

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

FACULTÉ : TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT : ELECTRONIQUE
N° : 2020/ ME /



DOMAINE : Sciences et Technologies
FILIERE : Électronique
OPTION : Micro Électronique

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de Master Académique

Par: DEBBAH Messaoud

SAADALLAH Oussama

Intitulé

**Effets De Dopage Et De Co-Dopage Par
Le Fluor Et Le Magnésium Sur Les
Propriétés Des Couches Minces De ZnO
Préparées Par Spray Pyrolyse**

Mlle. KEBAILI FARIDA

Université de M'sila

Présidente

Mr. NOUBEIL GUERMAT

Université de M'sila

Encadreur

Mr. SAADA KHALKHAL
FAYCAL

Université de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

*Tout d'abord, Nous remercions **ALLAH** miséricorde de nous avoir donné la volonté, le courage et la patience qui nous ont permis de réaliser ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements a notre encadreur **Mr. Noubel Guermat** d'avoir proposé ce sujet et pour avoir dirigé notre travail durant la période d'élaboration de ce mémoire.*

Nous exprimons notre profonde gratitude pour nous avoir fait profiter de leurs connaissances, mais aussi de leurs méthodes de travail, et surtout de leur rigueur scientifique.

Nos remerciements s'adressent également à tous les membres de Jury, qui ont accepté de nous honorer, de leur présence et de juger notre travail.

Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants du département d'électronique sans oublier toutes les personnes de ce même département.

Enfin, nous remercions A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet de fin d'études.

Dédicace

Je voudrais dédier cet humble travail a tous ceux qui sont
chers a mon cœur, qui ont pris soin de nous et qui ont tout
sacrifié pour nous ma chère maman arbiha
a la personne qui m'a appris à réfléchir avant d'agir
a la personne qui m'a soutenu tout le long de mon cursus
scolaire et universitaire
a la personne qui a sut donner tant d efforts pour mon
bien et réussite
mon père tamer
qui vas être fière de cet ouvrage
qui le fruit d'une succession de sacrifices
et de travaille acharné
a mes frères et sœurs qui sont chers a mon coeur
a toute la famille debbah
a tout mes amis qui m'ont accompagné Lelong de mon
cursus
a tout mes professeurs de l'école primaire à l'université
à tout ceux qui sont chers a mon coeur
a notre bien-aimé Algérie.

DEBBAH MESSAOUD

Dédicace

Je Dédie ce travail

A

*Les deux êtres les plus chères au monde
Les bougies qui m'ont toujours guidé vers le bon chemin :
Ma mère, la lumière de ma vie, qui a tout fait pour
ma réussite et mon bonheur.*

*Mon père, à lui, je dois offrir tout le respect et
l'amour pour son soutien et sa tendresse.*

A mes chers frères et sœurs.

A Toute la famille.

A tous mes enseignants.

A Tous mes amis.

SAADALLAH OUSSAMA

Table des matières

LISTE DES FIGURES.....	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	v
ABREVIATION ET NOTATION.....	vi
INTRODUCTION GENERALE.....	1

CHAPITRE I La biomédicale et l'apprentissage des machines

I.1. INTRODUCTION	05
I.2. LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS (OTCS).....	05
I.2.1. Les propriétés des TCO	05
I.2.2 . Définition	05
I.2.3. Critères de choix des oxydes transparent conducteurs	06
I.2.4 Propriétés électriques et optiques des TCO	07
I.2.4.1. Les propriétés optiques	08
I.2.4.2. Les propriétés électriques	09
I.2.4.2.1 Conductivité	09
a. Dopage n	09
b. Dopage p	10
c. Mobilité	10
I.2.5. Applications des Oxydes transparent et conducteurs	11
I.3. DESCRIPTION SUR LES COUCHES MINCES.....	11
I.3.1. Définitio.....	11
I.3.2. Mécanismes de croissance des couches minces.....	12

a. La nucléation	12
b. La coalescence	13
c. La croissance	13
I.3.3. Techniques de dépôts des couches minces.....	14
I.3.3.1. Les méthodes physiques	15
a. Dépôt par pulvérisation cathodique.....	15
b. Dépôt par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition).....	16
c. Épitaxie par jet moléculaire (MBE)	17
I.3.3.2. Les méthodes chimiques.....	17
a. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition).....	17
b. Dépôt spray pyrolyse	18
I.4. L'OXYDE DE ZINC (ZNO).....	19
I.4.1. Les propriétés du ZnO.....	19
I.4.1.a. Propriétés structurales.....	19
I.4.1. b. Propriétés optiques et luminescence.....	20
I.4.1.c. Propriétés électriques.....	21
I.4.2. Dopage de l'oxyde de zinc	21
I.4.2.a. Dopage de type n.....	23
I.4.2.b. Dopage de type p	23
I.4.3. Applications de l'oxyde de zinc.....	23
I.4.3.a. Les cellules solaires.....	23
I.4.3.b. Capteurs de gaz	24
I.5. CONCLUSION.....	25

CHAPITRE II : Elaboration et caractérisations des films ZnO dopés et co-dopés

II.1. INTRODUCTION.....	27
II.2. PROCEDE DE SPRAY PYROLYSE.....	27
II.2.1. Préparation des solutions.....	27
II.2.2. Préparation des échantillons.....	28
II.2.3. Technique de spray pyrolyse	28
II.2.3.a. Principe général du procédé Spray.....	30
II.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces.....	31
II.3. Les méthdes de caractérisation.....	32
II.3.1. Caractérisation structural.....	32
II.3.1.a. Diffraction de rayons X (DRX)	32
a.Détermination de la taille des grains.....	34
II.3.2. Caractérisation optique.....	34
II.3.2.a. Spectroscopie UV-Visible	34
II.3.2.b. Les spectres de transmittance.....	35
a.Le coefficient d'absorption.....	36
b.La largeur de la bande interdite (le gap optique.....	37
c.Energie d'Urbach.....	37
II.3.3. Caractérisation électriques.....	39
II.3.3.a.mesur par quatre poites.....	39
II.4. Conclusion	41

CHAPITRE III résultats et discussions

III.1. Introduction	43
III.2. Vitesse de croissance.....	43
III.3. Caractérisation structurelle.....	44
III.3.1. Spectres de diffraction des rayons X.....	44
III.4. Caractérisation optiques.....	47
a- Détermination d'énergie de Gap optique E_g	50
b- Energie d'Urbach (déordre)	51
c- Détermination de l'indice de réfraction et la porosité.....	51
d- Détermination de la porosité.....	53
III.5. Caractérisation électriques	53
III.6. Conclusion.....	54

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO ₂ :F de 1 µm d'épaisseur.....	7
Figure I.2 : Applications de TCO.....	11
Figure I.3 : Echantillon d'un substrat avec une couche mince.....	12
Figure I.4 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivé des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat.	13
Figure I.5 : Représente l'étape de la coalescence.	13
Figure I.6 : Représente l'étape de la croissance des couches minces, (a) : étape après coalescence, (b): la croissance.	14
Figure I.7 : Diagramme représentant les différentes techniques de dépôt des couches mince.....	15
Figure I.8 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.....	16
Figure I.9 : Schéma de principe d'ablation laser.....	17
Figure I.10 : Schéma de principe CVD.....	18
Figure I.11 : Schéma de principe de dépôt par spray pyrolyse.	18
Figure I.12 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir.....	20
Figure I.13 : Diagramme électronique de ZnO.....	21
Figure I.14 : Emplacement d'états correspondant à des défauts du ZnO dont leur énergie est indiquée en eV.....	22
Figure I.14 : Structure de la cellule solaire	24
Figure I.15 : Principe de travail des capteurs de gaz.	25
Figure II.1 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	29
Figure II.2 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film.....	31
Figure II.3 : Géométrie de détection du diffractomètre.	32
Figure II.4 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de ZnO pur.	33

Figure II.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	35
Figure II.6 : Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO pur.....	36
Figure II.7 : Méthode de détermination du gap optique.....	37
Figure II.8 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	38
Figure II.9 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$	39
Figure (II.10) : principe de mesure électrique par le technique des quatre points.....	41
Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des films ZnO pur, ZnO/1% Mg, ZnO/6% F, ZnO/6% F/1% Mg.	44
Figure III.2 : Position de pic (002) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films ZnO pur, ZnO/1% Mg, ZnO/6% F.....	46.
Figure III.3 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de ZnO pour différents taux de dopage de F et Mg.....	48
Figure III.4 : Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda = 400$ nm de nos films.....	49

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Facteurs de qualité σ / A pour quelques TCO.....	7
Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental.	27
Tableau III.1 : Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films ZnO en fonction de pourcentages de dopage (6% F, 1% Mg, 6% F/1% Mg)	43
Tableau III.2 : La variation de la largeur à la mi-hauteur (FWHM) du pic (002) et des tailles des cristallites en fonction du dopage (1%Mg ou 6%F) et co-dopage (6% F/1% Mg) pour les couches minces du ZnO.	46
Tableau III.3 : Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des films à base de ZnO non dopé et dopés (6%F et 1%Mg) et co-dopé (6%F/1%Mg)	48
Tableau III.4 : Valeurs de gap optique (E_g) des couches minces à base de ZnO en fonction de dopage et co-dopage.....	50
Tableau III.5 : Valeurs de désordre (E_{00}) des couches minces à base de ZnO en fonction de dopage et co-dopage.....	51
Tableau III.6 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique des films ZnO non dopé, dopés (F ou Mg) et co-dopé (F.Mg) pour différents pourcentages.....	52
Tableau III.7 : Les valeurs de la porosité et le gap optique des films ZnO non dopé, dopé (6%F ou 1%Mg) et co-dopé (6%F :1%Mg)	53
Tableau III.8 : Variation de la conductivité des films ZnO non dopé, dopé (6%F ou 1%Mg) et co-dopé (6%F :1%Mg)	54

LISTE DES ABREVIATIONS

TCO : Oxyde Transparent et Conducteur

CdO: d'oxyde de cadmium

BC : bande conduction

UV: ultraviolet

PLD: Pulsed Laser Deposition

CVD : Chemical Vapor Deposition

ZnO: L'oxyde de zinc

MBE : Épitaxie par jet moléculaire

BV : la bande de valence

DRX : Diffraction de rayons X

E_g : gap optique

hν: l'énergie d'un photon.

E_c : énergie supérieure

E_v : énergie inférieure

RS : résistance surfacique

V_d : vitesse de croissance

Mg : magnesium

F : fluor

Q : facteur de qualité

σ : le rapport Conductivité électrique

A : coefficient d'absorption

Σ : Conductivité électrique

R : resistance carre

T : transmission totale dans le visible

R: reflectevite totale dans le visible

d : epaisseur du film

ω_p : fréquence naturelle de résonance

c : célérité de la lumière

e : le coefficient de transmission

α : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ

λ : Longueur d'onde

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

θ : L'angle de diffraction

ρ : la résistivité de la couche

d : l'épaisseur

Introduction générale

Introduction générale

L'élaboration de matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt majeur dans la protection, les capteurs de gaz et la photovoltaïque Les films déposés sous forme de couches minces possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs [1]. L'étude des propriétés physiques des matériaux nanostructurés présente un grand intérêt pour les chercheurs et industrielles. En effet, lorsque l'on diminue la taille des composants d'un objet jusqu'à l'échelle nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées et même améliorées [1].

Parmi les matériaux on trouve les oxydes semi-conducteurs en couches minces, et en particulier l'oxyde de Zinc qui est fait l'objet de notre étude. L'oxyde de zinc (ZnO) est considéré comme un composé semi-conducteur transparent de type II-VI, avec une conductivité naturelle de type n, caractérisé par une structure hexagonale de type Wurtzite. Les propriétés notables du ZnO sont sa largeur directe de 3.37 eV à la température ambiante qui correspond à une transition dans le proche ultraviolet (UV) et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) [2][3] [4]. Les couches minces de ZnO sont exploitées dans la réalisation de plusieurs composants et dispositifs, tel que, les détecteurs de gaz, les cellules solaires, les photo-détecteurs UV, les électrodes transparentes, les transducteurs piézoélectriques et les guides d'onde [5]. La qualité des couches minces doit être adaptée à l'application désirée, qui est une exigence fondamentale. Cette qualité peut être obtenue, soit par les conditions de dépôt ou bien la technique d'élaboration.

Différents techniques peuvent être utilisées pour déposer le ZnO en couches minces. On peut citer les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Parmi les techniques chimiques, on trouve la méthode de Spray pyrolyse. Cette méthode présente l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage, l'obtention des couches de grande surface, la rapidité et la simplicité de mise en œuvre et le faible coût [4].

L'objectif de ce travail de mémoire est l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopées en Fluor (6%F) et en Magnésium (1%Mg) et co-dopé 6%F :1%Mg par la technique de Spray pyrolyse, sur des substrats en verre ordinaire et la caractérisation structurale, optique et électrique de nos films.

Ce travail comporte ainsi trois chapitres :

Nous consacrons le premier chapitre de ce mémoire par une généralité sur les Oxydes Transparents et Conducteurs (TCO) ainsi que l'oxyde de Zinc (ZnO) qui est fait l'objet de notre étude. Par la suite à la description des quelques différents procédés de dépôt qui permettent à ce jour d'obtenir des couches minces.

Dans le deuxième chapitre, nous faisons une présentation de la technique de dépôt par spray pyrolyse et la mise au point du banc expérimental de dépôt, ainsi que les méthodes de caractérisation structurales, optiques et électriques utilisées dans ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence de dopage (6%F ou 1%Mg) et co-dopage (6%F :1%Mg) sur le plan optique, structural et électrique des couches minces à base de ZnO.

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre I

I.1. Introduction

Les Oxydes Transparents et Conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique comme les cellules solaires et les écrans d'affichages [6]. L'oxyde de zinc (ZnO) est de matériau fait partie de la famille des oxydes transparents et conducteurs, il présente des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes pour les applications optoélectronique notamment dans le domaine photovoltaïque.

Dans ce chapitre nous commençons par une définition des applications ainsi que les principaux avantages des TCOs tels que leurs propriétés électriques et optiques. Nous nous intéresserons par la suite particulièrement à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO non dopé et dopé élaborés par différents méthodes de dépôts.

I.2. Les oxydes transparents conducteurs (OTCs)

I.2.1. Les propriétés des TCO

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO. Depuis ces vingt dernières années les couches minces d'oxyde d'étain et l'oxyde de Zinc ont connu un intérêt croissant dans de nombreuses recherches en raison de ses multiples applications potentielles [7].

I.2.2. Définition

Les OTC existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, un excellent OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée, le type de dopant, la taille des grains, l'indice de réfraction,.....D'après la littérature, la plus part des études des TCOs sont à base de zinc, de gallium, indium, cadmium et étain . Couramment, les oxydes son dopés par un métal. 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 stœchiométrie de l'oxyde soit par un dopage approprié [8]. Ces OTC possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs

dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les OTC d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les OTC conducteurs. De plus, le gap élevé des OTC (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible.

Les principaux OTC utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO₂ et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième OTC est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [8]. Ce dernier OTC constitue le point central de ce travail de mémoire.

I.2.3. Critères de choix des oxydes transparent conducteurs

Le facteur de qualité Q (appelé aussi figure de mérite "Fm") d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport Conductivité électrique (σ) / absorbance optique dans le visible (A).

$$Q = \sigma/A = -\{r \cdot \ln(T + R)\}^{-1} \approx T \cdot \sigma \cdot d \dots\dots\dots(I.1)$$

Où

Σ [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$] conductivité électrique

A [cm^{-1}] coefficient d'absorption

r [Ω/\square] résistance carré

T [%] transmission totale dans le visible

R [%] réflectivité totale dans le visible

d [cm] épaisseur du film

Le tableau I.1 donne quelques facteurs de qualité des TCO d'après la littérature [9].

