Sons, New York (1985)
- [82] P. V. Sushko, A. L. Shluger, Y. Toda, M. Hirano, H. Hosono, *Proc. R. Soc. A* 467 (2011) 2066.
- [83] M. Ruszak, S. Witkowski, P. Pietrzyk, A. Kotarba, Z. Sojka, *Funct. Mat. Lett.* 4 (2011) 183
- [84] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, *Science* 301 (2003) 626
- [85] S. Fujita, M. Ohkawa, K. Suzuki, H. Nakano, T. Mori, H. Masuda, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4879
- [86] M. M. Rashad, A. G. Mostafa, D. A. Rayan, *Journal of Material Scienc: Materials in Electronics* 27 (2016) 2614.
- [87] E. Feizi, A. K. Ray, , *Journal of Material Scienc: Materials in Electronics* 26 (2015) 4691.

- [88] P.M. Chavhan, A. Sharma, R.K. Sharma, G. Singh, N. K. Kaushik, *Thin Solid Films* 519 (2010) 18.
- [89] K. Hayashi, P. V. Sushko, D. M. Ramo, A. L. Shluger, S. Watauchi, I. Tanaka, S. Matsuishi, M. Hirano, H. Hosono, *Journal of Physics and Chemistry B* 111 (2007) 1946.
- [90] P. V. Sushko, A. L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, *Thin Solid Films* 445 (2003) 161.
- [91] H. Hosono, K. Hayashi, M. Hirano, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 1872
- [92] E.A. Kotomin, A. I. Popov, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 141 (1998) 1
- [93] H. Hosono, S. W. Kim, M. Miyakawa, S. Matsuishi, T. Kamiya, *J. Non-Cryst. Sol.* 354 (2008) 2772
- [94] C. Pollock, *Jour. Lum.* 35 (1986) 65
- [95] S.W. Kim, S. Matsuishi, T. Nomura, Y. Kobota, M. Takata, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nano. Lett.* 7 (2007) 1138
- [96] H.A. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, H.K. Cho, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 013502.
- [98] D. Zwingel, *J. Lumin.* 5 (1972) 385.

**Publication parue**

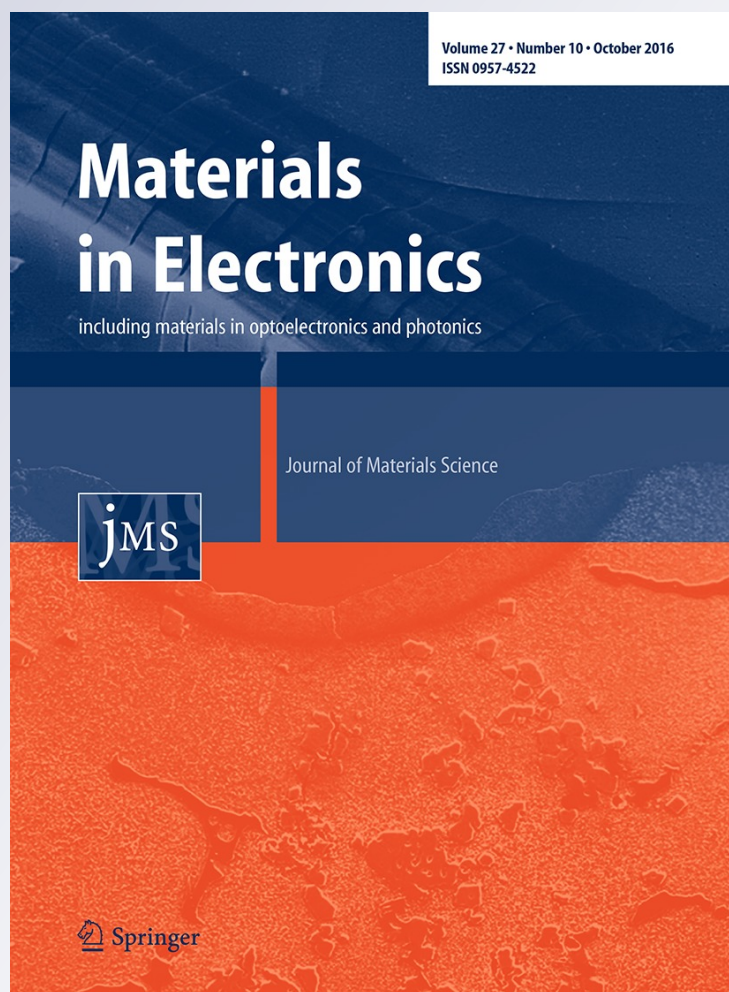
# *Characterization of C12A7 thin films deposited by spray pyrolysis*

**W. Kerrou, A. Kabir, G. Schmerber,  
B. Boudjema, S. Zerkout, A. Bouabellou  
& C. Sedrati**

**Journal of Materials Science:  
Materials in Electronics**

ISSN 0957-4522  
Volume 27  
Number 10

J Mater Sci: Mater Electron (2016)  
27:10106-10112  
DOI 10.1007/s10854-016-5085-1



