

Université Kasdi Merbah Ouargla

Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière

Département de Physique



Mémoire

Master Académique

Spécialité: Physique

Option: Physique des Matériaux

Présentée par:

GASMI Souhir

Intitulée

Elaboration des couches minces semi-conductrices pour des applications optoélectronique

Devant le jury d'examen:

Soutenue le : 15 / 06 / 2021

BENTOUILA Omar	Président	MCA	Univ.Ouargla
GHARBI Brahim	Examineurs	MAB	Univ.Ouargla
TAABOUCHE Adel	Rapporteur	MCB	Univ.Ouargla
BRELLA Maroua	Co-rapporteur	Doctorant	Univ.Ouargla

Année Unéversitaire : 2020 /2021

Remerciements

Ce travail de mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Rayonnement et Plasmas et Physique des Surfaces (LRPPS) de l'Université de Kasdi Merbah Ouargla.

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années.

*Je tiens à remercier Monsieur **BENTOUILA Omar**, maître de conférences à l'Université de ouargla de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Comme Je remercie Monsieur **GHARBI Brahim** Maître assistant à l'Université de ouargla pour tous les conseils, son apport, suivi et d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude à mon encadreur de mémoire, Monsieur **TAABOUCHE Adel**, maître de conférences à l'université Kasdi Merbah de Ouargla, je tene à lui exprimer mon reconnaissance pour sa disponibilité, sa compréhension, ses qualités humaines et ses intérêts portés pour mon sujet de recherche.*

*Je tiens à remercier Melle **BRELLA Maroua** doctorante dans laboratoire LRPPS pour tous les conseils, son aide ainsi que soutien durant toute cette recherche.*

Mes remerciements chaleureuses à toute ma famille (mes parents, mes sœurs et frères), pour leur support, leur présence ainsi que leur patience avec moi.

Enfin merci à tous mes amis pour leurs encouragements, merci à tous ceux qui ont contribué à la finalisation de ce mémoire.

Tables des matières

Remerciments	
Tables des matières	
Liste des figures	
Liste des Tableaux	
Introduction générale	01
Chapiter I :Généralité sur les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)	
I.1 .L'oxyde de zinc	03
I.1.1 .Propriétés Structurales et Cristallographiques de ZnO	04
I.1.2 .Propriétés électroniques de ZnO	05
I.1.3. Propriétés optiques de ZnO	06
I.2 .L'Oxyde de nickel	07
I.2.1 .Propriétés Structurales et Cristallographiques de ZnO	08
I.2.2 .Propriétés électroniques de ZnO	09
I.2.3. Propriétés optiques de ZnO	11
I.3 .Hétérojonction	11
I.4. Applications des TCOs	11
I.4.1.Cellule photovoltaïque	12
I.4.2. Diodes électroluminescentes organiques (OLED)	12
I.4.3.Capteur de gaz	13
Références	14
Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation	
II. 1. Méthodes d'élaboration	17
II. 1. 1 .Définition des couches minces	17
II. 1.2 .Principe de dépôt de couches minces	18
II. 1.3 .Méthode spray pyrolyse	19
II. 1.4 .Préparation des substrats	21
II. 1. 5 .Préparation des solutions sources	22
II. 1. 6. Le dépôt des couches minces	24
II. 2. Techniques de caractérisation	27
II. 2. 1. Diffraction de rayons X (DRX)	27

II.2.2. Spectroscopie UV-visible	30
II. 2. 3. Spectroscopie des lignes noires	32
II. 2. 4. Principe de Mesures de l'effet Hall	34
Références	37
Chapitre III : Résultats et discussions	
III. 1. Analyse par diffraction des rayons x	39
III. 1. 1. Qualité cristalline des films minces	39
III. 1. 2. Les paramètres structuraux des films minces	40
III. 2. Caractérisation par Spectroscopie des lignes noires (m-lines)	40
III. 3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible	42
III. 4. L'effet de Hall	44
Références	46
Conclusion générale	
	47

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et poudre (b)	03
I.2	Les phases de ZnO (a) Rocksalt, (b) Zinc blende, (c) Wurtzite	04
I. 3	Représentation des bandes d'énergie de ZnO	06
I.4	Bande d'énergie du ZnO et divers semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille	07
I. 5	Nombre de publications publiées (2005-2014) à propos de l'étude sur le NiO	08
I. 6	Structure du nickel d'oxyde de nickel.	09
I. 7	Représentation des bandes d'énergie de NiO	10
I. 8	Effet photovoltaïque	12
I.9	Les diodes électroluminescentes organiques.	13
I. 10	Modèles structurel set de bande de mécanisme conducteur lors de l'exposition au gaz	13
II. 1	Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces.	17
II. 2	Technique générales pour déposer une couche mince	18
II.3	Schéma général de spray pyrolyse	19
II. 4	(a) Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse, (b) dispositif de spray pyrolyse (laboratoire LRPPS)	20
II. 5	Description des processus de dépôt de pulvérisation chimique en fonction de la hausse de la température du substrat. Adapté de Vigié et Spitz	21
II.6	(a)Acétate de zinc (b) Acétate de nickel	22
II. 7	Les étapes de préparation de solution	23

II.8	Protocole de synthèse des films ZnO,ZN1 et ZN9	25
II. 9	(a) Le dépôt des couches minces, (b) Echantillons des couches minces ZnO,ZN1et ZN9	26
II. 10	Représentation schématique du spectrophotomètre DRX (a), Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques (b)	27
II.11	Dispositif de Diffraction de rayons X	27
II. 12	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	31
II .13	Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc	32
II. 14	Schéma du dispositif de spectroscopie linges noires	33
II.15	Dispositif de mesure de l'effet Hall.	34
II. 16	Trajectoire d'une particule chargée en présence d'un champ magnétique(a). Principe de l'expérience de Hall sur un échantillon massif (b)	35
III. 1	Les Spectres de DRX les deux films ZnO et ZN9	39
III. 2	Modes optiques guidés TE et TM dans les films minces ZnO, ZN1 et ZN9	41
III. 3	Spectres de transmission optique des films ZnO, ZN1 et ZN9	42
III. 4	Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $h\nu$ pour des films ZnO,ZN1 et ZN9	43
III.5	Courbe $I=f(V)$ des contacts (bornes ab, bc, cd et da) des films ZnO et ZN1	45

Liste des Tableaux

Tableau		
I. 1	Propriétés générales de ZnO	03
I. 2	Propriétés cristallographiques de ZnO.	05
I. 3	Quelques propriétés électriques de ZnO	06
I. 4	Quelques propriétés optiques de ZnO	07
I. 5	Propriétés générales de NiO	08
I. 6	Propriétés cristallographiques de NiO	09
I. 7	Propriétés électriques de NiO	10
I. 8	Propriétés optiques de NiO	11
II.1	Les pourcentages molaire des films ZnO, ZN1 et ZN9	24
III.1	Variation des paramètres de la structure des films minces ZnO et ZN9	40
III.2	Paramètres opto-géométriques n et d, caractéristiques des films ZnO, ZN1 et ZN9	42
III.3	Valeurs du gap optique des échantillons ZnO, ZN1 et ZN9	44
III. 4	Paramètres caractéristiques électriques des films ZnO et ZN1	45

CHAPITRE I

Généralité sur les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

I. 1. Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (**Figure I.1**) est un oxyde de métaux de transition très important, est appelé par le nom «Zincite» avec une structure de réseau hexagonale HCP. Il se présente sous forme d'une poudre blanche, floconneuse, jaunissant à la chaleur [1], Il a classé comme un semi-conducteur du group (II-VI) et de type- n.

Il y'a de nombreuses propriétés a fait de lui une semi-conducteur comme des propriétés (magnétiques, optiques, électroniques et chimiques ... etc.) qui permettent d'utiliser dans divers application, très prometteur pour les applications en opto-électronique dans le domaine UV visible.

Les propriétés générales de ZnO montré dans le **tableau I. 1**.

(a)



(b)



Figure I.1. Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et poudre (b)

Tableau I. 1: Propriétés générales de ZnO

Propriétés	Valeur
Masse molaire (g/mol)	81.37
Solubilité dans l'eau (mg/L)	Soluble [2]
Point de fusion (°C)	1975 [3]
Enthalpie de formation à 298k	-348.3
Entropie S0 (JK-1 .mol ⁻¹)	43.6
Capacité calorique Cp (J .mol ⁻¹ K ⁻¹)	40.3 [4] 44.7 à 300K ou 50.6 à 800K [5]
Conductivité thermique (Wcm ⁻¹ K ⁻¹)	0.54 [5]

I.1 .1. Propriétés Structurales et Cristallographiques de ZnO :

L'oxyde de zinc est composé d'atomes d'oxygène et de zinc de formule ZnO. L'oxyde de zinc possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Blende, la phase Rocksalt et la phase Wurtzite (**Figure I.2**).

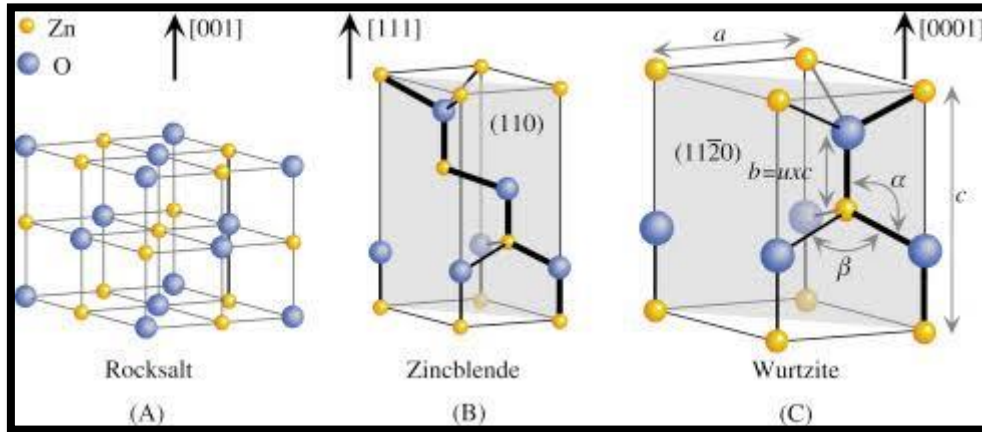


Figure I. 2. Les phases de ZnO : (a) Rocksalt, (b) Zinc blende, (c) Wurtzite

Dans des conditions ambiantes, la structure de Wurtzite est la plus stable thermodynamique (**Figure I.2**). C'est le dernier peut être transformée en structure de sel de roche sous pression élevée [6].

La structure de ZnO appartient au groupe d'espace P6mc. Avec des constantes de cellules d'unité:

$$a = b = 3.249 \text{ \AA} \text{ et } c = 5,207 \text{ \AA}, \text{ où } \alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ. [6, 7]$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène dans les coins d'un tétraèdre et inversement, adoptant une structure de paquet fermée hexagonale. Les rayons ioniques pour Zn²⁺ et O²⁻ sont :

$$R(\text{Zn}^{2+}) = 0.74 \text{ \AA}; \quad R(\text{O}^{2-}) = 1.24 \text{ \AA}.$$

Les positions des atomes de la maille élémentaire sont [8]:

$$\text{Zn}^{2+}: (0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 1/2).$$

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

Il existe une relation entre le rapport (c /a) et le paramètre u en ce que lorsque le rapport (c /a) diminue, le paramètre u augmente de manière.

$u= 0.375$ dans une structure de Wurtzite en hexagonale idéale. Est défini comme la longueur de liaison Zn-O parallèle à l'axe C qui est égal à :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3 a^2} \tag{I.1}$$

a, c : Paramètres cristallins.

Tableau I. 2. Propriétés cristallographiques de ZnO.

Propriété	Valeur
Paramètre cristallin (Å)	a=3.24 c=5.20
Groupe d'espace	P6mc
Coordination (z)	2
Densité volumique (g/cm ³)	5.7

I.1.2. Propriétés électroniques de ZnO :

ZnO est considéré comme un semi-conducteur le plus approprié parmi tous les membres de sa famille pour les UV-Visible à la température ambiante. L'aspect le plus important de la structure de la bande de ZnO est qu'il a un écart de gap direct. Ces états remplissant appelés la bande de valence et l'énergie au sommet des états vides au-dessus de l'écart ont appelés la bande de conduction.

Pour ZnO le bord de bande conduction dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin au point Γ ($k = 0$), le point γ , qui est également la valeur K de la bande valence. Étant donné que, la bande de valence et les bords de bande conduction se produisent sur les mêmes valeurs K, le matériau est appelé semi-conducteur de gap directe [9, 10], six bandes de valence peuvent être observées entre -6 et 0 eV. Ces six bandes de valence correspondent à l'orbitale 2p de l'oxygène qui contribue à la structure de la bande (**Figure I. 2**).

