

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE
N° : ME04/2019



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIES
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : MICRO ELECTRONIQUE

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

Par:

AICHOUCHE Boualem ET GHARBI Youcef

Intitulé

**Éffet de dopage et de co-dopage sur les
propriétés des couches minces à base de ZnO
élaborées par spray pyrolyse**

Soutenu devant le jury composé de:

Prof. I. BOUCHAMA

Université de M'Sila

Président

M.C.A. N. GUERMAT

Université de M'Sila

Rapporteur

M.A.A. F. SAADA KHALKHAL

Université de M'Sila

Examineur

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements

Nous remercions Dieu le Tout-puissant de nos'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail

Nous remercions particulièrement notre encadreur monsieur GEURMAT NOUBIL pour sa confiance, ses remarques, sa disponibilité et sa bien veillance

Nous voudrions également remercier Madame O. daranfad pour les aide

Nous voulons aussi à remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Nous remercions également toutes les personnes présentes dans la salle

Enfin,nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à notre formation et à l'élaboration de ce modeste mémo

Dédicases

Je dédie le présent mémoire :

A ma chère mère

A mon très cher père

*Pour leurs encouragements, soutien, et surtout pour leurs amour
et sacrifice pour que rien n'entrave le déroulement de mes études.*

A mes frères et mes soeurs

A mes meilleurs amis et à tous ceux qui me sont chers.

boualem

Je dédie le présent mémoire :

A ma mère et mon père pour leurs affections et amours,

*A mes sœurs et frères pour leurs encouragements et leurs
soutiens,*

A Toute ma famille,

A tous mes amis,

A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

GHARBI youcef

Sommaire

Remerciements.....	i
Dédicace.....	ii
Sommaire.....	iii
Introduction générale.....	1

Chapitre I- Généralités sur les couches mince

I.1.Introduction.....	3
I.2. Couches minces.....	3
I.2.1. Définition d'une couche mince.....	3
I.2.2. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	3
a. Nucléation.....	3
b. La coalescence.....	4
c. Croissance.....	5
I.3. Méthodes de dépôt des couches minces.....	6
I.3.1. Les méthodes physiques.....	6
a. La pulvérisation cathodique.....	6
b. L'Épitaxie par Jets Moléculaires.....	7
c. Ablation Laser.....	9
d. L'évaporation sous vide.....	10
I.3.2. Les méthodes chimiques.....	12
a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	12

b. Etalement par centrifugation (spin on).....	13
c. Méthode Sol-gel.....	13
I.4. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	14
I.4.1. Définition des TCO.....	14
I.4.2. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs.....	15
I.4.3. Propriétés électriques et optiques des TCO.....	16
I.4.4. Applications des Oxydes transparent et conducteurs.....	16
I.5. L'oxyde de zinc (ZnO).....	17
I.5.1. Propriétés de ZnO.....	17
a. Structure cristalline de ZnO.....	17
b. Propriétés électriques.....	17
c. Propriétés optiques.....	17
I.5.2. Le choix du ZnO	18
I.5.3. Intérêt technologique de ZnO.....	18
I.5.4. Le choix du procédé de dépôt.....	18
I.5.5. Applications de l'oxyde de zinc.....	19
a. Diodes électroluminescentes (Light Emitting Diodes).....	19
b. Les cellules solaires.....	20
c. Capteurs de gaz.....	21
I.5.6. Les principaux avantages de ZnO.....	22
I.6. Conclusion.....	22

Chapitre II : Technique d'élaboration et méthodes de caractérisations des films élaborés

II.1. Introduction.....	23
II.2. Préparation Les conditions expérimentales pour préparer une couche mince de ZnO.....	23
II.3. Préparation des échantillons.....	24
II.4. Technique de spray pyrolyse.....	25
II.4.1. Principe général du procédé Spray.....	28
II.4.2. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces	29
II.5. Les appareils utilisés dans les caractérisations des films élaborés.....	30
II.5.1. Caractérisation structural.....	30
a. Diffraction de rayons X (DRX).....	30
b. Analyse physico-chimiques (FTIR).....	32
II.5.2. Caractérisation optique.....	35
a. Spectroscopie UV-Visible.....	36
b. Les spectres de transmittance.....	36
II.5.3. Caractérisation électriques.....	40
a. Mesure de la résistivité électrique.....	40
II.6. Conclusion	43

Chapiter III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	44
III.2. Vitesse de croissance.....	44
III.3. Caractérisation structurelles.....	45
III.4. Caractérisation optiques	49
a- Détermination d'énergie de Gap optique E_g	51
b- Energie d'Urbach (déordre).....	52
c- Détermination de l'indice de réfraction et la porosité.....	53

d- Détermination de la porosité.....	54
III.5. Caractérisation électriques.....	54
III.6. Caractérisation FTIR.....	55
III.7. Conclusion.....	58
Conclusion générale.....	59
Références bibliographiques	61

Chapitre I

Fig. (I.1)	Echantillon d'un substrat avec une couche mince.....	3
Fig. (I.2)	Représente l'étape de la nucléation des couches minces.....	4
Fig. (I.3)	Les étapes ultérieures de la croissance.....	4
Fig. (I.4)	Les différentes étapes de croissance d'une couche mince.....	5
Fig. (I.5)	Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.....	6
Fig. (I.6)	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	7
Fig. (I.7)	Épitaxie par jets moléculaires.....	9
Fig. (I.8)	principe du dépôt de couches minces par ablation laser.....	10
Fig. (I.9)	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.....	11
Fig. (I.10)	Principe d'une installation CVD.....	13
Fig. (I.11)	Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.....	14
Fig. (I.12)	Nombre de publications des couches minces.....	15
	à base de ZnO d'après la littérature.	
Fig. (I.13)	Représentation des structures cristallines du ZnO.....	17
Fig. (I.14)	Diagramme d'une LED basée sur des couches de semi-conducteurs.....	20
Fig. (I.15)	Structure de la cellule solaire.....	21
Fig. (I.16)	Principe de travail des capteurs de gaz.....	21

Chapitre II

Fig. (II.1)	Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	26
Fig. (II.2)	Image d'un thermocouple et régulateur de température.....	27
Fig. (II.3)	Interface de logiciel de commande le boîte spray.....	28
Fig. (II.4)	Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.	29

LISTR DES FIGURES

Fig. (II.5)	Géométrie de détection du diffractomètre.....	30
Fig. (II.6)	Spectre de diffraction des rayons-X (DRX).....	32
	de la couche mince de ZnO pur élaboré à 400 °C	
Fig. (II.7)	Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge.....	33
Fig. (II.8)	Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	34
Fig. (II.9)	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	36
Fig. (II.10)	Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO pur.....	37
Fig. (II.11)	Méthode de détermination du gap optique.....	38
Fig. (II.12)	Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	39
Fig. (II.13)	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir	40
	de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.	
Fig. (II.14)	Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.....	41
Fig. (II.15)	Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination ...	42
	de la résistance électrique du film.	

Chapiter III

Fig. (III.1)	Spectres de diffraction des rayons X des films	45
Fig. (III.2)	Position de pic (002) de la diffraction des rayons X.....	46
	et leurs intensités pour les films.	
Fig. (III.3)	Spectres de la transmittance en fonction de la longueur.....	49
	d'onde des films élaborés à base de ZnO pour différents type de dopage et co-dopage.	
Fig. (III.4)	Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda = 400$ nm de nos films.....	50
Fig. (III.5)	Spectre IR de la couche mince de ZnO pour.....	56

LISTR DES FIGURES

Fig. (III.6) Spectres IR des films élaborés à base de ZnO.....	57
pour différents type de dopage	



LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Propriétés des couches minces des principaux TCOs.....	16
	préparés par différentes techniques du dépôt.	
Tableau II.1	Les conditions du dépôt expérimental.....	24
Tableau III.1	Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance.....	44
	des films ZnO en fonction de pourcentages de dopage.	
Tableau III.2	Les paramètres de la maille de nos films.....	47
Tableau III.3	La variation de la largeur à la mi-hauteur du pic (002)	47
	FWHM et des tailles des cristallites en fonction du dopage	
Tableau III.4	Valeurs moyennes de la transmission dans la région.....	50
	visible pour des couches minces à base de ZnO.	
Tableau III.5	Valeurs de gap optique (Eg) des couches minces	51
	à base de ZnO en fonction de dopage et co-dopage.	
Tableau III.6	Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible.....	52
	pour des couches minces à base de SnO ₂ en fonction du temps de dépôt.	
Tableau III.7	Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique	53
	des films ZnO	
Tableau III.8	Les valeurs de la porosité des films ZnO	54
Tableau III.9	Variation de la résistivité et la conductivité des films ZnO	55
Tableau III.10	Identification des bandes de vibrations infrarouges	57
	observées sur les spectres de films élaborés à partir de ZnO	

Introduction générale

Introduction générale

L'Oxyde de Zinc (ZnO) a des applications potentielles qui peuvent être utilisées dans divers dispositifs opto-électroniques en raison de ces propriétés physiques. Comparé à d'autres semi-conducteurs II-VI (ZnSe et ZnS) ou de composés III-V (GaN), le ZnO combiné a de nombreux avantages: c'est un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite de l'ordre 3.37 eV, possède une grande énergie d'exciton de 60 meV (par rapport à GaN: 25 meV, ZnSe: 22 meV, ZnS: 40 meV) [1], non-toxique et se produit dans de nombreuses formes telles que massif, poudre, couches minces, nanofils, nanotubes, etc... En outre, les couches minces du ZnO sont largement étudiées car elles peuvent être synthétisées sur différents substrats. Ces couches sont transparentes dans la région visible. Selon le procédé spécifique de croissance, les couches minces du ZnO peuvent avoir des résistivités électriques dans la gamme de 10^{-4} (Ω cm) à 10^{12} (Ω cm) [2].

Autrement dit, l'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (TCO : Transparent Conductive Oxide) lorsqu'il est dopé. Un autre intérêt majeur réside dans l'utilisation du ZnO en tant que conducteur transparent pour la réalisation des cellules solaires ou des transistors. Pour améliorer leurs propriétés électriques et optiques du point de vue des applications spécifiques, des couches minces du ZnO sont souvent délibérément dopées avec éléments du groupe III (B, Al, In, Ga) et / ou éléments du groupe IV (Pb, Sn).

De nombreuses techniques peuvent être utilisées pour le dépôt des couches minces du ZnO non dopé et dopé sur des substrats en verre tels que les procédés sol-gel [3], le procédé d'évaporation thermique, le dépôt par laser pulsé (PLD : the pulsed laser deposition) [4], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD :Chemical Vapor Deposition) [5] et le spray pyrolyse [6]. Comparée aux autres techniques de dépôt, spray pyrolyse, qui a été initialement développée pour le dépôt de l'oxyde transparent conducteur pour les applications dans les cellules solaires, a plusieurs avantages: cette méthode peut être mise en œuvre à grande surface; elle facilite la manipulation des précurseurs avec le spray; elle est simple et économique.

L'objectif que nous sommes fixés dans cette mémoire est d'étudier des couches minces d'Oxyde de Zinc dopées 3% Nickel et 1% Cobalt et co-dopées (3%Ni:2%Co et 3%Ni:3%Co) pour améliorer leurs propriétés physico-chimiques en vue d'utilisation dans les cellules solaires comme électrode transparent.

La présentation de notre mémoire comprend trois chapitres:

- ❖ Dans le premier chapitre, nous faisons une présentation assez générale sur les propriétés des oxydes transparents conducteurs (TCO), notamment l'Oxyde de Zinc (ZnO) qui est l'objectif de notre travail et ses applications sous forme de couches minces.
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode spray pyrolyse utilisés dans cette étude pour élaborer nos films ainsi qu'une description des techniques de caractérisations utilisées dans cette mémoire.
- ❖ Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats obtenus ainsi que leurs discussions et interprétations.

L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale.

Chapitre I- Généralités sur les couches minces

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous commençons par une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie. Par la suite nous donnerons une description des quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces.

I.2. Couches minces

I.2.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince est la matière déposée sur un substrat, dont l'épaisseur peut varier de quelques couches d'atomes à une dizaine de micromètres (voir la figure I.1). L'épaisseur est une caractéristique essentielle pour les propriétés des films déposés. Par conséquent, les caractéristiques des films élaborés sont influencées généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode d'élaboration, la température de recuit, types des substrats et le taux de dopage .

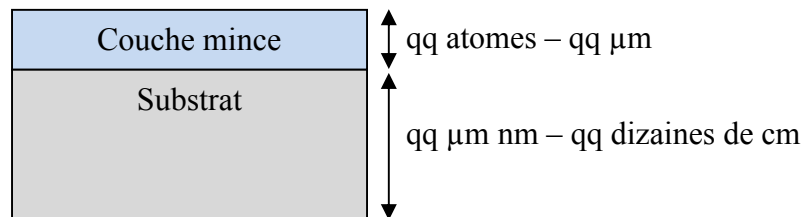


Figure I.1 : Echantillon d'un substrat avec une couche mince.

I.2.2. Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de Nucléation de Coalescence et de croissance.

I.2.2.a. Nucléation

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement stables et se déplacent sur toute la surface du substrat. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ou "amas" appelés également nuclide, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec

d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables [7].

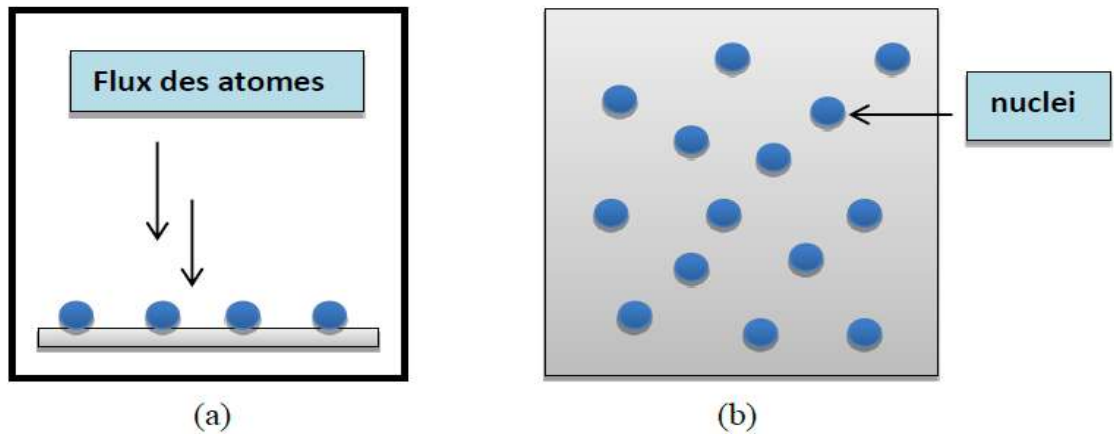


Figure I.2 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat

I.2.2.b. La coalescence

Le mécanisme de la coalescence est indiqué en bas de la figure I.2. Elle se caractérise par une diminution de la surface projetée des noyaux sur le substrat (et une augmentation de leur hauteur). Ceci conduit à une augmentation de la surface non recouverte et à une reprise du mécanisme de germination (germination secondaire), qui vont à leur tour coalescer avec les îlots déjà formés. Ce mécanisme est responsable de l'augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur du film [8].

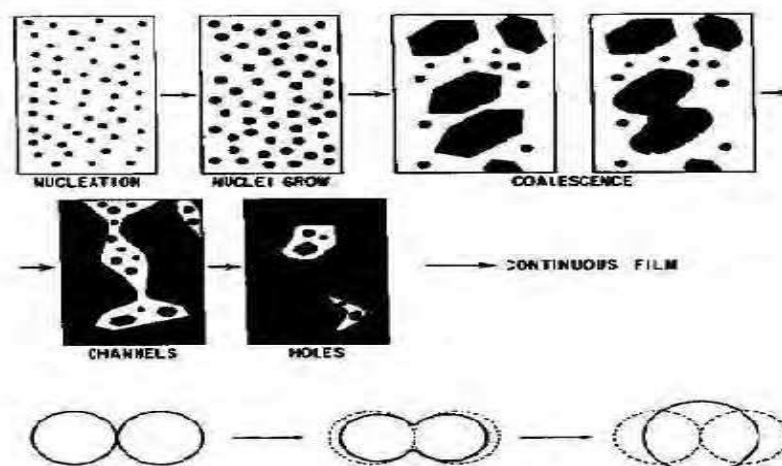


Figure I.3: Les étapes ultérieures de la croissance. [8]

I.2.2.c. Croissance

Dans la dernière étape les îlots commencent par se regrouper pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat. En d'autres termes, les îlots deviennent des îles. Cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent. Le processus de croissance d'une couche mince peut être décrit par trois types ou modèles [7].