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**

# Characterization of C12A7 thin films deposited by spray pyrolysis

W. Kerrou<sup>1</sup> · A. Kabir<sup>1</sup> · G. Schmerber<sup>2</sup> · B. Boudjema<sup>1</sup> · S. Zerkout<sup>3</sup> ·  
 A. Bouabellou<sup>4</sup> · C. Sedrati<sup>4</sup>

Received: 31 March 2016 / Accepted: 27 May 2016 / Published online: 4 June 2016  
 © Springer Science+Business Media New York 2016

**Abstract** In this work, conductive C12A7 thin films were deposited by spray pyrolysis method onto glass substrates. The films, structural, optical and electrical properties were investigated as a function of the spray number. X-rays diffraction showed that the deposited films were polycrystalline with a preferential orientation along the (310) planes. Raman spectroscopy confirmed the C12A7 phase and revealed the superoxide radical  $O_2^-$  presence. The C12A7 films, optical transmission varied between 57 and 75 % as a function of the spray number. A constant band energy (4.14 eV), determined from UV–visible spectra, was attributed to the electrons transition from the valence band to the occupied cage level. According to the photoluminescence (PL) spectroscopy, two main emission peaks at 1.55 and 2.81 eV were respectively attributed to the formation of the “ $F^+$ -like centers” and the electron transitions from the occupied cage level to the framework conduction band. Another emission peak at about 2.27 eV was attributed to the cages oxygen vacancies defects. The electrical resistivity variation between  $10^{-4}$  and  $1.36 \Omega \text{ cm}$

was correlated to the in cages oxygen vacancies produced during films deposition.

## 1 Introduction

Transparent and conductive oxides (TCOs) are metal oxide materials which combine a high transparency in the visible wavelength region with a low electrical resistivity. TCO thin films are used in several applications such as solar cells, gas sensors and optoelectronic domain [1, 2]. To convert these materials of high band gap energy (3–4.5 eV) to a metal conductors, degenerated doping are performed in order to increase the free carrier density and thus, to move the Fermi level into the conduction band [3]. Some of the common TCOs that dominate the optoelectronic and photovoltaic technologies are AZO (ZnO:Al), FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) and ATO ( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ). TCO thin films structural and optoelectronic properties are also affected by their deposition method. Among the largely used methods for TCOs films deposition, spray pyrolysis that is one of chemical vapor deposition (CVD) processes. In these last years, researchers were motivated by the preparation of low cost and green TCOs. In 2002, Hayashi et al. [4] discovered that, after a hydrogen annealing followed by UV irradiation, the C12A7 transparent oxide is converted from an insulator to a good conductor.

Due to its unique structure, C12A7 (also named Mayenite,  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) has attracted the interest of many researchers for its applications in electronic and optoelectronic [5]. The stoichiometric C12A7 has a cubic unit cell with a lattice parameter of 11.99 Å and belong to the  $I\bar{4}3d$  space group [6]. The unit cell is composed of two molecules represented as  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}\cdot 2\text{O}^{2-}$  [7]. It contains 12 crystallographic cages

✉ A. Kabir  
 a.kabir@univ-skikda.dz; a.nour\_kabir@yahoo.fr

<sup>1</sup> Laboratory of Research on the Physic-Chemical of Surfaces and Interfaces (LRPCSI), Faculty of Sciences, Université 20 août 1955-Skikda, B.P. 26, Route d'El-Hadaiek, 21000 Skikda, Algeria

<sup>2</sup> IPCMS, UMR 7504 CNRS-UdS, 23 rue du Loess, B.P. 43, 67034 Strasbourg, Cedex 2, France

<sup>3</sup> LCC, Université des frères Mentouri Constantine I, 25000 Constantine, Algeria

<sup>4</sup> LCMI, Université des frères Mentouri Constantine I, 25000 Constantine, Algeria

with a free space of about 0.4 nm in diameter formed by the  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$  molecule (framework) [8]. The remaining  $2\text{O}^{2-}$  ions (free oxygen ions) are introduced randomly in two of the 12 cages to maintain the charge neutrality (extraframework) [6]. The substitution for the free oxygen ions by  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{OH}^-$  transforms C12A7 into an “electride” [9, 10] in which electrons serve as anions [11]. Electrides can be also obtained by substituting the free oxygen ions by  $\text{O}_2^-$  (superoxide radical),  $\text{O}^-$  (oxygen anion radical) [12, 13] and  $\text{H}^-$  (hydride ions) [4] in a controlled thermal treatment atmosphere.

In this work, from the structural, optical and electrical properties investigation of the spray deposited C12A7 thin films, as a function of the spray number, we have found that conductive C12A7 thin films can be directly prepared by the spray pyrolysis method. Also, in this work, we presented a method for the determination of the growth rate of the C12A7 films basing on their formation chemical reaction.