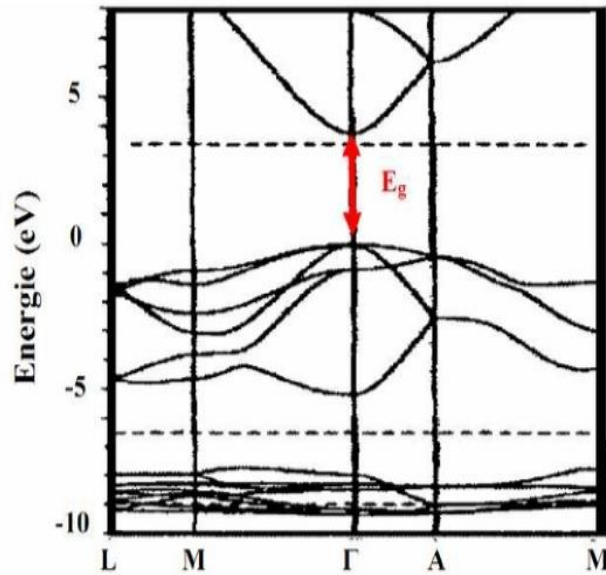
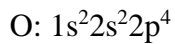
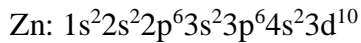


Figure I. 3. Représentation des bandes d'énergie de ZnO

Les configurations électroniques de zinc et de l'oxygène sont :



La réaction montre la formation de ZnO stœchiométrique :

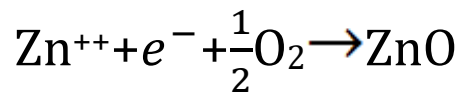


Tableau I. 3. Quelques propriétés électriques de ZnO

Propriété	Valeur
Conductivité σ (Ωcm)	$-1 > 10^3$
Résistivité ρ ($\Omega.\text{cm}$)	$105 \cdot 10^{-3}$
Mobilité μ ($\text{cm}^2 / \text{V.s}$)	$10 \cdot 10^2$
Densités électroniques N (cm^{-3})	$10^{18} \cdot 10^{20}$
Energie E_g (eV)	3.2-3.3
Constante diélectrique	$\epsilon_{11}=8.33, \epsilon_{33}=8.84$ [11].

1.1.3. Propriétés optiques de ZnO :

ZnO est un matériau transparent ayant un gap direct, possédant une large bande interdite d'environ de 3,37 eV sous forme massif à température ambiante [12].

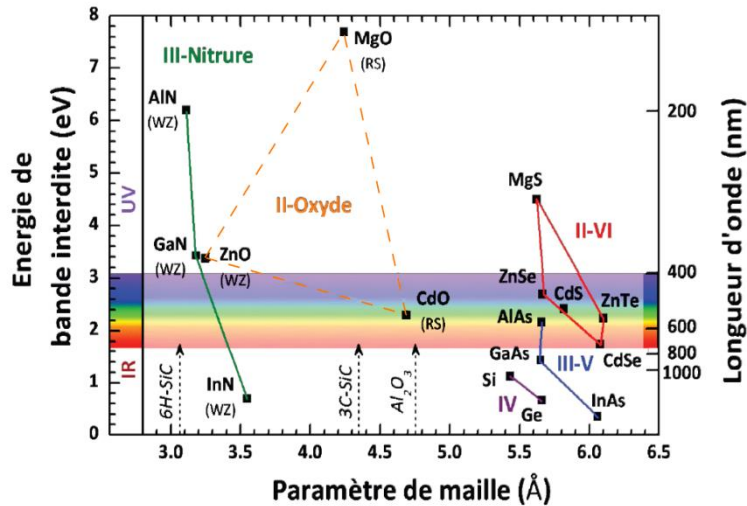


Figure I.4. Bande d'énergie du ZnO et divers semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille [13]

Une autre propriété importante d'oxyde de zinc est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90% dans le cas d'une meilleure qualité cristalline il est sa forte transmittance, le ZnO est sa forte liaison excitonique de l'ordre de 60 meV. Sous forme de couche mince les propriétés optiques d'oxyde de zinc dépendent des conditions de préparations, la méthode de dépôt utilisée. Le traitement thermique appliqué, l'épaisseur de la couche, le type et la concentration du dopant, et le type du substrat utilise. L'indice de réfraction de ZnO sous forme de couche mince à une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 [14].

Tableau I. 4. Quelques propriétés optiques de ZnO

Propriétés	Valeur
Transmittance (%)	>90%
Coefficient d'absorption α (cm^{-1})	10^4
Indice de réfraction n	1.90 et 2.20 [14]
Energie de liaison d'excitation (meV)	60

I. 2. Oxyde de nickel :

L'oxyde de nickel est composé d'atomes d'oxygène et de nickel, NiO est un oxyde basique appelé par le nom « Bunsénite », Il se présente sous forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode de préparation, NiO avec une structure de réseau CFC (Cubique Faces Centré), Il a été classé comme un semi-conducteur de type-p du group (VIII-VI), l'oxyde de nickel possède un ensemble des propriétés (optiques, magnétiques, électroniques et chimiques) qui permettent d'utiliser dans divers application.

Le **tableau I. 5** montre quelques propriétés générales de NiO.

La **Figure I. 5** montre le nombre de publications publiées (2005-2014) concernant l'étude sur le NiO.

Tableau I. 5. Propriétés générales de NiO

Propriété	Valeur
Numéro atomique	18 [15]
moyen Masse atomique moyen (g)	27.35 [15]
Masse molaire (g/mol)	74.69 [16]
Point d'ébullition (°C)	>2000[16]
Solubilité dans l'eau (mg/L)	1.1 à 20°C [16], insoluble [17].
Point de fusion (°C)	1990 [18], 1960 [19]
Enthalpie de formation à 298k	-240 KJ/mole d'atomes
Entropie S0 (JK-1 .mol ⁻¹)	38.00 [19]

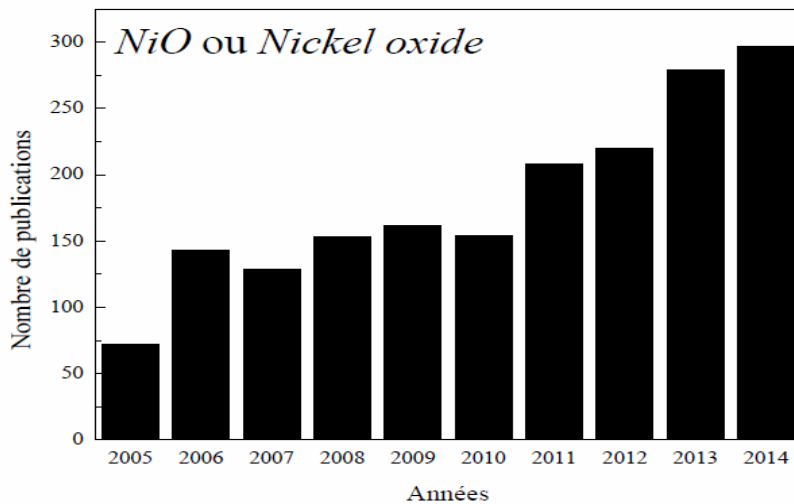


Figure I. 5. Nombre de publications publiées (2005-2014) à propos de l'étude sur le NiO.

I.2.1. Propriétés Structurales et Cristallographiques de NiO :

L'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans une structure cubique CFC de type NaCl (rocksalt) [20,21]. Représentée dans la **Figure I. 6** avec un groupe d'espace Fm3m [22] et un paramètre de maille égal 4,177 Å et $\alpha=90^\circ$ ($a=b=c$, $\alpha=\gamma=\beta$) à la température ambiante.

La structure de NiO composée de deux sous réseau identiques A et B tel que tout atome du sous réseau A n'a que des voisins appartenant au sous réseau B et A réciproque. Le sous réseau de l'anion (O^{2-}) et le sous réseau de cation (Ni^{+2}), le plan (100) est un plan mixte composé de 50% de Ni et de 50% de O, les plans (111) sont alternativement.

Les ions Ni^{2+} et O^{2-} alternant au long de la direction [111], la magnétisation liée au plan (111). L'oxyde de nickel a une anisotropie magnéto cristalline faible. La face (111) est une face polaire donc non stable et la face (100) est une face non polaire donc stable [23].

Les rayons ioniques de NiO :

$R(Ni^{2+})=72.0 \text{ Pm}$; $R(O^{2-})=140 \text{ Pm}$ [24].

Les positions des atomes de la maille élémentaire sont :

$O^{2-} : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $Ni^{2+} : (0.0.0)$

Les propriétés cristallographiques de cet oxyde sont résumées dans le **tableau I. 6**.

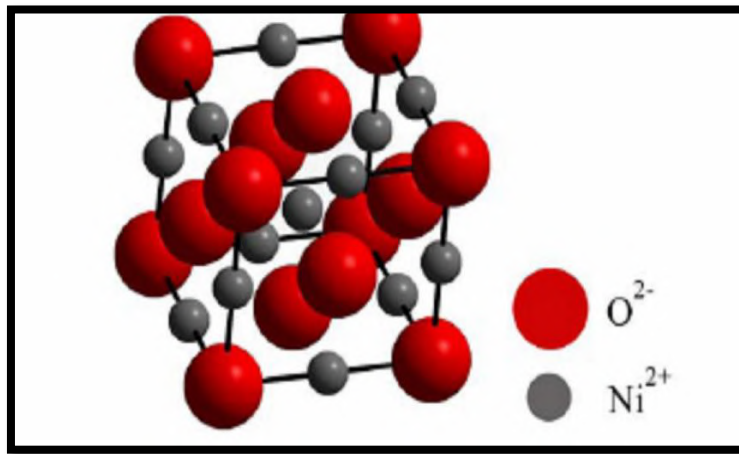


Figure I. 6. Structure du nickel d'oxyde de nickel.

Tableau I. 6 .Propriétés cristallographiques de NiO.

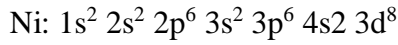
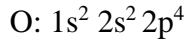
Propriété	Valeur
Paramètre cristallin (Å)	a=4.177
Groupe spatial	Fm3m
Coordination (z)	4
Densité volumique (g/cm ³)	6.72

I.2.2. Propriétés électroniques NiO:

L'oxyde de nickel est un semi-conducteur de type-p avec une bande de gap 3,6 à 4 eV [25]., la **Figure I. 7** montre des bandes d'énergie, et un matériau antiferromagnétique bien connu.

Les propriétés magnétiques de NiO est dû à la présence d'une bande d'énergie dite «bande d». Le niveau d'énergie de sous couche électronique 3d responsable du magnétisme était légèrement supérieur à celui de la sous couche de conduction 4s [26].

Les configurations électroniques l'oxygène de nickel sont les suivantes:



Pour préserver la neutralité électrique globale dans le cristal, deux ions Ni^{2+} doivent être convertis en Ni^{3+} pour chaque site Ni^{2+} vacant. Les ions Ni^{3+} introduits dans le cristal peuvent ainsi être conseillés d'être des centres positifs capables de sauter d'un site Ni^{2+} à un autre. Lorsqu'un électron houblon d'un site Ni^{2+} à un site Ni^{3+} , il est comme si un trou positif se déplace autour des sites Ni^{2+} . Ainsi la surcharge d'oxygène rend le NiO en tant que semi-conducteur de type-p [27].

Tableau I. 7 montre les propriétés électriques de NiO.

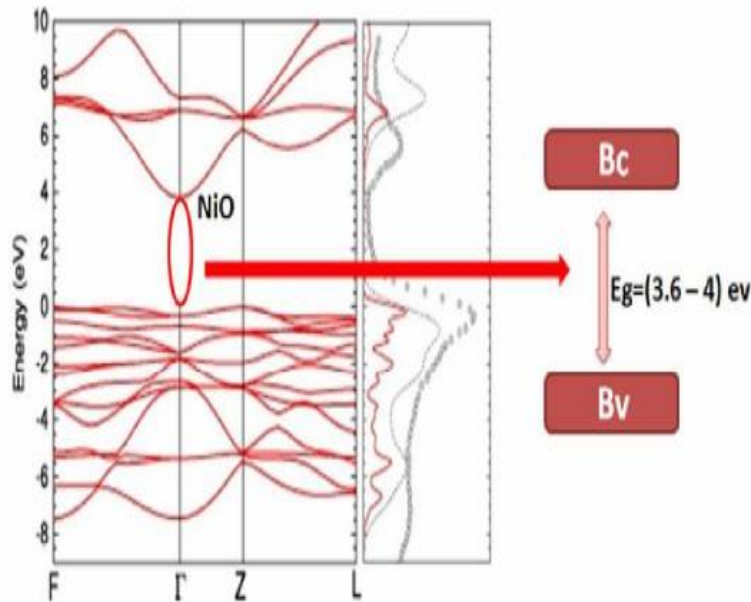


Figure I. 7. Représentation des bandes d'énergie de NiO

Tableau I. 7. Propriétés électriques de NiO

Propriété	Valeur
Conductivité σ (Ωcm)	$\sigma \leq 10$ [28]
Mobilité μ ($\text{cm}^2 / \text{V.s}$)	0.1-1 [29]
Densités électroniques n (cm^3)	$10^{18} - 10^{19}$ [29]
Energie de bande interdite E_g (eV)	3.5-4 [15]
Constante diélectrique	11.9 [15]

I.2.3. Propriétés Optiques NiO :

Les propriétés optiques du oxyde de nickel est classé comme un oxyde basique, un matériau transparent dans le visible et la valeur de bande énergétique pour lui est estimée 3.6 - 4 Ev [30].