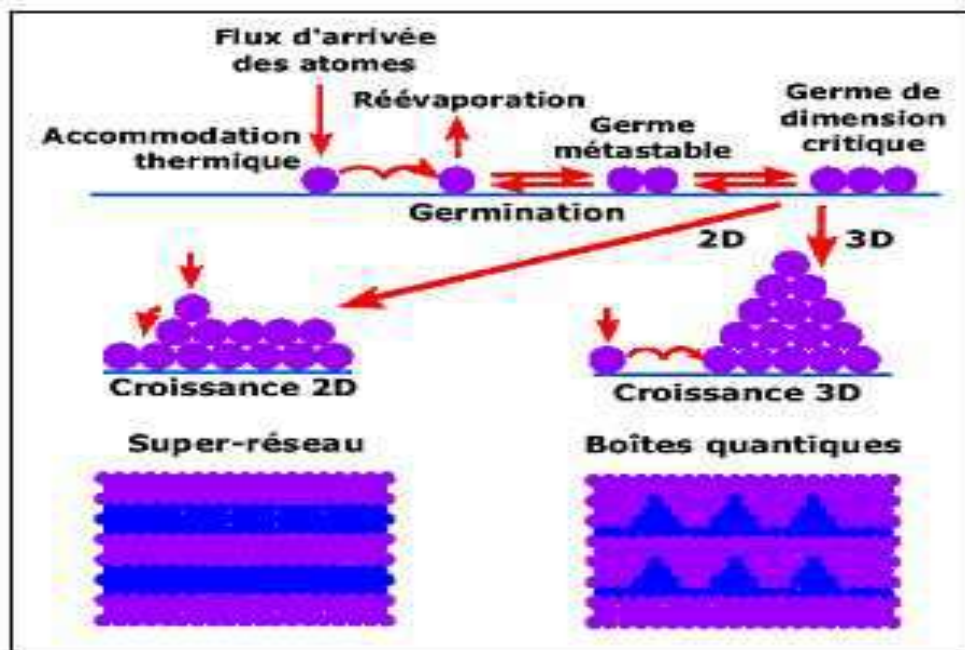


Figure I.4 : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince. [9].

I.3. Méthodes de dépôt des couches minces

Les techniques utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (figure I.4). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray

pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dipcoating emploient des solutions comme précurseurs [10]

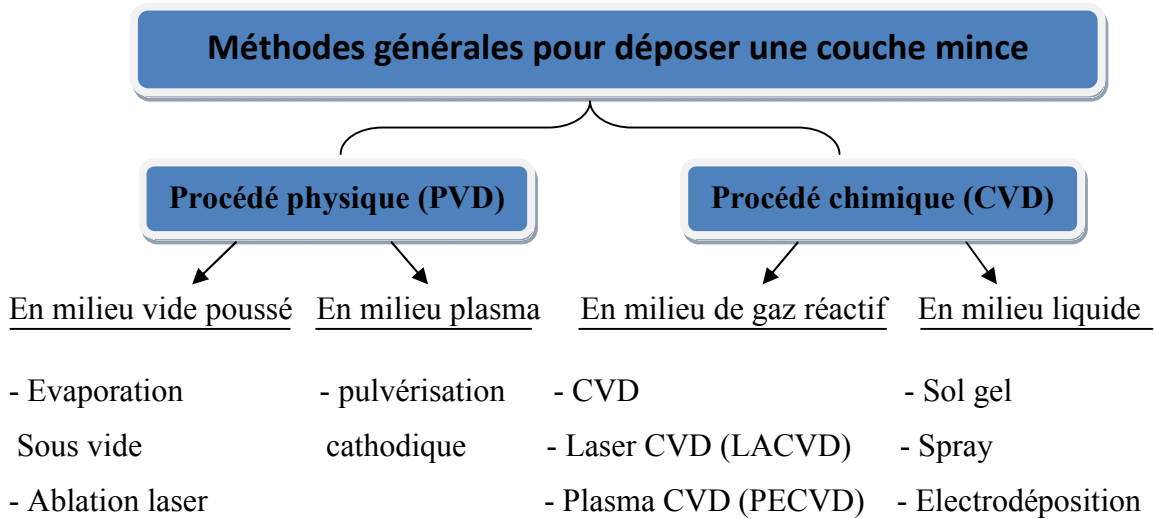


Figure I.5 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces

I.3.1. Les méthodes physiques

I.3.1.a. La pulvérisation cathodique

Le phénomène de pulvérisation a été observé en 1852 par Grove et Pulcker en étudiant la décharge électrique dans les gaz [11]. Sous l'effet de bombardement ionique, la cathode se pulvérise en se déposant sous forme de couche mince sur les parois de l'enceinte en verre. Aujourd'hui, le schéma simplifié d'un pulvérisateur consiste à placer, en configuration d'un condensateur plan, le substrat (anode) en face d'une plaque du matériau à déposer (cathode). Le milieu ambiant est rempli d'un gaz pulvérisant, généralement de l'argon. Quand la décharge électrique est établie entre les deux électrodes, la cathode (ou cible) est constamment bombardée par les ions d'argon ce qui permet l'éjection d'atomes ou groupe d'atomes qui viendront se condenser sur le substrat pour constituer la couche mince.

Cette technique est connue sous le nom de pulvérisation cathodique et son développement a conduit à l'apparition de plusieurs types d'appareils qui permettent de pulvériser divers matériaux séparément ou simultanément [12]. Les dispositifs les plus utilisés sont :

- pulvérisation diode en tension continue (ou DC) qui se limite à la pulvérisation des matériaux conducteurs. La pulvérisation RF ou la tension DC est remplacée par une tension radiofréquence ($f = 13.56$ MHz ou égale à ses harmoniques). Cette dernière méthode permet la pulvérisation des matériaux conducteurs et non conducteurs.
- La pulvérisation peut avoir l'option magnétron quand un champ magnétique est appliqué dans le plan de la cible, et perpendiculairement au champ de décharge et qui a l'avantage d'augmenter la vitesse de dépôt et d'uniformiser la couche mince.
- La pulvérisation est dite réactive si on ajoute un gaz additionnel (par exemple : N_2 , O_2) pour synthétiser des nitrures ou oxydes de matériaux.

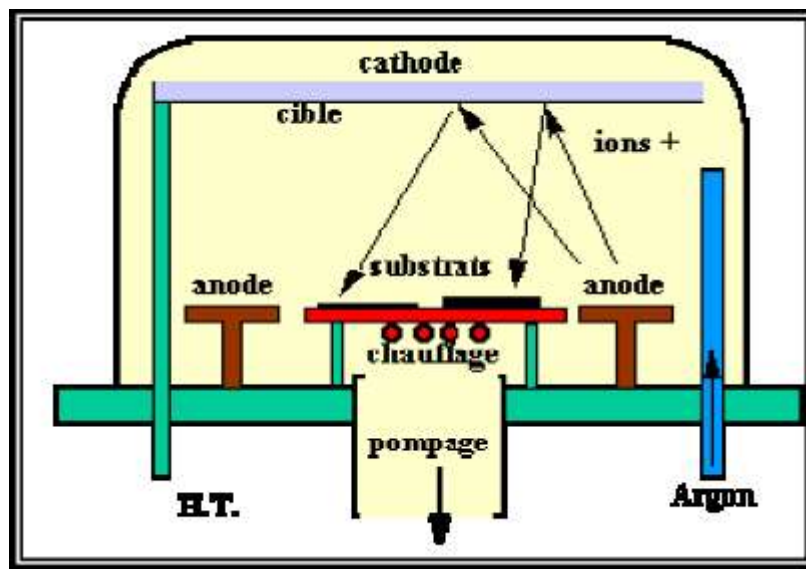


Figure I.6 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique. Les ions Argon, créés par l'excitation haute tension, arrachent de la cible les composés à déposer sur la surface des substrats [13].

I.3.1.b. L'Épitaxie par Jets Moléculaires

La technique MBE (Molecular Beam Epitaxiel) est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe,...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600 °C pour Si) contrairement à la CVD (1000 °C). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des

dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq. Å/S) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra-High-Vacuum), à savoir 10^{-10} Torr classiquement. Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule (fil résistif), par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand (de l'ordre de 10^6 m à 10^{-10} Torr), ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. En outre, étant donné les faibles pressions (on devrait alors plutôt dire flux converti en pression), la théorie cinétique des gaz est tout à fait appropriée pour calculer les flux. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important. Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'inter diffusion de A et B (contrairement à la CVD). De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique (Auger, XPS), et structurale (LEED, RHEED) des dépôts.

Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques [14].

L'épitaxie en phase liquide qui est une variante de la MBE, dans cette méthode, le substrat est plongé dans un bain de composition adéquate à une température voisine de la température de fusion du matériau déposé. Belt et al [15] ont obtenu des films supraconducteurs d'YBaCuO et de BiSrCaCuO par cette méthode [16].

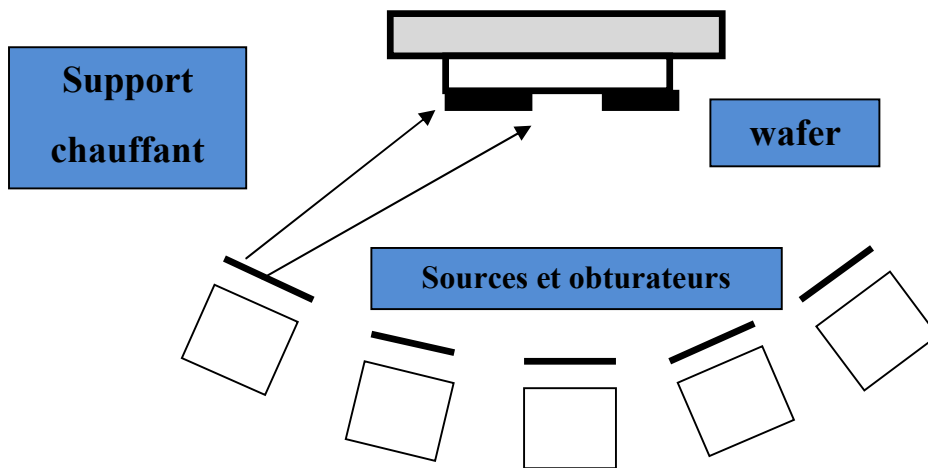


Figure I.7 : Épitation par jets moléculaires.

I.3.1.c. Ablation Laser

Cette technique est proche de l'Épitation par Jets Moléculaires (MBE) puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer. On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec la MBE est qu'on évapore alors des amas d'atomes. L'avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stœchiométrie d'un alliage constituant la cible. Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut TC, c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine. En outre, il existe une autre différence importante avec la MBE: dans cette dernière l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000 °C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance [14].

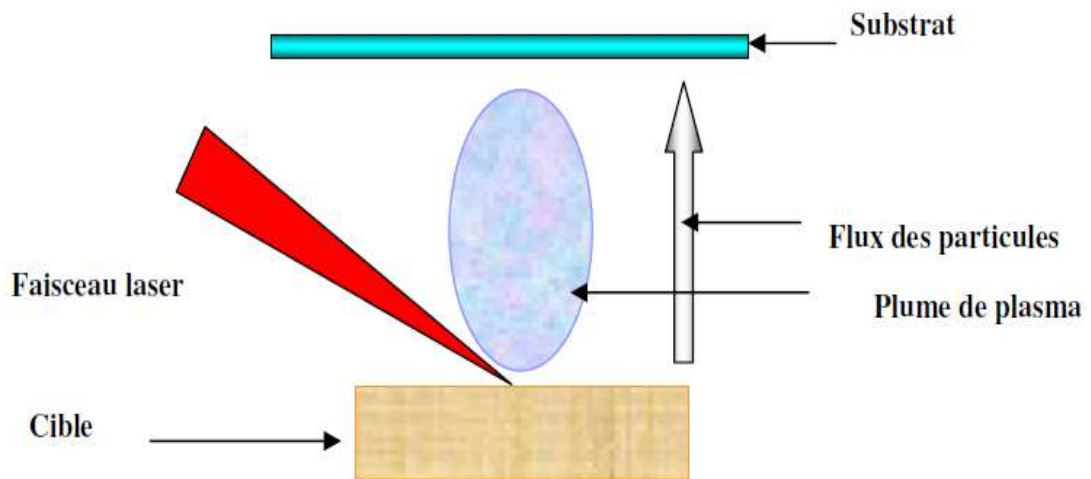


Figure I.8 : principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

I.3.1.d. L'évaporation sous vide

L'évaporation d'un matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. Dans le but d'augmenter la vitesse du film mince, l'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [17].

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [18].

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

- la dissociation des oxydes.
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste, toute fois, une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épithaxie par jets moléculaires [19-20]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. La littérature montre que ce procédé est aussi bien adapté à l'élaboration des couches ZnO. En effet différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [21-22].

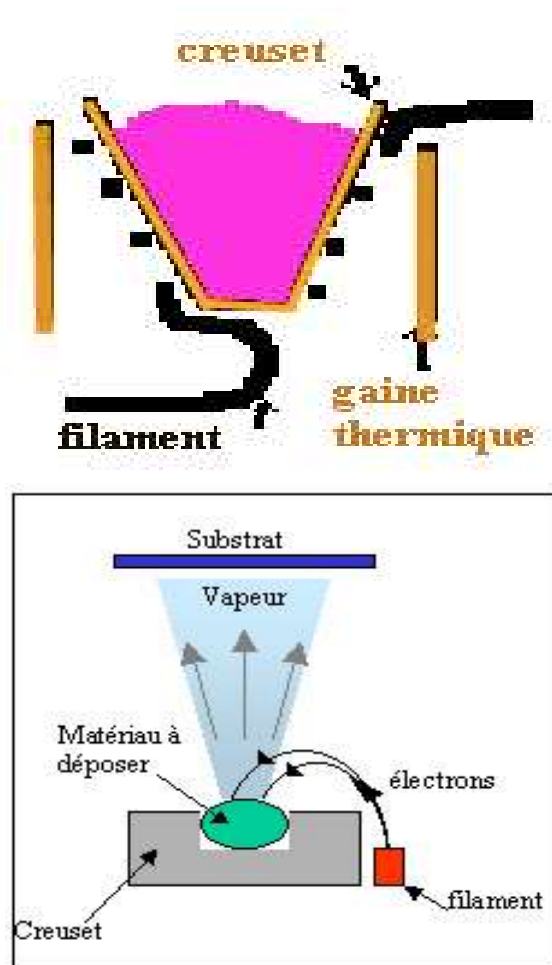


Figure I.9 : Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

I.3.2. Les méthodes chimiques

I.3.2.a. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats [23].

La réaction chimique des composés à la surface génère le produit solide. Cette réaction chimique demande un apport de chaleur du substrat réalisé : soit par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser. Les variantes du procédé sont :

- ✚ la basse pression donne des dépôts uniformes sur des objets de formes diverses LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) ; c'est le cas de réacteur à paroi chaude qu'il est chauffé directement.
- ✚ l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente aussi la qualité et de la vitesse de déposition Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD).
- ✚ l'assistance d'un laser permet de localiser sur les pièces différentes zones le recours aux composés organométalliques OMCVD abaissant considérablement les températures d'obtention du dépôt.
- ✚ également l'utilisation de composés inorganiques.

Selon la région chauffée on distingue deux types de réaction CVD :

a- A paroi chaude (hot wall) dans ce cas toute l'enceinte est chauffée.

b- A paroi froide (cold wall) seul les substrats sont chauffés.

Le principe de la technique CVD, dans le cas de la paroi chaude, et présenté dans la figure I.9. A titre d'exemple, l'obtention d'une couche de tungstène très réfractaire peut se faire par la réalisation de la réaction chimique suivante :



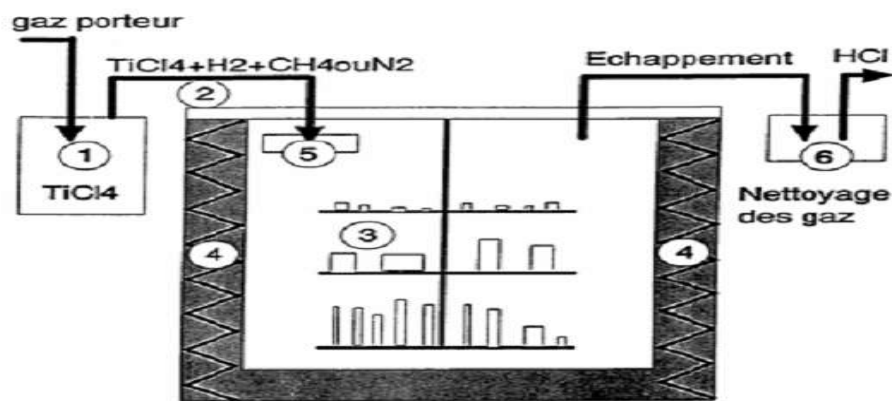


Figure I.10 : Principe d'une installation CVD

I.3.2.b. Etalement par centrifugation (spin on)

Cette méthode consiste à déposer une petite quantité de solution diluée du mélange de sels des éléments constitutifs du matériau, par exemple : une solution d'acétate des métaux, sur un substrat en rotation, l'étalement se fait alors par centrifugation, le film est ensuite recuit après séchage [16].

I.3.2.c. Méthode Sol-gel

A la fin des années 70, les procédés sol gel ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique [24]. Ces procédés s'effectuent dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, d'où leur originalité. Ils peuvent être utilisés dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, la synthèse du verre, de céramique et de composés hybrides organométalliques. 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 :

- Le " spin-coating " ou centrifugation (figure I.10) : 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 [25].
- 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 [26].

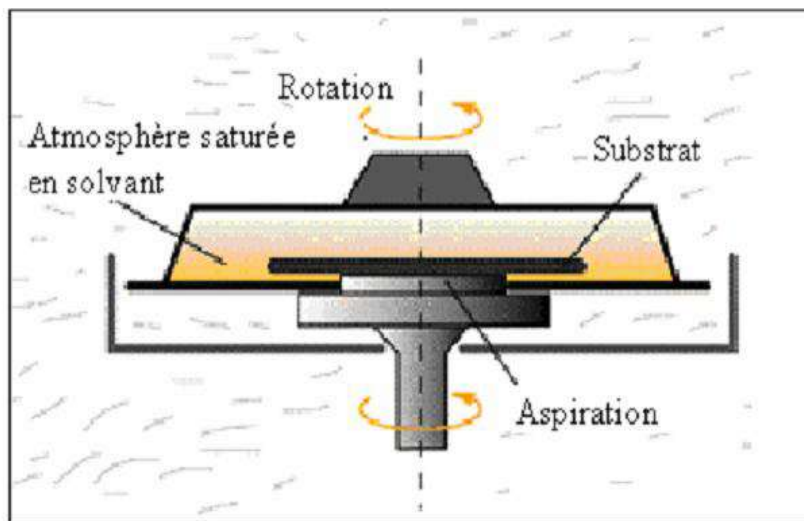


Figure I.11 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.