Matériau	Résistance carré (Ω/\square)	Absorbance dans le Visible : A	Facteur de qualité : Q (Ω^{-1})
ZnO : F	5	0.03	7
Cd_2SnO_4	7.2	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
In_2O_3 : Sn	6	0.04	4
SnO_2 : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
SnO_2 : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.2	0.2

Tableau I.1. Facteurs de qualité σ / A pour quelques TCO [9]

La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels que la stabilité thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, jouent un rôle clé dans le choix des TCO.

I.2.4. Propriétés électriques et optiques des TCO

I.2.4.1 Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCOs. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de $SnO_2:F$, est représenté à la figure I.1 par une courbe noire. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission

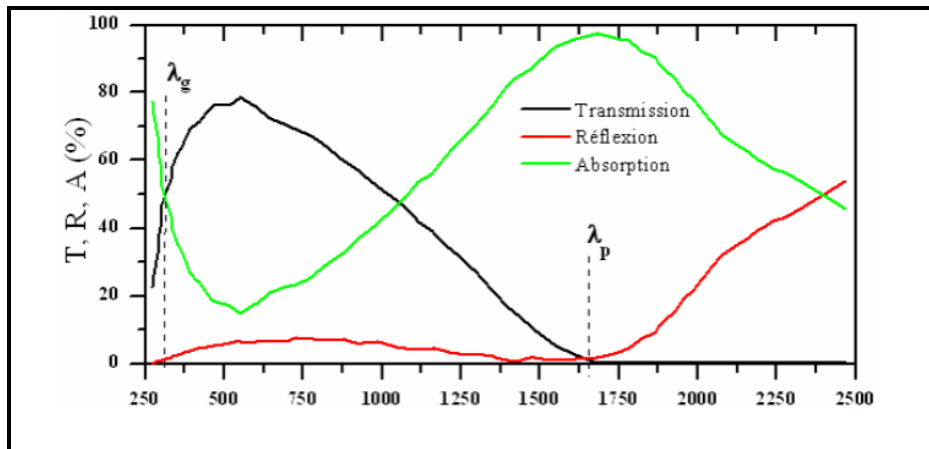


Figure I.1 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1 μm d'épaisseur [10]

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. A faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. A haute longueur d'onde dans le domaine de proche l'infrarouge ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [11]. Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance ω_p , correspondant à la longueur d'onde λ_p selon la relation suivante :

$$\lambda_p = \frac{2\pi \cdot c}{\omega_p} \dots\dots\dots (I.2)$$

Où : c : célérité de la lumière

A cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité [11].

La transmission des *TCO* peut s'exprimer : $T = (1 - R)e^{-\alpha e}$ (I.3)

Où : T: le coefficient de transmission

R: le coefficient de réflexion

e: le coefficient de transmission

α : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ

Ce dernier est défini suivant la relation : $\alpha = \frac{1}{e} \ln \left(\frac{100}{T} \right)$ (I.4)

I.2.4.2 Les propriétés électriques

I.2.4.2.1 Conductivité

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des *TCO*. La conductivité σ s'exprimant en *S.cm-1* ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (formule I.5). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega.cm$. $\sigma = (qn_v\mu) = \frac{1}{\rho}$ (I.5)

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des *TCO* est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation : $R_s = \frac{\rho}{e}$(I.6)

a. Dopage n

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type *n* ou *p*. Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par

du molybdène le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain : *ITO*. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc *ZnO* est possible avec de nombreux éléments tels que l'aluminium(*Al*) [12], le gallium (*Ga*) et l'indium(*In*) [13], etc. Il en est de même pour le *SnO₂* avec des éléments tels que Antimoine (*Sb*), ou des métaux de transitions *Cu, Fe, Co et Ni* [14]. La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage *Al/Ti du ZnO, Ni/Co du ZnO, In/Ga du ZnO, Ni/Co du SnO₂, In/Ga du SnO₂.....*

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au Fluor est l'un des meilleurs dopants pour *SnO₂*. Pour *ZnO*, des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore. Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type *n* des *TCO* semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous la bande de conduction (*BC*) et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

b. Dopage p

Le dopage de type *p* reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les *TCO* tels que le *SnO₂* ou le *ZnO* sont intrinsèquement de type *n*. Un calcul théorique Confirme cette tendance. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de *TCO* de type *p* grâce à différents dopages : *ZnO: N, ZnO: Al-N, SnO₂: Sb* etc.

c. Mobilité

Concernant les propriétés électriques, une autre possibilité d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité. Cependant, la mobilité est dépendante intrinsèquement des mécanismes de diffusion et par conséquent, ne peut être contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un facteur important comme paramètre influençant la conductivité.

I.2.5. Applications des Oxydes transparent et conducteurs

Les 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 (voir la figure I.2), on peut citer [15].

- ✓ Capteurs de gaz.
- ✓ Isolation des fenêtres et l'isolation thermique des lampes.
- ✓ Production de couches chauffantes de protection de pare-brise de véhicule contre le gel et le brouillard (dégivrage).
- ✓ Ecrans plats et les écrans tactiles.
- ✓ Vitrages intelligents.
- ✓ Diodes électroluminescentes.
- ✓ Cellules photovoltaïques.



Figure I.2 : Applications de TCO [15].

I.3. description sur les couches minces

I.3.1. Définition

La couche mince est une pellicule fine d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé substrat dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche son caractère quasi bidimensionnel, cela entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident qu'à chaque épaisseur plus faible, cet effet de bidimensionnelle sera plus important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [16]

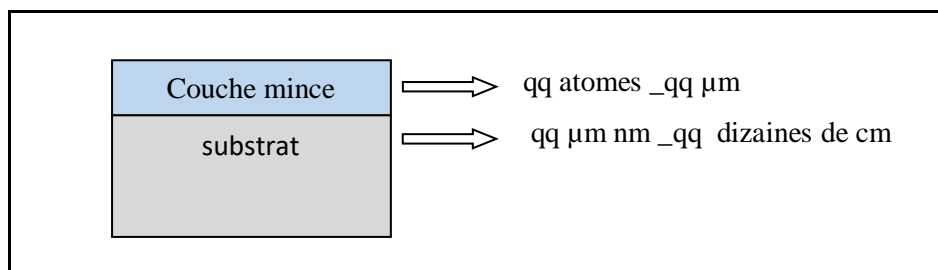


Figure I.3 : Echantillon d'un substrat avec une couche mince [16].

I.3.2. Mécanismes de croissance des couches minces

La structure microscopique des couches minces est très sensible aux propriétés physiques et chimiques du matériau en question au cours de sa croissance ainsi que les conditions physiques pour sédimentation à chaque étape du développement de la couche mince où toutes les méthodes d'installation des couches minces sont soumises à trois étapes :

- La production de matériaux déposés (ions, molécules, atomes ... etc) est appropriée.
- Transférer ces matériaux déposés (ions, molécules, atomes) sur le substrat.
- Les précipités sont condensés sur le substrat.

Ces précipités sont condensés sur le substrat soit directement ou par réaction chimique pour former des dépôts solides sur ce substrat. La couche mince est formée en fonction des paramètres thermodynamiques pour le placement et de l'état de la surface du verre et dans cette dernière étape, les trois étapes suivantes sont souvent prises : la nucléation, la coalescence et la croissance.

a- La nucléation : à cette étape apparaît sur la façade supérieure du verre de matériau déposé. Ce phénomène correspond à des changements dans l'état de la substance. Ces changements sont le point tournant qui développe l'état du matériau dans une nouvelle structure physique ou chimique. Transformez ce matériau en pulvérisation et pulvériser sur la surface du substrat et sont physiquement condensées, de sorte que les atomes de ce matériau interagissent avec le substrat et forment ce qu'on appelle groupes ou des noyaux et aussi appelés noyaux établis, comme le montre la figure I.4 :

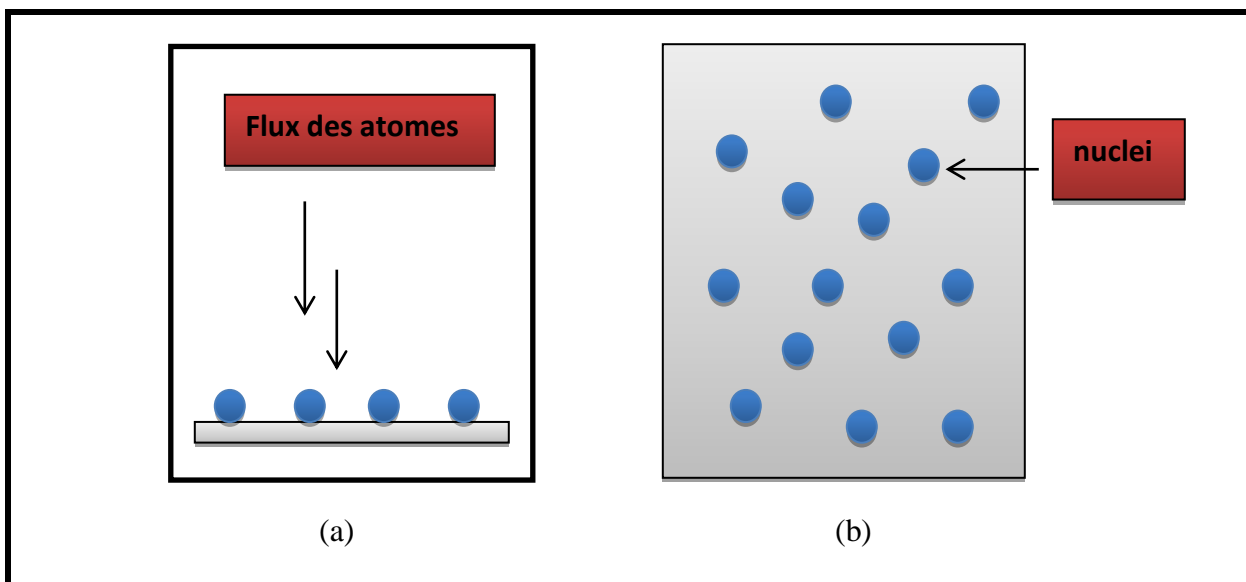


Figure I.4 : Représente l'étape de la nucléation des couches minces, (a) : l'arrivé des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat [16].

b- La coalescence : lorsque la taille des noyaux formés dans la phase précédente augmente, ils se rejoignent et se rapprochent progressivement les uns des autres produit d'îlots à la surface du substrat, où cette phase est caractérisée par la fusion de groupes entre eux pour former une couche recouvrant progressivement le substrat comme le montre la figure I.5 :

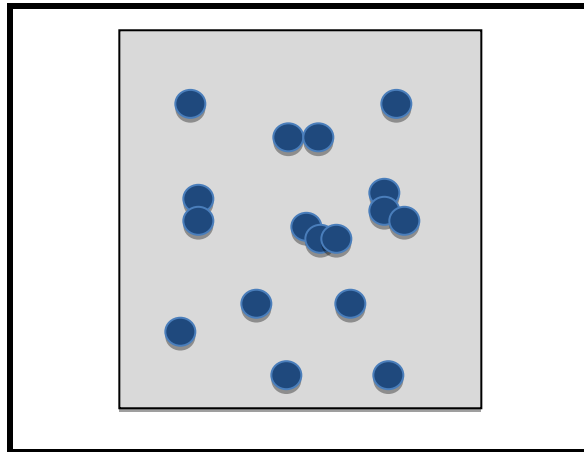


Figure I.5 : Représente l'étape de la coalescence[16].

- c- **La croissance** : la phase de croissance est la dernière étape dans la formation de la couche où la taille des îles augmente et se rapprochent les uns des autres pour attacher les îles formée une couche mince sur la surface de la diapositive. Les îles sont séparées par ce que l'on appelle les joints de grains (voir la figure I.6) :

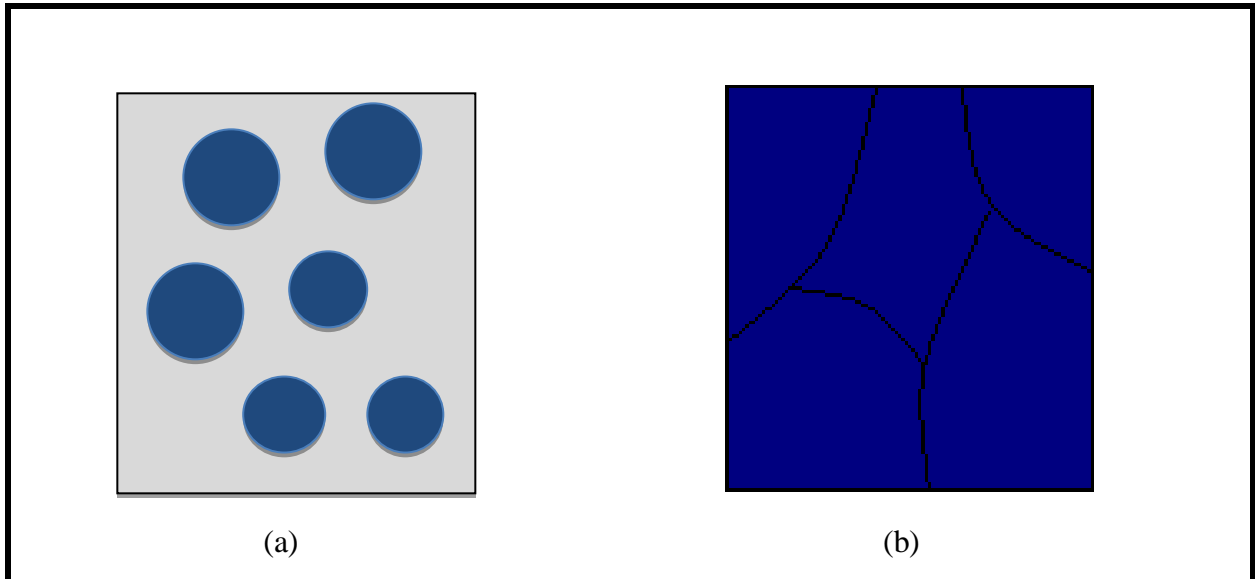


Figure I.6 : Représente l'étape de la croissance des couches minces, (a) : étape après coalescence, (b): la croissance[16].