## 2 Experimental details

C12A7 thin films were prepared by a discontinuous spray of an aqueous precursor solution on cleaned glass substrates heated at a temperature of 500 °C. The precursor solution was a mixture of calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) and aluminum sulfate ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) solutions with a volume ratio of 12:7. Both solutions of 0.1 M were prepared by dissolving the molarities corresponding salt masses in distilled water. The discontinuous spray was performed mechanically using a perfume nozzle with air as carrier gas. The substrate-nozzle distance was 20 cm and the spray angle with a respect to the substrate plane was 90°. The spray rate was 140 mm<sup>3</sup>/spray and the time interval between two successive sprays was 1 s.

To characterize the prepared films for their structural, transmittance, luminescence and electrical properties, several techniques were used. X-ray diffraction (XRD) was used to study the structural properties. The used diffractometer was a Bruker D8 Advanced equipped with an energy dispersive Sol-X detector and a  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  radiation  $\lambda = 0.154056$  nm source in the symmetric  $\theta - 2\theta$  geometry ranging between 15° and 60°. Raman spectra were recorded using a Bruker Senterra Raman spectrometer with an excitation of AlGaAs Laser at 532 nm. All spectra were recorded in the range of 300–1300 cm<sup>-1</sup> with an exposure time of 25 s. Optical transmittance spectra were recorded using a Perkin Elmer UV-Visible-NIR Lambda 950 spectrophotometer at room temperature in the wavelength range 200–900 nm. The photoluminescence (PL) spectra were acquired at room temperature with 325 nm (3.81 eV) line of a frequency-tripled Nd-YAG laser as an excitation

source. The thickness and electrical resistivity measurements were respectively done using DEKTAK 150 profilometer and a Jandel four points probe connected to a Keithley 2400 source-meter.

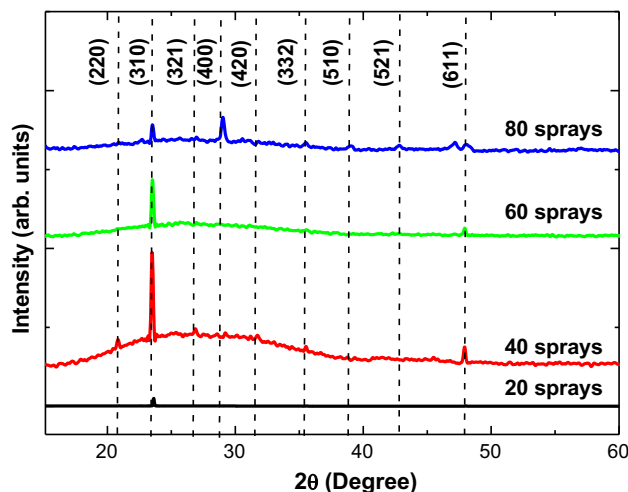
## 3 Results and discussion

X-ray diffraction patterns of the films, prepared by the spray of a mixture of 0.1 M  $\text{CaCl}_2$  and 0.1 M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  solutions, are presented in Fig. 1 as a function of the sprays number. Miller indices are indicated on each diffraction peak. The XRD analysis reveals that all the deposited films exhibited a C12A7 cubic structure according to the standard JCPDS N° 09-0413. The C12A7 films are polycrystalline with a preferential orientation along the (310).

The grains size of C12A7 films was estimated using the Debye–Scherrer’s formula neglecting peak broadening caused by residual stress in the films [14]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where  $\lambda$  is the wavelength of the applied X-ray ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1} = 0.154056$  nm),  $\theta$  is the Bragg’s angle and  $\beta$  is the broadening of diffraction line measured at half its maximum intensity of Gaussian fit (in radians). The (310)-oriented grains size  $D$  is presented, in Fig. 2, as a function of the spray number. The average grain size decreases from 89 to 81 nm for the film obtained using 40 sprays and then increases indicating an improvement of the crystalline quality of the deposited films. This increase of the grain size may due to the fact that, for such deposition temperature, the stacking of ionic or molecular species of C12A7 acquires a longer time taking into consideration the



**Fig. 1** XRD patterns of C12A7 thin films deposited using different spray number

proportionality between the deposition time and the spray number. For the film deposited using 40 sprays, the low value of the (310)-oriented grain size is accompanied with a high value of the corresponding peak intensity which is proportional to the grain number as can be seen in Fig. 2. The increase of the (310)-oriented grain number could be explained by a subdivision of bigger grains into smaller ones by keeping the same crystalline orientation. As a consequence, the increase of the grain size for samples deposited using a spray number greater than 40, which correlates with the decrease of the peak intensity could be explained by an assembly of the divided grains.