I.4. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

I.4.1. Définition des TCO

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux électriquement conducteurs avec une faible absorption des ondes électromagnétiques dans la région visible du spectre. Les TCOs ont été observés pour la première fois en 1907 lors de la découverte des couches minces de l'oxyde de cadmium (CdO) [27]. Les avancées dans le domaine TCOs n'ont réellement émergé que dans les années 1930-1940, avec notamment deux brevets portant sur l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé déposés respectivement en 1931 et 1942 [27]. Ils sont utilisés dans diverses applications telles que les écrans plats, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes (DEL), les interfaces opto-électriques, les écrans tactiles et les dégivreurs et antibuée de vitres d'automobiles. A ce jour, les TCOs les plus connus, performants et utilisés sont des composés binaires tels que In_2O_3 , ZnO ou SnO_2 , et/ou

leurs dérivés comme par exemple $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$ ou encore $\text{SnO}_2:\text{F}$, qui sont élaborés par des techniques chimiques et physiques [27].

Parmi les matériaux TCO, on s'intéresse dans notre étude à ZnO car il a de nombreuses applications dans les objets du quotidien et ils ont démontré les meilleures propriétés par rapport aux autres matériaux. De plus, (la figure I.12) montre l'évolution de nombre des publications de ZnO depuis les années 2000 jusqu'en 2015 .

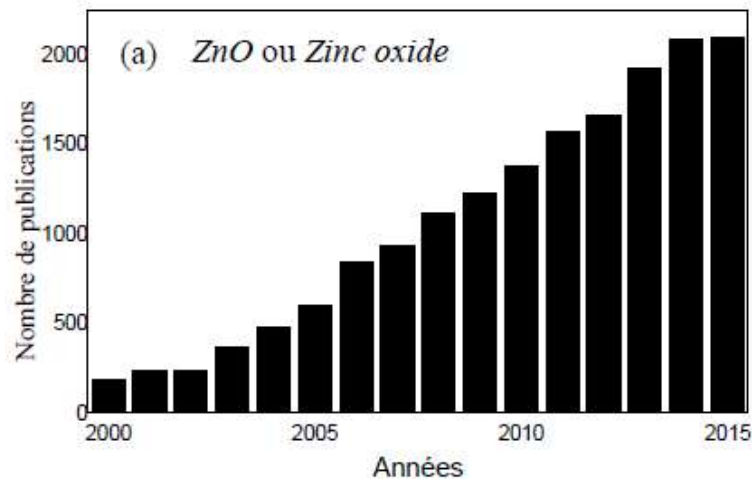


Figure I.12: Nombre de publications des couches minces à base de ZnO d'après la littérature

I.4.2. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs

G. Haacke a suggéré en 1976 un facteur de mérite (Q) qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des oxydes transparent et conducteurs. Il est défini ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne (T) dans le domaine du visible et la résistance carrée (r). Ce facteur s'exprimant en Ω^{-1} et il donne par l'équation suivante [28].

$$Q = \frac{T}{r} \dots\dots\dots (I.1)$$

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique c.-à-d. un bon facteur de mérite [28].

Le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité, mais il y a autres paramètres qui jouent un rôle clé dans le choix des TCO, tels que les

stabilités thermique, chimique et mécanique, la préparation peu coûteux, la toxicité, ... etc [28].

I.4.3. Propriétés électriques et optiques des TCO

Les TCOs sont des oxydes semi-conducteurs à large gap (E_g), et généralement sont caractérisés par leur conductivité et leur transmission. Il est convenu qu'un TCO pouvant être utilisé dans des dispositifs électroniques doit présenter une résistivité électrique supérieur à $10^{-3} \Omega.cm^{-1}$ et une transmission optique moyenne dépassant les 80% dans le domaine du visible [27]. Afin de mesurer quantitativement les performances d'un TCO selon ces deux principales propriétés, un autre paramètre rentre en considération c'est le facteur de mérite. Ainsi, si l'absorption du TCO est faible et si sa conductivité est élevée, le facteur de mérite va avoir une forte valeur, or plus ce facteur de mérite est grande, meilleur est le TCO. Le tableau I.1 résume les principaux matériaux TCOs avec leurs propriétés électriques et optiques.

TCO	Méthode du dépôt	ρ ($\Omega.cm$)	μ ($cm^2/V.s$)	T (%)	F_{TC} ($10^{-3}\Omega^{-1}$)
ITO	Sputtering	$2.4 \cdot 10^{-4}$	12	95	40.4
	Spray	$8.0 \cdot 10^{-4}$	12.4	85	2.15
	Sol gel	$5.0 \cdot 10^{-3}$	12		
SnO ₂	Spray	$4.3 \cdot 10^{-3}$	-	97	1.45
	Sputtering	$6.1 \cdot 10^{-3}$	7.7	95	56.4
ZnO :Al	Spray	$8.0 \cdot 10^{-2}$	-	< 80	-
	PLD	$1.1 \cdot 10^{-4}$	14	93	-
	Sputtering	$7.2 \cdot 10^{-4}$	18.1	85	-

Tableau I.1 : Propriétés des couches minces des principaux TCOs préparés par différentes techniques du dépôt [27].

I.4.4. Applications des Oxydes transparent et conducteurs

Ces TCO sont des matériaux très utilisés car beaucoup d'applications industrielles recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Parmi les applications des TCO, on peut citer [29] :

- ✓ Ecrans plats
- ✓ Fenêtres antigel
- ✓ Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...)
- ✓ Dissipation des charges électrostatiques

- ✓ Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer.

I.5. L'oxyde de zinc (ZnO)

I.5.1. Propriétés de ZnO

I.5.1.a. Structure cristalline de ZnO

D'après la littérature, l'Oxyde de Zinc peut cristalliser selon trois forme: la structure wurzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rocksalt cubique (NaCl). Pour la structure zinc-blende le ZnO ne peut être stable que si la croissance du film est sur des substrats cubiques, la structure rocksalt peut être synthétisée à haute pression (au-dessus de 10 Gpa à température ambiante). Dans les conditions ambiantes, Wurzite hexagonale est la structure la plus stable thermodynamiquement

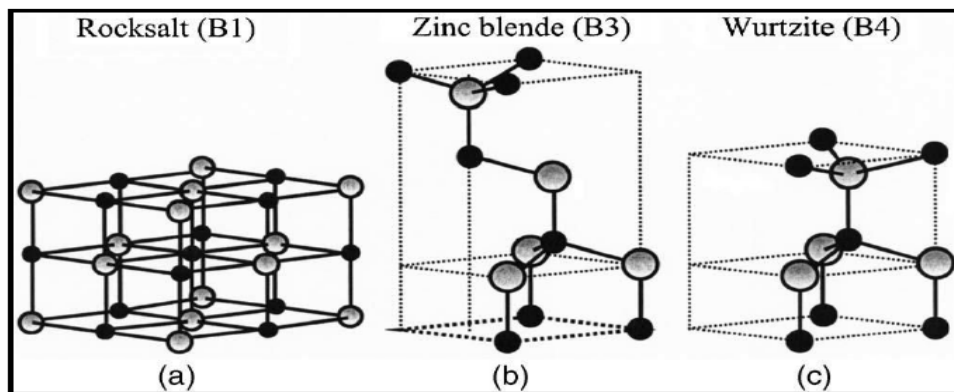


Figure I.13 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir [8].

I.5.1.b. Propriétés électriques

La propriété la plus importante dans un semi-conducteur est sa structure de bande, puisque celle-ci permet de tirer d'autres propriétés importantes, telles que l'énergie de gap et les masses efficaces des électrons et des trous. Elle permet aussi d'expliquer les propriétés électriques et beaucoup d'autres phénomènes.

I.5.1.c. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur sont associées aux effets intrinsèques et extrinsèques. Les transitions optiques intrinsèques ont lieu entre les électrons se trouvant dans la bande de conduction et les trous de la bande de valence, y compris les effets d'excitants dus à l'interaction de coulomb. Les propriétés extrinsèques

sont liées aux dopants ou aux défauts, qui créent habituellement des états électroniques discrets dans la bande interdite, et influencent les processus d'absorption et d'émission. Ces transitions optiques intrinsèques et extrinsèques sont étudiées par une série de techniques expérimentales, telles que la photoluminescence, la spectroscopie optique, l'ellipsométrie spectroscopique, etc...

I.5.2. Le choix du ZnO

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [30]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

I.5.3. Intérêt technologique de ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en oeuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour les capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application, les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes mais ils relèvent tous des procédés décrits précédemment.

I.5.4. Le choix du procédé de dépôt

Jusqu'à aujourd'hui, l'élaboration des couches de ZnO utilisées en tant que TCO pour les cellules solaires ont été principalement déposées par les méthodes de pulvérisation cathodique d'une cible solide où par une décharge dans un gaz, ce qui nécessite des moyens matériels énormes. Pour cette raison, la méthode de dépôts par projection-pyrolyse dite spray pyrolyse où pulvérisation pneumatique où pulvérisation chimique réactive en phase liquide de précurseurs dissous dans l'eau se présente comme une alternative ayant les avantages suivants :

- ✚ Mise au point relativement simple et réalisable.
- ✚ Banc de dépôt non encombrant, non dangereux et surtout à bas prix.

✚ Donne des résultats satisfaisants.

I.5.5. Applications de l'oxyde de zinc

I.5.5.a. Diodes électroluminescentes (Light Emitting Diodes)

Le nom de la diode électroluminescente est abrégé en LED c'est les premières lettres des mots " Light Emitting Diodes ", la LED est le plus petit outil fabriqué à partir de matériaux semi-conducteurs.

La diode électroluminescente est constituée de matériaux semi-conducteurs multicouches. Dans ces diodes, l'énergie électrique est convertie directement dans les particules de lumière (photons) ce qui mène à des gains d'efficacité par rapport à d'autres sources de lumière qui convertissent la plupart de l'énergie électrique en chaleur et seulement une petite quantité de lumière cela signifie qu'il agit comme une action inverse des cellules solaires complètement qui convertit l'électricité en énergie lumineuse. L'aspect le plus important qui motive la renaissance actuelle de la recherche et développement ZnO (R&D) est l'espoir d'obtenir avec ZnO une alternative matérielle au groupe III-Nitrides pour une optoélectronique bleue. Plus spécifiquement, les diodes électroluminescentes (LED) ou même les diodes laser (LD) sont issues du vert sur le bleu à la gamme spectrale UV proche en utilisant la combinaison $Zn_{1-x}Cd_xO / ZnO$ dans le premier cas et les combinaisons $Zn_{1-x}Mg_xO / ZnO$ ou $Zn_{1-x}Be_xO / ZnO$ dans la seconde. Le ZnO dispose des fonctionnalités les plus importantes qu'il possède un grande énergie de liaison estimée à (60 meV) ces avantages procurent une bonne émission de lumière à des températures normales, la figure II.13 montre que la tension électrique entraîne les électrons de la couche N et les trous de la couche P au couche active, et là, ils récombinaison et émettent de la lumière. La longueur d'onde de la lumière dépend entièrement du matériau semi-conducteur utilisé. La taille de cette LED est trop petite grade de micro ou moins.

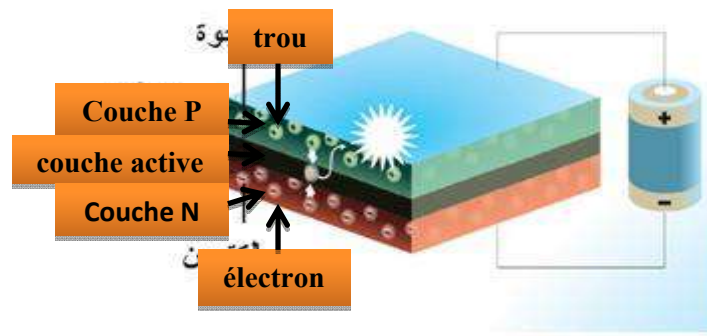


Figure I.14 : Diagramme d'une LED basée sur des couches de semi-conducteurs.

I.5.5.b. Les cellules solaires

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau de la famille des oxydes qui, en plus d'être transparents (n'absorbent pas les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible) , peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide). Des films minces de ZnO de bonnes conductivités et possédant une forte transparence dans le visible ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires.

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière. Ainsi que l'intégration de ZnO comme semi-conducteur de type *n* dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière.

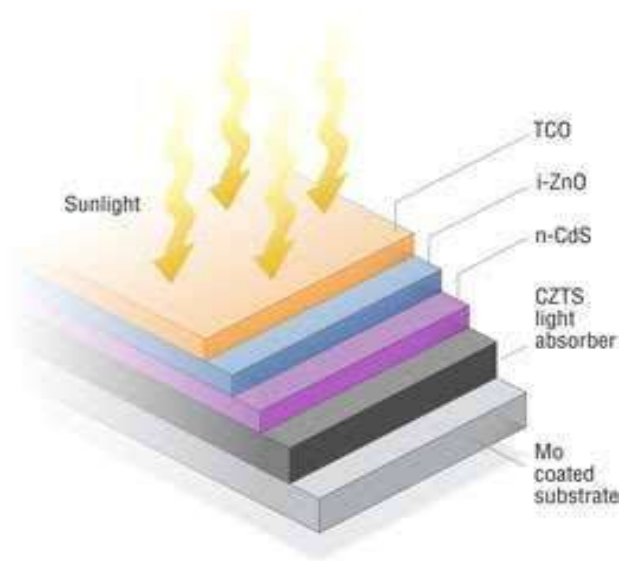


Figure I.15 : Structure de la cellule solaire.

I.5.5.c. Capteurs de gaz

Le développement industriel à l'époque était la principale cause de la pollution de l'air et contient un grand nombre de substances qui causent des dommages à l'homme et à l'environnement, donc une recherche ciblée sur les détecteurs de gaz pour protéger l'environnement. Ces dispositifs sont généralement constitués de semi-conducteurs. La détection de gaz est basée sur la réaction (gaz-solide) et plus, et en particulier sur l'absorption des molécules de gaz condensées sur la surface du capteur, la condensation de ces molécules conduit à des réactions d'oxydation et de réduction sur la surface provoquant une modification de la résistance électrique ou des propriétés optiques du dispositif (Indice de réfraction).

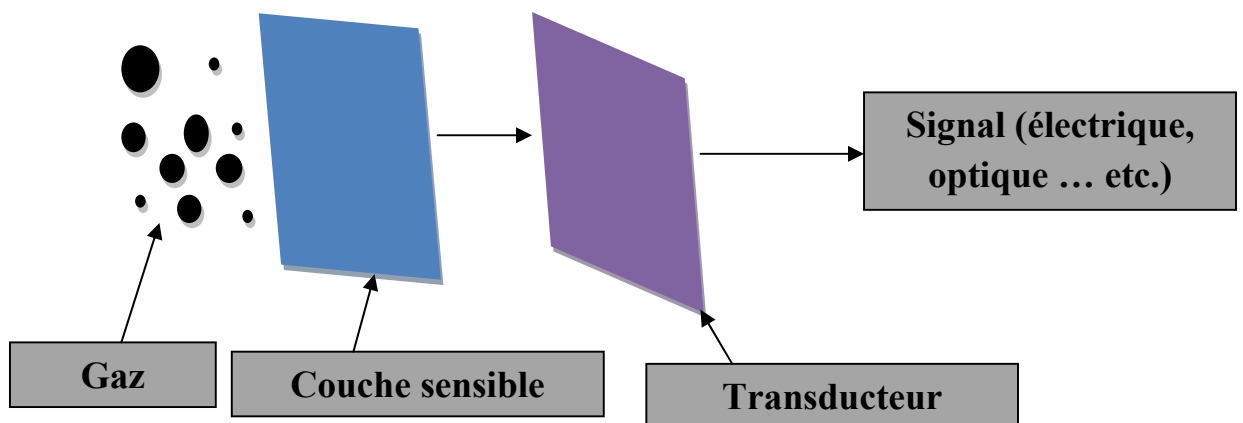


Figure I.16 : Principe de travail des capteurs de gaz

I.5.6. Les principaux avantages de ZnO

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants [31]:

- ✚ Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$. parmi le plus haut de tous les semiconducteurs).
- ✚ Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparés a 0.5 pour la GaAs).
- ✚ La plus grande énergie de liaison d'excitons des semiconducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- ✚ La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attractant pour les dispositifs à haute fréquence).
- ✚ Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- ✚ Module de cisaillement très grand $\sim 45.5 \text{ Gpa}$ (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les couches minces, leurs propriétés et les mécanismes de leur croissance. Les principales méthodes les plus utilisées pour élaborer des couches minces sont aussi présentées dans ce chapitre. En fin de ce chapitre, une recherche sur l'intérêt technologique de ZnO et ces applications a été introduite.