Le **Tableau I. 8** montre les propriétés optiques de NiO.

Tableau I. 8. Propriétés optiques de NiO.

Propriétés	Valeur
Transmittance (%)	40-80%
Indice de réfraction n	2.33 [30]

I. 3. Hétérojonction :

Les hétérojonctions désignent la jonction entre deux semi-conducteurs de gaps différents, si les deux semi-conducteurs sont de même type on dit que l'hétérojonction est isotype et s'ils sont différents on dit qu'elle est anisotype. Il s'agit d'une jonction épitaxie, c'est à dire, obtenue par croissance directe d'un cristal semi-conducteur sur un plan réticulaire de surface d'un autre cristal. Une telle croissance ne peut se faire que si les constantes de réseau des deux semi-conducteurs sont suffisamment proches, de manière à éviter la présence de à la jonction parce que l'épitaxie se réalise à haute température. L'apparition d'un pic qui peut également apparaître dans la bande de valence selon la nature et le dopage des deux semi-conducteurs.

Selon le type de dopage utilise pour les semi-conducteurs, deux hétérojonctions se distinguent:

- a. Les premières sont les hétérojonctions isotypes, pour lesquelles les deux semi-conducteurs sont de même type de dopage
- b. Les secondes sont les hétérojonctions anisotypes, pour lesquelles les deux semi-conducteurs sont dopés différemment.

I.4. Applications des TCOs:

I.4.1 Cellule photovoltaïque :

Les cellules photovoltaïques sont des systèmes constitués de films minces de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la conversion de la lumière en électricité, appelée effet photovoltaïque. Cette transformation d'énergie électrique utilisé qui permet de capter l'énergie des photons incidents sur la surface de la cellule e pour libérer des porteurs de charge depuis la bande de valence vers la bande de conduction. La lumière est absorbée par le semi-conducteur et fait des électrons pour gagner suffisamment d'énergie pour sauter de la bande de la valence à la bande de conduction. Les frais sont distribués par circuit externe par l'utilisation de contacts. Les charges peuvent alors circuler dans un circuit externe et générer un courant électrique [31].

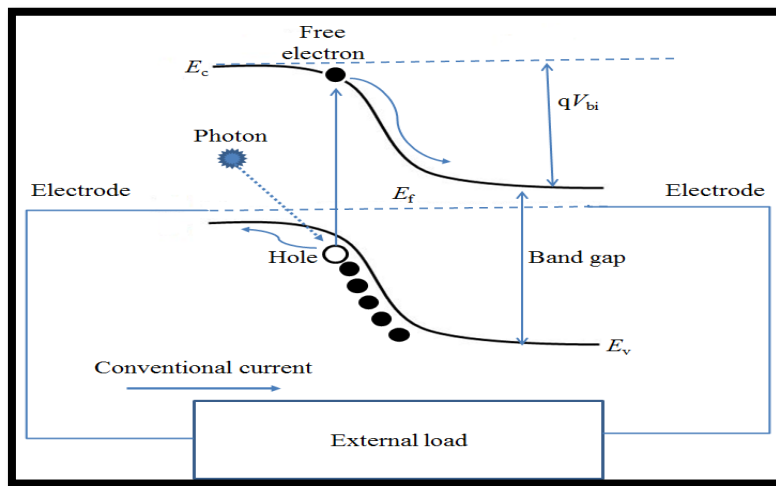


Figure I. 8. Effet photovoltaïque.

I.4.2 Diodes électroluminescentes organiques (OLED) :

Les OLED multicouches sont des dispositifs de film consistant en une couche d'émettrice et de la couche de transport de trous de manière organique incorporée entre les électrodes d'anode et de cathode.

L'électrode supérieure est généralement très réfléchissante alors que l'électrode inférieure présente un film mince de transparence élevée déposé sur un substrat transparent approprié. Simplement, la tension est appliquée entre les électrodes d'anode et de cathode. Les trous sont injectés de la cathode et des électrons de l'électrode d'anode par le courant électrique. Les charges injectées se réunissent et se combinent dans une couche émissive. Les photons

sont créés, la lumière est émise, dans une fréquence correspondant à l'écart d'énergie entre bande de conduction et bande de valence de cette couche émissive [32].

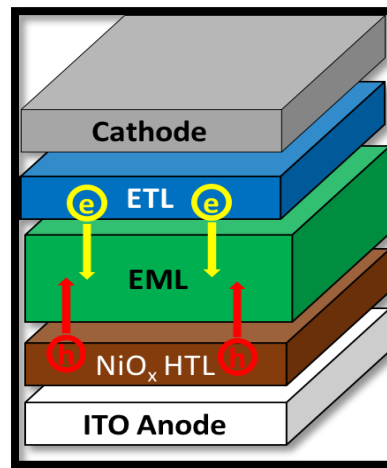


Figure I.9. Les diodes électroluminescentes organiques.

I.4.3 Capteur de gaz

Comme le montre la figure (I.10), lorsque les molécules d'O₂ sont adsorbées sur la surface des oxydes métalliques, elles extraient des électrons de la bande de conduction CE et trompétraient les électrons à la surface sous forme d'ions, l'oxygène est adsorbé sous la forme de O²⁻, O Cela mènera une bande de Gap et une région appauvrie d'électrons. La région pauvre aux électrons est appelée couche d'espace-charge, dont l'épaisseur est la longueur de la région de flexion de bande. La réaction de ces espèces d'oxygène avec réduction des gaz ou une adsorption concurrentielle et le remplacement de l'oxygène adsorbé par d'autres molécules diminue et peut inverser la flexion de la bande, entraînant une conductivité accrue [33].

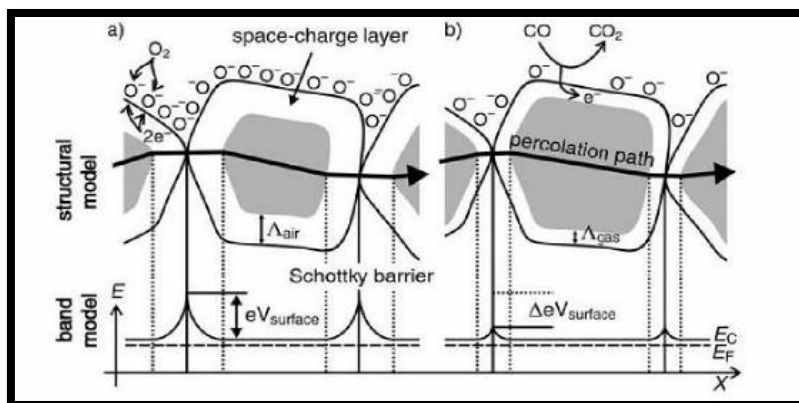


Figure I. 10. Modèles structurel set de bande de mécanisme conducteur lors de l'exposition au gaz

Références

- [1] W. D. Vann, R. L. Wagner, and A. W. Castleman, Jr., Gas-Phase Reactions of Nickel Oxide Clusters with Nitric Oxide. 1. Formation of Nitrogen Dioxide on Nickel Oxide Cluster Anions, *J. Phys. Chem. A*, 102, 1708-1718 (1998).
- [2] A. Bougrine , A. El Hichou , M. Addou, J. Ebothé , A. Kachouane , M. Troyon Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis *Materials Chemistry and Physics* 80 438–445 (2003).
- [3] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).
- [4] Y. Igasaki and H. Saito, “Substrate temperature dependence of electrical properties of ZnO:Al epitaxial films on sapphire (1⁻210),” *J. Appl. Phys.*, vol. 69, pp. 2190–2195, (Feb. 1991).
- [5] Anne LENESTOUR, thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2006).
- [6] Morkoç, H.; Özgür, Ü. General Properties of ZnO. In *Zinc Oxide*; Wiley-VCH, 2009, pp 1-76.
- [7] Neri, G. First Fifty Years of Chemoresistive Gas Sensors. *Chemosensors* 2015, 3 (1), 1.
- [8] HAFDALLAH Abdelkader, « Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices », thèse de doctorat, Université frères mentour constantine (2016).
- [9] Ivanov and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* 24. 7273-7276 (1981).
- [10] W. Göpel, J. Pollmann, I. Ivanov and B. Reihl, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 3144-3150.
- [11] Anne LENESTOUR, thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2006)
- [12] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, *physica status solidi b*, 229, 2, 911(2001).
- [13] A. Janotti et C. G. Van de Walle. « Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor ». *Reports on Progress in Physics* 72.12 (2009), p. 126501 (cf. p. 25, 108, 110– 111).
- [14] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).

- [15] Séverine Le PEVEDIC, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie PARIS VI (2007).
- [16] A. PICHARD : annick. pichard@ineris.fr, M. BISSON, N. HOUEIX, G. GAY - B. JOLIBOIS - G. LACROIX, J.P. LEFEVRE, H. MAGAUD, A. MORIN, S. TISSOT, I N E R I S - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 27/07/2006.
- [17] Stefan STANESCU, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, (2002).
- [18] Simon PERUSIN, thèse de doctorat N° d'ordre : 2164, Université TOULOUSE (2004).
- [19] P. Puspharajah, S. Radhakrishna, and A. K. Arof, "Transparent conducting lithium-doped nickel oxide thin films by spray pyrolysis technique," J. Mater.Sci., vol. 32, pp. 3001–3006, (1997).
- [20] V. Marcio, P. S. Renan and I. C. Susana, "Synthesis and characterization of stable Co and Cd doped nickel hydroxide nanoparticles for electrochemical applications", Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 16, No.1, (2009), 35-40,
- [21] P. S. Patil, L. D. Kadam, "Preparation and characterization of spray p
- [22] Stefan STANESCU, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, (2002).
- [23] Séverine Le PEVEDIC, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI (2007).
- [24] Stefan STANESCU, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, (2002).
- [25] Rafia Barir, Boubaker BEN HAOUA, Rachid GHERIANI, Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray Pyrolyse.
- [26] M. Belkhir, Structure de bandes à spin polarisé par la méthode des fonctions localisées : application à MnO et NiO ,Thèse de doctorat, Université de Metz (1988).
- [27] S. Benhamida, "Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Ela oré Par Spray Pyrolyse", Doctoral Thesis, Biskra University, (2018), Algeria
- [28] Randy. L. Huffman, thèse de master de science, université Oregon state (2002).

[29] H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, "Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 236, pp. 27–31, (1993).

[30] Esteban Damian Avendanosoto, *These De Doctorat, Acta Universitatis Up Saliensis Uppsala* (2004).

[31] Neftalí, A., & Mendoza, C. (2017). Influence of the p-type layer on the performance and stability of thin film silicon solar cells. *March*.

[32] D. Mohmed Thesis these Doctorate ,Physics of thin films Preparation and characterization of Titanium dioxide and Zinc oxide thin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications (2020).

[33] B. EKİM SARAÇ, mémoire master of science « Instructural and optoelectronic properties of sol-gel derived nickel oxide thin films », 9-15, (2017).

CHAPITRE II

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

II. 1. Méthodes d'élaboration

II. 1. 1 Définition des couches minces

Une couche mince c'est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat". Typiquement ce sont des couches entre 10 nm et 1 µm d'épaisseur. Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue en trois étapes [1] :

- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

Selon le processus suivi, ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou bien superposées. La **figure II.1** illustre, de façon générale, les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces [2].