I.3.3. Techniques de dépôts des couches minces

Les techniques utilisées pour la synthèse des couches minces peuvent être divisées en deux groupes (figure I.7) :

- a. Les méthodes physiques
- b. Les méthodes chimiques

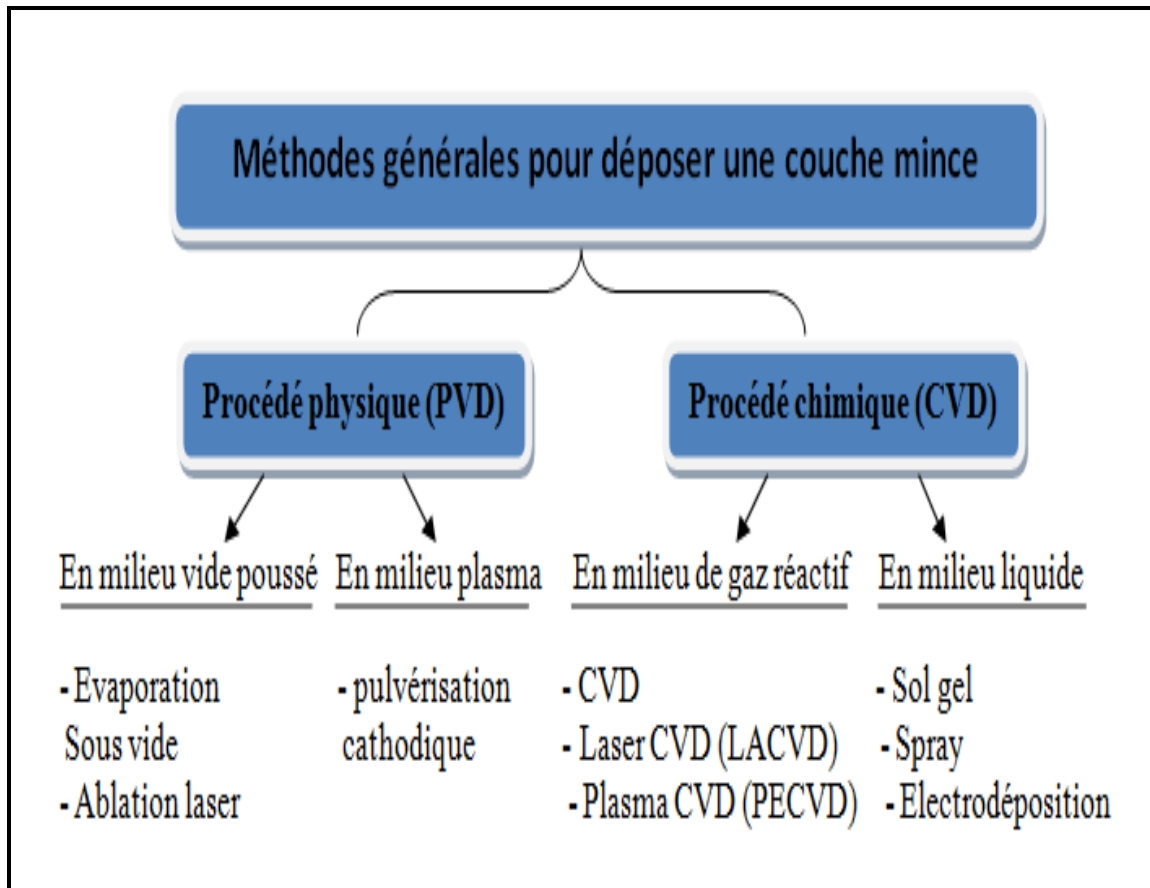


Figure I.7 : Diagramme représentant les différentes techniques de dépôt des couches minces[16].

I.3.3.1. Les méthodes physiques

Dans les méthodes physiques, le matériau est élaboré par extraction de la matière. L'avantage du processus physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères.

a. Dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste en l'éjection de matière suite à l'impact de particules (atomes ou ions) sur le matériau à déposer comme indiqué dans la figure I.8.

Dans cette technique, le matériau à déposer, appelé cible, se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres [17].

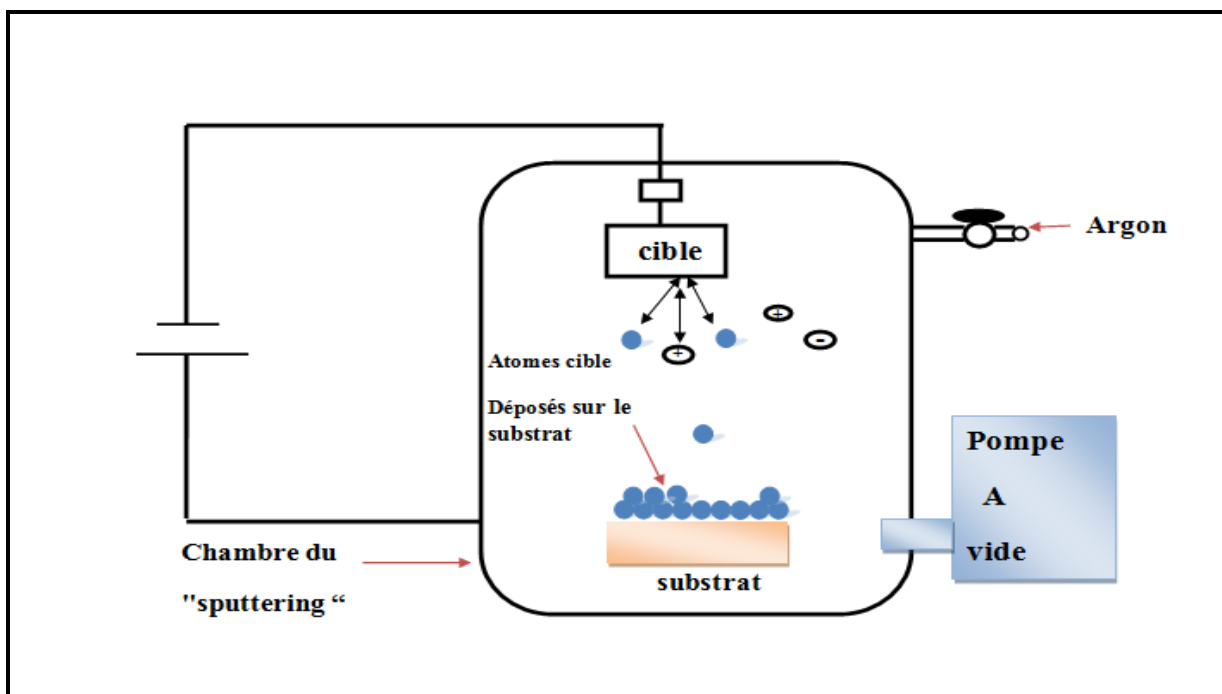


Figure I.8 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [18].

Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui agit sur la vitesse de dépôt et la température du substrat [19].

b. Dépôt par ablation laser (PLD: Pulsed Laser Déposition)

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Deposition) (voir la figure I.9) est relativement simple. Un faisceau laser impulsionnel (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide.

Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat [19,20, 21].

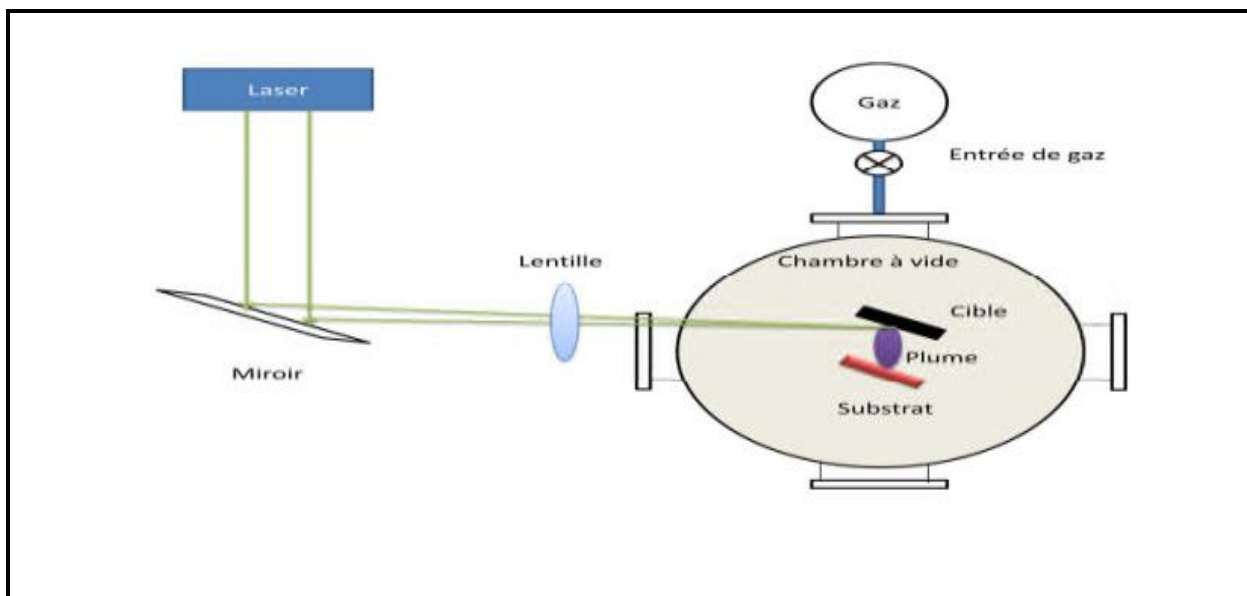


Figure I.9 : Schéma de principe d'ablation laser [19].

C. Épitaxie par jet moléculaire (MBE)

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination le long du parcours. Le principe consiste à évaporer une source sous vide par chauffage. Pour chaque élément à évaporé, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules. Le contrôle des cellules d'évaporation permet de créer un jet de molécules en direction du substrat ; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les diodes laser et les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). Cette technique est très couteuse. Toutefois, elle permet un contrôle in situ de la croissance et des épaisseurs des couches [20,21].

I.3.3.2. Les méthodes chimiques

Les méthodes chimiques consistent à élaborer la matière par réaction chimique, ou décomposition de molécules

a. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition)

Le dépôt chimique en phase vapeur « CVD » est un procédé mettant en jeu la dissociation et la réaction chimique de gaz réactifs par le biais d'un apport d'énergie. Cet apport d'énergie peut être de différente nature ; chaleur, photons, impact électronique. Une fois dissociées, les espèces réactives sont transportées jusqu'au substrat chauffé et seront ensuite adsorbées à sa surface [22 19 23]. Ces espèces adsorbées peuvent réagir entre elles ou avec les espèces présentes dans la phase gazeuse pour former le film mince comme indiqué dans la figure I.10.

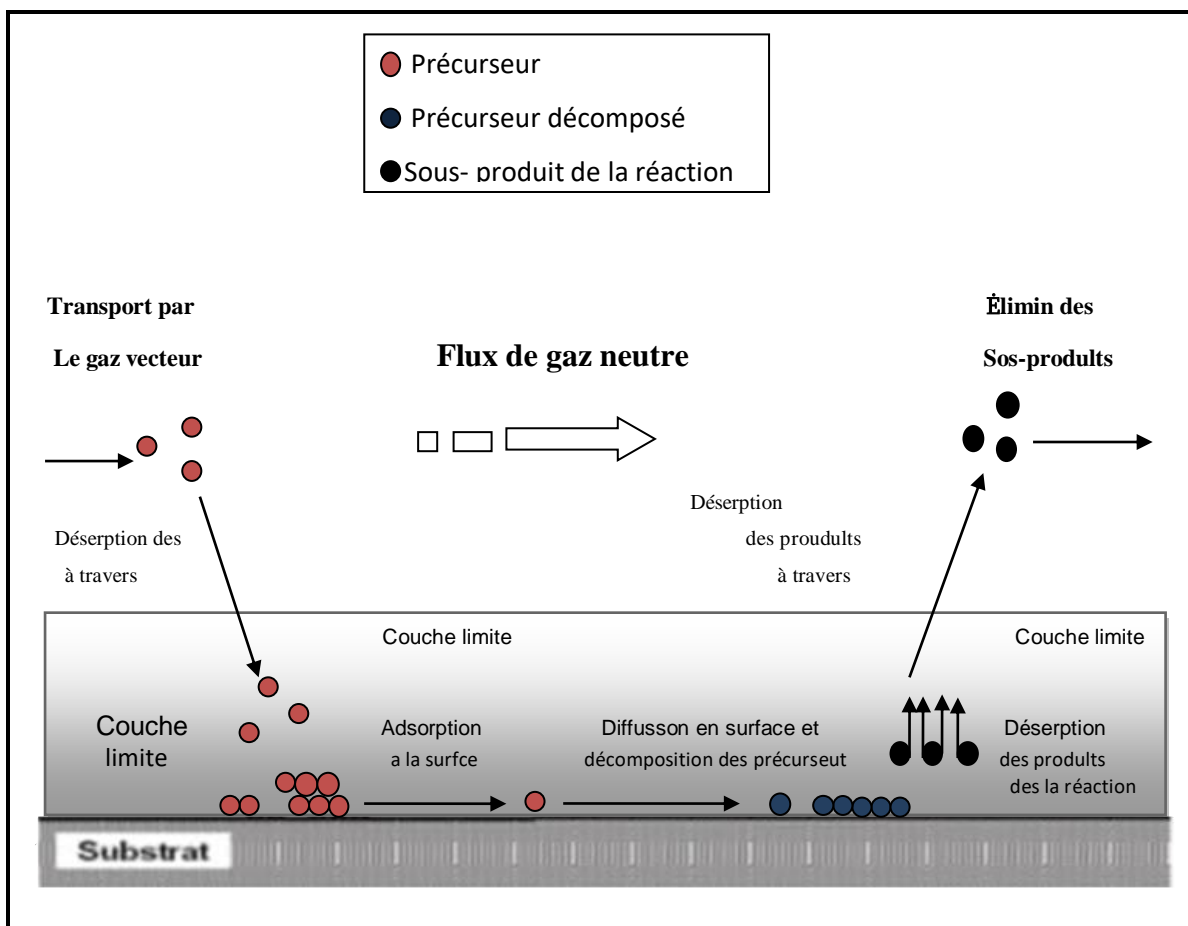


Figure I.10 : Schéma de principe CVD [21].

b. Dépôt spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais. C'est une méthode très simple qui n'exige pas de produits chimiques de haute qualité. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, substrat chauffé avec un régulateur de température. Les atomiseurs ultrasoniques sont utilisés dans la technique de spray pyrolyse [22].

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (voir la figure I.11). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface.

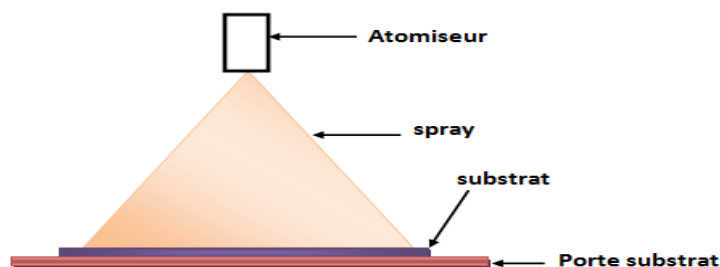


Figure I.11 : Schéma de principe de dépôt par spray pyrolyse [22].

I.4. L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de la famille des oxydes transparents conducteurs, très abondant sur terre, ses composants sont non toxiques stables dans un plasma d'hydrogène [24], grande stabilité thermique, avec un grand facteur électromécanique d'accouplement et un bas constant diélectrique. L'oxyde de zinc diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets. Il a été étudié dans les années 70, le premier film de ZnO a été réalisé par pulvérisation en 1965.

Dans ce qui suit, nous allons évoquer de façon succincte quelques-unes des propriétés qui font de l'oxyde de zinc un matériau d'une grande richesse tant par l'originalité de ces propriétés physiques que par les domaines d'exploitation dans lesquels il joue un rôle irremplaçable.

I.4.1. Les propriétés du ZnO

I.4.1.a. Propriétés structurales

ZnO est connu sous trois formes cristallographiques: la forme cubique (Rocksalt), la forme blende, et la forme hexagonale (Wurtzite) . La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, zincite, avec une structure de type wurtzite, appartenant à la classe 6 mm . Cette structure est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c.

Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (voir la figure I.12). La maille élémentaire comprend deux côtés $a = b = 3,25 \text{ \AA}$ séparés par un angle de 120° et $c = 5,12 \text{ \AA}$. L'axe c est perpendiculaire au plan formée par les axes a et b . Les coordonnées du premier atome de la base sont (000), et celles du deuxième atome sont $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$. Cela signifie que, selon l'axe c, les atomes s'empilent "tous les $\frac{1}{2} c$ ". La structure wurtzite contient deux atomes de zinc par maille.

Les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquent que les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal , laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [25].