**Chapitre II : Technique
d'élaboration et méthodes
de caractérisations des
films élaborés**

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la technique d'élaboration que nous avons utilisée dans ce travail et les différentes méthodes de caractérisations. Pour cela, la première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc non dopée et dopées Cobalt et Nickel pour différents taux de dopages (1%Co, 3%Ni, 3%Ni :2%Co et 3%Ni :3%Co) en l'occurrence la technique de spray pyrolyse. La deuxième partie nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différentes méthodes de caractérisation mis en œuvre, à savoir, le spectre de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, UV visible et les deux pointes.

II.2. Préparation Les conditions expérimentales pour préparer une couche mince de ZnO

Les couches minces du ZnO ont été déposées pour différents taux de dopage (1%Co, 3%Ni, 3%Ni :2%Co et 3%Ni :3%Co) par la technique Spray pyrolyse sur un substrat en verre ordinaire. La solution de pulvérisation a été préparée à partir d'un mélange de l'acétate du Zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de masse 2.2 g et de méthanol (CH_3OH) avec une source de Cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et une source de Nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pour différents taux de dopages (1%Co, 3%Ni, 3%Ni :2%Co et 3%Ni :3%Co). La qualité de ces couches minces à base d'oxyde de zinc dopé et co-dopé est basée sur des conditions expérimentales appropriées, en plus d'un ensemble de conditions pour la préparation de telles couches, ces conditions expérimentales sont indiquées dans le tableau suivant :

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt
Technique	Spray pyrolyse
Précurseurs	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ CH_3OH $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Concentration de la solution	0.1 mol/l
Substrat	Verre
Température de substrat	400 °C
Débit de la solution	1 ml/min
Débit de l'air	2 bar
Distance porte substrat-atomiseur	17 cm

Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental.

II.3. Préparation des échantillons

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état de substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Nous avons utilisé des substrats en verre ordinaire dans le but d'arriver à un dépôt de couches minces propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques structurelles, optiques et électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ✓ Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- ✓ Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason.
- ✓ Séchage à l'aide d'un séchoir et stockés dans des boîtes.

Cette opération est fait juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

Après le nettoyage des substrats de verre, on place le substrat sur le port substrat pour réaliser les dépôts par la méthode spray pyrolyse.

II.4. Technique de spray pyrolyse

Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à l'élaboration de couches minces et épaisses.

- ✚ "Spray" est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par 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. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés.

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

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- L'obtention des couches de grande surface.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un Spray.
- Le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- La bonne qualité des couches minces préparées par cette technique.
- Le faible coût de la technique.

Le dispositif expérimental utilisé, pour l'élaboration de nos films est de type Holmarc.

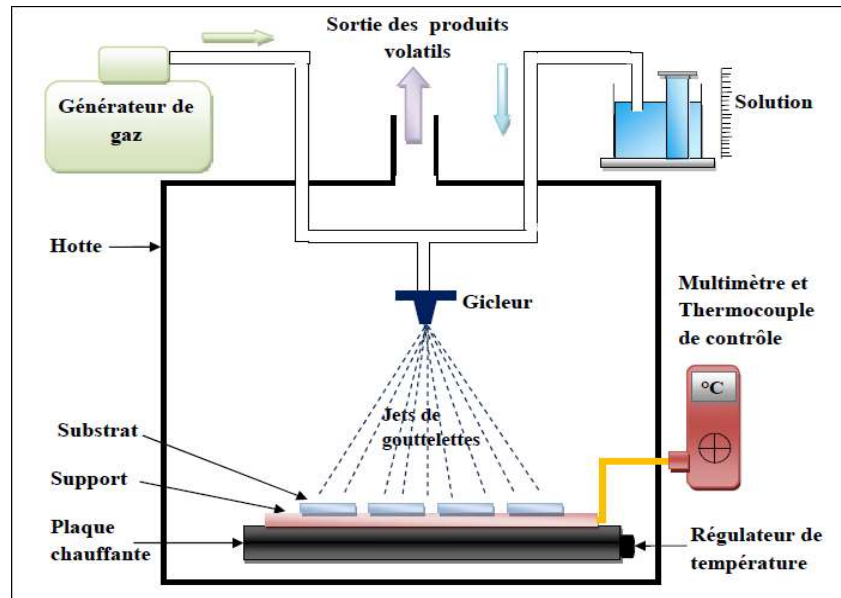


Figure II.1 : Diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Les principaux éléments du montage sont :

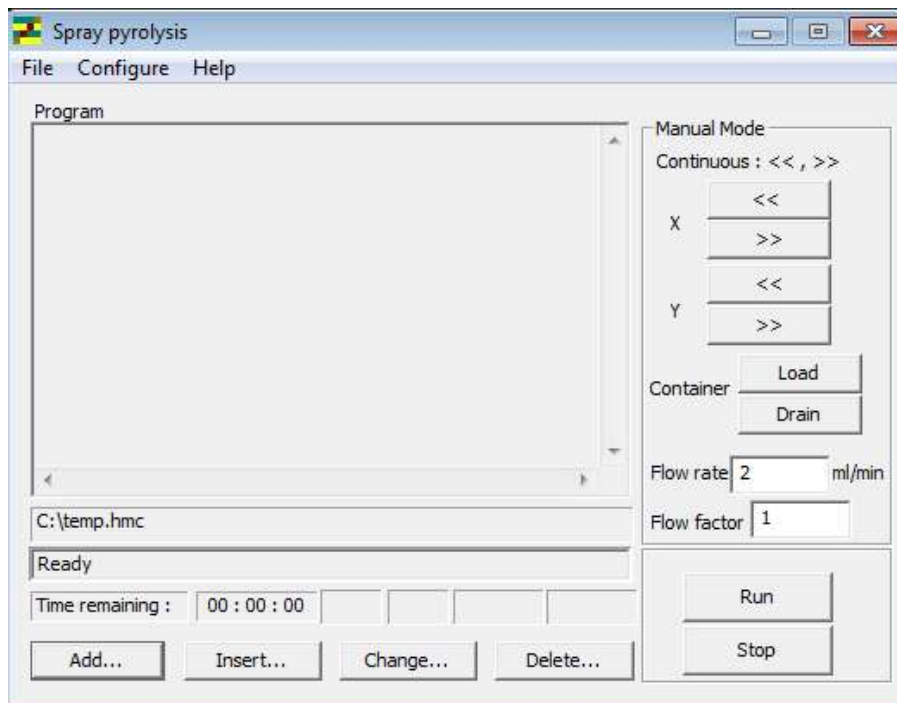
- **Un compresseur** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable (dans notre étude la pression de travail est égale à 2 bar). Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.
- **Une enceinte** est formée d'un rectangle ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un collecteur qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes. L'ensemble est placé sur un élévateur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.
- **Un atomiseur** ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.
- **Un thermomètre** qui permet de mesurer la température.
- **Un thermorégulateur** qui permet de fixer la température de travail.
- **Une porte substrat** qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être réglée à l'aide **d'un thermorégulateur** et **un thermocouple**.

La figure II.2 montre une image d'un thermocouple et régulateur de température avec une résistance chauffante réalisé et calibrer au niveau de l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila.



Figure II.2 : Image d'un thermocouple et régulateur de température.

Logiciel que nous avons utilisées pour piloter le boîtier spray est schématisé dans la figure suivante :



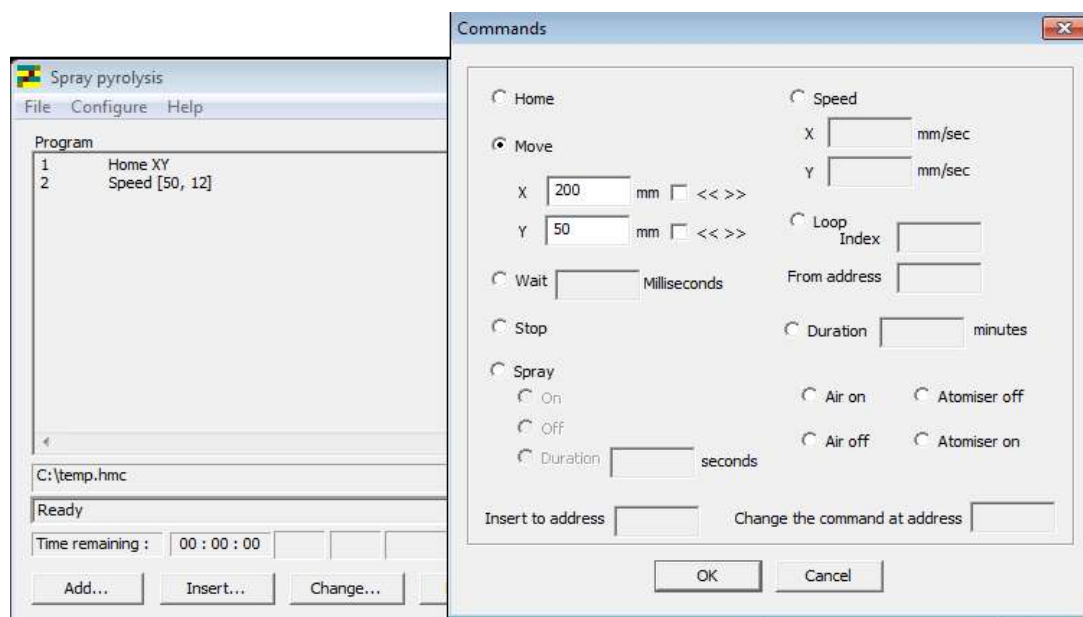


Figure II.3 : Interface de logiciel de commande le boîte spray.

II.4.1. Principe général du procédé Spray

Une solution de différents composés réactifs 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. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une chambre de réaction sous un vide, environ, de 50 Torr [32]. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs (figure II.2).

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [32] :

- (a) changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat;
- (b) changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique.
- (c) changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et

finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

II.4.2. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

Le diagramme suivant résume la procédure expérimentale de dépôt suivie pour l'élaboration de nos films.

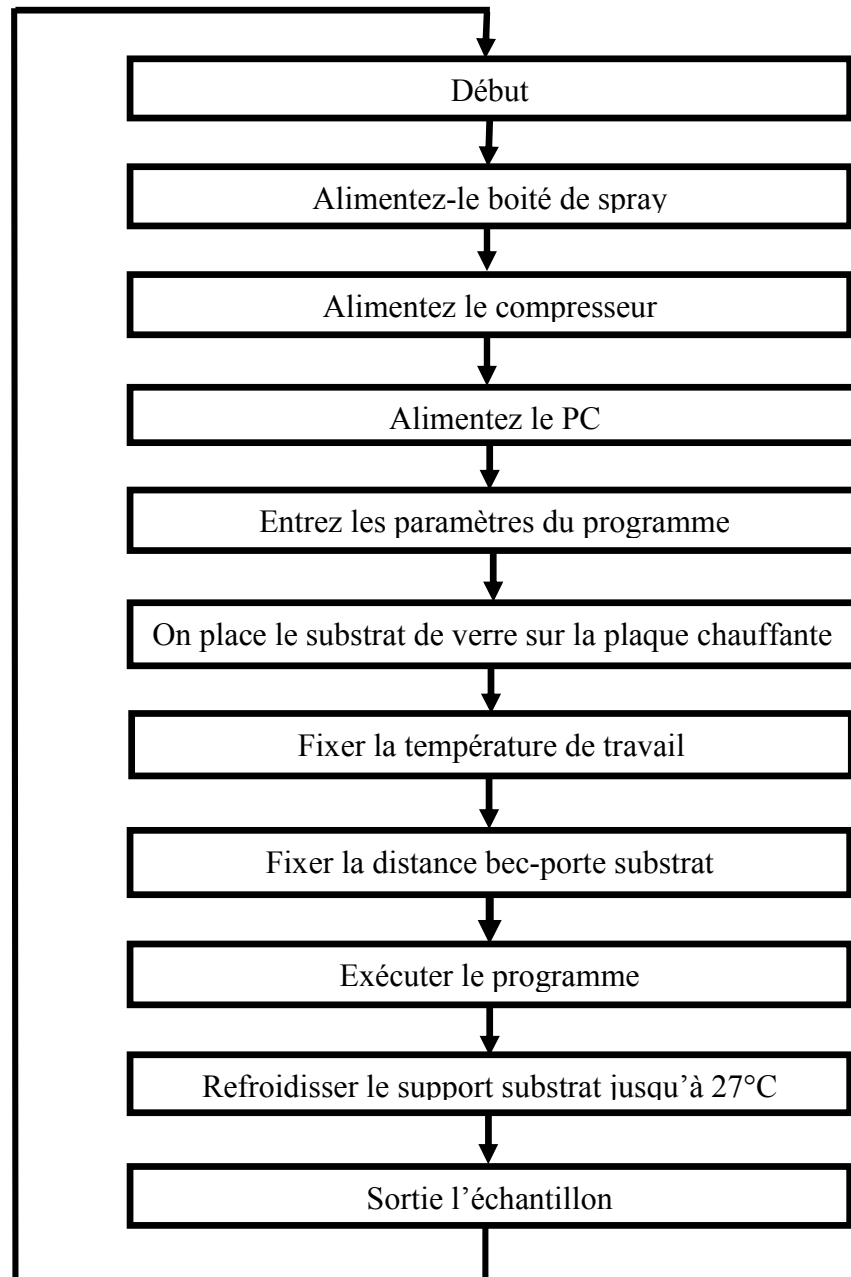


Figure II.4 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.

II.5. Les appareils utilisés dans les caractérisations des films élaborés

II.5.1. Caractérisation structural

II.5.1.a. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (θ , 2θ) est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre.

L'appareil utilisé est de conception Bragg- Brentano de marque Philips. La source du Rayons X est, dans ce dispositif, un tube en cuivre de rayonnement $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$. La figure II.5 montre le schéma du principe de cet appareil.

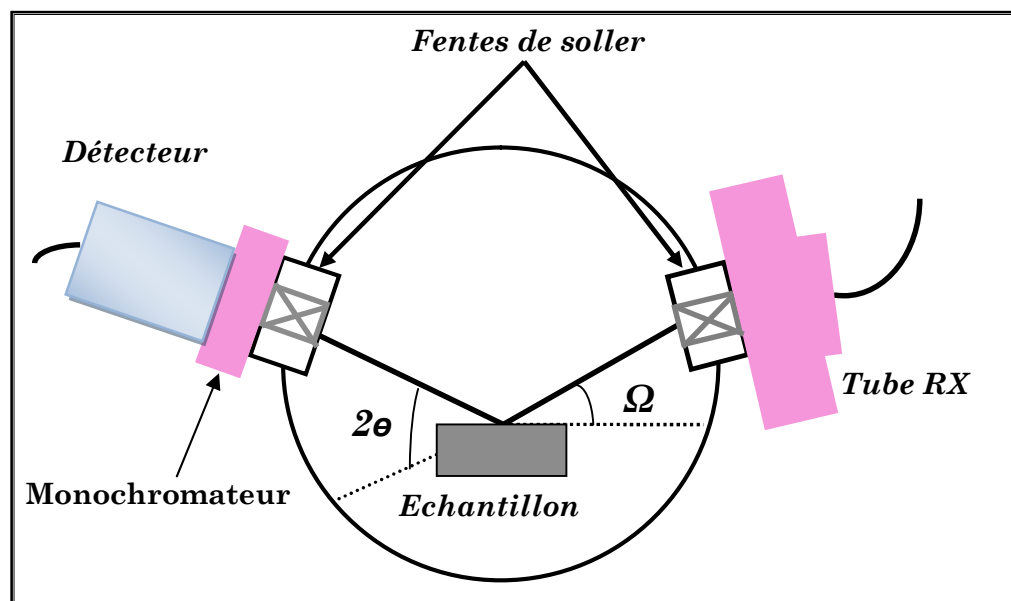


Figure II.5 : Géométrie de détection du diffractomètre.

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X à un angle de 2θ avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffractogramme. Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en privilégiant certaines directions suivant la loi de Bragg [33]:

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

d_{hkl} : Distance inter réticulaire séparant les plans de même famille (hkl).

λ : Longueur d'onde de rayonnement x incident ($\lambda= 1.5418 \text{ \AA}$ correspondant à la raies $K\alpha$ du cuivre).

n : L'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl).

θ L'angle de diffraction.

L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour la quelle un plan (hkl) vérifié la loi de Bragg sont révélés par le détecteur qui va les à un ordinateur en donnant un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire (2θ). L'intensité des pics de diffraction des différents plans repérés par leurs indices de Miller (hkl) et on peut alors établir la structure et l'orientation des couches réalisées.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un diffractomètre Philips X'Pert. Les rayon-X ont été produit à partir d'une source de radiation $CuK\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.5418 \AA , avec une tension d'accélération de 20 KV et un courant de 40 mA. Le balayage a été fait pas par pas entre 20 et 60 °, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPDS 36-1451 [34]. Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de ZnO pur est présenté sur la figure II.6.

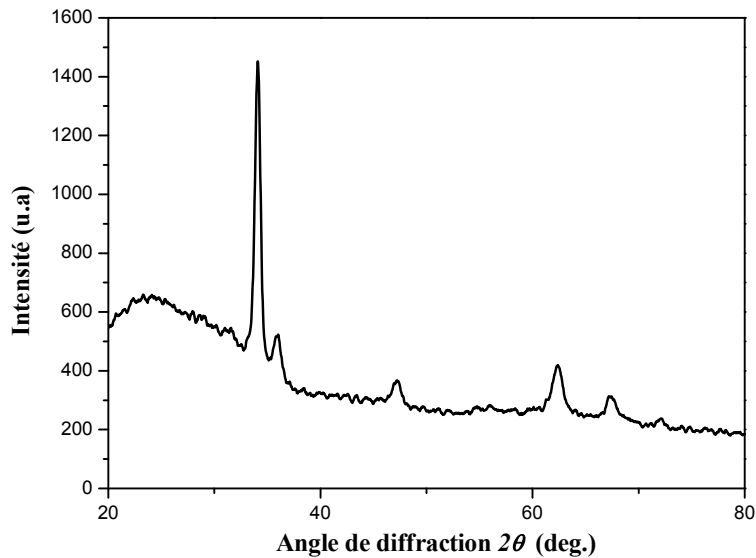


Figure II.6 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de ZnO pur élaboré à 400 °C.

a- Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [35 ,36]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots(II.2)$$

Où : D est la taille des grains, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian.