The variation of the lattice parameter  $a$  of C12A7 thin films is shown, in Fig. 3, as a function of the spray number. The lattice parameter  $a$  was calculated from the peak position corresponding to (310) planes using the following equation:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{10}{a^2} \quad (2)$$

where  $a$  the lattice parameter,  $h$ ,  $k$  and  $l$  are the Miller indices and  $d$  is the lattice spacing calculated using the

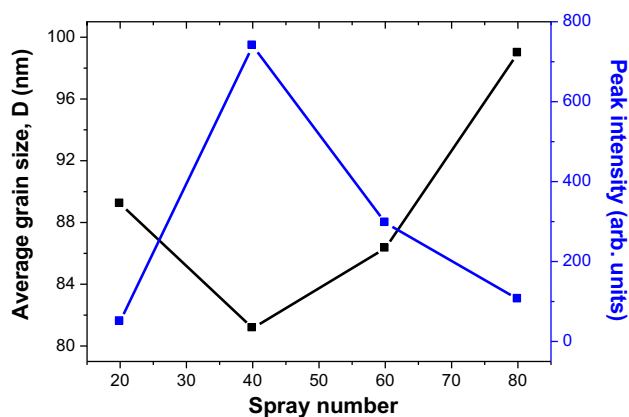


Fig. 2 Average grain size and (310) peak intensity variation as a function of the spray number

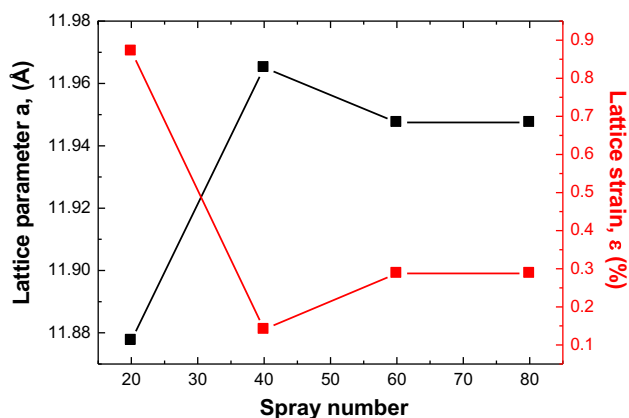


Fig. 3 C12A7 Lattice parameter and lattice strain as a function of the spray number

Bragg's equation. We can see that the lattice parameter  $a$  increases, as a function of the spray number, from 11.87 Å to reach its highest value (11.96 Å) for the film deposited using 40 sprays. After that, the lattice parameter  $a$  stabilizes around 11.95 Å. Basing on the fact that the lattice cages deform elastically when  $a$  decreases [15], we consider that the films cubic unit cell has the bulk C12A7 unit cell volume (1723.68 Å<sup>3</sup>). Consequently, the lattice extending along the  $c$ -axis decreases from 12.23 Å to stabilize between 12.07 and 12.05 Å. From Fig. 3, we can see that the increase of the lattice parameter  $a$  is accompanied with the decrease of the lattice strain  $\epsilon$  which means that the increase of the lattice parameter is due to stress relaxation. The lattice strain  $\epsilon$  was calculated using the following expression:

$$\epsilon(\%) = \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{|a - a_0|}{a_0} \times 100 \quad (3)$$

where  $a$  and  $a_0$  are the C12A7 film and bulk lattice parameters respectively. Referring to Fig. 2, one can also deduce that the stress relaxation is originated from the subdivision phenomena of the (310)-oriented grains.

Raman scattering of the films was examined in order to find and identify any other phase present in C12A7 thin films. Figure 4 presents Raman spectra of the C12A7 films deposited using several spray numbers. These Raman spectra are in good agreement with the XRD patterns. Indeed, the bands at 561, 792 and 1095 cm<sup>-1</sup> are characteristic of the C12A7 phase. The band at 561 cm<sup>-1</sup> is attributed to the totally symmetric framework Al-O [16]. The bands at 561 and 1095 cm<sup>-1</sup> are attributed respectively to the peroxide (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) and the superoxide (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) radicals which are active oxygen species occluded in the

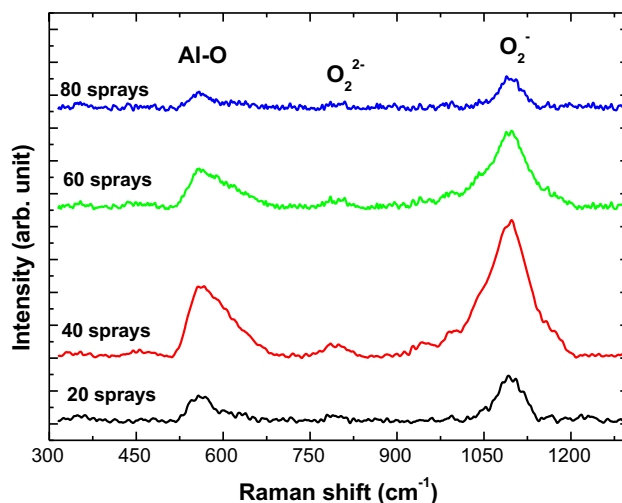
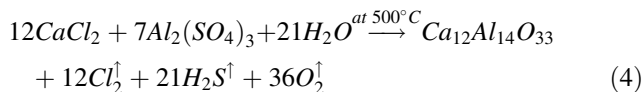