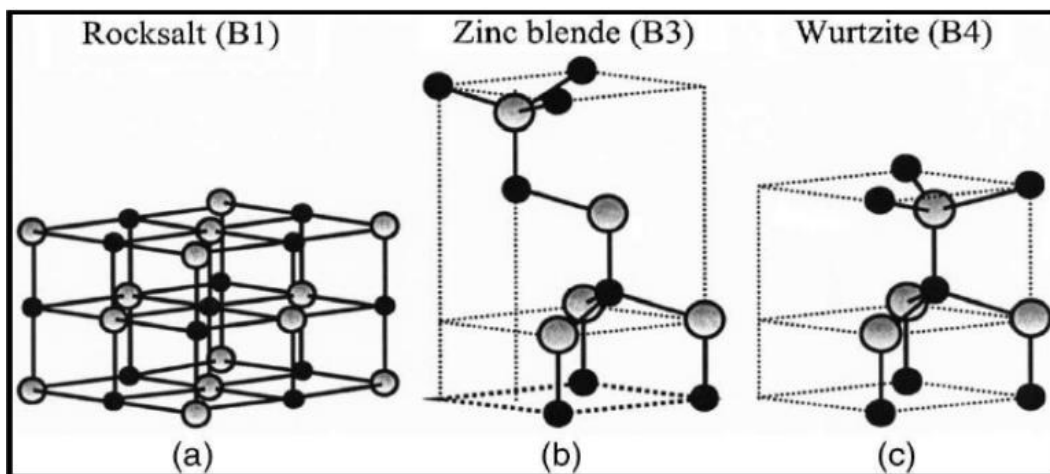


Figure I.12 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rochelle cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir [25].

I.4.1. b. Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 suivant les auteurs. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la Classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). [26].

I.4.1.c. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un excellent semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3.37 eV à température ambiante . Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels . En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3.30 à 3.39 eV [26].

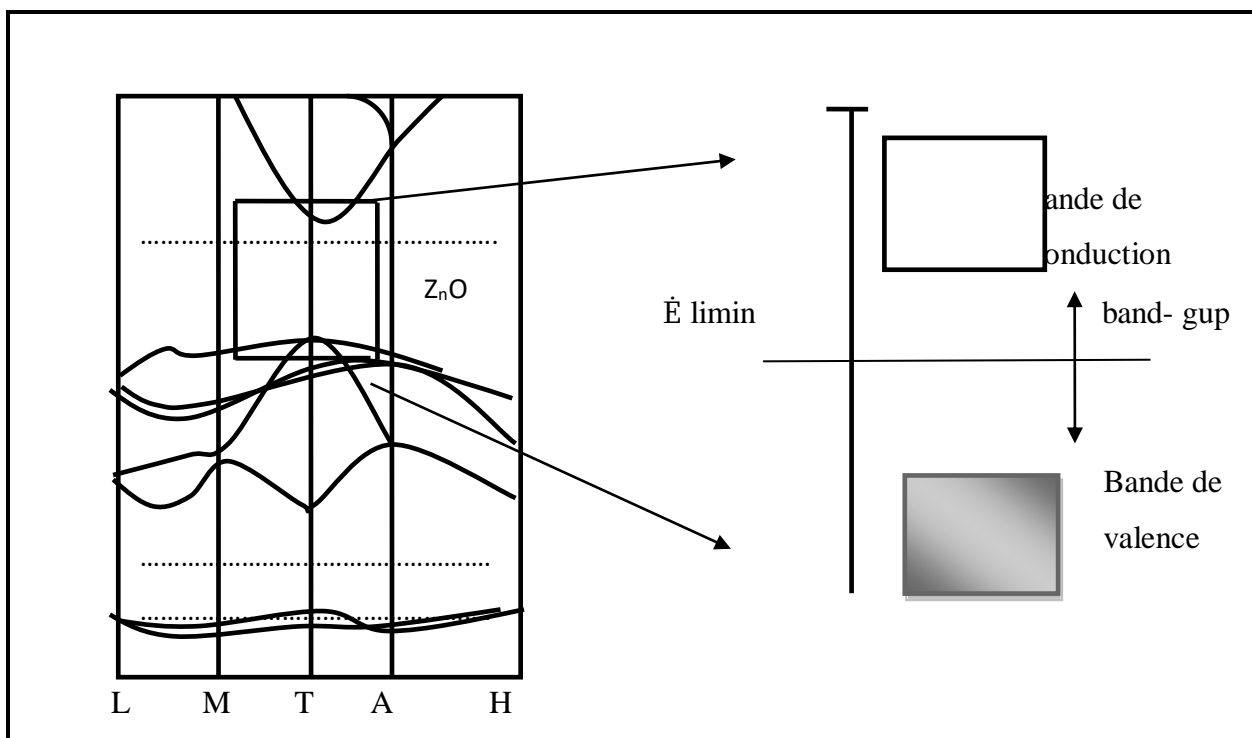


Figure I.13 : Diagramme électronique de ZnO [26].

I.4.2. Dopage de l'oxyde de zinc

Beaucoup d'attention a été focalisée sur les matériaux semi-conducteurs possédant une énergie de gap plus grande, en raison de leur excellente émission en lumière bleue utilisée essentiellement dans la fabrication des diodes laser et les détecteurs travaillant dans la gamme spectrale UV-Bleue. Le gap assez grand du ZnO et sa capacité d'émission à l'ultra-violet à la température ambiante, a permis à ce matériau de gagner beaucoup d'importance pour beaucoup d'applications.

Avant de développer les types de dopage effectués, il est important de connaître les types de défauts superficiels dans un cristal de ZnO. La figure I.14 récapitule les principaux types de défauts pouvant se produire dans un simple cristal du ZnO, bien que se ne soient pas tous des défauts superficiels. Malgré une formulation chimique simple, le ZnO présente une structure relativement complexe due à la présence de défauts structurels dans le matériau. Ces défauts ponctuels peuvent être vus comme des « fautes » d'empilement des atomes de zinc et d'oxygène. Parmi les défauts les plus couramment cités, on retrouve notamment les lacunes de zinc notées V_{Zn} en notation de Kröger et Vink (atomes de zinc manquant dans le réseau) ainsi que des lacunes d'oxygène V_O , les atomes de zinc et d'oxygène placés en position interstitielle (c'est-à-dire des atomes occupant des sites tétraédriques ou octaédriques vacants dans la structure de base de ZnO) notés respectivement Zn_i et O_i et les atomes d'oxygène occupant les positions du zinc O_{Zn} . Enfin, on notera également la présence d'atomes d'hydrogène en position interstitielle notés H_i dans la structure de ZnO, en tant que dopant extrinsèque non intentionnel [27].

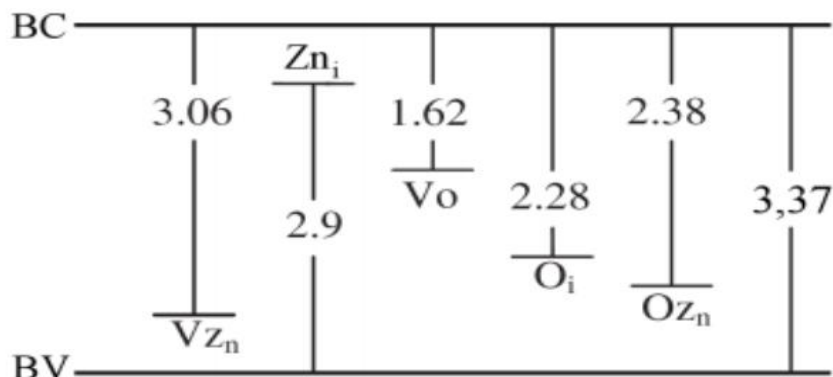


Figure 1.14 : Emplacement d'états correspondant à des défauts du ZnO dont leur énergie est indiquée en eV [27]

La présence de ces défauts conduit à la formation de niveaux d'énergie dans la bande interdite plus ou moins profonds et peut ainsi favoriser la conductivité de type-n si ces niveaux sont proches de la BC ou favoriser le type-p si ces niveaux sont proches de la BV. La figure 1.14 nous indique que les niveaux du type V_o , O_i et O_{zn} sont trop profonds en énergie ($E > 1$ eV) pour générer une conductivité tandis que les niveaux associés à V_{zn} et Zn_i sont assez proches de la BC et de la BV pour générer respectivement, une conductivité de type-p et-n. Afin d'améliorer la conductivité des matériaux et le potentiel d'émission, il est nécessaire d'augmenter le nombre des porteurs de charge au moyen d'un dopage. Selon la nature des dopants, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p .

I.4.2.a. Dopage de type n

Le ZnO est un semi-conducteur II-VI présentant une large bande interdite de 3.35 eV. Il est naturellement de type n en raison du dopage électronique introduit par le zinc en positions interstitiels Zn_i et les lacunes d'oxygène Vo dans la matrice du ZnO. Il a été également suggéré que le dopage involontaire de ZnO est uniquement due à l'hydrogène (H) qui agit en tant que donneur superficiel avec une énergie d'ionisation de l'ordre de 30 meV. Cette hypothèse est valide, puisque l'hydrogène est toujours présent dans toutes les techniques de croissance et il peut facilement diffuser dans le ZnO en grande quantité à cause de sa grande mobilité [23].

I.4.2.b. Dopage de type p

Le dopage du ZnO par le cuivre est devenu un sujet de recherche très convoité ces dernières années à cause des avantages du cuivre et de la possibilité d'améliorer les propriétés optiques comme activateur de luminescence et électriques comme dopant pour avoir une conduction de type p. Il apparaît finalement, que les dopants les plus prometteurs pour obtenir un dopage de type p du ZnO, appartiennent aux métaux de transition tels que V, Ni, Mn et Cu. Parmi ces éléments, le cuivre semble être le meilleur candidat, il possède un rayon atomique et une électronégativité proche de ceux du zinc (Zn^{+2}) et aussi des propriétés physiques et chimiques similaires à celles du zinc; ce qui lui permet de se substituer plus facilement au Zinc.

I.4.3. Applications de l'oxyde de zinc

I.4.3.a. 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 stœchiométrie 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.

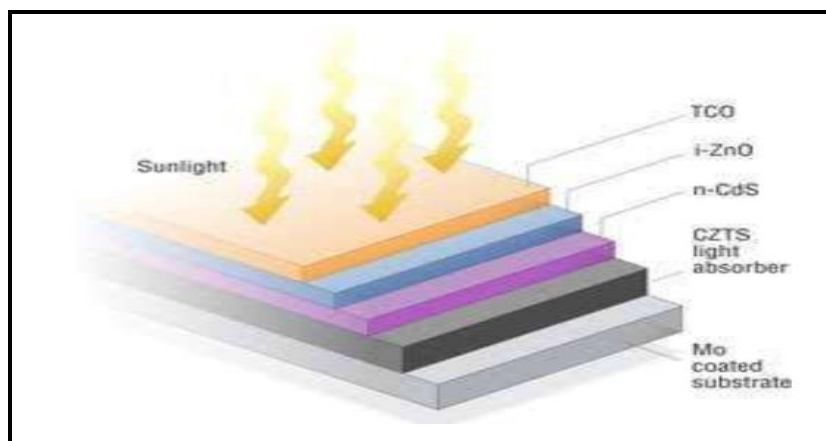


Figure I.14 : Structure de la cellule solaire [27].

I.4.3.b. 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 (voir la figure I.15), 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).

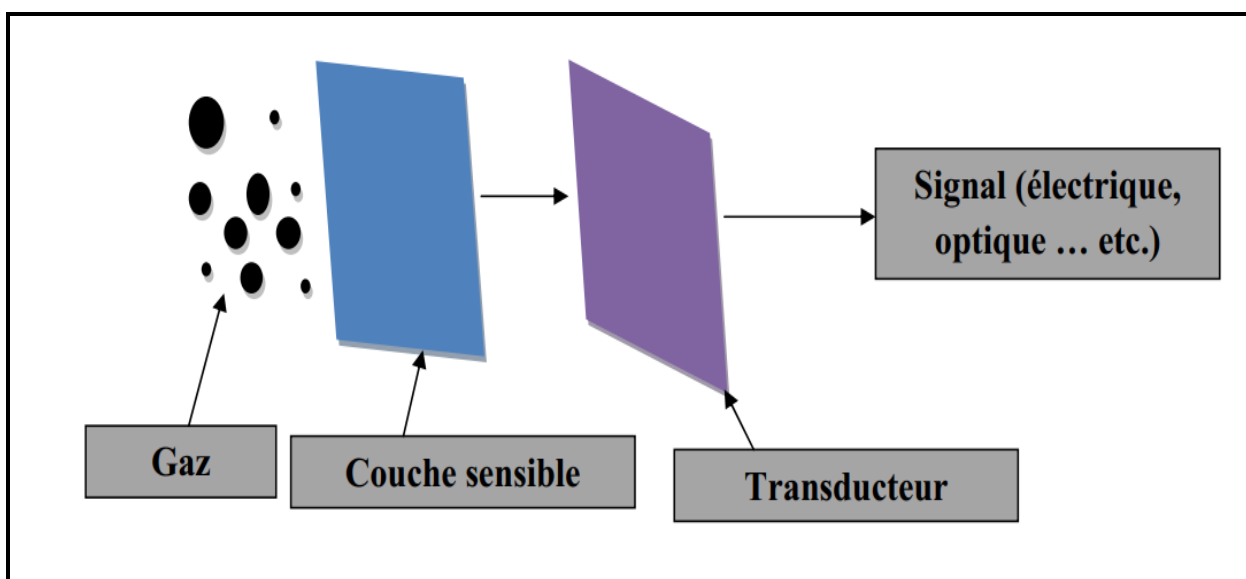


Figure I.15 : Principe de travail des capteurs de gaz[27].

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des notions générales sur les oxydes transparents conducteurs (TCO) dont l'oxyde de zinc (ZnO) fait partie. Les principales méthodes les plus utilisées pour élaborer des couches minces à base de ZnO sont aussi présentées dans ce chapitre.

Chapitre II

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit la méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces à base de ZnO dopées Fluor ou Magnésium et co-dopées Fluor/Magnésium en l'occurrence la technique de spray pyrolyse ainsi que les différentes techniques expérimentales structurale (le spectre de diffraction des rayons), optique (UV-visible) et électrique (les quatre pointes) utilisés pour caractériser nos films élaborés.

II.2. Procédé de spray pyrolyse

L'avantage principal de la technique spray pyrolyse par rapport aux autres techniques de dépôts est la qualité de couche élaboré [28]. L'objectif de notre étude est la réalisation des dépôts à base de ZnO homogènes et uniforme par l'utilisation de spray pyrolyse et voir l'effet de dopage Fluor ou Magnésium et co-dopage Fluor/Magnésium pour différents pourcentages sur la qualité des couches minces élaborées.

II.2.1. Préparation des solutions

Dans notre étude nous avons préparés nos films pour différents taux de dopage (1% Mg, 6% F, 6% F/1% Mg, 6% F/2% Mg et 6% F/3% Mg), dont la solution 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 Magnésium ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et une source de Fluor (NH_4F), et on fixe les autres paramètres, tels que la molarité égale à 0.1 mol/litre et le temps de dépôt égal à 10 min (voir le tableau II.1).

Paramètres du depot	Conditions du dépôt
Technique	Spray pyrolyse
Précurseurs	Zn (CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O CH ₃ OH NH ₄ F Mg(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O
Concentration de la solution	0.1 mol/l
Substrat	Verre
Température de substrat	300 °C
Débit de la solution	1 ml/min
Temps de depot	10 min
Débit de l'air	2 bar
Distance porte substrat-atomiseur	17 cm

Tableau II.1 : Les conditions du dépôt expérimental [28].

II.2.2. 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 structurales, 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.2.3. Technique de spray pyrolyse

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

- ✚ " **Spray** " est le mot anglais qui le jet indique d'un liquide (parfuk, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- ✚ "**Pyrolyse**" vient de pyrolytique est 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.