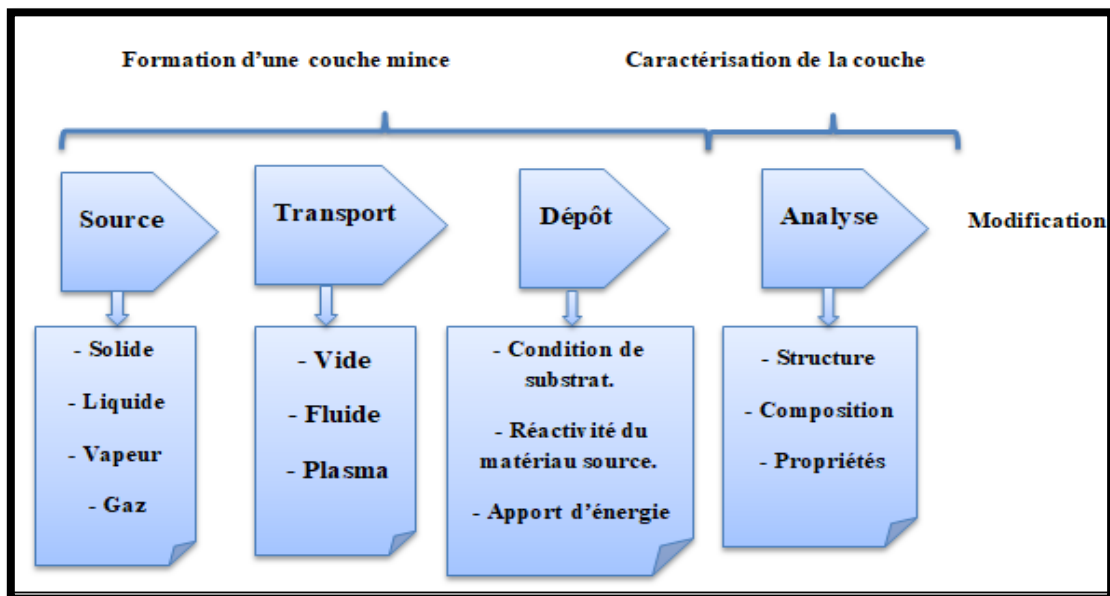


Figure II. 1. Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces.

II. 1. 2. Principe de dépôt de couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat). Les particules du matériau du revêtement doivent, dans certains processus, traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. Alors que dans d'autres processus un milieu neutre est suffisant. A l'arrivée sur le substrat, une fraction de la particule de revêtement adhère ou réagissent chimiquement avec le substrat.

Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragments de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz ou le vide (**Figure II.2**).

A/ Solide : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat qui forment une couches. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solide.

B/ milieu liquide : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état.

C/ gaz ou vide : dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

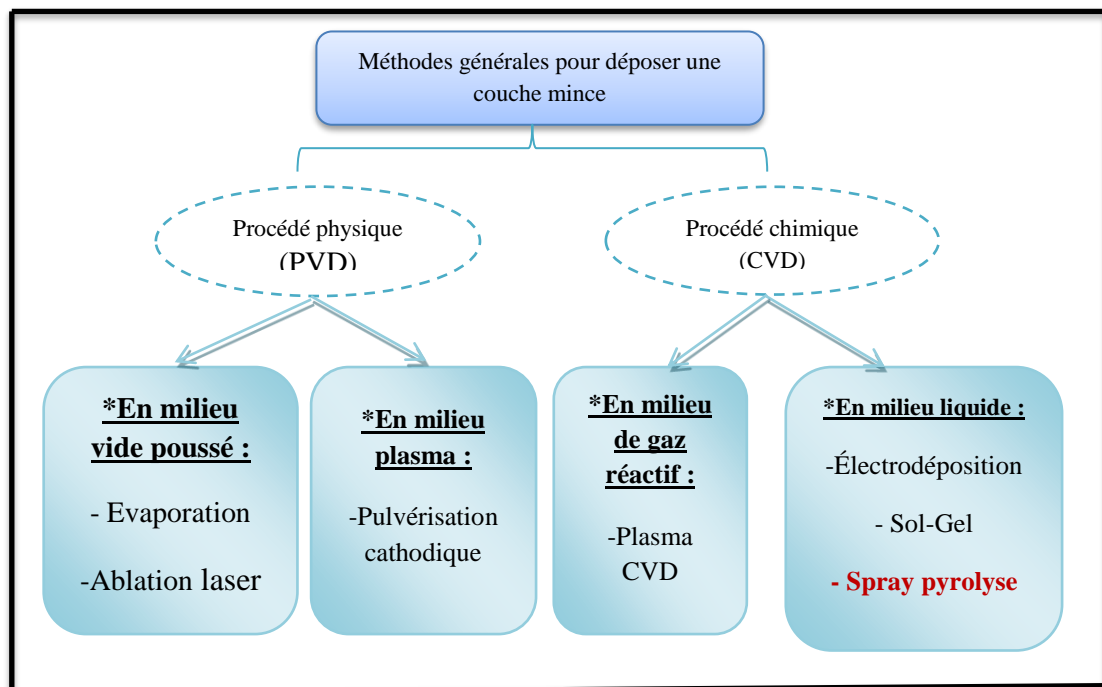


Figure II. 2. Technique générales pour déposer une couche mince

II. 1. 3. Méthode spray pyrolyse

Les couches minces utilisées dans cette étude ont été réalisées par spray pyrolyse. Cette technique qui est une intermédiaire entre la pulvérisation pneumatique et le dépôt chimique en phase vapeur, semble être très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne le coût d'équipement (**Figure II. 3**).

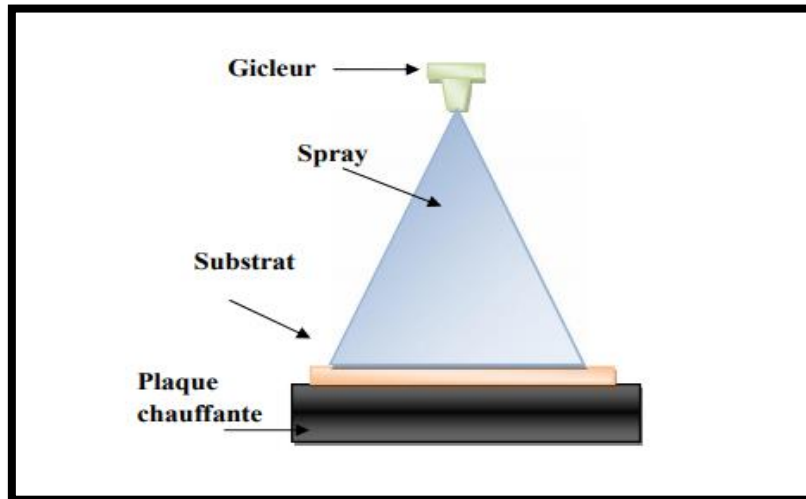


Figure II.3. Schéma général de spray pyrolyse [3].

Les avantages de la pyrolyse par pulvérisation sur les autres techniques similaires, résumés par Filipovic, sont (Filipovic, 2012):

- La pyrolyse par pulvérisation est rentable et peut être facilement réalisée.
- Les substrats avec des géométries complexes peuvent être revêtus.
- Les couches déposées sont relativement uniformes et de haute qualité.
- Le processus ne requiert pas de hautes températures (jusqu'à ~500 °C).
- Ce procédé est reproductible, ce qui lui donne un potentiel de production de masse.

➤ **Principe de cette méthode**

La technique consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé. Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par un atomiseur sous la pression d'un gaz. La température du substrat est un paramètre important qui assure l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche [4]. L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la

solution à pulvériser et du temps de dépôt. Le dépôt peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [5], ou dans une enceinte dans le cas inverse [6].

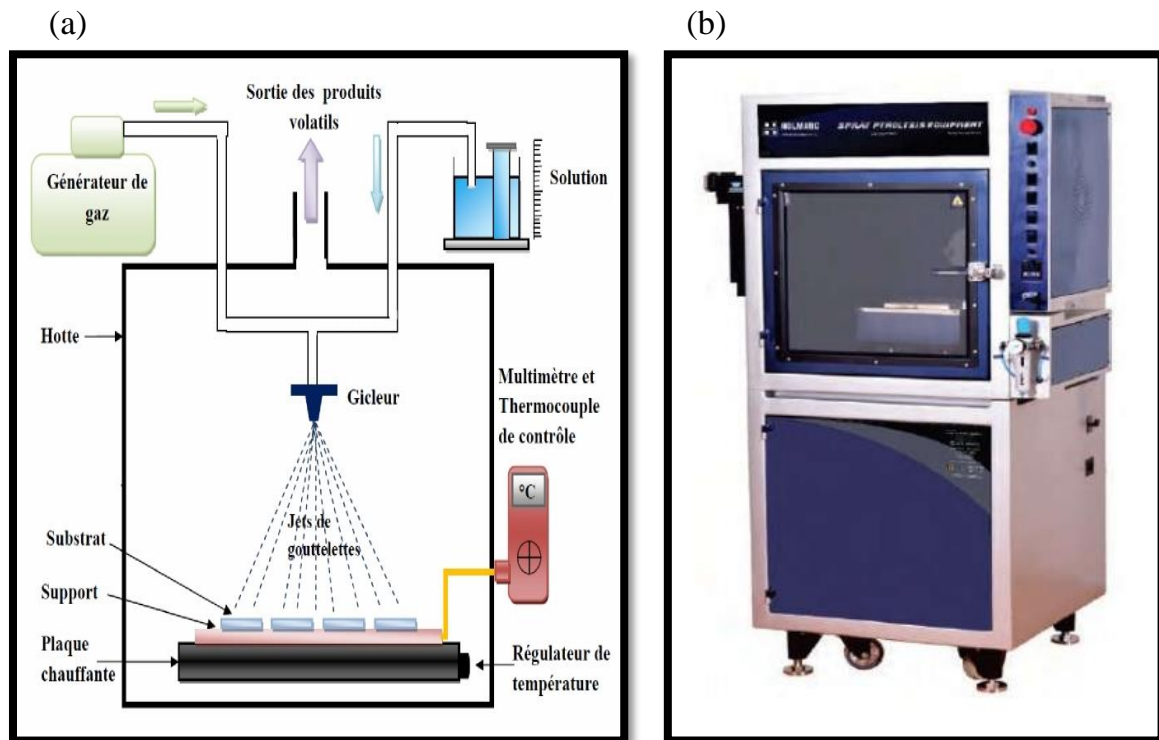


Figure II. 4. (a) Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse,

(b) dispositif de spray pyrolyse (laboratoire LRPPS)

Pulvérisateur (ou Gicleur) : est un atomiseur pneumatique en lucite qui est une matière en plastique résistante aux attaques chimiques provoquées par les solutions utilisées. Le gicleur comprend deux canaux, l'un pour la solution et l'autre pour le gaz qui se joignent à l'extrémité inférieure du gicleur, assurant ainsi la pulvérisation de la solution sur les substrats.

Système de chauffage : constitué d'une plaque portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique. Elle est munie d'un système de régulation qui minimise les différences de température à l'équilibre provoquées par la solution pulvérisée et le flux du gaz porteur ayant le rôle de chauffer le substrat jusqu'à la température de formation du composé.

Thermocouple de contrôle : Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un thermomètre permettant la lecture directe de la température. Il nous est également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.

Générateur du gaz: permet de transformer la solution au niveau du gicleur jusqu'au substrat. La conduite du gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer.

➤ **Mécanisme de déposition**

Processus de dépôt de pulvérisation chimique classifié selon le type de réaction en fonction de la température (**figure II. 5**). Ils sont les suivants [7] :

- ❖ **Processus 1:** Une gouttelette atterrit sur le substrat chauffé; Le solvant s'évapore en laissant derrière un solide, qui se décompose.
- ❖ **Processus 2:** Le solvant s'évapore avant que la gouttelette atteigne la surface; Un solide impose la surface où se produit la décomposition.
- ❖ **Processus 3:** Le solvant vaporise lors que la gouttelette approche le substrat; le solide puis fond et vaporise. La vapeur diffuse au substrat pour subir une réaction hétérogène (elles se réfèrent à ce processus comme véritable CVD).
- ❖ **Processus 4:** L'ensemble de la réaction a lieu dans l'état de vapeur. La plupart des dépôts de pyrolyse de pulvérisation sont de type 1 ou 2 [8].