II.5.1.b. Analyse physico-chimiques (FTIR)

Pour évaluer l'effet de dopage et co-dopage sur transmittance et la conductivité des couches déposées, nous avons procédé à une analyse physico-chimique des films déposés afin d'établir des corrélations possibles entre la composition chimique des couches déposées et les autres caractérisation optique et électrique. L'analyse physico-

chimique a été réalisée à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR.

✚ Principe

Il existe de nombreuses interactions entre un rayonnement infrarouge (IR) incident et une molécule. Un phénomène de résonance peut intervenir lorsque le rayonnement IR traverse la molécule. Le principe d'un spectrophotomètre peut être décrit par le montage optique suivant (figure II.7) : un corps solide incandescent émet un spectre continu de radiations infrarouges séparées par un système dispersif (prisme ou réseau) et détectées par un récepteur thermique. Le signal est, après amplification, enregistré en fonction de la fréquence du rayonnement incident. L'échantillon à analyser peut être placé avant ou après le système dispersif, selon le type de spectrophotomètre.

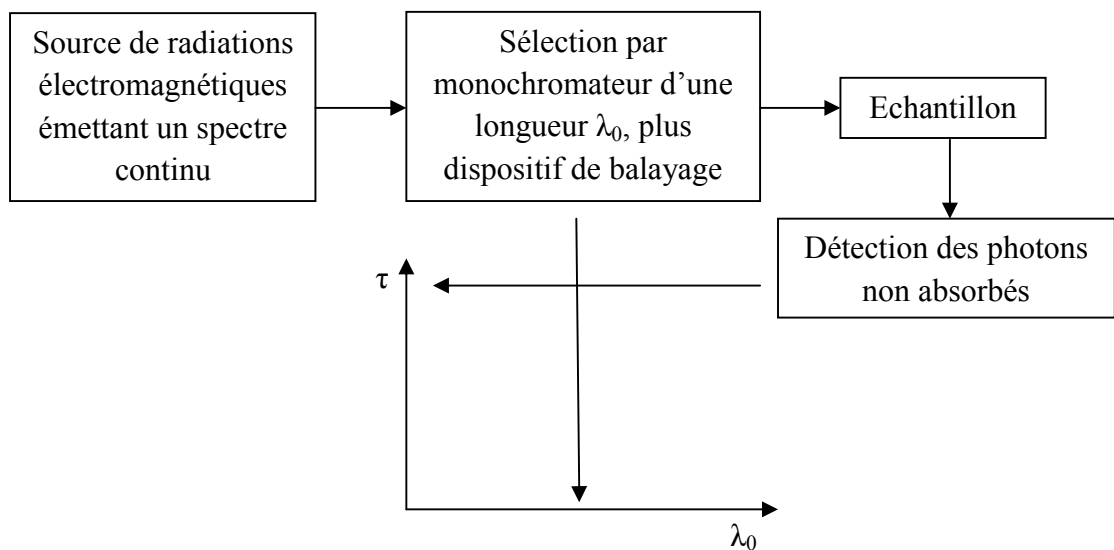


Figure II.7 : Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge.

De plus, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le

rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actives en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

a- Informations qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe la radiation sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions des différents groupes chimiques présents [37].

b- Informations quantitatives : Cependant, une analyse quantitative est également possible en considérant les intensités des bandes d'absorption. En effet, l'absorption de la lumière par un échantillon, à une fréquence donnée est proportionnelle à la concentration (loi de Beer-Lambert) [37].

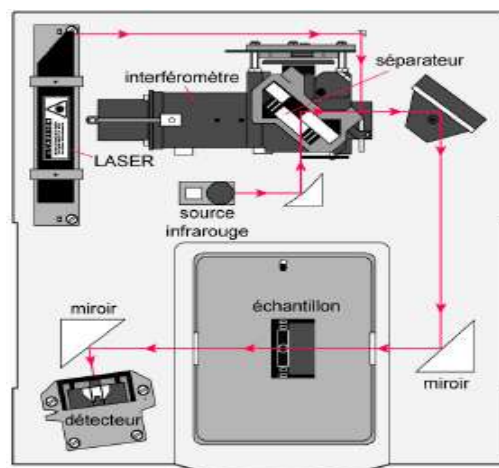


Figure II.8 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le spectromètre infrarouge est composé de (figure II.8) :

- une source infrarouge ;
- un emplacement échantillon ;
- un monochromateur avec réseaux et filtres passe-bande ;
- un détecteur ;
- une unité électronique ;
- un enregistreur.

L'appareil utilisé pour analyser les films élaborés par plasma est un spectromètre FTIR du type Nicolet Avatar 360 caractérisé par un simple faisceau à transformé de Fourier et une résolution de 4 cm^{-1} . Les mesures ont été réalisées à l'Université de Constantine 1.

L'enregistrement du spectre a été effectué dans la région spectrale située entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont placés entre la source et le monochromateur de façon que l'émission propre de l'échantillon soit éliminée. Avec un tel instrument, l'obtention du spectre de transmission d'un échantillon nécessite trois étapes :

- ✓ l'enregistrement du spectre de référence du silicium intrinsèque connue sous le nom de « background » ;
- ✓ l'enregistrement du spectre du silicium intrinsèque avec dépôt ;
- ✓ le calcul, point par point, du rapport de ces deux courbes précédentes.

II.5.2. Caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer. On peut distinguer deux types de méthodes optiques:

- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction ;
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la photo-luminescence.

II.5.2.a. Spectroscopie UV-Visible

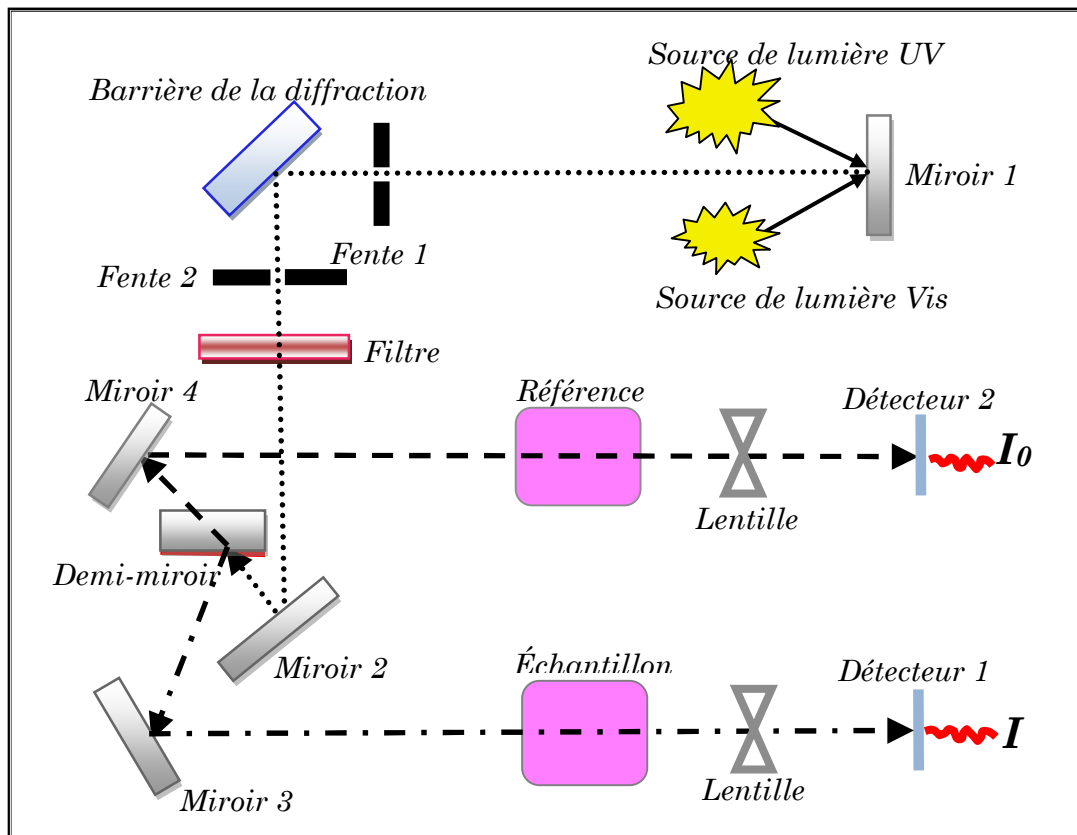


Figure II.9 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [6].

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.9, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge et dont la gamme spectrale (300-1500 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [6].

II.5.2.b. Les spectres de transmittance

Le coefficient de transmittance, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [38].

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de ZnO pur et dopé, ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour la trace des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

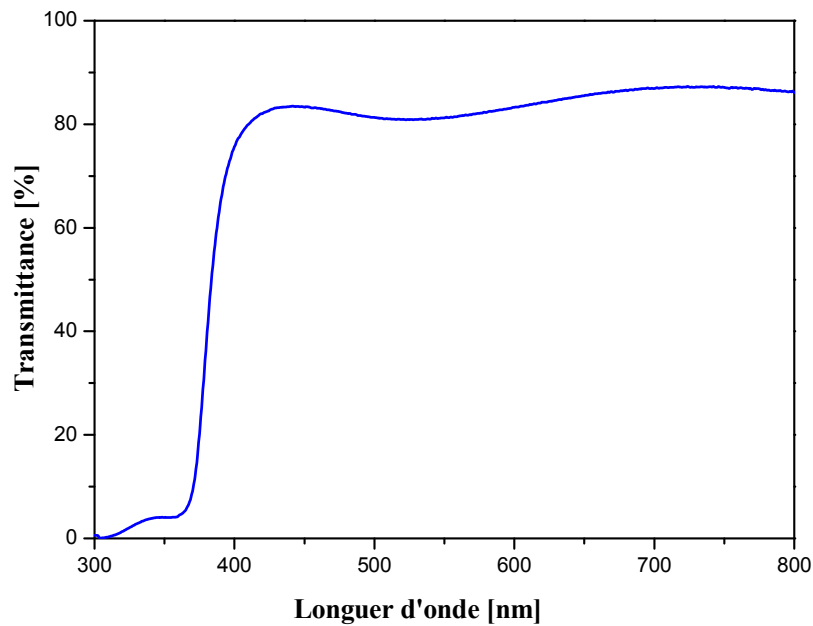


Figure II.10 : Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO pur.

a- Le coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée habituellement la loi de Beer qui est donnée par la relation suivante [38]:

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \dots \dots \dots (II.4)$$

Où d est l'épaisseur du revêtement, (T) la transmittance en (%) et α est le coefficient d'absorption en (cm-1) du matériau et d'extinction (sans unité) sont donnés [38].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right); k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (II.5)$$

Il faut noter que ce calcul sous-entend que (1-T) est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

b- La largeur de la bande interdite (le gap optique)

Pour un gap direct tel que celui de ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [39-40] :

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots (II.6)$$

K : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient alors la valeur de E_g (figure II.11).

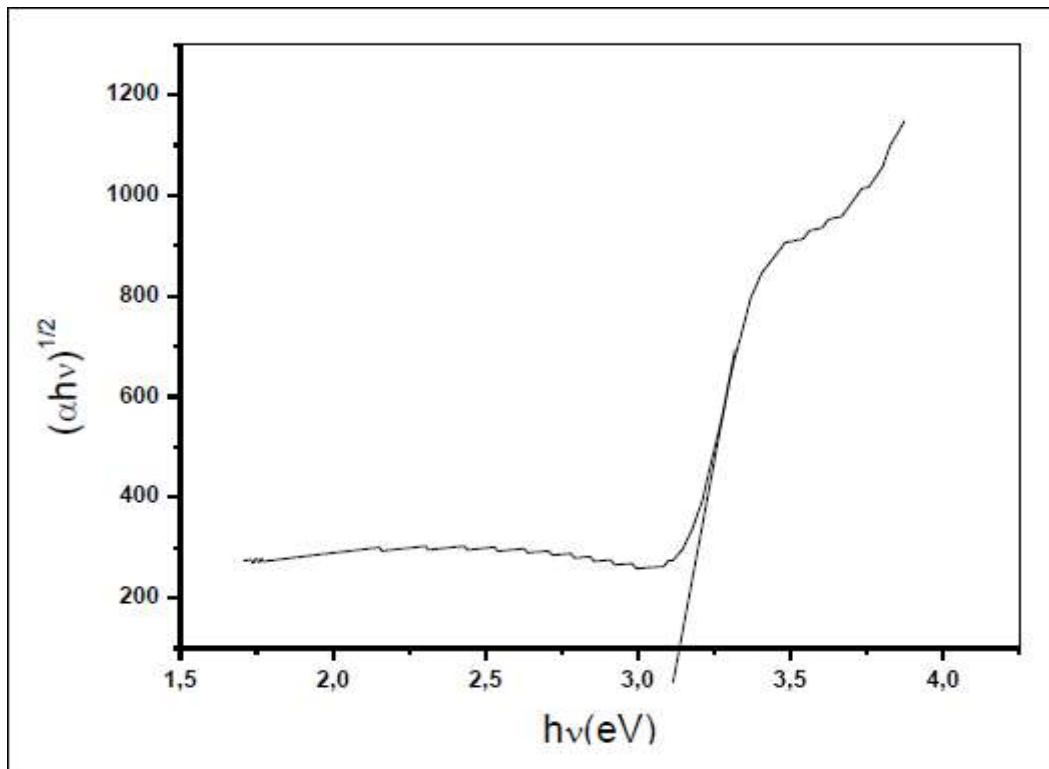


Figure II.11 : Méthode de détermination du gap optique.

c- Energie d'Urbach

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure II.12). Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion de paramètre d'Urbach (E_{00}) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

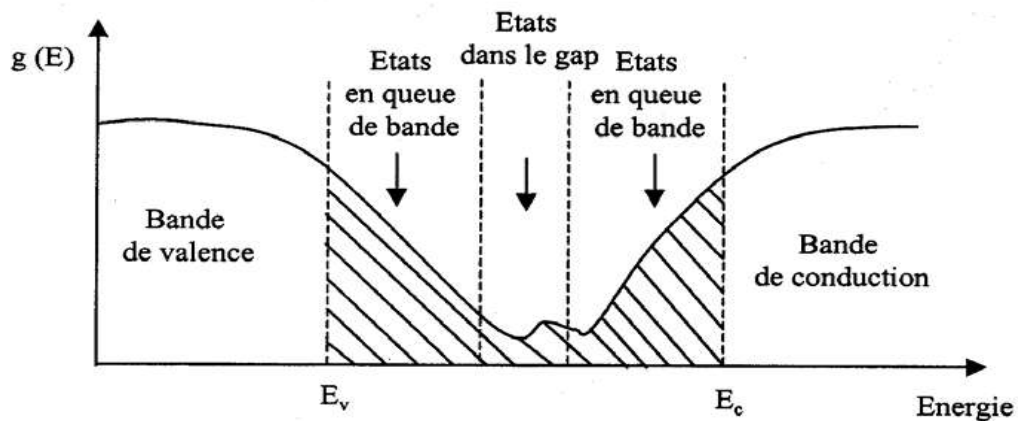


Figure II.12 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [41].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [39]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots \dots \dots (II.7)$$

Pour déterminer la valeur de E_{00} ; en traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure II.13).

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots \dots \dots (II.8)$$

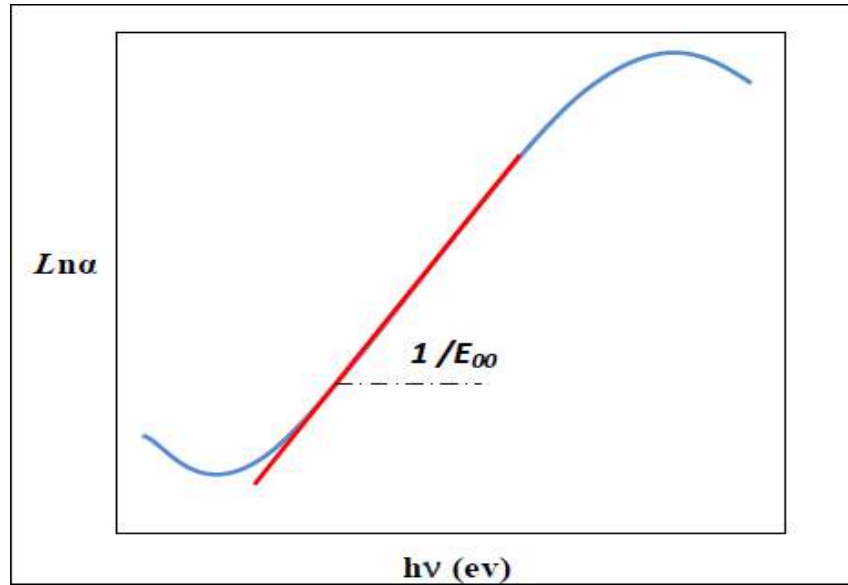


Figure II.13 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ [42].