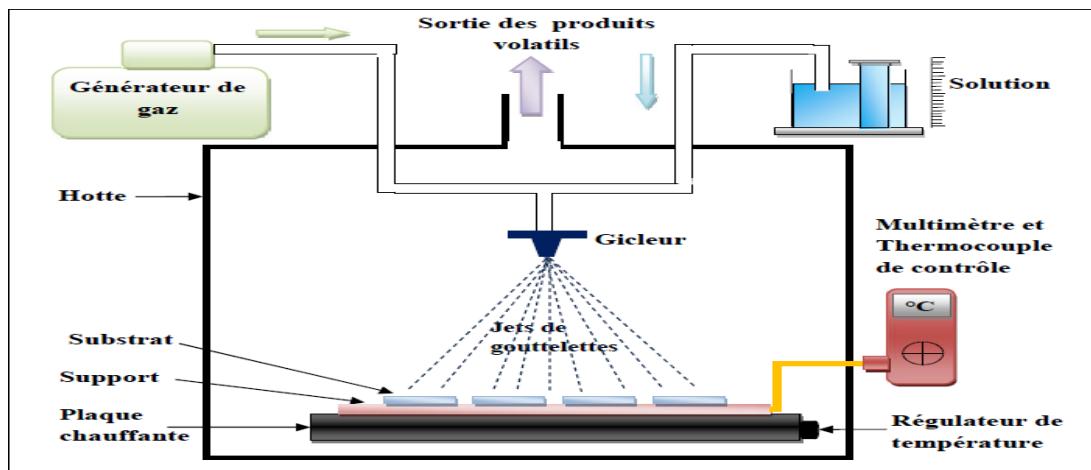


Figure II.1 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [28].

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**.

II.2.3.a. 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 [28]. 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.1).

Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [28].

- (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.2.4. Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces : Le diagramme suivant résume la procédure expérimentale de dépôt suivie pour l'élaboration de nos films.

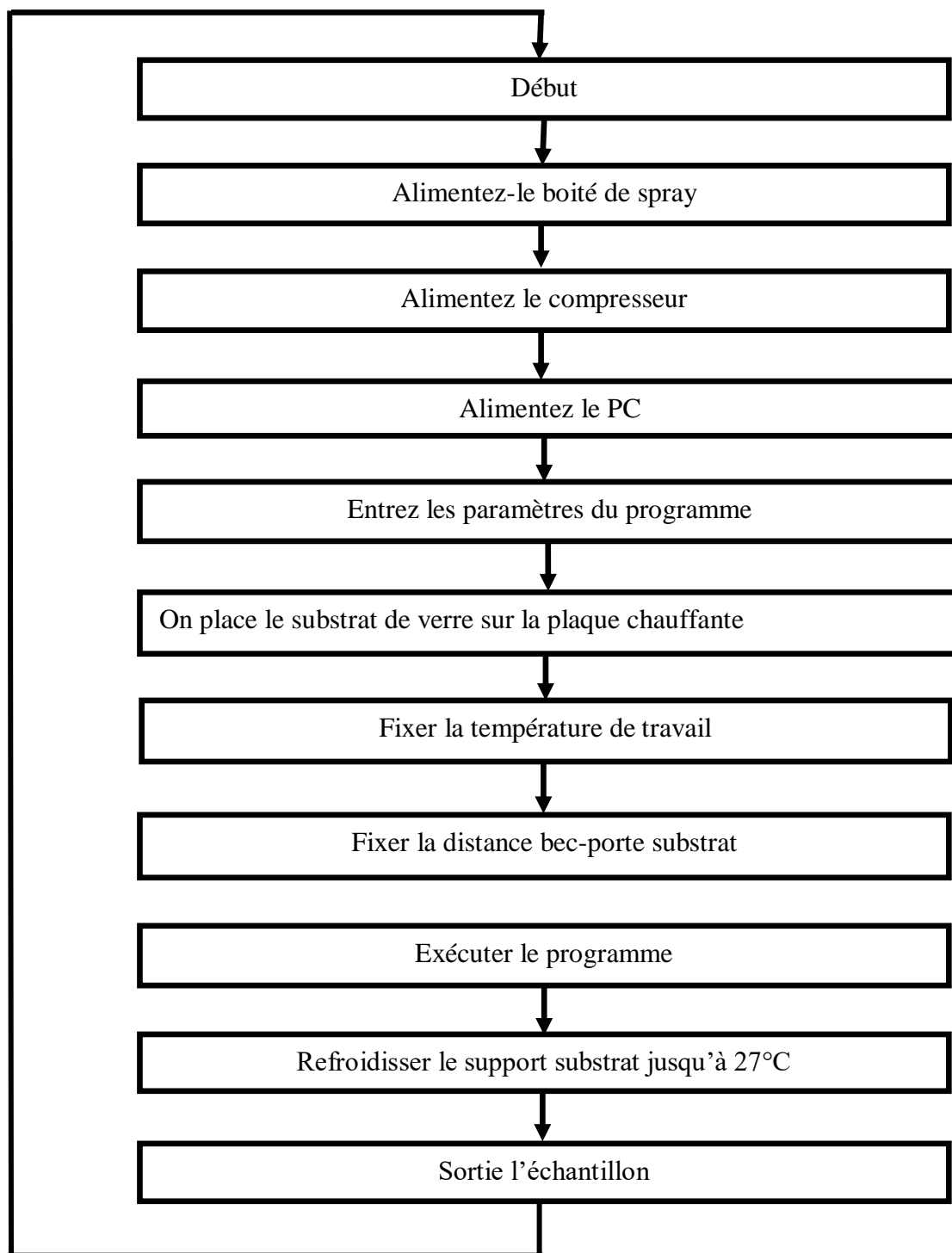


Figure II.2 : Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film [28].

II.3. Les méthodes de caractérisation

II.3.1. Caractérisation structural

II.3.1.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 $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$.

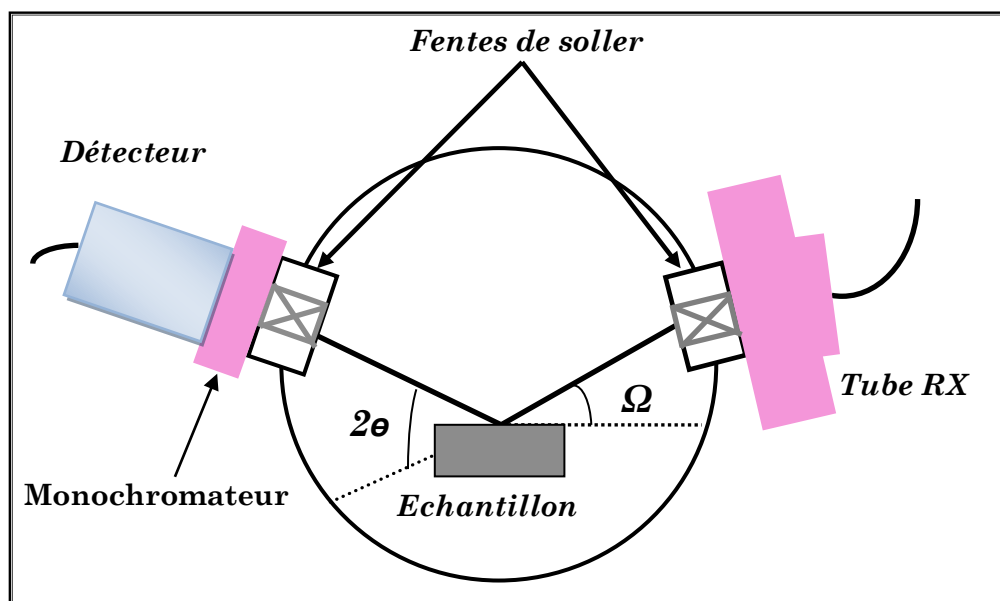


figure II.3 montre le schéma du principe de cet appareil [28].

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 préférentiel certaines directions suivant la loi de Bragg [28]:

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

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 raie $K\alpha$ 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 rayons-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 [2]. Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de ZnO pur est présenté sur la figure II.4.

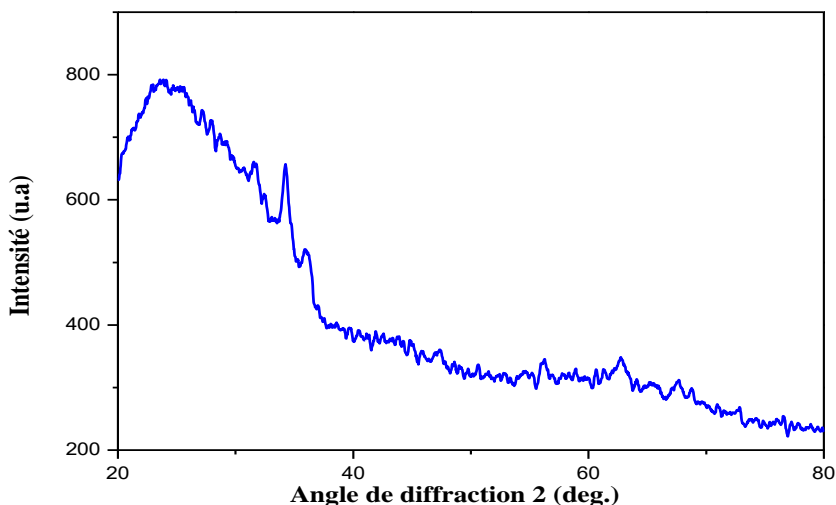


Figure II.4 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de ZnO pur [28].

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 [24]:

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

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 [\AA] et les angles en radian.

II.3.2. 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 ellipsométriques. 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.3.2.a. Spectroscopie UV-Visible

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.5, 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 [28].

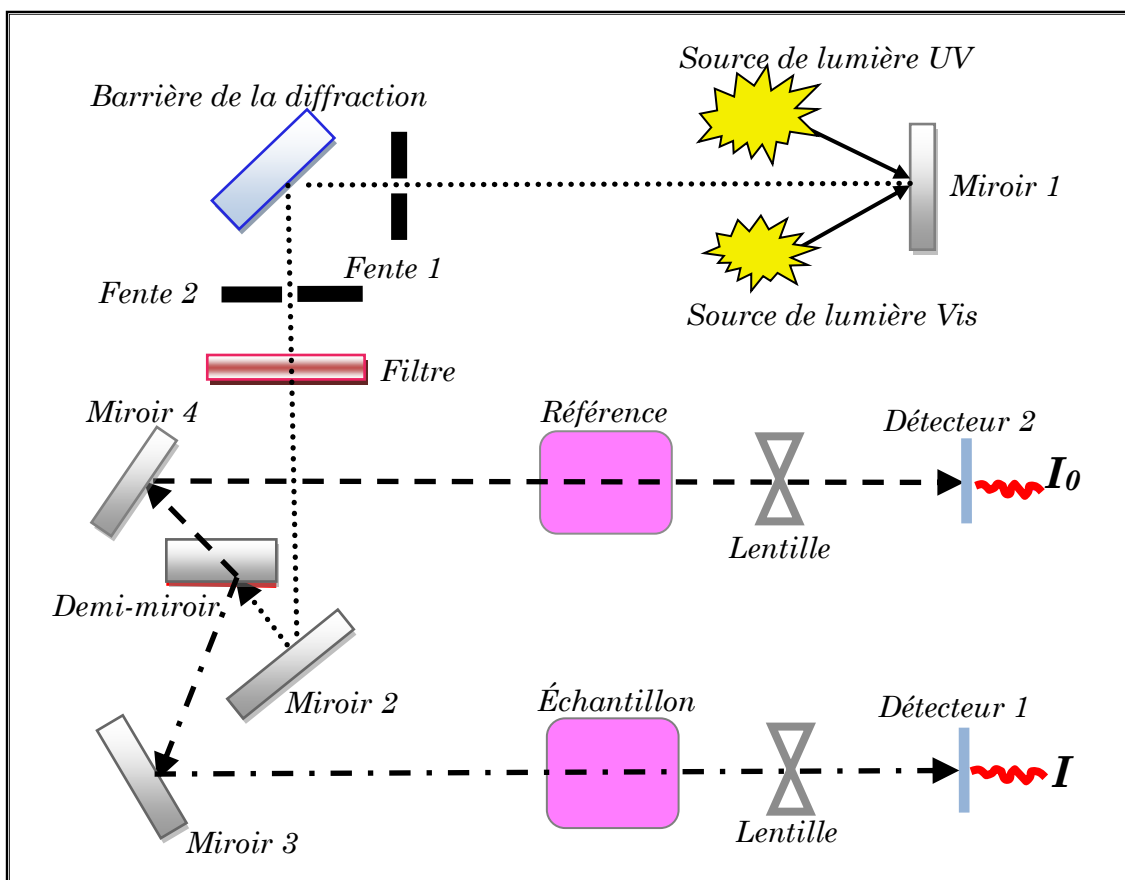


Figure II.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible

[W. Daranféd] [28].

II.3.2.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 [28].

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.

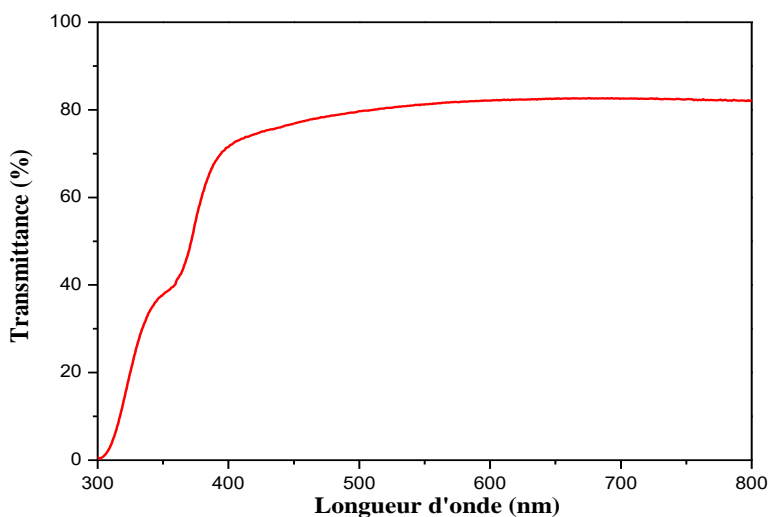


Figure II.6 : Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO pur [28].

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 [28]:

$$T = \exp(-\alpha d) \dots\dots\dots (II.3)$$

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 [24].

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

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 [28] : $\alpha h\nu = k(h\nu - E_g)^{1/2} \dots \dots \dots \text{(II.5)}$

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.7).

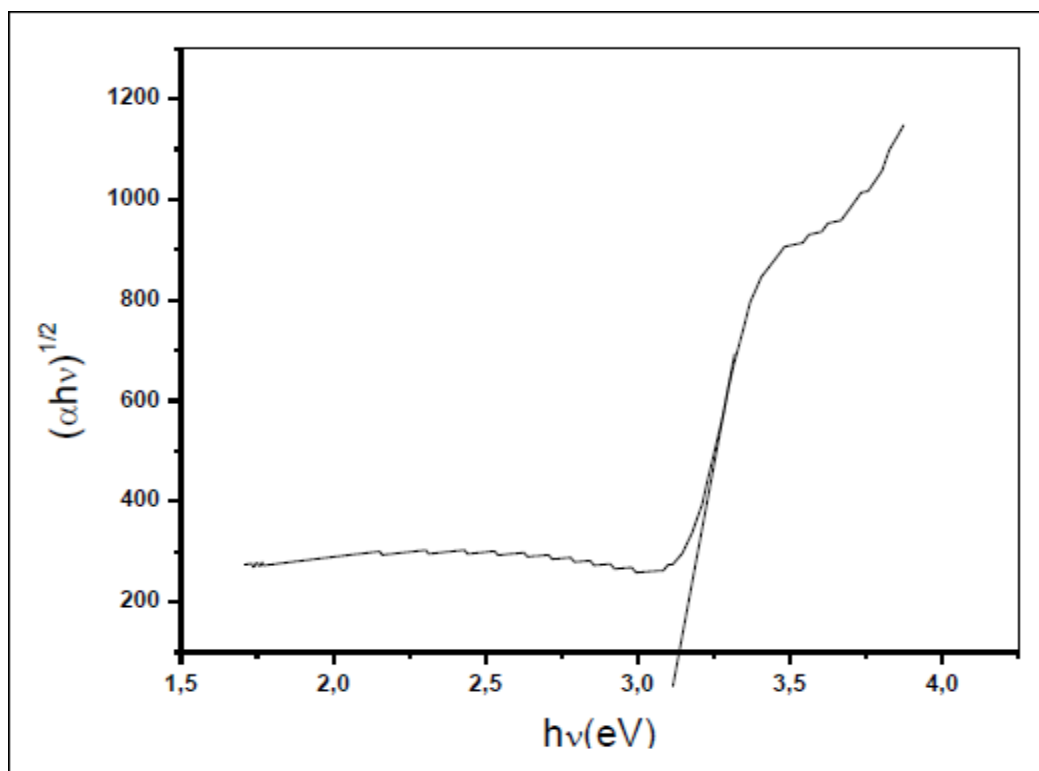


Figure II.7 : Méthode de détermination du gap optique [28].