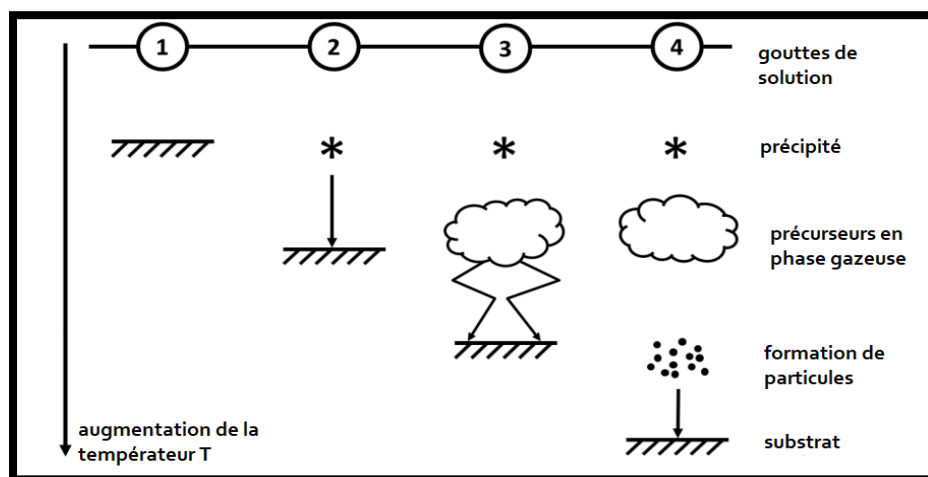


Figure II. 5. Description des processus de dépôt de pulvérisation chimique en fonction de la hausse de la température du substrat. Adapté de Viguié et Spitz [8]

II. 1. 4. Préparation des substrats :

Les dépôts sont effectués sur des substrats d'épaisseur environ. La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat, son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de

poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, aucune imperfection (rayure, planéité, tache...). Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et son uniformité (épaisseur constante). Ces substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage dans l'eau distillé pendant quelques minutes.
- Lavez bien le substrat dans le méthanol.
- Nettoyage avec l'acétone.
- Séchage bien le substrat en utilisant du papier sain.

II. 1. 5. Préparation des solutions sources :

Le dépôt des couches minces de ZnO dopé NiO et non dopé nous avons utilisé deux Sources :

- ❖ Acétate de zinc ($C_4H_6O_8Zn \cdot 2H_2O$) avec une masse molaire ($M=219.49g/mol$),
- ❖ Acétate de nickel ($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) avec une masse molaire ($M= 176.78g/mol$),

a)



b)



Figure II.6 :(a)Acétate de zinc, (b) Acétate de nickel

Ces précurseur a dissous dans 50 ml de méthanol (CH_3OH) pour donner le rapport molaire désiré, dans une concentration molaire 0.1 mol/l.

Les solutions utilisées dans le dépôt de couches minces de composés ZnO :NiO sont préparées en mélangeant des solutions de ZnO et NiO dans le méthanol avec différentes pourcentages molaires (1% ,9 %), en agitant le mélange pendant 1,5 heure.

1. On verse dans un bêcher, sous agitation, 50 ml de méthanol comme un solvant du précurseur.
2. On ajoute une masse pesée 1.097 g de l'acétate de zinc dans le méthanol pour une concentration fixée 0.1 mol/l (**Figure II. 7**).

$$m = M . C . V \quad (I.1)$$

m : La masse de zinc (g).

M: La masse molaire (g/mol).

C : La concentration de la solution (mol/l).

V : volume de méthanol (ml).

3. On mélange pendant 30 minutes, et sous agitation à une température entre 70 et 80.
4. Après, on ajoute une masse pesée en utilisant la relation (I.2) de la masse de l'acétate de nickel, et ajouté dans la solution (méthanol + acétate de zinc).

$$m_{NiO} = \frac{X}{100} \times \frac{m_{ZnO}}{M_{ZnO}} \times M_{NiO} \quad (I.2)$$

X : Le pourcentage de nickel.

m_{ZnO} : La masse de zinc.

M_{ZnO} : La masse molaire de zinc.

M_{NiO} : La masse molaire de nickel.

La masse calculée de nickel :

- NiO(1%) : $m_{NiO}=0,009$ g
- NiO(9%) : $m_{NiO}=0,08$ g

5. Enfin, on mélange la solution pendant 1,5 heures supplémentaires.



Figure II.7 : Les étapes de préparation de solution

Tableau II.1: Les pourcentages molaire des films ZnO, ZN1 et ZN9

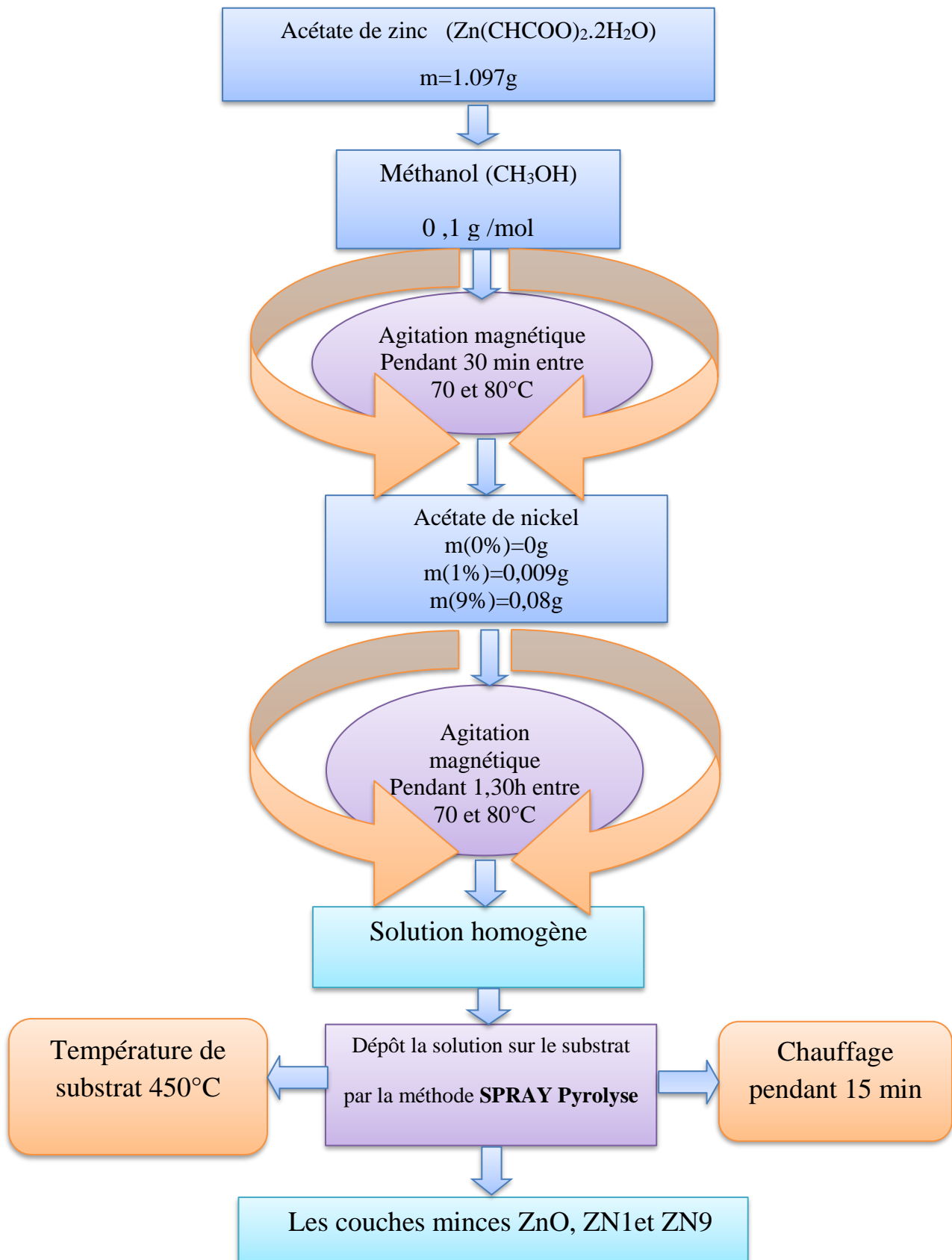
ZnO dopé (molaire%) NiO	Echantillon
0%	ZnO
1%	ZN1
9%	ZN9

II. 1. 6 Le dépôt des couches minces :

Préparation des couches minces ZnO et nanocomposite ZnO-NiO Nous avons utilisé ces solutions avec une molarité fixe pour chaque série d'échantillons préparés de ZnO-NiO en variant la température du substrat (**Figure II. 8**).

- Nous plaçons les substrats en verre sur le porte-substrat (chauffage électrique) et attendons qu'il atteigne la température requise de 450 °c, pour éviter l'effet de la température au le substrat.
- Après vous être assuré que le substrat était chauffé, La solution a été pulvérisée dans une bouteille en verre de 20 ml pendant une courte période de tempsLa solution a été pulvérisée dans une bouteille en verre de 20 ml pendant une courte période de temps Juste pour éviter un refroidissement soudain de la base en verre (le substrat) provoquant des fissures dedans et nous attendons un court laps de temps pour nous assurer le retour de la température du substrat en verre à la température requise et ainsi le processus de pulvérisation se poursuit.
- Une fois le processus de pulvérisation terminé, le radiateur électrique s'éteint, nous laissons la base en verre dessus jusqu'à ce qu'elle atteigne la température ambiante Pour permettre aux films préparés de terminer le processus d'oxydation et de croissance cristalline et également pour éviter de casser la base vitreuse.

Au moyen du processus de décomposition thermochimique, nous obtenons le film ZnO et nanocomposite ZnO-NiO.

**Figure II. 8 :** Protocole de synthèse des films ZnO, ZN1 et ZN9

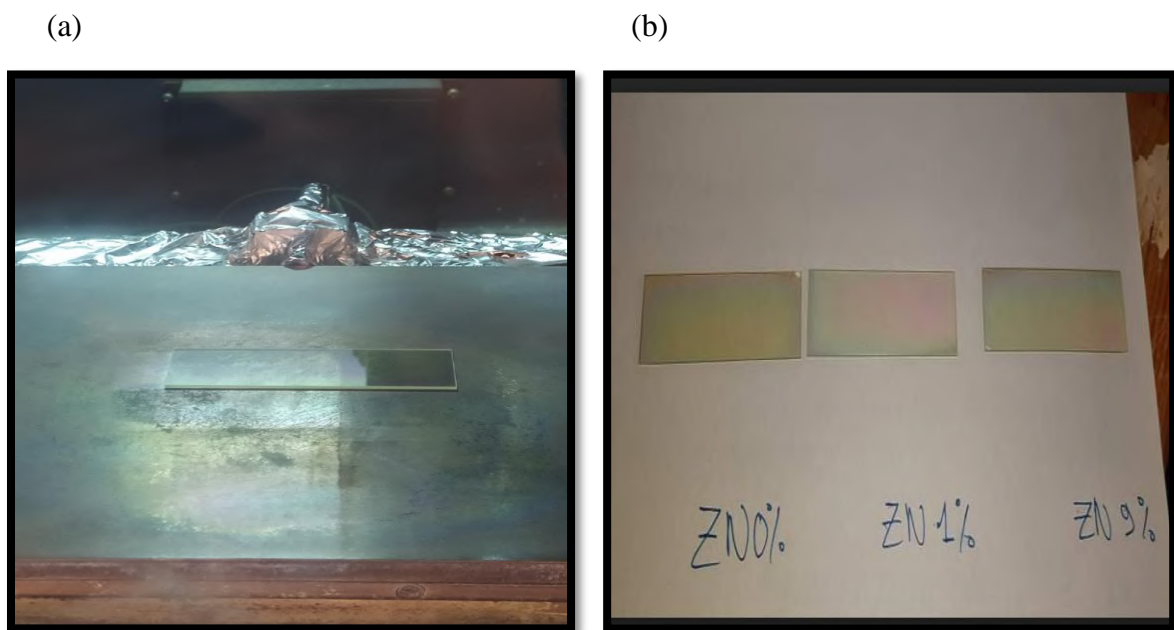


Figure II. 9. (a) Le dépôt des couches minces,
(b) Echantillons des couches minces ZnO, Zn1et Zn9

II. 2. Techniques de caractérisation

II. 2. 1. Diffraction de rayons X (DRX)

Diffraction de rayons X (DRX) l'outil principal utilisé, pour la détermination de la cristallinité des matériaux. Lorsqu'un faisceau de rayon X frappe un cristal, sous un angle θ , l'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente laquelle est caractérisée par le fait que le champ électromagnétique des rayons X incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal. Chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les rayons X incidents [9].