II.5.3. Caractérisation électriques

La mesure des propriétés électriques nous permet de donner une idée sur les applications de nos échantillons. Parmi les propriétés électriques on s'intéresse à la résistivité électrique.

II.5.3.a. Mesure de la résistivité électrique

La méthode de la pointe chaude a été effectuée pour déterminer le type des porteurs dominants dans nos échantillons. Partant d'un échantillon témoin (Si de type p), le coefficient de Seebeck (FEM: force électromotrice) donné par le voltmètre est de signe positif. On chauffe une extrémité de la couche mince (pointe du fer à souder), le champ thermoélectrique dirige vers l'extrémité froide positionnée à 2 mm par rapport à l'extrémité chaude. Si le voltmètre donne un signe positif, notre échantillon est de type p si non il est de type n.

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas les plus simples deux électrodes métalliques entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteur vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un

substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter-électrodes valant 2 mm (figure II.14).

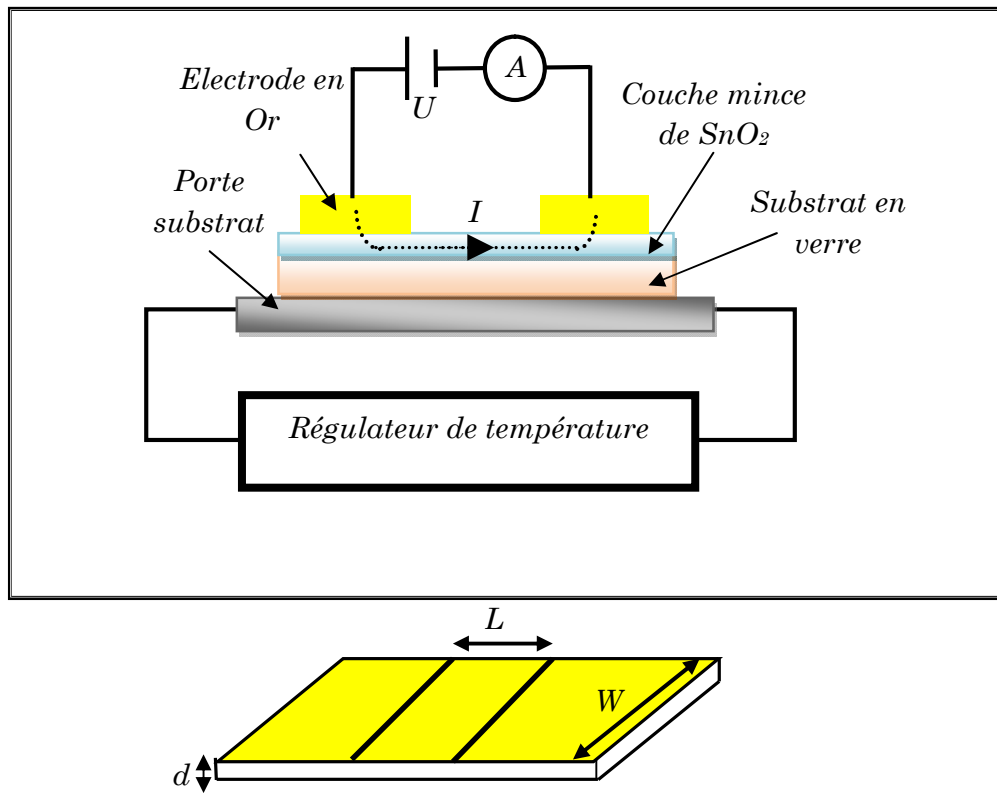


Figure II.14 : Principe de mesure électrique par la technique des deux points.

La différence de potentielle V entre les deux points est:

$$V = RI \dots\dots\dots (II.13)$$

Où :

I : est le courant qui passe entre les points.

R : est la résistance de la couche.

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

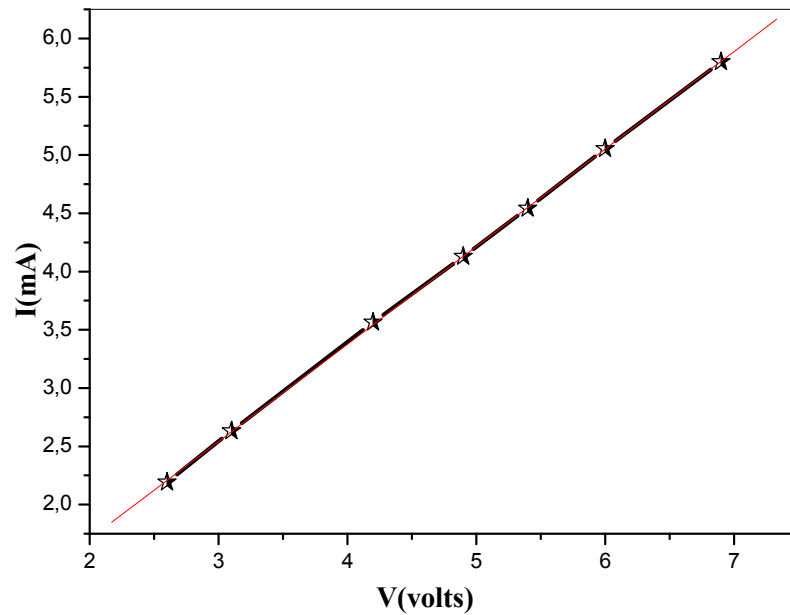


Figure II.15 : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I(V)$). En variant la tension de polarisation de 0-20 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à 10^{-12} A. Ces courbes servent pour calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire $I(V)$ (figure III.15).

Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique R , de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes L , l'épaisseur d , et W la section de la couche conductrice. La conductivité σ , est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{L}{W \cdot d} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \dots \dots \dots \text{(II.14)}$$

II.6. Conclusion

Dans le deuxième chapitre nous allons commencer par une description de la technique spray pyrolyse utilisé pour élaborer des couches minces à base de ZnO pur, dopée Co et Ni et co-dopée %N :%Co, ainsi que les étapes de nettoyage des substrats de verre et les conditions expérimentales de dépôt. De plus, nous avons également présentées les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail.

Chapiter III : Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopé et non dopé déposées par la technique spray pyrolyse sur des substrats de verre ordinaire. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, et la taille des cristallites. La transmission optique dans le UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique, l'énergie d'urbach, l'indice de réfraction et la porosité. Enfin, la technique des deux pointes pour la conductivité électrique. Notons que ces différentes méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre II.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence du dopage (1% Cobalt et 3% Nickel) et co-dopage (3% Nickel/3% Cobalt et 3% Nickel/3% Cobalt) sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des films ZnO.

III.2. Vitesse de croissance

La vitesse de croissance (V_d) des films minces peuvent être estimé en utilisant l'équation suivante :

$$V_d = d/t \dots\dots\dots(III.1)$$

Où d: l'épaisseur du film.

t: le temps de dépôt.

Echantillon	Epaisseur, nm	Vitesse de croissance, (nm/min)
ZnO pur	588	39.20
ZnO/1% Co	469	31.26
ZnO/3% Ni	486	32.40
ZnO/3% Ni/2% Co	579	38.60
ZnO/3% Ni/3% Co	478	31.86

Tableau III.1 : Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films ZnO en fonction de pourcentages de dopage (1% Co,3% Ni,3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co).

Sur le tableau III.1 nous avons rapporté, pour deux dopants Cobalt (Co) et Nickel (Ni), la variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance en fonction du pourcentage de dopage. D'après le tableau précédant on remarque que les valeurs de l'épaisseur sont dans la gamme 486-588 nm, d'une part. D'autre part, on constate aussi que la vitesse de

croissance variés entre 31.26 nm/min et 39.20 nm/min. Donc on peut conclure que la vitesse de croissance (épaisseur) est très sensible à la concentration et à la nature du dopant. La différence entre le comportement des solutions utilisées est due à celle de l'enthalpie de dissociation et la nature chimique de chaque précurseur.

III.3. Caractérisation structurelles

A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches de ZnO non dopé et dopées. Ces dernières, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, polycristallines ou bien amorphe. Pour comparer les effets des différents dopants avec les concentrations optimales, nous avons entrepris des mesures DRX des couches minces ZnO non-dopé, dopé avec le Cobalt (1%), dopé avec le Nickel (3%) et co-dopé Ni:Co (3% / 2%) et Ni:Co (3% /3%).

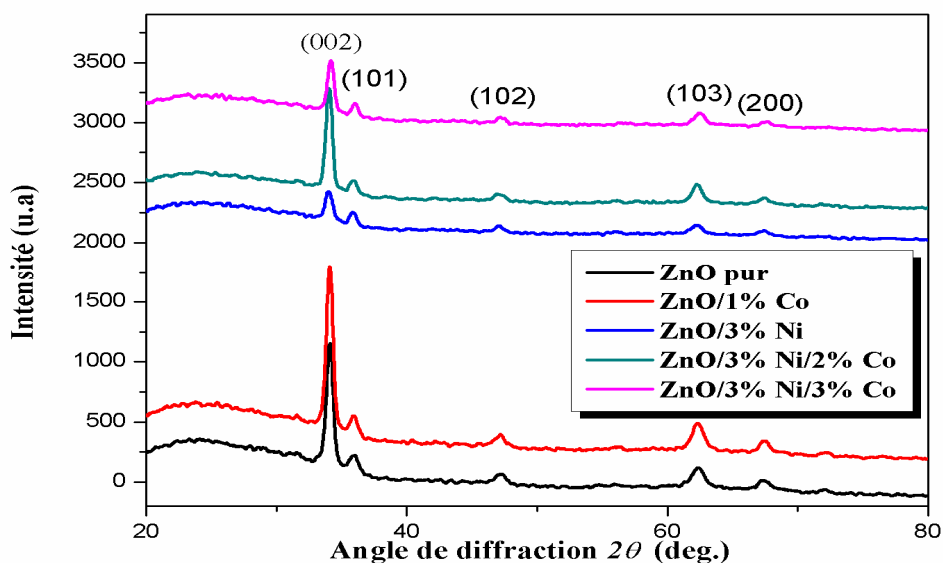


Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des films ZnO pur, ZnO/1% Co, ZnO/3% Ni, ZnO/3% Ni/2% Co et ZnO/3% Ni/3% Co.

Les spectres de diffraction des rayons X des films du ZnO pur, ZnO/1% Co, ZnO/3% Ni, ZnO/3% Ni/2% Co et ZnO/3% Ni/3% Co sont représentés dans la figure III.1. L'indexation des pics de diffraction est toujours un sujet controversé. En effet, on remarque d'après la figure III.1 que toutes les films présentent cinq pics de diffraction

situés à 34.16° , 35.89° , 47.30° , 62.40° et 67.38° sont assignés soit : au plans (002), (101), (102), (103) et (200), respectivement. Suivant les fichiers ASTM (JCPDS 36-1451 [34]), les couches élaborées sont polycristallines avec une structure hexagonale de type Wurtzite due à l'existence du pic plus intense relatif à l'orientation (002) situé autour de l'angle 34.16° pour tous les films déposés, avec aucune autre phase n'est détectée. Ceci indique que les ions Zn ont été substitués par les ions Co et Ni. Ceci est en accord avec les résultats de la littérature [43] [5]. Autrement dit, on remarque aussi l'augmentation de l'intensité du pic (002) de films ZnO dopé 1% Co et ZnO/3% Ni/2% Co par rapport ZnO pur. Ce comportement est du probablement à l'amélioration de la cristallinité des films élaborés. De plus, on constate aussi une diminution de de l'intensité du pic (002) de films ZnO pur par rapport ZnO dopé 3% Ni et ZnO/3% Ni/2% Co. Le même comportement a été observé par S. Snega et al. [44] sur des couches du ZnO dopé Mg préparées par la technique Spray pyrolyse.

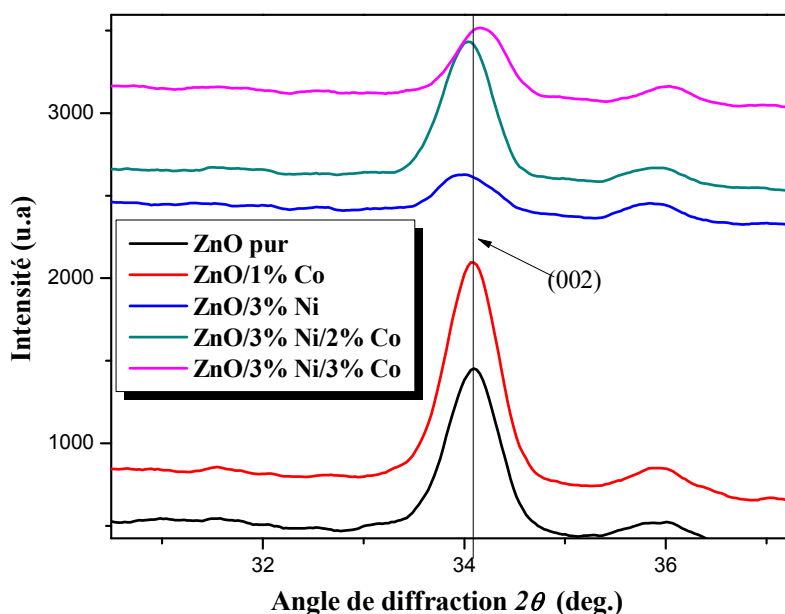


Figure III.2 : Position de pic (002) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films ZnO pur, ZnO/1% Co, ZnO/3% Ni, ZnO/3% Ni/2% Co et ZnO/3% Ni/3% Co.

La figure III.2 montre un zoom du pic (002) de nos films. On remarque d'après la figure III.2, un décalage du pic vers des angles plus faibles (décalage de 34.10° , 34.08° , 33.98° et 34.04°) est observé avec les films ZnO pur, ZnO/1% Co, ZnO/3% Ni,

ZnO/2% Co/3% Ni. D'après la littérature [27], ce phénomène similaire a déjà été observé par d'autres chercheurs. De plus, le décalage de la position du pic (002) indique une dilatation de la maille cristalline (tableau III.2).

Les paramètres de la maille a et c pour différentes films de ZnO non dopé et dopé avec le Cobalt (1%), dopé avec le Nickel (3%) et co-dopé Co:Ni (2% - 3%) et Co:Ni (3% - 3%) sont regroupés dans le tableau III.2.

Echantillon	a (Å)	c (Å)	c/a
ZnO pur	3.35100	5.22600	1,55953
ZnO/1% Co	3.24931	5.20571	1,6021
ZnO/3% Ni	3.25330	5.20730	1,60062
ZnO/3% Ni/2% Co	3.22000	5.20000	1,61491

Tableau III.2 : Les paramètres de la maille de nos films.

D'après la figure III.2, on constate aussi un décalage du pic (002) vers l'angle plus élevé (décalage de 34.10° et 34.18°) est observé avec les films ZnO pur et ZnO/3% Co/3% Ni. Ce comportement est du probablement à l'augmentation de la tailles des cristallites (tableau III.3).

Echantillon	FWHM	La taille des cristallites, (Å)
ZnO pur	0.5413	26.777
ZnO/1% Co	0.4811	30.130
ZnO/3% Ni	0.2406	60.232
ZnO/3% Ni/2% Co	0.5042	28.746
ZnO/3% Ni/3% Co	0.3608	40.187

Tableau III.3 : La variation de la largeur à la mi-hauteur du pic (002) FWHM et des tailles des cristallites en fonction du dopage (1%Co et 1%Ni) et co-dopage (3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co) pour les couches minces du ZnO.

Les tailles de cristallites (D) des films d'oxyde de zinc pour l'orientation (002) ont été calculées à l'aide de la formule de Scherrer, exprimée par [45]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(III.2)$$

Ou,

λ : la longueur d'onde des rayons X.

θ : l'angle de diffraction de Bragg.

β : est la largeur à mi-hauteur FWHM en radian.

A l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) (tableau III.3) et la formule de Scherrer, on a obtenu les valeurs des tailles des cristallites illustrées dans le tableau III.3 pour nos films. D'après le tableau III.3, on constate une croissance de la taille des cristallites du film ZnO dopé Ni de 26.777 Å à 30.130 Å. Ce comportement est peut être à l'amélioration de la structure (voir la figure III.1). Autrement dit, on remarque aussi une diminution dans la valeur de la taille des cristallites avec le co-dopage ZnO/3% Ni/2% Co est du probablement à l'augmentation des joint de grain. De plus, avec le co-dopage ZnO/3% Ni/3% Co on obtient une deuxième augmentation de la taille des cristallites est du peut être à l'amélioration du film élaboré. De plus, on remarque pour le film dopé 3%Ni on aura une grande valeur de la tailles de cristallites (60.232 Å) par rapport aux autres films déposés. Donc on peut dire que la couche dopée à 3%Ni présente la taille des cristallites la plus grande présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopée 1%Co et co-dopés (Ni:Co).