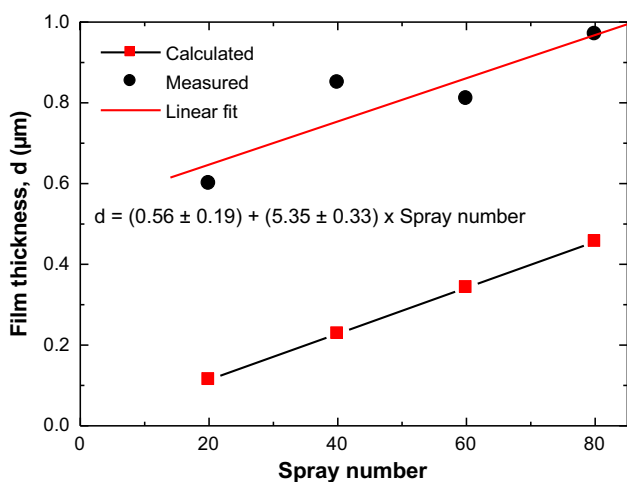
Fig. 4 Raman spectra of the C12A7 films deposited using several spray number

C12A7 structure [8, 17]. As can be seen in Fig. 4, the peroxide radical band is neglected in front of the superoxide one which indicates that the free oxygen ions were substituted by the superoxide radical.

The usual formation reaction of the C12A7 from a precursor solution containing a stoichiometric mixture of 0.1 M of calcium chloride and 0.1 M of aluminum sulfate is given by:



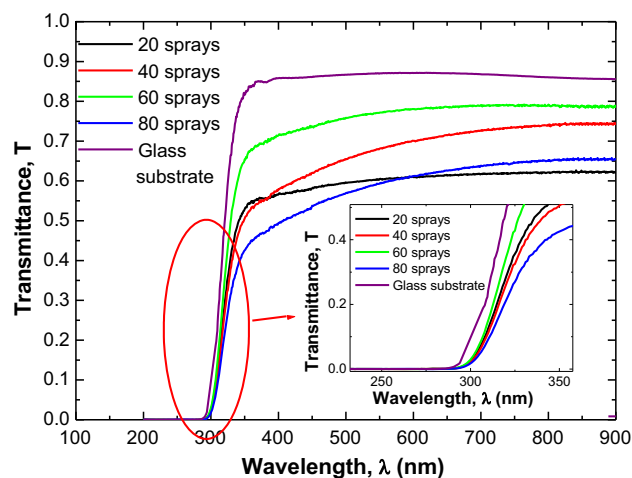
From this reaction, the formation of 1 mol of C12A7 acquires 12 mol of CaCl<sub>2</sub>. With a simple calculation using the molar masses of both CaCl<sub>2</sub> and C12A7 (M<sub>C12A7</sub> = 1386.66 g/mol and M<sub>CaCl2</sub> = 110.98 g/mol), one can deduce that we need 0.96 g of CaCl<sub>2</sub> for the deposition of 1 g of C12A7. More than that, using their density (ρ<sub>C12A7</sub> = 3.61 g/cm<sup>3</sup> and ρ<sub>CaCl2</sub> = 2.15 g/cm<sup>3</sup>), we can deduce that we need 1.61 cm<sup>3</sup> of CaCl<sub>2</sub> to deposit 1 cm<sup>3</sup> of C12A7. This means that the sprayed solution which contains 1.61 cm<sup>3</sup> of CaCl<sub>2</sub> will form a cylindrical C12A7 film of 1 cm<sup>3</sup> volume. A volume of 140 mm<sup>3</sup> of the precursor solution contains a volume of 0.45 mm<sup>3</sup> of CaCl<sub>2</sub> salt which, after spraying, forms on the heated substrate support a cylinder of 25 cm diameter and 5.7 nm thickness. As a result, the spray rate of 140 mm<sup>3</sup>/spray corresponds to a growth rate of 5.7 nm/spray. Figure 5 presents the calculated and the measured thicknesses as a function of the spray number. The linear fit of the evolution of the measured thickness as a function of the spray number gave us a growth rate value of (5.35 ± 0.33) nm/spray which is comparable to that obtained from calculations. The difference between



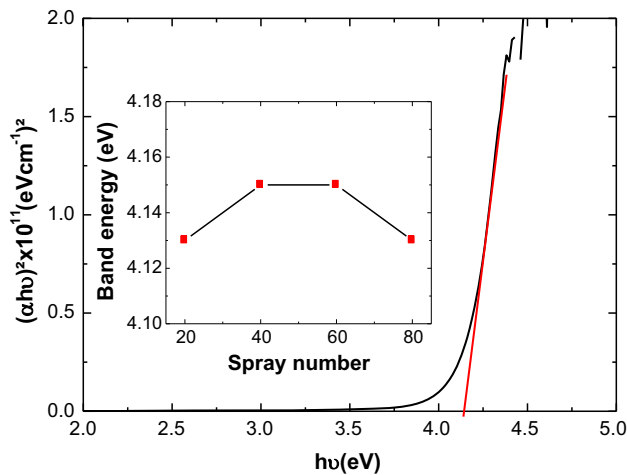
**Fig. 5** Calculated and measured C12A7 films thickness as a function of the spray number. The *straight line* is a linear fit of the measured thickness

the linear fit of the measured thickness and the calculated thickness (Fig. 5), which is (0.56 ± 0.19) µm, could be interpreted by the films surface roughness and by the presence of pores in the film since the thickness calculations were made using the bulk C12A7 density.