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.8). 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.

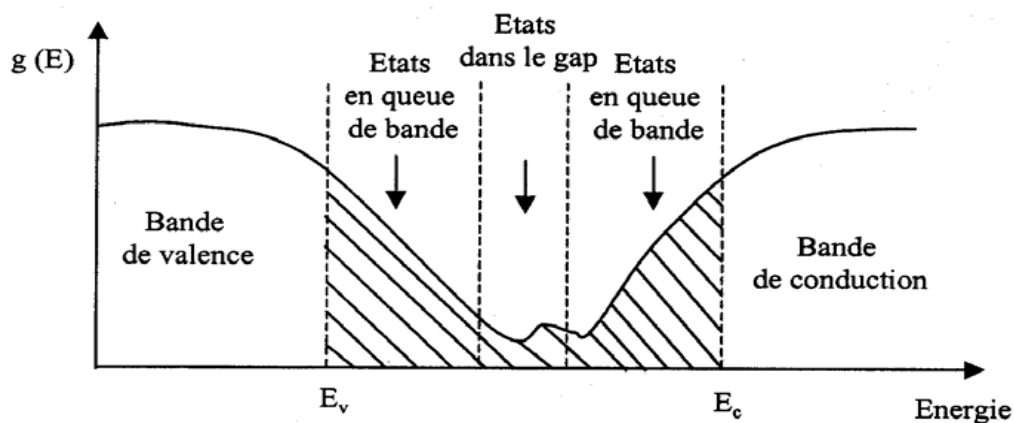


Figure II.8 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [28].

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [28]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots \dots \dots \text{(II.6)}$$

Pour déterminer la valeur de E_{00} ; en traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure II.9).

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots \dots \dots \text{(II.7)}$$

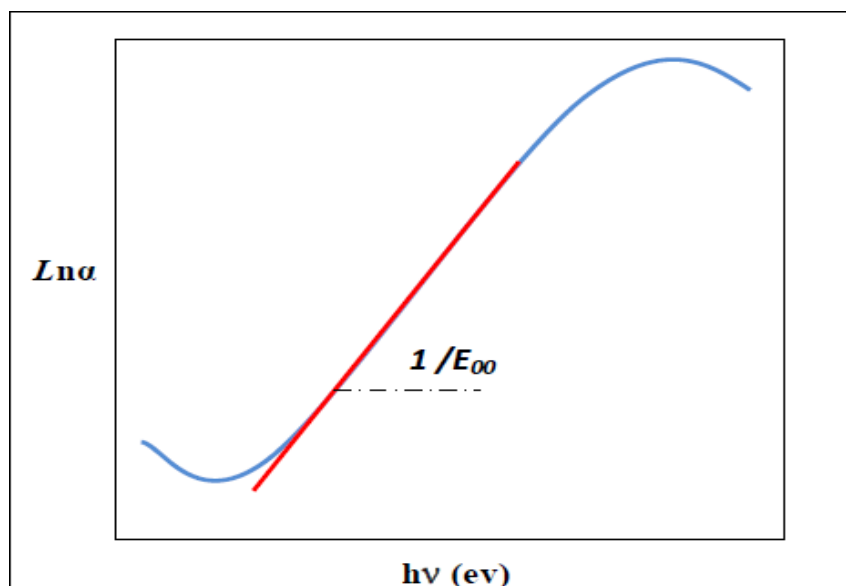


Figure II.9 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ [28].

II.3.3. 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.3.3.a. Mesur par quatre pointes

Pour connaître directement la résistance surfacique R_s , nous avons employé un dispositif à quatre pointes. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés. Une source fournit un courant I circulant par les bornes extérieures. La tension U est mesurée aux bornes des deux pointes intérieures. L'utilisation de quatre contacts au lieu de deux, comme lors d'une mesure classique de résistance, permet de s'affranchir de la résistance des pointes et de ne mesurer que la résistance de l'échantillon. Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, i.e. $d \ll a$, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne : $\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{a}$ (II.8)

Où : ρ : la résistivité de la couche

d : l'épaisseur

Le rapport $\frac{\rho}{a}$ caractérisant la couche se note R_s et s'exprime en Ω/\square . A un coefficient K près, R_s est le rapport entre la tension U et le courant I . En considérant une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince, le coefficient K vaut $\ln(2)/\pi$. D'après la relation (II.8) et les considérations précédentes, nous avons la formule (II.9) pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{U}{I} \right) \cdot d = R_s \cdot d \text{ (II.8)}$$

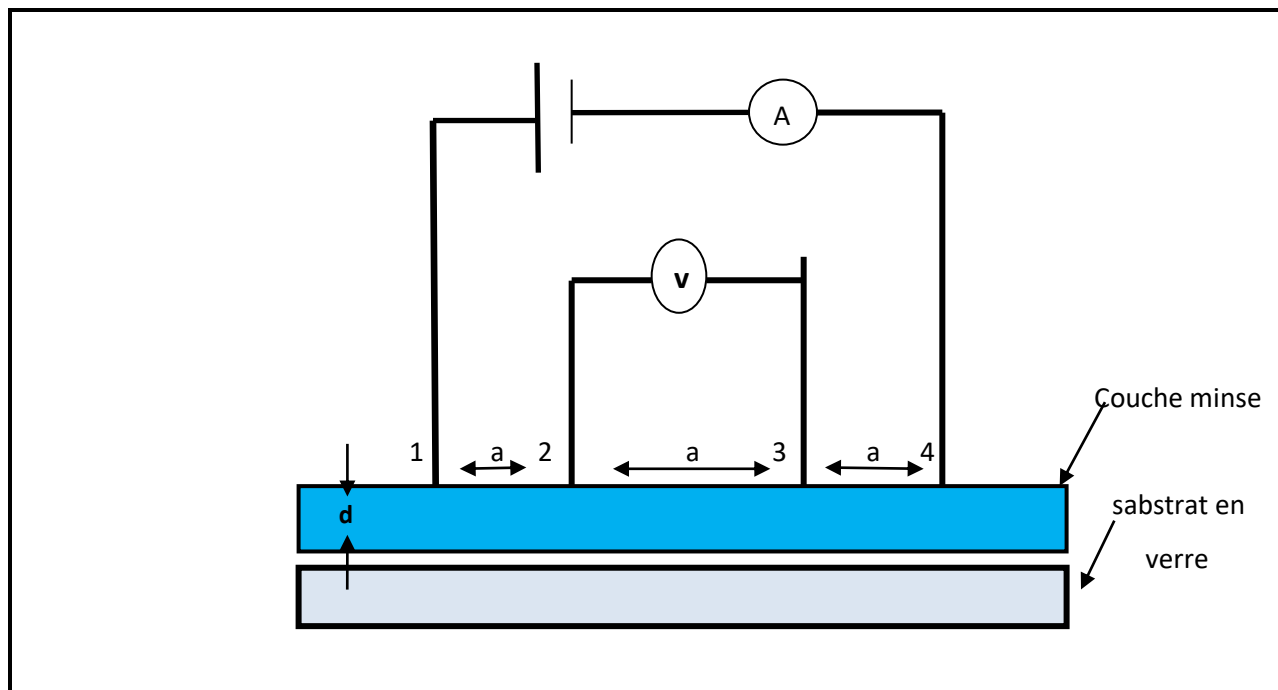


Figure (II.10) : principe de mesure électrique par le technique des quatre points [28].

II.4. 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 Fluor et Magnésium et co-dopée %F :%Mg, 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 utilisés pour caractériser nos films élaborés.

Chapitre III

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) non dopé, dopés Fluor ou Magnésium et co-dopé %F/Mg% 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% Magnésium et 6% Fluor) et co-dopage (6% F/1% Mg) sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des films ZnO.

III.2. Vitesse de croissance

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

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

Où d: l'épaisseur de la couche mince.

t: le temps de dépôt.

Echantillon	Epaisseur, (nm)	Vitesse de croissance, (nm/min)
ZnO pur	365	36.5
ZnO/6% F	489	48.9
ZnO/1% Mg	206	20.6
ZnO/6% F/1% Mg	203	20.3

Tableau III.1 : Variations de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films ZnO en fonction de pourcentages de dopage (6% F, 1% Mg, 6% F/1% Mg).

Dans le tableau III.1 nous avons rapporté la variation de l'épaisseur et la vitesse de croissance des films à base de ZnO en fonction du pourcentage de dopages

(% Fluor et % Magnésium) et co-dopages (% F/% Mg). Suivant le tableau III.1 on constate que les valeurs de l'épaisseur de nos films sont entre 203 nm et 489 nm. De plus, on observe aussi que la vitesse de croissance dans la gamme de 20.3 et 48.9 nm/min. Cette variation de la vitesse de croissance (épaisseur) est du probablement à la concentration et/ou à la nature du dopant.

III.3. Caractérisation structurale

III.3.1. Spectres de diffraction des rayons X

A partir des spectres du rayon X, on peut déterminer l'état des couches élaborées de ZnO non dopé, dopées et co-dopée. Ces dernières, et selon les conditions expérimentales utilisées dans chaque dépôt, peuvent être cristallines, polycristallines ou bien amorphe. Pour étudier les effets des différents concentrations de dopants, nous avons entrepris des mesures DRX des couches minces ZnO non-dopé, dopé avec le Fluor (6%), dopé avec le Magnésium (1%) et co-dopé %6 Fluor/ 1% Magnésium.

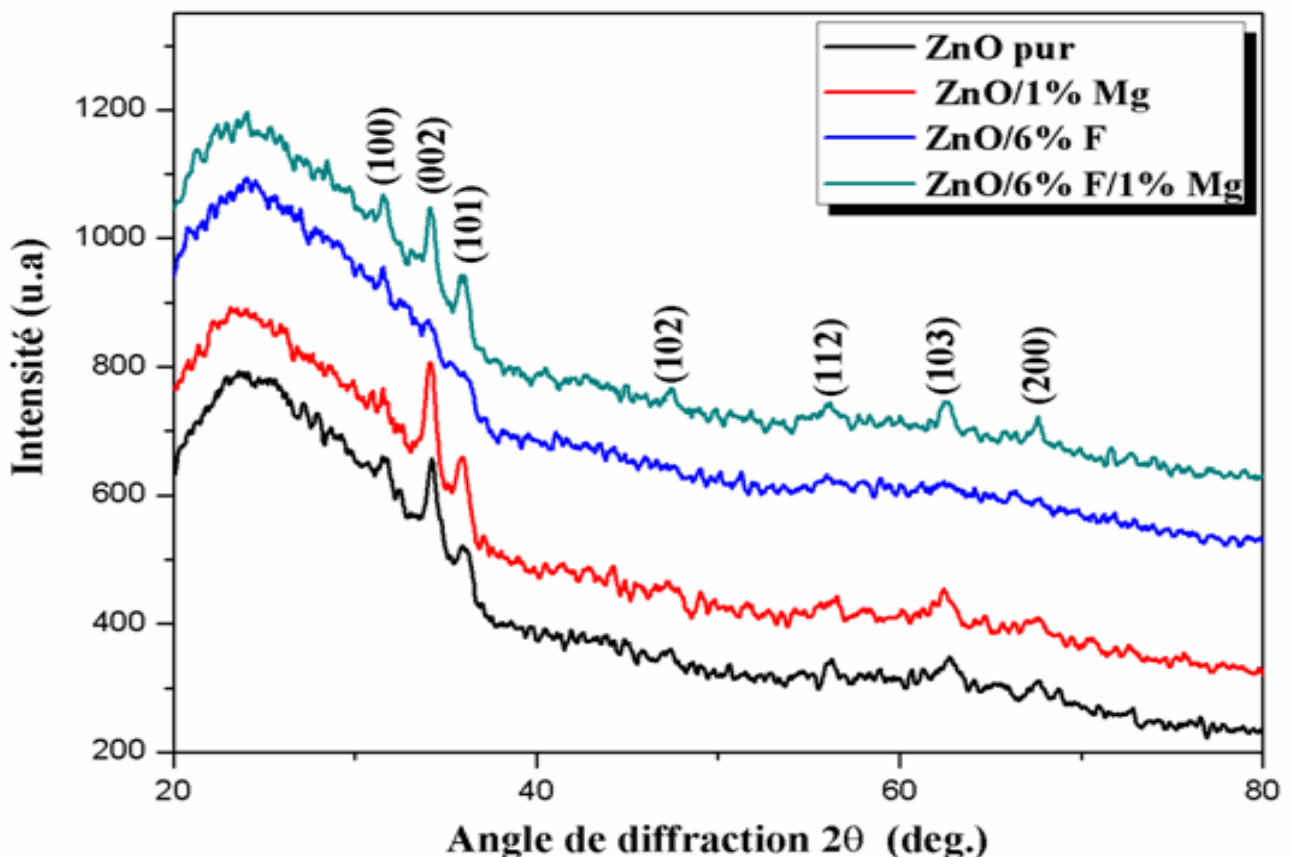


Figure III.1: Spectres de diffraction des rayons X des films ZnO pur, ZnO/1% Mg, ZnO/6% F, ZnO/6% F/1% Mg.

La figure III.1 représente les spectres de diffraction des rayons X de nos films à partir de ZnO pur, ZnO/1% Mg, ZnO/6% F, ZnO/6% F/1% Mg. D'après la figure III.1 on remarque que les couches à base de ZnO pur, ZnO/1% Mg, ZnO/6% F et ZnO/6% F/1% Mg, présentes les mêmes pics de diffractions situées à 31.61° , 34.13° , 35.97° , 47.30° , 56.12° , 62.41° et 67.68° sont assignés soit : au plans (100), (002), (101), (102), (112), (103) et (200), respectivement. Suivant les fichiers ASTM (JCPDS 36-1451 [29] [30][31]), 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 34.13° pour tous les couches déposés, avec aucune autre phase n'est détectée. De plus, on constate aussi pour le film élaboré à partir de ZnO dopé 6% Fluor une diminution dans l'intensité des pics. Autrement dit, on observe toujours suivant la figure III.1 une augmentation de l'intensité du pic (002) de films ZnO dopé 1% Mg par rapport les films élaborés. Ce comportement est du probablement à l'amélioration de la cristallinité des films élaborés. De plus, on remarque aussi une diminution de l'intensité du pic (002) de films ZnO pur par rapport ZnO dopé 6% Fluor, ZnO/6% F/1% Mg. Le même comportement a été observé par S. Snega et al. [28] sur des couches du ZnO dopé Mg préparées par la technique Spray pyrolyse. Autrement dit, aucun pic supplémentaire, correspondant aux éléments Mg et F ainsi les composés MgO et ZnF₂, ne sont détectés dans les spectres XRD des films ZnO dopées (Mg ou F) ou co-dopé (%F :%Mg). Il suggère la présence de Mg et de F sous forme d'atomes d'impuretés et confirme que la structure Wurtzite de ZnO reste inchangée après dopage (Mg ou F) ou co-dopages (%F :%Mg).