III.3. Caractérisation optiques

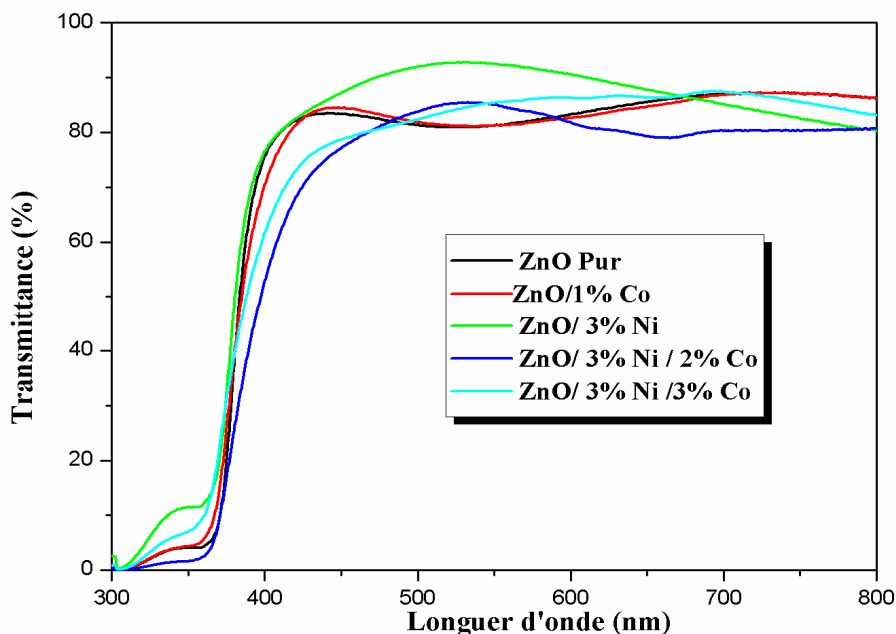


Figure III.3 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films élaborés à base de ZnO pour différents type de dopage et co-dopage (1% Co, 3% Ni, 3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co).

L'utilisation des couches du ZnO comme conducteur d'électrons et couche tampon dans les cellules solaires demande des couches minces ayant une grande transparence optique. Pour cette raison les spectres de transmissions des différentes couches du ZnO pour différents type de dopage et co-dopage (0%, 1% Co, 3% Ni, 3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co) sont effectués dans la gamme des longueurs d'onde du visible (300-800 nm). Les spectres de la transmission $T(\lambda)$ pour nos films déposés sur les substrats en verre ordinaire sont obtenus à la température ambiante dans la gamme de longueur d'onde (300 - 800 nm), et sont reportés dans la figure III.3. D'après la figure III.3, on constate que toutes les couches ont une grande transparence avec la présence des franges d'interférence dans le domaine du visible et la valeur de la transmission moyenne autour de 85% (tableau III.4). La haute transparence est du probablement à l'effet de dispersion faible résultant de l'homogénéité structurale des couches et de la forte cristallinité apparente (tableau III.3). Il convient de noter que la

transmission est légèrement améliorée par le dopage et le co-dopage, ce qui indique une bonne incorporation de Cobalt et le Nickel dans la structure du ZnO.

Echantillon	Max. Transmittance pour $\lambda = 550$ nm, (%)	Epaisseur, (nm)
ZnO pur	81.23	588
ZnO/1% Co	81.25	469
ZnO/3% Ni	92.54	486
ZnO/3% Ni/2% Co	85	579
ZnO/3% Ni/3% Co	85.37	478

Tableau III.4 : Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des couches minces à base de ZnO non dopé et dopé (1% Co et 1% Ni) et co-dopé (2% Co/3% Ni et 3% Co/3% Ni).

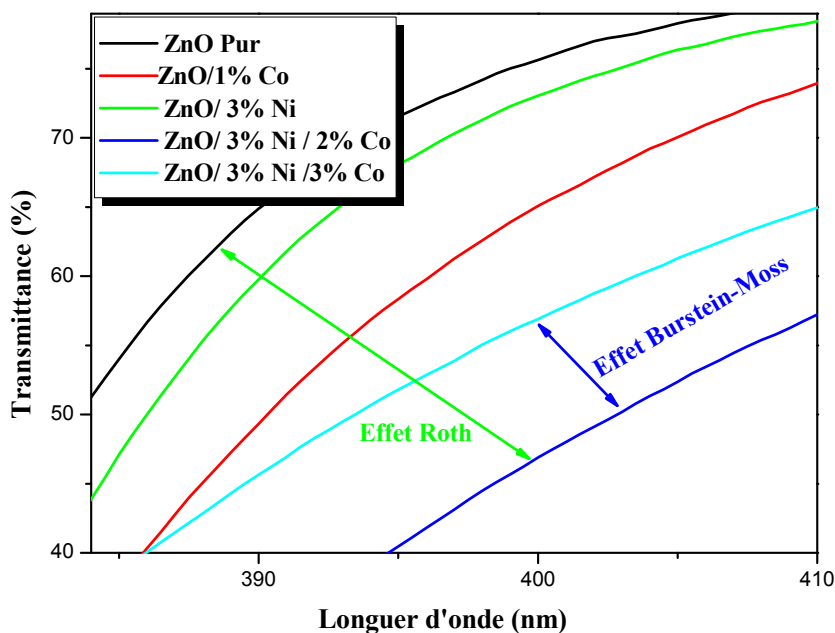


Figure III.4 : Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda = 400$ nm de nos films.

Pour mieux voir l'effet de dopage et co-dopage sur le comportement des films de ZnO nous avons fait un agrandissement des tranches de transmittance au niveau de la zone d'absorption fondamentale dans la région UV pour les longueurs ≤ 400 nm comme le montre l'insert de la figure III.4. Pour longueur d'onde égale à 400 nm, on constate que les allures de transmittance évoquent bien le chut due à l'absorption inter bandes (l'absorption fondamentale). Un shift de la queue d'absorption vers les grandes

longueurs d'onde est observé pour des films ZnO pur avec dopage 1% Co et co-dopage 3%Ni/2%Co, et le même comportement pour les couches minces ZnO pur avec dopage 1% Ni et co-dopage 3%Ni/2%Co, ce shift se traduit l'effet Roth [6]. Toujours à partir de la figure III.4 on remarque aussi l'effet inverse, un shift vers les courtes longueurs d'onde pour le co-dopage lorsque le taux de pourcentage sera égaux entre le Cobalt et le Nickel dans les films ZnO qui traduit l'effet Burstein-Moss (B-M) [6] et s'exprime par un renforcement de la transmission dans la région UV. Donc on peut conclure que le dopage (%Ni et %Co) et le co-dopage (%Ni/%Co) améliore la transmittance de ZnO pur.

a- Détermination d'énergie de Gap optique E_g

La valeur de gap optique des couches minces du ZnO est un paramètre important pour estimer la limite de la bande d'absorption des couches minces. Pour cela, nous avons déduit le gap optique (E_g) de nos films à partir des spectres de transmittance suivant le modèle de Tauc détaillées dans le chapitre II. La valeur E_g est déterminée en traçant $(ah\nu)^2$ en fonction $(h\nu)$ et extrapolant la région linéaire de la pente à l'absorption zéro ($(ah\nu)^2 = 0$) (voir le tableau III.5).

Echantillon	Gap optique, (eV)
ZnO pur	3.27
ZnO/1% Co	3.28
ZnO/3% Ni	3.26
ZnO/3% Ni/2% Co	3.28
ZnO/3% Ni/3% Co	3.28

Tableau III.5 : Valeurs de gap optique (E_g) des couches minces à base de ZnO en fonction de dopage et co-dopage.

D'après le tableau III.5 on constate les valeurs de E_g obtenus dans la gamme de 3.26 -3.28 eV pour nos films. Cette variation du gap optique de nos couches minces est en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [1][46]. De plus, suivant le tableau III.5 on remarque aussi que E_g des films dopé Co et co-dopé %Ni:%Co se déplace vers les hautes énergies (Blue shift) qui traduit l'effet Burstein-Moss par rapport à celui du ZnO pur et prend une valeur maximale ($E_g = 3.28$ eV) pour le co-

dopage. Cependant, pour le film dopé Nickel on observe une diminution de gap optique du 100% ZnO qui traduit par un déplacement vers les faibles énergies (Rouge shift), ce shift se traduit l'effet Roth.

En général, les spectres de transmittance des semi-conducteurs sont largement changés par les dopants. Ce changement de la bande interdite d'énergie peut s'expliquer par deux phénomènes contradictoires [27].

- ✚ Le premier phénomène est appelé le décalage Burstein-Moss: le dopage crée des niveaux d'énergie dégénérés avec la bande de remplissage qui provoque le niveau de Fermi de se déplacer au-dessus du bord de bande de conduction. Ce phénomène induit une augmentation de la largeur de bande interdite avec la concentration de dopage.
- ✚ La diminution d'énergie du gap est aperçue lors de l'insertion de Nickel dans la matrice du ZnO, ceci peut être dû au désordre engendré par les défauts et les impuretés électroniques dans la matrice du ZnO [27].

b- Energie d'Urbach (désordre)

Les valeurs de l'énergie d'Urbach (E_{00}) des couches minces de ZnO pur et dopé (Ni et Co) et co-dopé (Ni:Co) sont regroupés dans le tableau III.6.

Echantillon	Energie d'Urbach, (meV)
ZnO pur	320
ZnO/1% Co	333
ZnO/3% Ni	324
ZnO/3% Ni/2% Co	353
ZnO/3% Ni/3% Co	355

Tableau III.6 : Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des couches minces à base de ZnO₂ en fonction du temps de dépôt.

L'énergie d'Urbach est variée avec le taux de concentration du dopage et le co-dopage et montre une valeur minimale de 324 meV pour une concentration de 3% de Nickel par rapport de ZnO pur et des valeurs maximales pour les autres concentrations (1% Co, 3% Ni/2% Co et 3% Ni/3% Co). De plus, on constate aussi une augmentation

de E_{00} en fonction de dopage et co-dopage par rapport le ZnO pur. Ce comportement est du probablement aux atomes Ni et Co n'a pas le temps de se réorganiser et d'occuper des sites stables et favorables, ce qui entraîne l'apparition d'une grande densité de défauts de structure caractérisés par une forte énergie d'Urbach dans le réseau de films.

c- Détermination de l'indice de réfraction et la porosité

L'indice de réfraction (n) est très important dans la détermination des propriétés optiques des semi-conducteurs, la connaissance de ce dernier est essentiel dans la conception des hétérostructures de lasers, des dispositifs opto-électroniques, ainsi que dans des applications de piles solaires. A partir des spectres de transmission obtenue pour les couches ZnO pur, dopé (1%Co et 3%Ni) et co-dopé (3%Ni:2%Co et 3%Ni:3%Co), on peut déterminer l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation de Herve et Vandamme [47] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{Eg+B}\right)^2} \dots\dots\dots(III.3)$$

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13.6 eV et 3.4 eV, respectivement. La variation de l'indice de réfraction (n) de film est présentée dans le tableau III.7.

Echantillon	Indice de réfraction	Gap optique, (eV)
ZnO pur	2.271	3.27
ZnO/1% Co	2.268	3.28
ZnO/3% Ni	2.273	3.26
ZnO/3% Ni/2% Co	2.268	3.28
ZnO/3% Ni/3% Co	2.268	3.28

Tableau III.7 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique des films ZnO non dopé, dopé (Cobalt, Nickel) et co-dopé (Ni:Co) pour différents pourcentages.

D'après le tableau III.7 on remarque une diminution de l'indice de réfraction en fonction de dopage 1% Co et co-dopage, d'une part. D'autre part, on observe aussi une augmentation de l'indice de réfraction du film dopé 3% Ni par rapport ZnO pur. Les valeurs de l'indice de réfraction se situent entre 2.268 et 2.273, puisque n est fortement liée à la bande d'énergie interdite (E_g), on peut conclure que la couche qui présente la plus petite bande interdite a une plus grande valeur de l'indice de réfraction. Ce

comportement est comparable à ce qui est reporté par Ebru Gungor el al. [48] ont préparé des films de ZnO dope Cobalt par la technique sol gel sur des substrats de verre. Donc on peut conclure que l'évolution de l'indice de réfraction est inversement proportionnelle au gap optique.

d- Détermination de la porosité

La porosité est la propriété d'un matériau avec des pores de petite taille ou des cavités pouvant contenir des fluides (liquides ou gaz). La porosité volumique p (%) du film est estimée à partir de l'indice de réfraction en utilisant la relation de Lorentz-Lorentz[47]:

$$\rho(\%) = \left(1 - \frac{n^2-1}{N^2-1} * \frac{N^2+2}{n^2+2}\right) * 100 \dots\dots\dots(III.4)$$

Où N = 2 [47] ,les valeurs de porosité calculées des films minces en fonction de dopage sont présentées dans le tableau III.8.

Echantillon	Porosité, (%)	Energie d'Urbach, (meV)
ZnO pur	16.171	320
ZnO/1% Co	16.010	333
ZnO/3% Ni	16.270	324
ZnO/3% Ni/2% Co	16.011	353
ZnO/3% Ni/3% Co	16.011	355

Tableau III.8 : Les valeurs de la porosité des films ZnO non dopé, dopé (Cobalt, Nickel) et co-dopé (Ni:Co) pour différents pourcentages.

D'après le tableau III.8 on remarque une diminution de la porosité de 16.171% jusqu'à 16.010% pour le film ZnO pur et dopé 1% Co, est due probablement à la diminution des indices de réfractions.

III.4. Caractérisation électriques

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO non dopé, dopé (Cobalt, Nickel) et co-dopé (Ni:Co) pour différents pourcentages, ont été caractérisées par la

technique de deux pointes et il est constaté que tous les échantillons ont une conduction de type n.

Echantillon	Résistivité, ($\Omega.cm$)	Conductivité, ($\Omega.cm$) ⁻¹
ZnO pur	3.448	0.29
ZnO/1% Co	0.0339	29.52
ZnO/3% Ni	0.07337	13.63
ZnO/3% Ni/2% Co	0.02286	43.74
ZnO/3% Ni/3% Co	0.01489	67.16

Tableau III.9 : Variation de la résistivité et la conductivité des films ZnO non dopé, dopé (Cobalt, Nickel) et co-dopé (Ni:Co) pour différents pourcentages.

Les valeurs de la résistivité et la conductivité des films sont regroupés dans le tableau III.9. D'après le tableau III.9, on remarque que la conductivité (la résistivité) augmente (diminue) de $0.29 (\Omega.cm)^{-1}$ à $67.16 (\Omega.cm)^{-1}$ (de $3.448 \Omega.cm$ à $0.01489 \Omega.cm$) avec le pourcentage de dopage (1%Co et 3%Ni) et co-dopage (3%Ni/2%Co et 3%Ni/3%Co) respectivement. Autrement dit, la décroissance de la résistivité (croissance de la conductivité) en fonction de pourcentages de dopage et co-dopage est du probablement à la diminution de l'épaisseur des couches minces élaborés.

III.4. Caractérisation FTIR

Pour interpréter la différence dans la caractérisation optiques et électriques des films ZnO pur, dopé (Ni et Co) et co-dopé (Ni :Co), nous avons fait recourt à la caractérisation physico-chimique des couches déposées en utilisant le spectroscopie FTIR. La figure III.5 montre le spectre de transmittance infrarouge d'un film élaboré à partir de ZnO pur par spray pyrolyse.

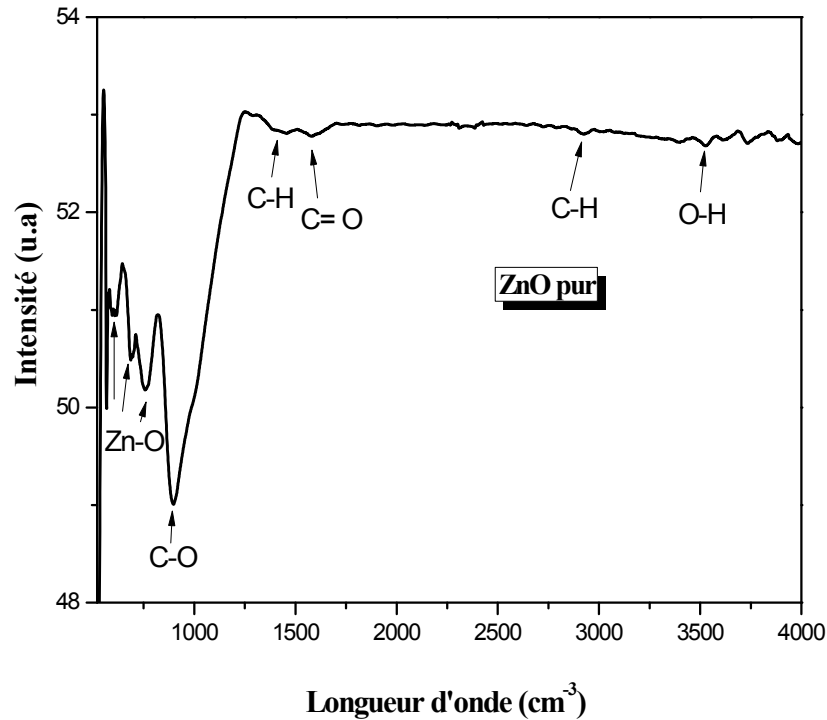


Figure III.5 : Spectre IR de la couche mince de ZnO pur.

Nous remarquons sur le spectre de transmittance infrarouge du film élaboré à partir de ZnO pur ; la présence du pic de transmittance le plus intense autour de 890 cm^{-1} . Ce pic est un correspondant à la liaison C-O. Par ailleurs des pics de transmittance, de différentes intensités, associés à la vibration de liaison Zn-O apparaissent vers 597 cm^{-1} , 692 cm^{-1} et 760 cm^{-1} . De même, nous observons un pic de faible intensité situé vers 2220 cm^{-1} , ce dernier correspond à la liaison C-H. Les différents pics d'absorption qui apparaissent dans les spectres FTIR des films élaborés, sont reportés dans le tableau III.10.