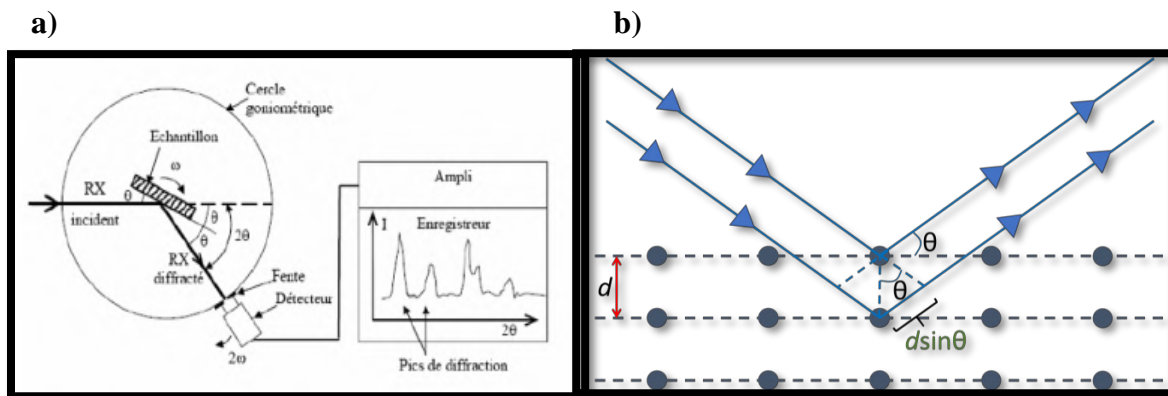


Figure II. 10. Représentation schématique du spectrophotomètre DRX (a). Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques (b).



Figure II.11. Dispositif de Diffraction de rayons X.

L'identification des composés et/ ou des phases est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes $dhkl$ et I_{hkl} fournies par la diffraction des rayons X à celles des références JCPDS.

❖ Fiche JCPDS de la phase ZnO :

Code de référence : 00-036-1451

a (Å) : 3,2498

b (Å) : 3,2498

c (Å) : 5,2066

Liste de pics :

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2.81430	31.770	57.0
2	0	0	2	2.60332	34.422	44.0
3	1	0	1	2.47592	36.253	100.0
4	1	0	2	1.91114	47.539	23.0
5	1	1	0	1.62472	56.603	32.0
6	1	0	3	1.47712	62.864	29.0
7	2	0	0	1.40715	66.380	4.0
8	1	1	2	1.37818	67.963	23.0
9	2	0	1	1.35825	69.100	11.0
10	0	0	4	1.30174	72.562	2.0
11	2	0	2	1.23801	76.955	4.0
12	1	0	4	1.18162	81.370	1.0
13	2	0	3	1.09312	89.607	7.0
14	2	1	0	1.06384	92.784	3.0
15	2	1	1	1.04226	95.304	6.0
16	1	1	4	1.01595	98.613	4.0
17	2	1	2	0.98464	102.946	2.0
18	1	0	5	0.97663	104.134	5.0
19	2	0	4	0.95561	107.430	1.0
20	3	0	0	0.93812	110.392	3.0
21	2	1	3	0.90694	116.279	8.0
22	3	0	2	0.88256	121.572	4.0
23	0	0	6	0.86768	125.188	1.0
24	2	0	5	0.83703	133.932	3.0
25	1	0	6	0.82928	136.521	1.0
26	2	1	4	0.82370	138.513	2.0
27	2	2	0	0.81247	142.918	3.0

❖ Fiche JCPDS de la phase NiO :

Code de référence : 00-075-0197

a (Å) : 4,1700

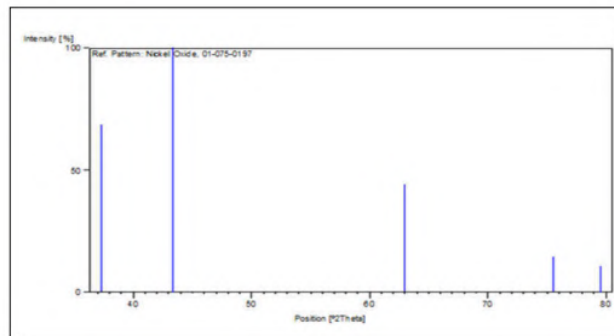
b (Å) : 4,1700

c (Å) : 4,1700

Liste de pics :

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.40755	37.320	68.8
2	2	0	0	2.08500	43.363	100.0
3	2	2	0	1.47432	62.997	43.7
4	3	1	1	1.25730	75.564	14.3
5	2	2	2	1.20378	79.569	10.4

Stick Pattern



Détermination de la taille des cristallites :

Le calcul des paramètres de maille (a et c) de ZnO hexagonale se fait en utilisant les relations suivantes :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h+k+l)^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (II.3) \quad ; \quad 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (II.4)$$

Avec : n = 1,2,...ordre de diffraction

Selon la loi de Bragg, on a

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \quad (II.5) \quad ; \quad c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(200)}} \quad (II.6)$$

Détermination de la taille des grains (D) des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. D est calculé en utilisant la formule de Debye-Scherrer [10,11]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} ; \quad (II.7)$$

L'analyse des spectres DRX permet d'obtenir les informations suivantes :

- Les phases cristallines (positions des pics).
- La finesse du pic renseigne sur la qualité cristalline.
- Le nombre de pics donne des indications sur le caractère mono ou polycristallin.
- La largeur à mi-hauteur des pics permet de mesurer la taille des grains.
- Les paramètres de maille.

Détermination des contraintes :

La déformation e_{zz} suivant l'axe c perpendiculaire au plan du substrat est calculée à partir du paramètre de maille c :
$$e_{zz} = \frac{c_e - c_{fum}}{c_e} \quad (\text{II.8})$$

La contrainte résiduelle σ parallèle à la surface de la couche est exprimée comme:

$$\sigma = 2C_{13} - \left(\frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right) e_{zz} \quad (\text{II.9})$$

$$\text{Avec, } C_{33}^{couche} = \frac{0,99C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})} \quad (\text{II.10})$$

Où C_{ij} les constantes élastiques de ZnO ayant les valeurs suivantes : $C_{11} = 209.7$ GPa,

$C_{12} = 121.1$ GPa, $C_{13} = 105.1$ GPa, $C_{33} = 210.9$ GPa

II. 2. 2. Spectroscopie UV -Visible :

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances (**Figure II.12**). Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un

niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [12].

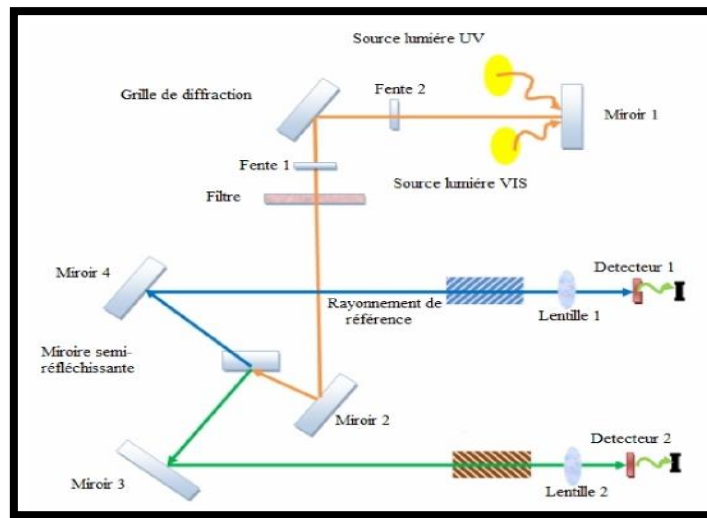


Figure II. 12. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [13]

A partir du spectre de transmission d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée la loi de Beer :

$$T = e^{-\alpha d} ; \tag{II.11}$$

Si on exprime la transmittance T (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \text{ et } k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} ; \tag{II.12}$$

Avec: d l'épaisseur de film.

Pour déterminer les valeurs du gap d'une couche mince, on a utilisé la **méthode de Tauc** (Figure II .13):

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \tag{II.13}$$

le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption:

Dans cette formule, B est une constante et m est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de m permises sont $1/2$ pour une transition directe autorisée, $2/3$ pour une transition indirecte autorisée.

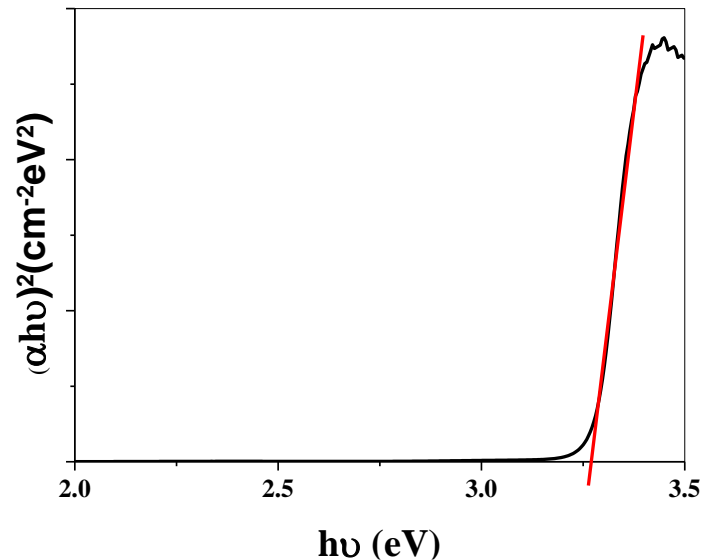


Figure II .13. Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.

II. 2. 3. Spectroscopie des lignes noires :

Le principe de la spectroscopie des lignes noires est de réaliser une excitation sélective des modes guidés d'un film mince par couplage par champ évanescent [14-20]. Un prisme est approché de la couche mince à analyser pour former le système « substrat, couche mince, gap d'air, prisme ». Le faisceau incident subit une réflexion totale sur la base du prisme. Dans cette configuration, l'amplitude de l'onde présente dans le gap d'air décroît exponentiellement avec la profondeur, il s'agit d'une onde évanescente. D'autre part, la couche mince étudiée peut être assimilée à un guide d'ondes plan dans laquelle il existe un nombre fini de modes de propagation donnés par l'équation de dispersion. Le couplage est obtenu lorsqu'est réalisé l'accord de phase entre l'onde incidente et un des modes guidés. Cela se produit quand la composante horizontale du vecteur d'ondes incidente dans le prisme est égale à celle du mode guidé à exciter (β_m). En faisant varier l'angle d'incidence θ on obtient les différentes conditions d'accord de phase pour chaque mode de propagation guidé de la couche mince. A chaque couplage la fraction de l'onde transmise dans la couche mince est soustraite au signal réfléchi. Si on enregistre l'intensité du faisceau réfléchi en fonction de l'angle d'incidence on obtient donc un spectre comportant des pics d'absorption pour chaque angle qui réalise l'accord de phase (angle synchrone).

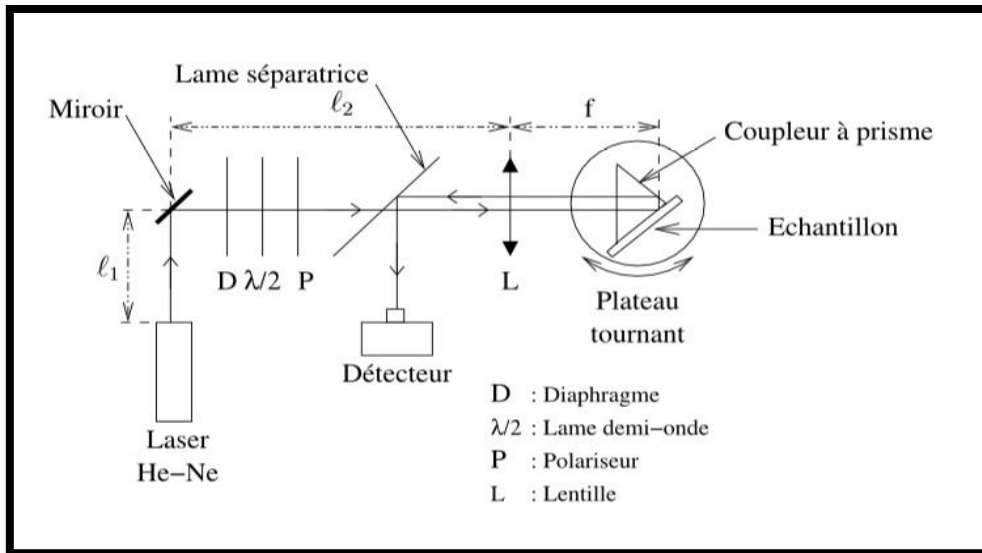


Figure II. 14. Schéma du dispositif de spectroscopie linges noires.

La propagation de la lumière dans le guide d'onde est fonction de l'orientation du prisme par rapport au faisceau incident, On peut dire, ces différentes orientations que l'on peut déterminer l'indice effectif du mode N_m , En utilisant la relation de Descartes aux différentes interfaces :

$$N_m = n_p \sin \left(\sin^{-1} \left(\frac{\sin \theta_m}{n_p} \right) + A_p \right) \quad (\text{II.14})$$

Avec : n_p : Indice de prisme ($n_p=2.8639$ (TE) et 2.5822 (TM) à 632.8 nm).

A_p : Angle du prisme ($A_p=44.60^\circ$).

θ_m : Angle d'incidence du mode d'ordre m .