Afin d'étudier l'incorporation d'espèces Mg et F dans le réseau de ZnO, la position maximale du pic (002) est surveillée. 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 est observé pour les films dopés (ZnO/1% Mg et ZnO/6% F d'un décalage de 34.17° et 34.15° , respectivement) et co-dopé (ZnO/6% F/1% Mg d'un décalage 34.15°) par rapport au film ZnO pur (34.23°). Suivant les travaux de R. Sagheer et al. [32], le déplaçant du pic vers des valeurs (2θ) inférieures avec le dopage en Mg ce qui suggère que le Mg occupe les sites subterstitiels. Autrement dit, le décalage du pic avec le film dopé F est du probablement au rayon ionique de F⁻ est plus petit que celle de l'anion O⁻². De plus, cela indique que les paramètres de réseau des films dopés Mg et F sont plus petits que ceux des films ZnO [30]. Une telle réduction du paramètre de réseau peut être attribuée au plus petit

rayon ionique de Mg^{+2} (0.066 nm) [32] par rapport à celui de Zn^{+2} (0.074 nm) [33] [32], aussi le rayon des ions F^{-} (0.131 nm) est similaire et plus petit que celui des ions O^{-2} (0.138 nm) [34]. Ceci est similaire avec les résultats rapportés dans la littérature, tels que les films minces ZnO dopés Al [30], les films minces ZnO dopés In [35], le ZnO dopé Mg [36]. Donc, la variation du paramètre de réseau signifie l'incorporation de Mg^{+2} et F^{-} due au dopage et co-dopage.

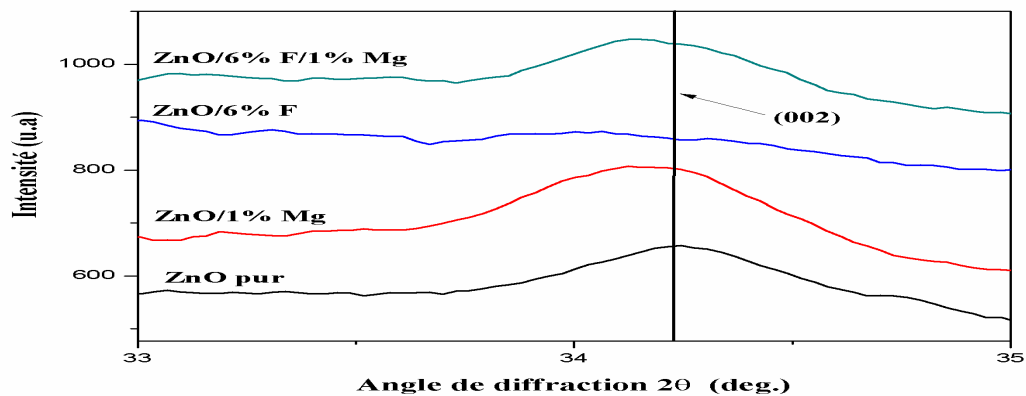


Figure III.2 : Position de pic (002) de la diffraction des rayons X et leurs intensités pour les films ZnO pur, ZnO/1% Mg, ZnO/6% F.

L'analyse de raie (002) de nos couches élaborées a permis d'estimer la taille des cristallites, calculées en utilisant la formule de Debye Scherrer [37] :

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

D est la taille des cristallites (A°), λ la longueur d'onde du faisceau (0.15406 nm pour Cu $K\alpha$), β la largeur à mi-hauteur du pic FWHM (mesurée en 2θ radians) et θ est l'angle de diffraction du pic. L'évolution de la taille des cristallites en fonction des pourcentages de dopages et co-dopages est reportée dans le tableau suivant :

Echantillon	FWHM	La taille des cristallites, (nm)
ZnO pur	0.43354	16.1825
ZnO/1% Mg	0.55895	14.8737
ZnO/6% F	0.66729	12.4568
ZnO/6% F/1% Mg	0.48265	17.2265

Tableau III.2 : La variation de la largeur à la mi-hauteur (FWHM) du pic (002) et des tailles des cristallites en fonction du dopage (1%Mg ou 6%F) et co-dopage (6% F/1% Mg) pour les couches minces du ZnO.

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 remarque que la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. D'après la littérature [35] [36], ce phénomène similaire a déjà été observé par d'autres chercheurs. De plus, on observe aussi une diminution dans les valeurs de la taille des cristallites du couche mince à base de ZnO dopés Mg et F (14.8737 nm et 12.4568 nm, respectivement) par rapport au ZnO non dopé (16.1825 nm). Le même résultat a été observé par G. Zheng et al. [37], en étudiant des films ZnO les dopants %Fe et %Ga déposés par la méthode de pulvérisation magnétron. La diminution dans la taille des cristallites en fonction de dopage peut être attribuée à l'augmentation de la densité des centres de nucléation ce qui entraîne la formation de plus petites cristallites [38] [39]. Autrement dit, on observe aussi une augmentation dans la taille des cristallites avec le co-dopage ZnO/6%F /1% Mg d'une valeur égal à 17.2265 nm par rapport au dopage F ou Mg est du probablement à l'augmentation des joint de grain. Ce comportement est peut-être dû à l'amélioration de la structure. D'après Y. Wang et al. [37], cette augmentation dans la valeur de la taille des cristallites est interprété par la meilleur cristallinité de film élaboré. Donc on peut conclure que le co-dopage %F/%Mg montre une meilleure cristallinité par rapport aux autres films dopés.

III.4. Caractérisation optiques

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%, 6%F, 1%Mg et 6%F/1%Mg) 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.

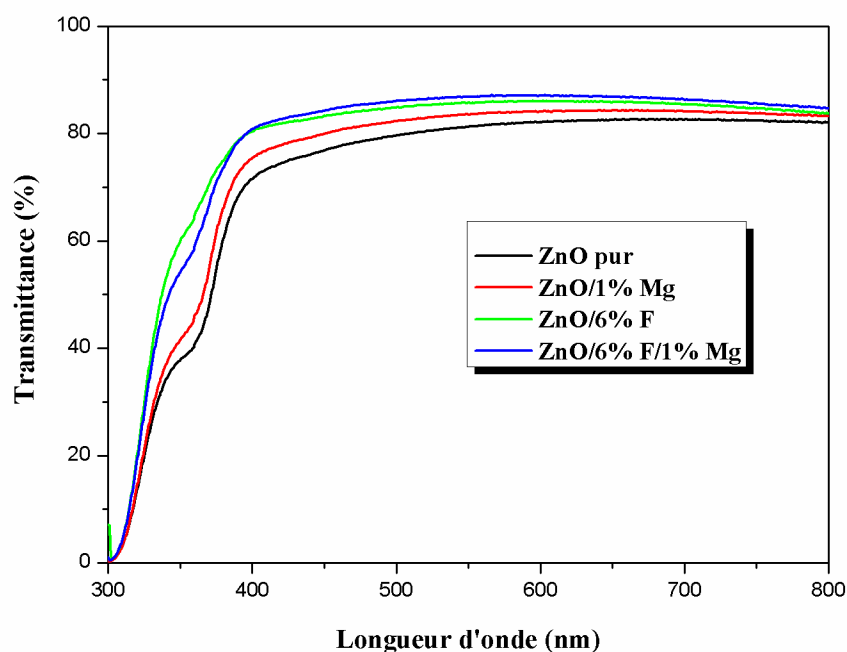


Figure III.3 : Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films de ZnO pour différents taux de dopage de F et Mg.

Echantillon	Max. Transmittance pour $\lambda = 600$ nm, (%)	Epaisseur, (nm)
ZnO pur	82.05	365
ZnO/6% F	86.18	489
ZnO/1% Mg	84.13	206
ZnO/6% F/1% Mg	87.22	203

Tableau III.3 : Valeurs moyennes de la transmission dans la région visible pour des films à base de ZnO non dopé et dopés (6%F et 1%Mg) et co-dopé (6%F/1%Mg).

On remarque d'après la figure III.3 que toutes les couches ont une grande transparence dans le domaine du visible et la valeur de la transmission moyenne autour de 84.89% (tableau III.2). La haute transparence est du probablement à l'effet de dispersion faible résultant de l'homogénéité structurale des couches minces élaborées et de la forte

crystallinité pour les films déposés (ZnO pur, 1%Mg, 6%F/1%Mg). Le même comportement a été observé par P.P. Rath et al. [40] en étudiant des films de ZnO pour différents taux de Mg. Selon les travaux de K. Ravichandran et al. [41] trouve une augmentation de la transmittance avec l'ajoute de F dans les films ZnO dopé Mo. Il convient de noter que la transmission est légèrement améliorée par le dopage et le co-dopage, ce qui indique une bonne incorporation de Fluor et le Magnésium dans la structure du ZnO.

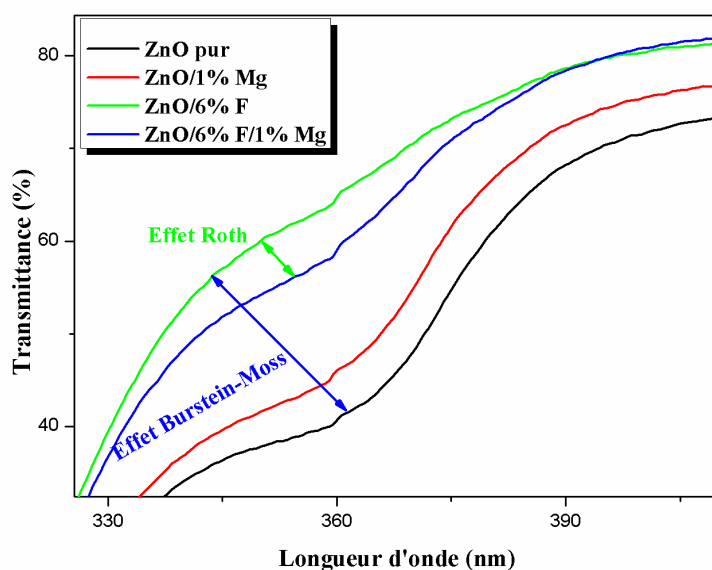


Figure III.4 : Zoom des spectres de transmittance pour $\lambda = 400$ nm de nos films.

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 vers les courtes longueurs d'onde pour les films ZnO pur avec dopage 6% Fluor et 1% Magnésium qui traduit l'effet Burstein-Moss (B-M) [38] et s'exprime par un renforcement de la transmission dans la région UV. Toujours suivant la figure III.4 on observe aussi l'effet inverse, un shift de la queue d'absorption vers les grandes longueurs d'onde pour le co-dopage 6%F/1%Mg dans le film ZnO ce shift se

traduit l'effet Roth [38]. Donc on peut conclure que le dopage (%F et %Mg) et le co-dopage (%F/%Mg) 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.3).

Echantillon	Gap optique, (eV)
ZnO pur	3.18
ZnO/6% F	3.34
ZnO/1% Mg	3.31
ZnO/6% F/1% Mg	3.28

Tableau III.4 : 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.3 on constate les valeurs de E_g obtenus dans la gamme de 3.18 -3.34 eV pour nos films. Cette variation du gap optique de nos couches minces est en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature . De plus, suivant le tableau III.3 on observe aussi que E_g des films élaborés (dopés et co-dopé) 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 ($E_g = 3.34$ eV) pour le dopage en F. Ce résultat est en accord avec ceux publiés par plusieurs auteurs [41][40].

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 l'effet Burstein-Moss [42].

✚ Le 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.

b- Energie d'Urbach (désordre)

Les valeurs de l'énergie d'Urbach (E_{00}) des couches minces de ZnO pur et dopé (F et Mg) et co-dopé (%F:%Mg) sont regroupés dans le tableau III.4.

Echantillon	Energie d'Urbach, (meV)
ZnO pur	293
ZnO/6% F	299
ZnO/1% Mg	299
ZnO/6% F/1% Mg	303

Tableau III.5 : Valeurs de désordre (E_{00}) des couches minces à base de ZnO en fonction de dopage et co-dopage.

L'énergie d'Urbach est variée avec le taux de concentration du dopage et le co-dopage et montre une valeur minimale de 293 meV pour le film de ZnO pur et des valeurs maximales pour les autres films dopés (6%F ou 1%Mg) et co-dopé (6% F/1% Mg). Ce comportement est du probablement aux atomes F et Mg 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 [43].

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 (6%F et 1%Mg) et co-dopé (6%F:1%Mg) on peut déterminer

l'indice de réfraction. L'indice de réfraction du film peut être calculé en utilisant la relation

de Herve et Vandamme [44] :
$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \dots \dots \dots \text{(III.3)}$$

Où A et B sont des constantes numériques avec des valeurs de 13.6 eV et 3.4 eV [43], respectivement. La variation de l'indice de réfraction (n) de film est présentée dans le tableau III.5.

Echantillon	Gap optique, (eV)	Indice de refraction
ZnO pur	3.18	2.296
ZnO/6% F	3.34	2.252
ZnO/1% Mg	3.31	2.260
ZnO/6% F/1% Mg	3.28	2.268

Tableau III.6 : Les valeurs de l'indice de réfraction et le gap optique des films ZnO non dopé, dopés (F ou Mg) et co-dopé (F.Mg) pour différents pourcentages.

D'après le tableau III.5 on remarque une décroissance de l'indice de réfraction en fonction de dopage 6% Fluor par rapport ZnO pur, d'une part. D'autre part, on observe aussi une augmentation dans la valeur de l'indice de réfraction du film dopé 1% Mg et co-dopé 6%F /1%Mg. Les valeurs de l'indice de réfraction se situent entre 2.252 et 2.296, puisque n est fortement liée à la bande d'énergie interdite (Eg), 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. [45] 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 [46] :

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

Où $N = 2$ [47], les valeurs de porosité et le gap optique calculées des films minces en fonction de dopage sont présentées dans le tableau III.6.

Echantillon	Gap optique, (eV)	Porosité, (%)
ZnO pur	3.18	17.487
ZnO/6% F	3.34	15.152
ZnO/1% Mg	3.31	15.583
ZnO/6% F/1% Mg	3.28	16.011

Tableau III.7 : Les valeurs de la porosité et le gap optique des films ZnO non dopé, dopé (6%F ou 1%Mg) et co-dopé (6%F :1%Mg).

D'après le tableau III.6 on remarque une diminution de la porosité de 17.487 % pour le ZnO non dopé jusqu'à 15.152 %, 15.583 % et 16.011 % pour les films dopés 6%F et 1%Mg et co-dopé 6%F/1%Mg, respectivement. Ce phénomène est dû probablement aux valeurs de l'indice de réfraction (tableau III.5). Le même comportement a été trouvé par N. Guermat et al. [48], pour les films de ZnO dopés Co ou Ni et co-dopé Co/Ni déposés par la technique Spray pyrolyse.

III.5. Caractérisation électriques

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO non dopé, dopé (6%F ou 1%Mg) et co-dopé (6%F :1%Mg), ont été caractérisées par la technique de quatre pointes et il est constaté que tous les échantillons ont une conduction de type n.

Echantillon	Conductivité, ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹
ZnO pur	0.68
ZnO/6% F	12.07
ZnO/1% Mg	3.54
ZnO/6% F/1% Mg	6.13

Tableau III.8 : Variation de la conductivité des films ZnO non dopé, dopé (6%F ou 1%Mg) et co-dopé (6%F :1%Mg).