ZnO nombre d'ondes [cm^{-1}]	Mode de vibration	Références
450 - 489	Zn-O	[1] [49]
890 - 1031	C-O	[49]
1380 - 1393	C - H	[1] [49]
1560 - 1600	C = O	[1] [49]
2928	C - H	[49]
3290 - 3400	O - H	[1] [49]

Tableau III.10 : Identification des bandes de vibrations infrarouges observées sur les spectres de films élaborés à partir de ZnO non dopé, dopé (Cobalt, Nickel) et co-dopé (Ni:Co) pour différents pourcentages.

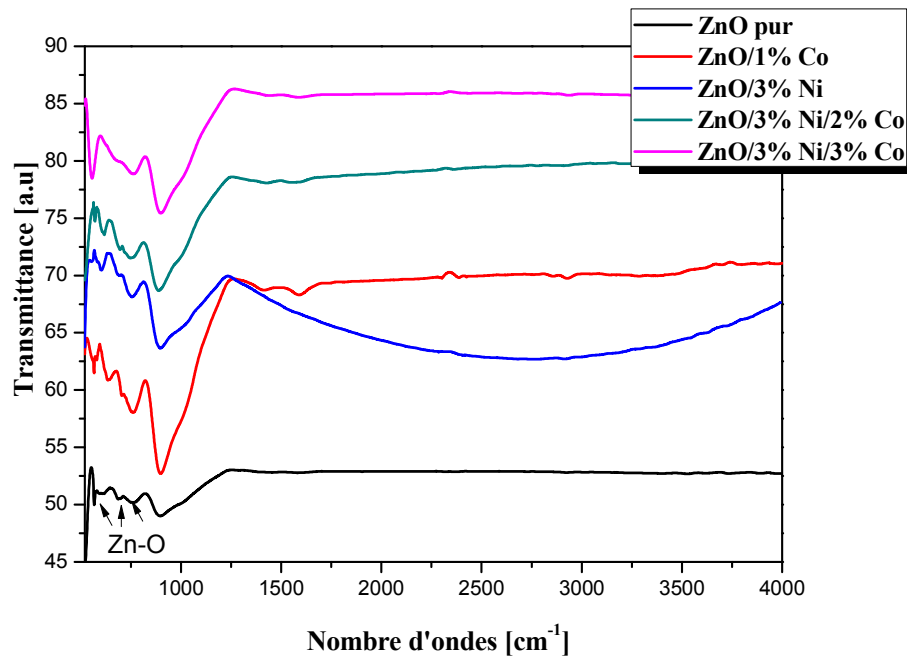


Figure III.6 : Spectres IR des films élaborés à base de ZnO pour différents type de dopage.

Sur la figure III.6 nous avons représenté les spectres FTIR des films déposés. Nous remarquons que l'addition de Nickel et Cobalt avec différentes pourcentages dans le film ZnO pur entraîne, d'une part, une variation de l'intensité de la bande de transmittance attribuée aux groupements C-O (890 cm^{-1}) et d'autre part, une augmentation de l'intensité des pics situés à Zn-O (597 cm^{-1} , 692 cm^{-1} et 760 cm^{-1}). Ce comportement peut être dû à un processus d'activation des réactions chimiques au niveau de la surface avec le dopage (1%Co et 3%Ni) et co-dopage (3%Ni/2%Co et 3%Ni/3%CO). Donc on peut dire que l'amélioration dans la transmittance et la conductivité est du probablement à l'augmentation dans les intensités des pics Zn-O et C-O pour les films dopés (Ni et Co) et co-dopés (Ni:Co) par rapport au couche mince de ZnO pur.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats trouvés à base des couches d'oxyde de zinc (ZnO) pur, dopé (Nikel et Cobalt) et co-dopé (Ni:Co) élaborées par la technique spray pyrolyse, après nous avons caractérisés ces films sur le plan structural, optique et électrique. L'analyse par DRX a confirmé que les couches minces ZnO déposées ont une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002). La taille des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer, cette dernière montre que la couche dopée à 3%Ni présente la taille des cristallites la plus grande (60.232 \AA) présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopée 1%Co et co-dopés (Ni:Co). L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente que toutes les couches ont une grande transparence avec la présence des franges d'interférence dans le domaine du visible et la valeur de la transmission moyenne autour de 85%. La caractérisation électrique montre que le co-dopage améliore la conductivité électrique (de $67.16\text{ (\Omega.cm)}^{-1}$ pour le film ZnO/3% Ni/3% Co par rapport ZnO pur $0.29\text{ (\Omega.cm)}^{-1}$).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire, a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) déposées par la technique spray pyrolyse afin d'étudier l'influence du dopage Cobalt et Nickel et co-dopage Nickel/Cobalt sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques de nos films.

Dans cette étude, on a préparées nos films à base de ZnO à partir de l'acétate du Zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Le Nickel à partir de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le Cobalt à partir $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, un temps de dépôt égal à 15 min, une distance Bec (atomiseur)-porte substrat fixée à 17 cm et une molarité de la solution = 0.1 mol/litre. Les taux de dopage et co-dopage variées dans ce travail sont : 1% Cobalt et 3% Nickel et 3% Nickel/3% Cobalt et 3% Nickel/3% Cobalt, respectivement.

Les résultats essentiels obtenus à partir de ce travail pour les couches minces de ZnO en fonction de différents taux de dopage et co-dopage avec les différentes caractérisations sont :

- ✚ Les résultats de la caractérisation de DRX montrent que tous les films élaborés présentent cinq pics de diffraction situés à 34.16° , 35.89° , 47.30° , 62.40° et 67.38° sont assignés au plans (002), (101), (102), (103) et (200), respectivement. Autrement dit, les couches élaborées sont polycristallines avec une structure hexagonale de type Wurtzite avec une orientation préférentielle (002).
- ✚ L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Les échantillons élaborés ont présenté une transmittance moyenne autour de 85% avec la présence des franges d'interférence dans le domaine du visible, ceci que indique nos films sont homogène et lisse . Autrement dit, les valeurs du gap optique obtenu de nos films sont dans la gamme de 3.26 -3.28 eV. Les valeurs de l'indice de réfraction et la porosité sont fortement liée au gap optique.
- ✚ L'analyse électrique montre que la conductivité augmente avec le co-dopage par rapport au film de ZnO pur (de $0.29 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ et 43.74

$(\Omega.\text{cm})^{-1}$ du ZnO/3% Ni/2% Co et $67.16 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ pour ZnO/3% Ni/2% Co).

- ✚ L'analyse FTIR montre une augmentation dans les intensités des pics Zn-O et C-O pour les films dopés (Ni et Co) et co-dopés (Ni:Co) par rapport au couche mince de ZnO pur.

Après les résultats trouvés on peut conclure que les conditions optimales sont obtenues pour le co-dopage, qui peut être utilisé pour fabriquer des couches minces comme des électrodes transparentes et conductrices. Comme perspective, pour améliorer certains de ces caractéristiques des films élaborés on peut étudier l'effet des conditions d'élaboration (source, temps de dépôt, technique d'élaboration,....).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Shweta Jagtap, K.R. Priolkar, “Evaluation of ZnO nanoparticles and study of ZnO–TiO₂ composites for lead free humidity sensors”, *Sensors and Actuators B*, Vol. 183, pp. 411–418, 2013.
- [2] A. Alkaya, R. Kaplan, H. Canbolat, S.S. Hegedus, “A comparison of fill factor and recombination losses in amorphous silicon solar cells on ZnO and SnO₂”, *Renewable Energy*, Vol. 34, pp. 1595–1599, 2009.
- [3] P. Carvalho, P. Sampaio, S. Azevedo, C. Vaz, J.P. Espinos, V. Teixeira, J.O. Carneiro, “Influence of thickness and coatings morphology in the antimicrobial performance of zinc oxide coatings”, *Applied Surface Science*, Vol. 307, pp. 548–557, 2014.
- [4] Usman Ilyas, R.S. Rawat, G. Roshan, T.L. Tan, P. Lee, S.V. Springham, Sam Zhang, Li Fengji, R. Chen, H.D. Sun, “Quenching of surface traps in Mn doped ZnO thin films for enhanced optical Transparency”, *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 890–897, 2011.
- [5] L. Bentes, R. Ayouchi, C. Santos, R. Schwarz, P. Sanguino, O. Conde, M. Peres, T. Monteiro, O. Teodoro, “ZnO films grown by laser ablation with and without oxygen CVD”, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 42, pp. 152–157, 2007.
- [6] Warda DARANFED, Kamel MIROUH, Noubel GUERMAT, Mehdi KHALFALLAH, “Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *IEEE Xplore Publication ISBN #978-1-7281-0112-5*, pp. 01-04, 2019.
- [7] Mr. Hafri salim. Le diplôme de magister en physique étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique. Université d’Oran (2015).
- [8] noua bouhssira. Le diplôme de doctorat élaboration des films minces d’oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés. Université Constantine (2013).
- [9] C. M. Lampert. *Sol. Energy Mater.* (1981), 6-11.

- [10] Iarbah Youssef. Le diplôme de magister élaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TOC/ZnS/CiS. Université d'Oran (2011).
- [11] K. L. CHOPRA. 'Thin films phenomena', Ed. McGraw-Hill Company London (1975).
- [12] J. J. BESSOT ' Dépôts par pulvérisation cathodique' Techn. Ing. M 1 657 (1985) .
- [13] <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/.chap8c.htm>.
- [14] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides - Brasov, 2003.
- [15] R.F.Belt, J.Ings, G.Dierck, Appl. Phys. Lett.56, 1805 (1990).
- [16] Maryline Guilloux-Viry « croissance epitaxiale caractérisations de films minces supraconducteurs a haute température critique déposés in situ par pulvérisation cathodique ou ablation laser », thèse de doctorat, université de rennes 1 (1991).
- [17] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [18] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa Journal of Crystal Growth 240 (2002) 467-472.
- [19] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4 (1989), 1655-1660.
- [20] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc,Appl. Phys.Lett.51, (1987) 619.
- [21] D. Vaufrey , Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003).
- [22] www.librecours.org/document/4/402.pdf.
- [23] S.Abed, thèse de magister, Université de Constantine (2005).
- [24] B. Hannane, Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs, mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2007.
- [25] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) pp. L 288–L 290.

- [26] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953 8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [27] B.Fatima Zohra , caracterisation et optimisations des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'applications dans les énergies renouvelables, mémoire de Magister, Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen, 2015.
- [28] B.Nacer, Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.
- [29] M.kahina, Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche, mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2009.
- [30] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2001.
- [31] HAFDALLAH Abdelkader, “ Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique ”, Mémoire de MAGISTER, Université de MentouriConstantine, 2007.
- [32] saâd rahmane. Le diplôme de doctorat élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron. Université Mohamed kheider - Biskra (2008).
- [33] Benyahia El-Hachmi. Le diplôme de magister caractérisation structurales et optique de couches minces formée par des agrégats des nanocristaux de ZnO. Université Constantine.
- [34] Hiba S. Rasheed, Naser M. Ahmed, M. Z. Matjafri, Fayroz A. Sabah, Hamzah N. Al-Rawi, “The Effect of the Annealing on the Properties of ZnO/Cu/ZnO Multilayer Structures”, Procedia Chemistry 19, pp. 38 – 44, 2016.
- [35] L. A. Goodman, RCA Rev. 1974; 35:613.
- [36] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981), 6-11.
- [37] Noubel Guermat, “Élaboration des couches minces sensibles à la présence de vapeur d'eau par polymérisation plasma”, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2011.

- [38] Jurgen R. Meyer-Arendt, 'Introduction to classical and Modern optics', Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc (1995).
- [39] G.D. Cody, J. of. Non-cryst. Solids 141 (1992) 3-15.
- [40] Tayyar Güngör 'Journal of Research in Physics' Vol 27, No.1, 9-14 (1998).
- [41] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103 (2003) 9-15.
- [43] F. Bittau, A. Abbas, K.L. Barth, J.W. Bowers, J.M. Walls, "The effect of temperature on resistive ZnO layers and the performance of thin film CdTe solar cells", Thin Solid Films 633, pp. 92–96, 2017.
- [44] S. Snega, K. Ravichandran, N. Jabena Begum, K. Thirumurugan, "Enhancement in the electrical and antibacterial properties of sprayed ZnO films by simultaneous doping of Mg and F", J Mater Sci: Mater Electron 24, pp. 135–141, 2013.
- [45] Talaat M. Hammad, Jamil K. Salem, "Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO hollow spheres", J Nanopart Res, Vol. 13, pp. 2205–2212, 2011.
- [46] Yacine Aoun, Boubaker Benhaoua, Said Benramache, Brahim Gasmi, "Effect of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by spray pyrolysis technique", Optik 126, pp. 5407–5411, 2015.
- [47] Allag Abdlekrim, "Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ par spray", Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2016.
- [48] Ebru Gungor, Tayyar Gungor, Deniz Caliskan, Abdullah Ceylan, Ekmel Ozbay, "Co doping induced structural and optical properties of sol-gel prepared ZnO thin films", Applied Surface Science 318, pp. 309–313, 2014.
- [49] Jingpeng Li, Qingfeng Sun, Chunde Jin, Jian Li, "Comprehensive studies of the hydrothermal growth of ZnO nanocrystals on the surface of bamboo", Ceramics International, Vol. 41, pp. 921–929, 2015.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de dopage (3% Cobalt et 1% Nickel) et co-dopage (2% Co/3% Ni et 3% Co/3% Ni) sur les propriétés structurales, électriques et optiques des couches minces à base d'Oxyde de Zinc (ZnO) déposées par Spray pyrolyse. Les résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées (DRX, FTIR, UV-Visible, et les deux pointes) montre que nos films sont polycristallines avec une structure hexagonal de type Wurtzite avec une orientation préférentielle (002). La valeur de la transmittance moyenne autour de 85% avec la présence des franges d'interférence dans le domaine du visible. Les valeurs du gap optiquesont dans la gamme de 3.26-3.28 eV. L'analyse FTIR montre une augmentation dans les intensités des pics Zn-O et C-O pour les films dopés (Ni et Co) et co-dopés (Ni :Co) par rapport au couche mince de ZnO pur. L'analyse électrique montre que la conductivité augmente avec le co-dopage par rapport au film de ZnO pur (de $0.29 (\Omega.cm)^{-1}$ et $43.74 (\Omega.cm)^{-1}$ du ZnO/3% Ni/2% Co et $67.16 (\Omega.cm)^{-1}$ pour ZnO/3% Ni/2% Co).

Mots clés : Couches minces, ZnO, Co, Ni, Co-dopage, Spray pyrolyse, DRX, FTIR, Transmittance, Conductivité.

Abstract

In this work, we studied the influence of doping (3% Cobalt and 1% Nickel) and co-doping (2% Co/3% Ni and 3% Co/3% Ni) on the structural, electrical and optical properties of zinc oxide thin films (ZnO) deposited by pyrolysis spray. The results obtained during the different characterizations carried out (DRX, FTIR, UV-Visible, and the two spikes) shows that our films are polycrystalline with a Wurtzite hexagonal structure with a preferential orientation (002). The average transmittance value around 85% with the presence of interference fringes in the visible range. The optical gap values are in the range of 3.26-3.28 eV. FTIR analysis shows an increase in Zn-O and C-O peak intensities for doped films (Ni and Co) and co-doped (Ni : Co) compared to the thin layer of pure ZnO. Electrical analysis shows that conductivity increases with co-doping compared to pure ZnO film ($0.29 (\Omega.cm)^{-1}$ of pure ZnO ,and $43.74 (\Omega.cm)^{-1}$ of ZnO/3% Ni/2% Co, and $67.16 (\Omega.cm)^{-1}$ of ZnO/3% Ni/3% Co).

Key words: Thin films, ZnO,Co, Ni, co-doping, pyrolysis spray, DRX, FTIR, transmittance, conductivity.

ملخص

في هذا العمل ، درسنا تأثير التطعيم (3% كوبالت و 1% نيكل) وشارك مطعم (2% كوبالت / 3% نيكل و 3% كوبالت / 3% نيكل) على الخواص التركيبية والكهربائية والبصرية للأغشية الرقيقة المكونة من أكسيد الزنك (ZnO) أودعت بواسطة رذاذ الانحلال الحراري. النتائج التي تم الحصول عليها خلال توصيفات مختلفة أجريت (UV-Visible , FTIR , DRX , وتقنية النقطتان) وضحت أن أفلامنا متعددة الكريستالات ذات هيكل سداسي Wurtzite ذو اتجاه تفضيلي (002). يبلغ متوسط قيمة النفاذية حوالي 85% مع وجود هامش التداخل في المدى المرئي. تتراوح قيم فجوة الطاقة البصرية من 3.26 إلى 3.28eV. يظهر تحليل FTIR زيادة في شدة قمم الذروة Zn-O و C-O للأفلام المخدرة (Ni و Co) والمشاركة (Ni: Co) مقارنة بالطبقة الرقيقة من ZnO النقي . يظهر التحليل الكهربائي أن الموصلية تزداد مع زيادة التطعيم مقارنةً بطبقة ZnO النقي ($0.29\Omega.cm^{-1}$ من أجل ZnO نقي. و $43.74\Omega.cm^{-1}$ من أجل ZnO/3% Ni/2% Co و $67.16\Omega.cm^{-1}$ من أجل ZnO/3% Ni/3% Co).

الكلمات الدالة : الطبقات الرقيقة، أكسيد الزنك، الكوبالت، النيكل، شارك مطعم، رذاذ الانحلال الحراري، انعراج الأشعة السينية DRX ، FTIR، النفاذية، الناقلية.