The optical transmittance spectra for the C12A7 films deposited using several spray number are shown in Fig. 6 with the spectrum of the glass substrate for comparison. The inset represents a zoom of the optical transmittance in the wavelength region around 300 nm. We can see that the mean transmittance, determined in the visible wavelength region from 400 to 800 nm, increases from 59 % to reach a maximum of 75 % for the sample deposited using 60 sprays before decreasing to 57 %. The increase of the mean transmittance in the visible region could be related to the improvement of the films crystalline quality. The low transmittance value for the sample deposited using 20 spray may be due to its poverty in matter while for the sample deposited using 80 sprays; the low transmittance value may be explained by the excess of matter for what the time interval between two successive sprays (1 s) is not sufficient for the total film crystallization. Figure 7 shows a typical plot of (αhν)<sup>2</sup>, where α is the optical absorption coefficient (in cm<sup>-1</sup>), as a function of the photon energy hν from which, the band gap energy is determined by extrapolating the linear part of the (αhν)<sup>2</sup> curve to zero. The variation of the band gap energy as a function of the spray number is shown, in the inset of Fig. 7. As can be seen, no significant variation in the band gap energy values can be observed. The band gap energy remains constant around 4.14 eV as a function of the increasing spray number. This gap energy value is in good agreement with those obtained by Rashad et al. [18] and those obtained by



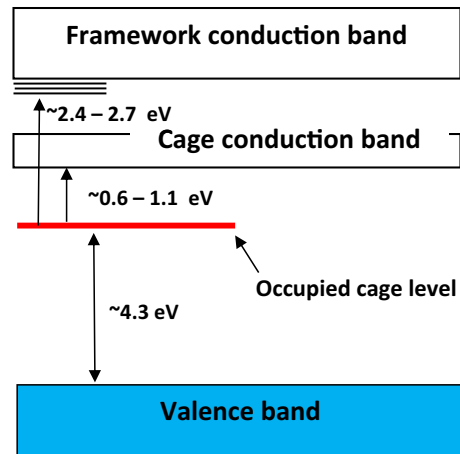
**Fig. 6** Optical transmittance spectra of the investigated C12A7 films (*Inset* C12A7 optical transmittance zoom around 300 nm wavelength region)



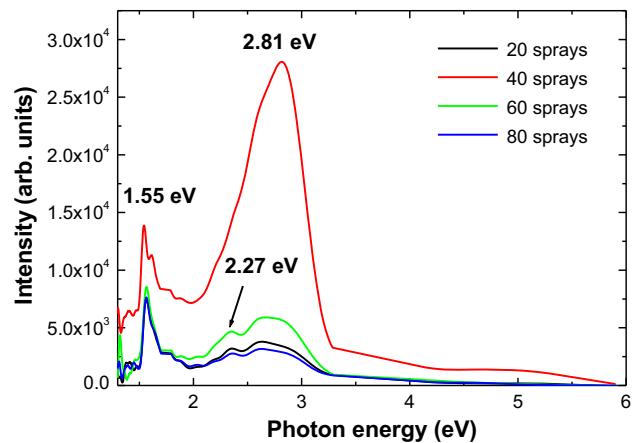
**Fig. 7**  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  typical plot. The red line represents an extrapolation of the linear part of the plot (Inset the determined band energy as a function of the spray number)

Feizi et al. [19]. From theoretical calculations, the band gap energy of the C12A7 (corresponding to the electronic transitions from the valence band to the framework conduction band) is found between 6 and 7 eV [20]. According to Chavhan et al. [21], the rapid decrease of the transmittance in the wavelength region around 300 nm (Fig. 6) is due to the electron transition from the valence band to the conduction band of the glass substrate. For the first time, our samples band gap values are thought to be those of the glass substrate since they are almost invariant as a function of the spray number. However, one can observe on the zoomed region around 300 nm (inset of Fig. 6), that the decrease of the glass substrate transmittance does not take place at the same wavelengths as for C12A7 samples. This suggests that the determined energy values are specific to the C12A7 films. Comparing our band energy values with the theoretical result obtained by Sushko et al. [22], we have found that the band energy values that we have determined are close to 4.3 eV which correspond to the electrons transition energy from the framework valence band to the occupied cage level (Fig. 8).