Les valeurs de la conductivité électrique des films sont regroupées dans le tableau III.7. D'après le tableau III.7, on remarque que la conductivité augmente de 0.68 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹ à 12.07 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹ et 3.54 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹ avec le pourcentage de dopage 6%F et 1%Mg, respectivement. On remarque avec le co-dopage (6%F :1%Mg) une diminution de la valeur de la conductivité par rapport au film dopé Fluor, d'une part. D'autre part, on a une amélioration dans la conductivité pour le film co-dopage par rapport au ZnO dopé Mg. Ce résultat confirme l'ajoute du Fluor améliore la conductivité des films déposés.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats trouvés à base des couches d'oxyde de zinc (ZnO) pur, dopé (6%Fluor ou 1% Magnésium) et co-dopé (6%F :1%Mg) 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 le film co-dopé 6%F :1%Mg présente la taille des

crystallites la plus grande (17.2265 nm) présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées 6%F et 1%Mg. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible représente que toutes les couches ont une grande transparence dans le domaine du visible et la valeur de la transmission moyenne autour de 84.89%. La caractérisation électrique montre que le dopage en Fluor améliore la conductivité électrique par rapport aux autres films élaborés.

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 des dopages Fluor (6%F) et Magnésium (1%Mg) et co-dopage 6%F1%Mg 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 Fluor à partir de NH_4F et le Magnésium à partir $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, un temps de dépôt égal à 10 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 cette étude sont : 6%F et 1%Mg et 6%F:1%Mg, 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 caractérisations structural, optique et électrique sont :

- ❖ Les résultats de la caractérisation de DRX montrent que tous les films élaborés sont polycristallines d'une structure hexagonale de type Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) situé autour de l'angle 34.13° , avec aucune autre phase n'est détectée. Autrement dit, les couches élaborées présentent sept pics de diffraction situés à 31.61° , 34.13° , 35.97° , 47.30° , 56.12° , 62.41° et 67.68° sont assignés au plans (100), (002), (101), (102), (112), (103) et (200), respectivement. La variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) est inversement proportionnelle à la taille des cristallites (D). De plus, une diminution dans les valeurs de D du couche mince à base de ZnO dopés Mg et F (14.8737 nm et 12.4568 nm, respectivement) par rapport au ZnO non dopé (16.1825 nm) d'une part. D'autre part, une augmentation dans la taille des cristallites avec le co-dopage ZnO/6%F /1% Mg d'une valeur égal à 17.2265 nm par rapport au dopage F ou Mg qui conduit à une amélioration de la cristallinité de film élaboré. Donc on peut conclure que, le co-dopage en 6%F :1%Mg améliore la cristallinité du film ZnO élaborés par la technique Spray pyrolyse.
- ❖ 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 84.89% dans le

domaine du visible. Autrement dit, les valeurs du gap optique obtenu de nos films sont dans la gamme de 3.18 -3.34 eV 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 de $0.68 (\Omega.cm)^{-1}$ à $12.07 (\Omega.cm)^{-1}$ et $3.54 (\Omega.cm)^{-1}$ avec le pourcentage de dopage 6%F et 1%Mg, respectivement. De plus, une diminution de la valeur de la conductivité pour le le co-dopage (6%F :1%Mg) par rapport au film dopé Fluor, d'une part. D'autre part, la conductivité s'améliore pour le film co-dopage par rapport au ZnO dopé Mg. Ce résultat confirme l'ajoute du Fluor au ZnO améliore la conductivité des films déposés.

Après les résultats trouvés on peut conclure que les conditions optimales sont obtenues pour le co-dopage 6%F :1%Mg pour la transmittance et le film dopé 6%F pour la conductivité électrique. Comme perspective, pour améliorer certains de ces caractéristiques des films élaborés on peut étudier l'effet des conditions d'élaboration (source, temps de dépôt, pourcentage de dopant, technique d'élaboration,...).

Bibliographie

Bibliographié

- [1] Abdelhafid mahroug, “étude des couches minces d’oxyde de zinc dopé aluminium et cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. application à la photodétection et au photocourant”, thèse de doctorat, université de constantine 1, 2015.
- [2] J. song, s.a. kulinich, j. yan, z. li, j. he, c. kan and h. zeng, “ epitaxial zno nanowireon-nanoplate structures as efficient and transferable field emitters ”, *adv. mater.* 2 (2013) 5750–5755.
- [3] T. wang, z. jiao, t. chen, y. li, w. ren, s. lin, g. lu, j. ye and y. bi, “vertically aligned zno nanowire arrays tip-grafted with silver nanoparticles for photoelectrochemical applications”, *nanoscale* 5 (2013) 7552–7557.
- [4] G.m. ali, j.c. moore, a.k. kadhim, c. thompson, “electrical and optical effects of pd microplates embedded in zno thin film based msm uv photodetectors: a comparative study”, *sensors and actuators* 209 (2014) 16–23.
- [5] W. daranfed, n. guermat, i. bouchama, k. mirouh, s. dilmi and m. a. saeed, “effect of the deposition times on the properties of zno thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *journal of nano- and electronic physics* 06 (2019) 6001-1 – 6001-5.
- [6] R. ondo-ndong, g.ferblantier, m.alkaloui, a.boyer, a.foucaran, *j.cryst.growth* 255(2003)130
- [7] E. boulbar, thèse de doctorat d’état université d’ orléans, (2010)..
- [8] K. okuyama, i.wuled lenggorro, *chemical engineering science* 58, pp. 537-547 (2003)..
- [9] K. daoudi, « élaboration et caractérisation de films minces d’oxyde d’indium dopé à l’étain obtenus par voie sol-gel », thèse de doctorat, université claudé bernard-lyon 1, 2002.
- [10] E. elangovan and k. ramamurthi, *applied surface science*, vol. 249, p. 183, 2005.
- [11] P. drude, *ann. phys.*, vol. 3, p. 369, 1900

- [12] A. n. banerjee, r. maity, s. kundoo, and k. k. chattopadhyay*poole–frenkel effect in nanocrystalline $\text{SnO}_2:\text{F}$ thin films prepared by a sol–gel dip-coating technique *phys. stat. sol. (a)* 201, no. 5, 983–989 (2004).
- [13] E. shanthi, et al., electrical and optical properties of tin oxide films doped with f and (sb+f), *journal of applied physics*, 1982, 53(3), p. 1615-1621
- [14] G.r. alcott, a.m.b. van mol, and c.i.m.a. spee, evaluation of chemometric models in an *in situ* study of the gas phase during atmospheric-pressure cvd of tin oxide thin films, *advanced materials*, 2000, 12(19), p. 261-268.
- [15] J.e. jaffe, j.a. snyder, z. lin, a.c. hess, *phys. rev. b* 62 (2000) 1660
- [16] A. mosbah, thèse de doctorat, université mentouri constantine, (2009).
- [17] N. benchihib, « diagnostic d'un plasma de procédé de couches minces par pulvérisation cathodique », thèse doctorat en science des physique université frères mentouri constantine (2015).
- [18] Audrey chapelle. « élaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO_2 ». doctorat de l'université de toulouse (2012).
- [19] S.abed, « élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc obtenues par spray pyrolyse » thèse de magister en physique de science des matériaux (2006).
- [20] M. paul, « laser et applications », laboratoire traitement du signal et instrumentation. université jean monnet saint- étienne. équipe de recherche (2003)
- [21] O. jean – christophe, « optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur et dope ; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composants mems rf », thèse doctorat de l'université de limoges (2003)
- [22] H.lekiket , « élaboration et caractérisation des films zns par bain chimique » thèse doctorat en science des matériaux université frères mentouri constantine (2016).
- [23] M.edderiet, « l'ultra-vide pour l'épitaxie par jets moléculaires », institut des nanosciences de paris (insp) université pierre et marie curie & cnrs.

- [24] A.p.roth, d.f.williams, journal of applied physics, 11 (1981) 6685.
- [25] A.f. kohn, g. ceder, d. morgon, c. g. van de walle, phys. rev.b., 61(2000) 15019.
- [26] F. ng-cheng-chin, m. roslin, z.h. gu. t.z. fahidy, j. phys. d: appl. phy 31(1998) 71.
- [27] H.yoshiki, k.hashimoto, a.fujishima, j.elctrochem.soc., 142 ((1995) 428.
- [28] G. korotcenkov, s.d. hana., (cu, fe, co, or ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis : doping influence on thermal stability of the film structure, materials chemistry and physics, 2009, 113, p. 756–763.
- [29] W. daranfed, “élaboration et caractérisation des couches minces absorbants à base de czts”, thèse de doctorat, université de constantine 1, 2013.
- [30] 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 (2016) 38 – 44.
- [31] Q. sun, g. li, t. tian, z. man, l. zheng, m. barré, j. dittmer, f. goutenoire, a. h. kassiba, “controllable microstructure tailoring for regulating conductivity in aldoped zno ceramics”, journal of the european ceramic society 40 (2020) 349–354.
- [27] Hui pan, yu zhang, yi hu, hongxue xie, “effect of cobalt doping on optical, magnetic and photocatalytic properties of zno nanoparticles”, optik 208 (2020) 164560.
- [32] 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.
- [33] Riffat sagheer, momina khalil, vaneeza abbas, zohra nazir kayani, unza tariq, faiza ashraf, “effect of mg doping on structural, morphological, optical and thermal properties of zno nanoparticles”, optik 200 (2020) 163428.
- [34] Chiang-lung lin, fang-hsing wang, he-syun jhuang, cheng-fu yang, “effects of different annealing temperatures on the physical, optical, and electrical characteristics and chemical bonds of ga and f co-doped zno films”, journal of materials research and technology 9 (2020) 6331–6342.

- [35] Muhammad r. islam, mukhlasur rahman, s.f.u. farhad, j. podder, “structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited aldoped zno thin films”, *surfaces and interfaces* 16 (2019) 120–126.
- [36] C. prajapati, p. sahay, “influence of in doping on the structural, optical and acetone sensing properties of zno nanoparticulate thin films”, *materials science in semiconductor processing* 16 (2013) 200–210.
- [37] H. chen, j. ding, s. ma, “structural and optical properties of zno: mg thin films grown under different oxygen partial pressures”, *physica e* 42 (2010) 1487–1491.
- [38] W. daranfed, n. guermat, i. bouchama, k. mirouh, s. dilmi, m. a. saeed, “effect of the deposition times on the properties of zno thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications”, *journal of nano- and electronic physics*, vol. 11, n°. 06, pp. 6001-1 – 6001-5, 2019.
- [39] Guoxi zheng, jianmin song, jie zhang, junjie li, bing han, xudong meng, fu yang, ying zhao, yanfeng wang, “investigation of physical properties of f-and-ga co-doped zno thin films grown by rf magnetron sputtering for perovskite solar cells applications”, *materials science in semiconductor processing* 112 (2020) 105016.
- [40] Yanfeng wang, jianmin song, huarong zhang, xiaobo zhang, guoxi zheng, junming xue, bing han, xudong meng, fu yang, junjie li, “high optoelectronic performance of zno films co-doped with ternary functional elements of f, al and mg”, *journal of alloys and compounds* 822 (2020) 153688
- [41] Wissem ben soltan, salah ammar, céline olivier, thierry toupance, “influence of zinc doping on the photocatalytic activity of nanocrystalline snO_2 particles synthesized by the polyol method for enhanced degradation of organic dyes”, *journal of alloys and compounds* 729 (2017) 638-647.
- [42] P.p. rath, s.s. behera, b. priyadarshini, s.r. panda, d. mandal, t. sahuo, s. mishra, tapas r. sahuo, p.k. parhi, “influence of mg doping on zno nps for enhanced adsorption activity of congo red dye”, *applied surface science* 491 (2019) 256–266.
- [43] K. ravichandran, n. dineshababu, t. arun, a. manivasaham, e. sindhuja, “synergistic effects of mo and f doping on the quality factor of zno thin films prepared by a fully

automated home-made nebulizer spray technique”, applied surface science 392 (2017) 624–633.

[44] Shweta jagtap, k.r. priolkar, “evaluation of zno nanoparticles and study of zno–tio₂ composites for lead free humidity sensors”, sensors and actuators b, 183 (2013) 411– 418.

[45] 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 (2015) 5407–5411.

[46] Noubel guermat, warda daranfed and kamel mirouh, “enhancement in the electrical and optical properties of sprayed zno films by simultaneous doping of cobalt and nickel”, the 2nd algerian-german international conference on new technologies and their applications, 21–23 september 2019, setif – algeria.

[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 (2014) 309–313.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de dopage (6% Fluor et 1% Magnésium) et co dopage (6%F :1%Mg) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces à base d'Oxyde de Zinc (ZnO) déposées par la méthode Spray pyrolyse. Les résultats obtenus lors des différentes caractérisations menées (DRX, UV-Visible, et les quatre pointes) montre que nos films sont polycristallines d'une structure hexagonale de type Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) situé autour de l'angle 34.13° . La valeur de la transmittance moyenne autour de 84.89% dans le domaine du visible. Les valeurs du gap optique sont dans la gamme de 3.18 -3.34 eV. L'analyse électrique montre que la conductivité électrique augmente de $0.68 (\Omega.cm)^{-1}$ à $12.07 (\Omega.cm)^{-1}$ et $3.54 (\Omega.cm)^{-1}$ avec le pourcentage de dopage 6%F et 1%Mg, respectivement. De plus, une diminution de la valeur de la conductivité pour le co-dopage (6%F :1%Mg) par rapport au film dopé Fluor, d'une part.

Mots clés : Couches minces, ZnO, Fluor, Magnésium, 6%F :1%Mg, Spray pyrolyse, DRX, Conductivité.

Abstract

In this work, we examined the effect of steroids (6% fluorine and 1% magnesium) and combined use (6% F: 1% Mg) on the structural, optical and electrical properties of thin films dependent on oxide depositing zinc (ZnO) by pyrolysis method. The results obtained during the different descriptions made (DRX, UV-Visible and the Four Tips) show that our multipolycrystalline films with a hexagonal type Wurtzite with a preferential direction (002) are located around the angle 34.13° . The average permeability value is 84.89% in the visible range. Optical gap values range from 3.18 to 3.34 volts. Electrolysis shows that the electrical conductivity increases from $0.68 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ to $12.07 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ and $3.54 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ with a doping ratio of 6% F and 1% Mg, respectively. Additionally, the lower conductivity value for co-abuse (6% F: 1% Mg) compared to the fluorinated activated film on the one hand.

Keywords: Thin Layers, ZnO, Fluorine, Magnesium, 6% F: 1% Mg, Pyrolysis spray, DRX, Delivery.

ملخص

في هذا العمل ، درسنا تأثير المنشطات (6% فلور و 1% ماغنيسيوم) و المنشطات المشتركة (6% F : 1% Mg) على الخصائص الهيكلية والبصرية والكهربائية للأغشية الرقيقة التي تعتمد على أكسيد يودع الزنك (ZnO) بواسطة طريقة رذاذ الانحلال الحراري. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها خلال التوصيفات المختلفة التي تم إجراؤها (DRX و UV-Visible والنصائح الأربعة) أن أفلامنا متعددة الكريستالات ذات بنية سداسية من نوع Wurtzite ذات اتجاه تفضيلي (002) تقع حول الزاوية 34.13° . يبلغ متوسط قيمة النفاذية 89.84% في النطاق المرئي. تتراوح قيم الفجوة البصرية بين 3.18 و 3.34 فولت. يظهر التحليل الكهربائي أن الموصلية الكهربائية تزداد من 0.68 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ إلى 12.07 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ و 3.54 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ مع نسبة المنشطات 6% F و 1% Mg ، على التوالي. بالإضافة إلى ذلك ، انخفاض قيمة الموصلية للتعاطي المشترك (6% F : 1% Mg) مقارنة بالفيلم المنشط المفلور من جهة.

الكلمات الرئيسية: طبقات رقيقة ، ZnO ، Fluorine ، Magnesium ، 6% F : 1% Mg ، Pyrolysis spray ، DRX ، التوصيل.