A partir de la position angulaire de ces modes guidés (différentes valeurs de N_m), on détermine les indices effectifs par le calcul à partir des équations aux valeurs propres des modes transverses électriques (TE) et transverses magnétiques (TM).

- Pour les modes TE :

$$\frac{2\pi}{\lambda} e \sqrt{n_f^2 - N_m^2} = \arctan \left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_c^2}{n_f^2 - N_m^2}} \right) + \arctan \left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_m^2}} \right) + m\pi \quad (\text{II.15})$$

- Pour les modes TM :

$$\frac{2\pi}{\lambda} e \sqrt{n_f^2 - N_m^2} = \arctan\left(\frac{n_f^2}{n_c^2} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_c^2}{n_f^2 - N_m^2}}\right) + \frac{n_f^2}{n_s^2} \arctan\left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_m^2}}\right) + m\pi \quad (\text{II.16})$$

n_c : Indice de réfraction de la gaine d'air supérieure ($n_c = 1$),

n_s : Indice de réfraction de substrat,

λ : Longueur d'onde du faisceau laser ($\lambda=632.8$ nm).

II. 2. 4. Principe de Mesures de l'effet Hall :

L'effet Hall classique a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall (**Figure II.15**). Lorsqu'un courant électrique traverse un matériau conducteur immergé dans un champ magnétique perpendiculaire à celui-ci, il apparaît une tension, appelée tension de Hall, dans une direction perpendiculaire à la direction du courant et du champ magnétique. Cette expérience permis à Edwin Herbert Hall de déterminer le type des porteurs de charge dans un matériau conducteur grâce au signe de la tension de Hall. En effet, les porteurs de charge (électrons et trous) sont déviés de leur trajectoire dans le plan de manière différente par la force de Lorentz exercée par le champ magnétique [21] (**Figure II.16. a**).

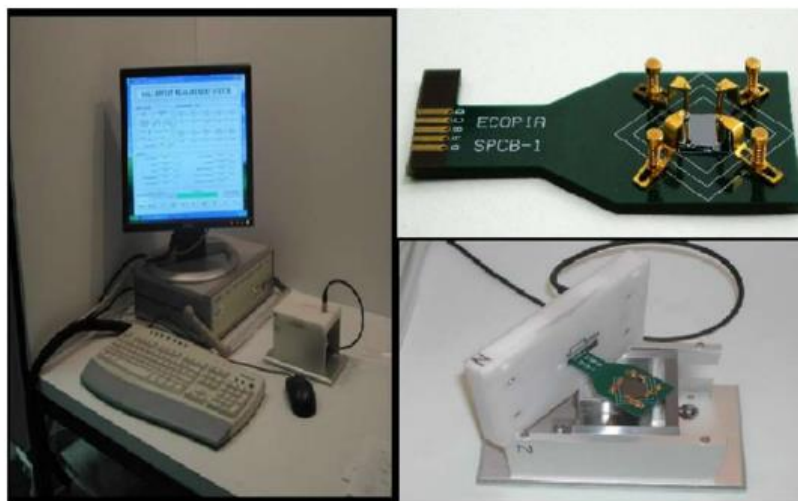


Figure II.15. Dispositif de mesure de l'effet Hall.

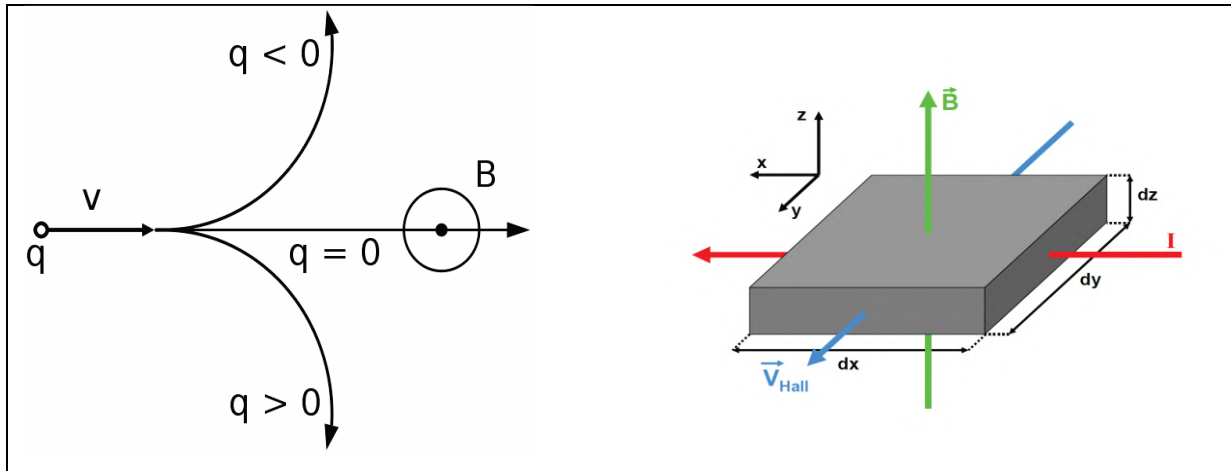


Figure II. 16. Trajectoire d'une particule chargée en présence d'un champ magnétique(a). Principe de l'expérience de Hall sur un échantillon massif (b) [22].

Dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée tension de Hall (V_H) :

$$V_H = \frac{IB}{eN_H d} \quad (\text{II.17})$$

e : charge de l'électron.

N_H : la concentration des porteurs de charge.

On peut déduire une résistance moyenne R_m (en Ω) qui va permettre de déterminer la résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) de la couche mince analysée d'épaisseur e (en cm) par la relation suivante:

$$\rho = \frac{\pi \times e \times R_m}{\ln(2)} \quad (\text{II.18})$$

On peut obtenir la valeur de la tension de Hall moyenne U_{hm} (en V) et déterminer n (ou p) ainsi que la nature des porteurs libres (électrons ou trous) par l'intermédiaire du signe associée à la charge q (en C) grâce à la formule suivante :

$$n(\text{ou } p) = \frac{I_{h \times B}}{\pm q \times U_{hm} \times e} \quad (\text{II.19})$$

En fin, connaissant n et ρ , on peut en déduire la mobilité électronique μ (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) par l'intermédiaire de la relation (II.20):

$$\mu = \frac{1}{|\pm q| \times n \times e} \quad (\text{II.20})$$

Références

- [1] A. Richardt et A.-M. Durand, Editions In-Fine, Paris, (1994).
- [2] N. Attaf, Thèse de doctorat, Université Mentouri – Constantine (2003).
- [3] K. Kamli, « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique Effet des sources d'étain», Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [4] B. Asma, « synthese et caracterisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs a applications biomédicales », these de doctorat, universite abou bakr belkaïd – tlemcen, (2015),
- [5] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara, Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech.* 3 (1998) 2.
- [6] Saleh Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [7] G. K. Wehner, *Phys. Rev.* 102 (1956) 690-704.
- [8] Isukapati, S. B. (2018). Gallium Oxide Thin Films for Optoelectronic Applications. Thesis: Youngstown State University, 1(1), i–69.
- [9] B. Mooney, J.; B. Radding, S. *Spray Pyrolysis Processing* 2003; Vol. 12. p 81-101.
- [10] Thèse de doctorat Moualkia Hassiba « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) » université Mentori de Constantine 2010.
- [11] L. A. Goodman, *RcA, Rev* 35 (1974) 613.
- [12] C. M. Lampert, *Sol. Energy. Mater.* (1981) 6- 11.
- [13] S. Benramache, Thèse de doctorat, Université Mohamed khider, Biskra (2012).
- [14] S. Chelouche, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif (Algérie), 2012.
- [15] P. K. Tien. *Light waves in thin films and integrated optics.* *Applied Optics*, 10 (11) :2395–2413, 1971.

- [16] P. K. Tien, R. Ulrich, and R. J. Martin. Modes propagating light waves in thin deposited semiconductor films. *Applied Physics Letters*, 14 :291–294, 1969.
- [17] P. K. Tien and R. Ulrich. Theory of prism-film coupler and thin-film light guides. *Journal of the Optical Society of America*, 60(10) :1325–1337, October 1970.
- [18] R. Ulrich. Theory of the prism-film coupler by plane-wave analysis. *Journal of Optical Society of America*, 60(10) :1337–1350, October 1970.
- [19] R. T. Kersten. The prism-film coupler as a precision instrument Part I. Accuracy and capabilities of prism couplers as instruments. *Optica acta*, 22 :503–513, 1975.
- [20] R. T. Kersten. A new method for measuring refractive index and thickness of liquid and deposited solid thin film. *Optics Communications*, 13(3) :327–329, January 1975.
- [21] R. Petit and M. Cadilhac. Théorie électromagnétique du coupleur à prisme. *Journal Of Optics (Paris)*, 8(1) :41–49, 1977
- [22] Brochen, S., & Grenoble, U. De. (2013). Propriétés électriques du ZnO monocristallin To cite this version : HAL Id : tel-00872067 « Propriétés électriques du ZnO monocristallin ».

CHAPTER III

Résultats et discussion

III. 1. Analyse par diffraction des rayons X :

Les résultats d'analyse par DRX des films de ZnO non dopé et dopé Nickel 9 % molaire (ZN9) déposés par la technique Spray pyrolyses sur des substrats en verre chauffés à 450 C° sont mentionnés sur la **figure III. 1**.

III. 1. 1. Qualité cristalline des films minces :

Dans tous les spectres, nous observons la présence de pics pour des angles de diffraction 2θ de l'ordre de 34,75. 36,56 .47,95, 63,16 et 72 ,85° qui correspondent respectivement aux pics (002), (101), (102), (103) et (004) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO (JCPDS N° 36-1451) [1]. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction (002) qui est confondue avec l'axe cristallographique c perpendiculaire à la surface des substrats. Cette orientation préférentielle (002) est attribuée à l'énergie de surface minimale pour laquelle le plan c 'est le plan le plus dense.

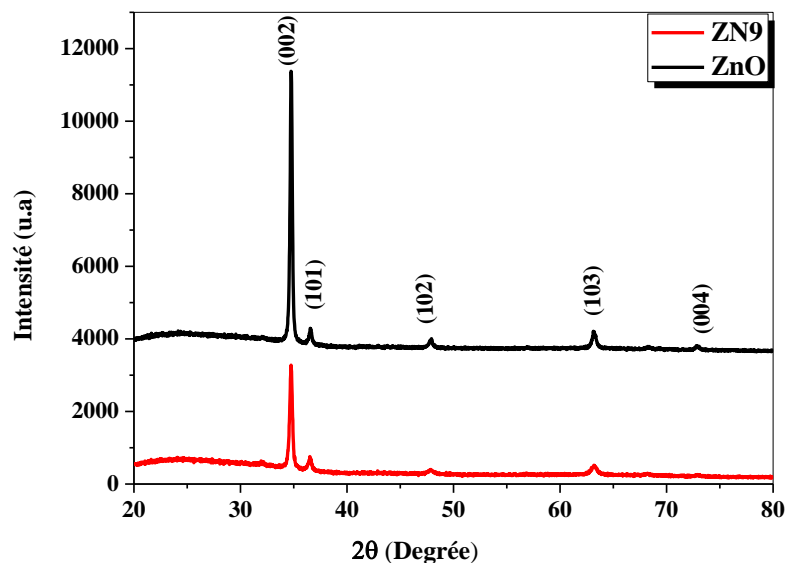


Figure III. 1. Les spectres de DRX les deux films ZnO et ZN9.

On observe aussi une forte diminution de l'intensité du pic (002) dans le cas du dopage. De plus, aucun pic associé à des phases secondaires, tels que Nickel métallique Ni ou l'oxyde de Nickel (NiO ou Ni₂O₃), n'a été remarqué dans les spectres des échantillons ZN9. On observe la disparition du pic de diffraction (004) dans le film ZN9.

Pour les films ZnO et ZN9 le pic (002) se positionne sur les diffractogrammes à 34.75 et 34.77° respectivement. Le décalage angulaire vers les petites valeurs de θ est une conséquence de la augmentation du paramètre cristallin c de la maille. Donc à cause du dopage, la présence de contraintes dans les films déposées.

III. 1. 2. Les paramètres structuraux des films minces

Tableau III.1. Variation des paramètres de la structure des films minces ZnO et ZN9

film	2θ (°)	(hkl)	FHWM	Taille des Cristallite D (nm)	Paramètre de la maille c (Å)
ZnO	34,75	002	0,1968	42,29	5,1599
	36,56	101	0,0787	/	/
	47,95	102	0,2755		
	63,16	103	0,2755		
	72,85	004	0,1574		
ZN9	34,77	002	0,2165	38,45	5,1571
	36,52	101	0,2755	/	/
	47,85	102	0,3936		
	63,23	103	0,2362		

Le paramètre c de la maille varie entre 5,1599 et 5,1571 Å.