The photoluminescence spectra of the C12A7 films deposited using different spray number are presented in Fig. 9. Two main peaks are observed. Their intensity varies as a function of the spray number while their position remains the same. The first PL peak is observed at 1.55 eV. According to Hosono et al. [23], when an electron is introduced into an empty cage, its energy level goes down by  $\sim 1$  eV from the cage conduction band to the occupied cage level, due to lattice relaxation, and forms what is called an “F<sup>+</sup>-like center” (Fig. 8). The second PL peak, observed at 2.81 eV, could be attributed to the electrons transition from the occupied cage level to the



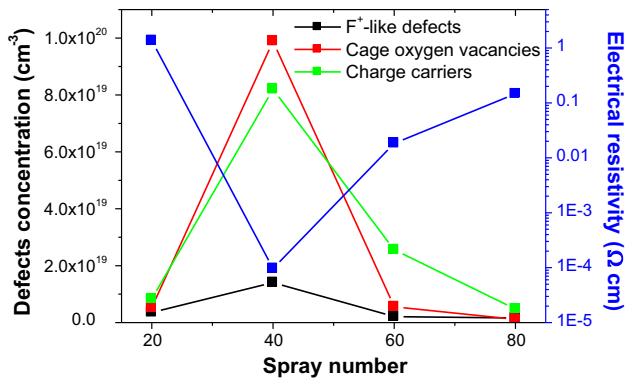
**Fig. 8** Energy levels in C12A7 according to [22]



**Fig. 9** Room temperature photoluminescence (PL) spectra of the C12A7 films

framework conduction band (creation of charge carriers) as can be seen in Fig. 8. In addition to these two peaks, we can also observe another peak located around 2.27 eV. In  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the presence of an emission peak at 2.22 eV was attributed to the  $\text{F}_2^{2+}$  (two oxygen vacancies with two electrons) defects [24]. This is to be excluded since, in our samples, the presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase is not evidenced nor by XRD (Fig. 1) nor by Raman spectroscopy (Fig. 4). The presence of this emission peak may be assigned to the oxygen vacancies defect-type which could be present in the crystallographic cages since each cage is composed of tetrahedral coordinated  $\text{Al}^{3+}$ , bridging and non-bridging oxygen and  $\text{Ca}^{2+}$  ions [25].

The variation of the electrical resistivity as a function of the spray number is shown in Fig. 10 as well as the evolution of the PL peaks-related defects concentration. The defect concentration  $N$  (in  $\text{cm}^{-3}$ ) is determined using the Smakula’s formula given by [26]:



**Fig. 10** Variation, as a function of the spray number, of the C12A7 films electrical resistivity and the defects concentration determined from PL spectra

$$N = 1.29 \times 10^{17} \frac{n}{f(n^2 + 2)^2} \alpha W_{1/2} \quad (5)$$

where  $n = 2.3$ , is the C12A7 films refractive index and  $f = 1$ , is the oscillator strength of the optical transmission.  $W_{1/2}$  represents the width at half maximum of the PL band characterized by a maximum  $\alpha$ . The films refractive index  $n$  was calculated using the following modified form of Lorentz–Lorentz equation for electronic polarizability [27]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 1 - \sqrt{\frac{Eg}{20}} \quad (6)$$

where  $Eg = 6.95$  eV is the band gap energy taking as the sum of the electrons transition energy from the framework valence band to the occupied cage level (4.14 eV) and the electrons transition energy from the occupied cage level to the framework conduction band (2.81 eV).

As can be seen in Fig. 10, the different defects concentration varies inversely to the electrical resistivity. The electrical resistivity decreases, as a function of the spray number, from  $1.36 \Omega \text{ cm}$  to reach its lowest value ( $\sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) for 40 sprays and then increases. The electrical resistivity values are comparable to those obtained by Kim et al. [28] and Hosono et al. [25]. Our lowest electrical resistivity value corresponds to charge carriers concentration of  $8.23 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . From Fig. 10, one can see that the  $F^+$ -like defects concentration is almost neglected comparing with the cage oxygen vacancies concentration while this last is comparable to charge carriers concentration. This means that the in cages introduced electrons do not considerably contribute in the electrical conductivity of our C12A7 films in the opposite of the cages charged oxygen vacancies.

The origin of the electrons introduced in the empty cages may be  $O_2^-$  active oxygen species according to the following reaction:



This suggestion takes place basing on the Raman spectra (Fig. 4) where one can see that the Raman peak intensity of  $O_2^-$  is greater than that of  $O_2^{2-}$ . The highest concentration of the  $F^+$ -like defects coincides with both the intense  $O_2^-$  related Raman peak and the cages stress relaxation (Fig. 3). The presence of oxygen vacancies in the crystallographic cages indicates a deficiency in oxygen anions which makes of our C12A7 films non-stoichiometric. The oxygen vacancies in C12A7 could be produced by interaction with other molecules like  $H_2O$  and  $CO$  as proposed by Di Nola et al. [29] for the formation of the oxygen vacancies in  $SnO_2$ .

#### 4 Conclusion

In this work, conductive  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  or C12A7 thin films were successfully deposited on glass substrates by the spray pyrolysis method. The structural, optical and electrical properties of these films were investigated as a function of the spray number. The spray deposited C12A7 films showed a polycrystalline structure, according to XRD patterns, with a preferential orientation along the (310) planes. The variation of the (310)-oriented grain size as a function of the spray number was correlated with the lattice stress. Raman spectra confirmed the presence of the C12A7 phase. Basing on the formation reaction of the C12A7 films, a growth rate of  $5.7 \text{ nm/spray}$  was calculated in good agreement with the experimental one. The difference between the calculated and the measured thickness was explained by the presence of pores. The C12A7 films exhibited an optical transmission between 57 and 75 % as a function of the spray number. The constant band energy 4.14 eV determined from UV–visible spectra was attributed to the electrons transition from the framework valence band to the occupied cage level. According to the room temperature photoluminescence spectra, the C12A7 films have two main emission peaks at 1.55 and 2.81 eV which were attributed to the introduction of electron into the empty cages (formation of the “ $F^+$ -like centers”) and the electron transition from the occupied cage level to the framework conduction band (creation of charge carriers) respectively in addition to another emission peak around 2.27 eV. This last was attributed to the in cage oxygen vacancies. The electrical resistivity variation which reached its lowest value (of about  $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) for sample deposited using 40 sprays, was found to be not influenced by the formation of  $O_2^-$  (active oxygen sites) but, by the presence the oxygen vacancies in the crystallographic cages.

**Acknowledgments** The authors are indebted to one of them: G. Schmerber for his help during the structural and optical characterization.

## References

1. G.J. Exarhos, X.D. Zhou, *Thin Solid Films* **515**, 7025 (2007)
2. H. Hosono, *Thin Solid Films* **515**, 6000 (2007)
3. K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin Solid Films* **102**, 1 (1983)
4. K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature* **419**, 462 (2002)
5. S.W. Kim, H. Hosono, *Philos. Mag.* **92**, 2596 (2012)
6. H. Bartl, T. Scheller, *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.* **35**, 547 (1970)
7. J.A. McLeod, A. Buling, E.Z. Kurmaev, P.V. Sushko, M. Neumann, L.D. Finkelstein, S.W. Kim, H. Hosono, A. Moewes, *Phys. Rev. B* **85**, 045204 (2012)
8. S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, *Science* **301**, 626 (2003)
9. J. Jeevaratnam, F.P. Glasser, L.S.D. Glasser, *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 105 (1964)
10. J.A. Imlach, L.S.D. Glasser, F.P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* **1**, 157 (1971)
11. J.L. Dye, *Science* **301**, 607 (2003)
12. K. Hayashi, M. Hirano, S. Matsuishi, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 738 (2002)
13. K. Hayashi, S. Matsuishi, N. Ueda, M. Hirano, H. Hosono, *Chem. Mater.* **15**, 1851 (2003)
14. B. Dennis, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd edn. (Prentice-Hall International, Upper Saddle River, 2000)
15. P.V. Sushko, A.L. Shluger, Y. Toda, M. Hirano, H. Hosono, *Proc. R. Soc. A* **467**, 2066 (2011)
16. M. Ruzsak, S. Witkowski, P. Pietrzyk, A. Kotarba, Z. Sojka, *Funct. Mater. Lett.* **4**, 183 (2011)
17. S. Fujita, M. Ohkawa, K. Suzuki, H. Nakano, T. Mori, H. Masuda, *Chem. Mater.* **15**, 4879 (2003)
18. M.M. Rashad, A.G. Mostafa, D.A. Rayan, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 2614 (2016)
19. E. Feizi, A.K. Ray, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **26**, 4691 (2015)
20. K. Hayashi, P.V. Sushko, D.M. Ramo, A.L. Shluger, S. Watauchi, I. Tanaka, S. Matsuishi, M. Hirano, H. Hosono, *J. Phys. Chem. B* **111**, 1946 (2007)
21. P.M. Chavhan, A. Sharma, R.K. Sharma, G. Singh, N.K. Kaushik, *Thin Solid Films* **519**, 18 (2010)
22. P.V. Sushko, A.L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, *Thin Solid Films* **445**, 161 (2003)
23. H. Hosono, K. Hayashi, M. Hirano, *J. Mater. Sci.* **42**, 1872 (2007)
24. E.A. Kotomin, A.I. Popov, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **141**, 1 (1998)
25. H. Hosono, S.W. Kim, M. Miyakawa, S. Matsuishi, T. Kamiya, *J. Non Cryst. Solids* **354**, 2772 (2008)
26. C. Pollock, *J. Lum.* **35**, 65 (1986)
27. S. Paul, P.G. Harris, C. Pal, A.K. Sharma, A.K. Ray, *Mater. Lett.* **130**, 40 (2007)
28. S.W. Kim, S. Matsuishi, T. Nomura, Y. Kobota, M. Takata, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nano Lett.* **7**, 1138 (2007)
29. P. Di Nola, F. Morazzoni, R. Scotii, D. Narducci, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 3711 (1993)