La taille des cristallites diminue de 42 à 38 nm quand la concentration de nickel 9 % molaire. Le film non dopée possède la taille la plus grande, présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées, et ce résultat est en parfait accord avec la littérature [2].

III. 2. Caractérisation par Spectroscopie des lignes noires (m-lines) :

Les films de ZnO, ZN1 et ZN9 ont été analysées par la spectroscopie M-lines afin de tester leurs performances dans le guidage de la lumière d'un côté et de déterminer leurs caractéristiques opto-géométriques de l'autre. Cette méthode de caractérisation optique est basée sur le couplage par prisme de la lumière dans le film guidant. Cette technique d'analyse nécessite la présence d'au moins deux modes se propageant dans le guide pour faire des mesures exactes sur l'indice et l'épaisseur. A partir

de la position angulaire de ces modes guidés, on détermine les indices effectifs par le calcul à partir des équations aux valeurs propres des modes TE et TM (voir chapitre II).

L'observation des spectres obtenus en fonction des différents pourcentages molaires dévoile que toutes les couches minces (ZnO, ZN1 et ZN9) sont deux modes pour les deux polarisations TE et TM (**Figure III. 2**). Cela confirme que la technique de dépôt de couches minces Spray pyrolyses permet de fabriquer des guides d'ondes de bon qualité à base de ZnO.

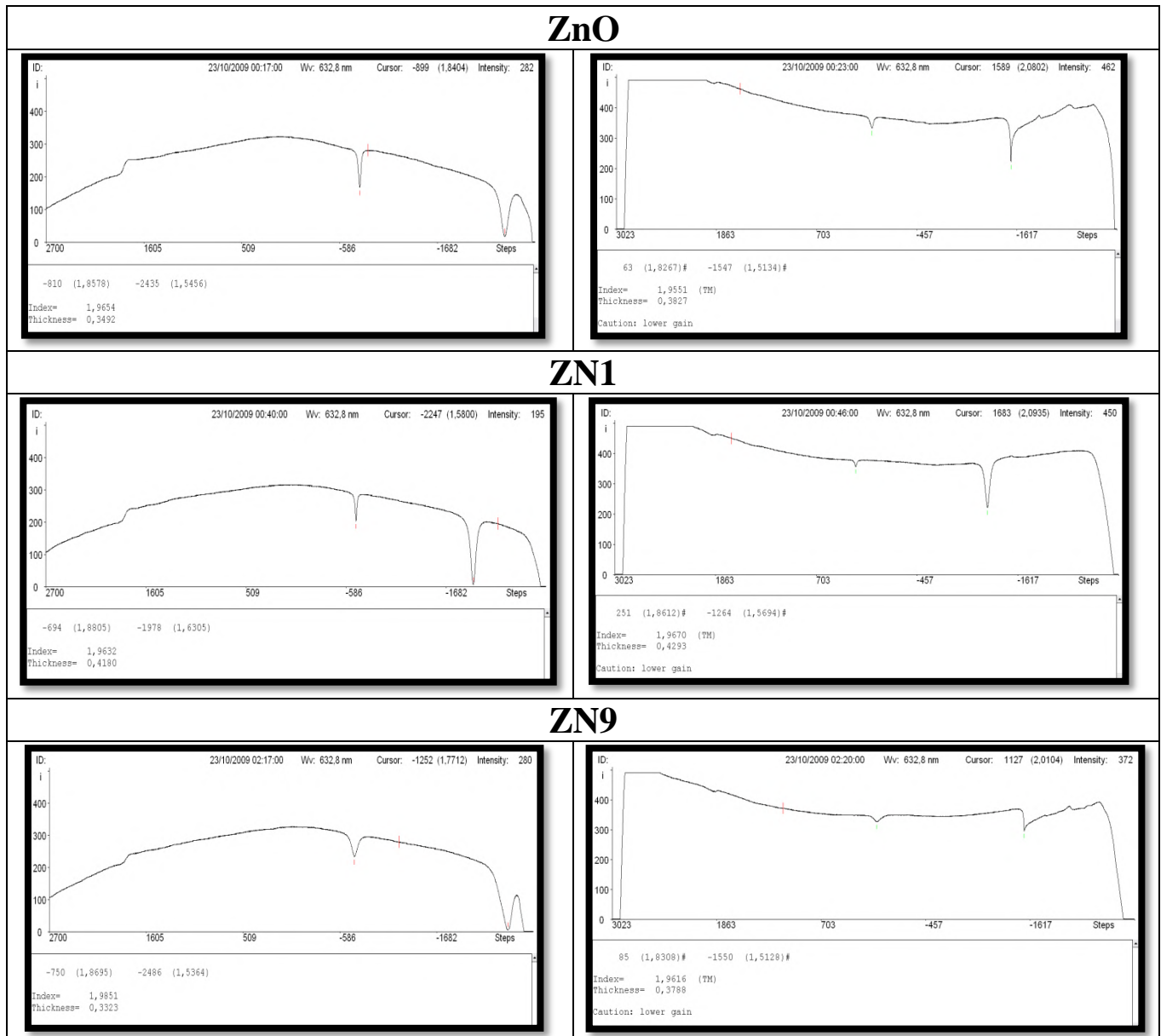


Figure III. 2. Modes optiques guidés TE et TM dans les films minces ZnO, ZN1 et ZN9.

Les résultats précédemment obtenus sont résumés dans le **tableau III. 2**.

Tableau III.2. Paramètres opto-géométriques n et d, caractéristiques des films ZnO, ZN1 et ZN9

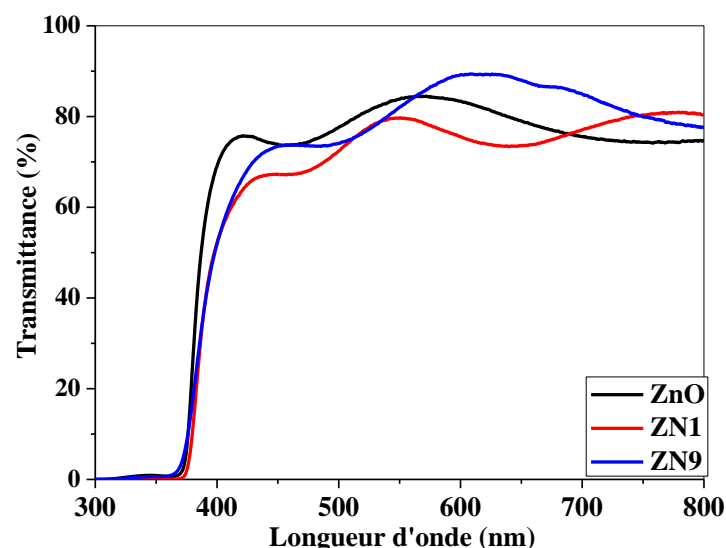
L'échantillon	TE		TM		Moy	
	Indice de réfraction (n)	Epaisseur (d) (nm)	Indice de réfraction (n)	Epaisseur (d) (nm)	Indice de réfraction (n)	Epaisseur (d) (nm)
ZnO	1,9654	349	1,9551	383	1,9602	366
ZN1	1,9632	418	1,9670	429	1,9651	423
ZN9	1,9670	370	1,9665	386	1,9667	378

Les épaisseurs d, mesurées par spectroscopie de lignes noires, sont environ 366, 423 et 378 nm pour ZnO non dopé, ZN1 et ZN9 respectivement.

L'indice de réfraction de nos films ZnO est globalement très proche de l'indice théorique de ZnO ≈ 2 . L'indice de réfraction des films soumis à l'étude est légèrement inférieur à l'indice de ZnO massif. On observe que le dopage augmente la valeur de l'indice.

III. 3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible:

L'étude des propriétés optiques des films minces est basée sur l'analyse par spectroscopie UV-Visible, qui fournit des informations sur les applications technologiques dans lesquelles elles peuvent être utilisées. En effet, la spectroscopie utilisée dans notre étude va nous permettre de tracer les courbes de transmission des films ZnO, ZN1 et ZN9. Les spectres expérimentaux de transmission obtenus sont réalisés dans la gamme de longueurs d'onde 800-300 nm (**Figure III. 3**).

**Figure III. 3.** Spectres de transmission optique des films ZnO, ZN1 et ZN9.

La lecture des spectres de transmission met en évidence deux régions :

- Région visible [400-800 nm] : se caractérise par des valeurs de transmittance les plus élevées variant entre 75-90%. avec une valeur maximale de T mesurée dans le film ZN9. En plus, il faut noter la présence de franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont généralement si la surface des films est rugueuse. Cette rugosité cause la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface.
- Région $\lambda < 400$: se caractérise par une forte absorption. Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des couches.

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit le gap optique E_g dans nos couches suivant la méthode de Tauc (**Figure III. 4**).

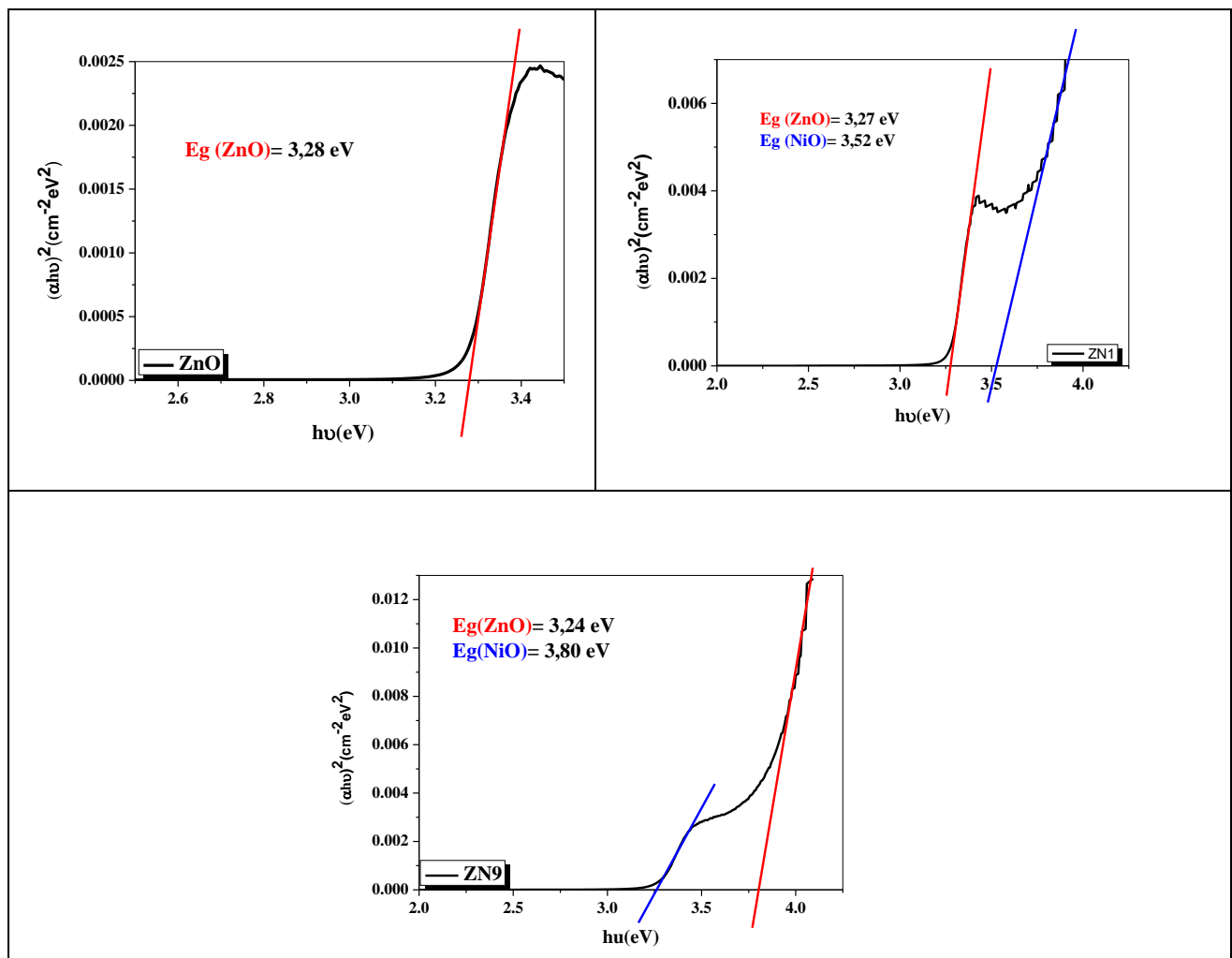


Figure III. 4. Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $h\nu$ pour des films ZnO,ZN1 et ZN9.

Les valeurs du gap optique déduites à partir des courbes de la **figure III.4**. Les valeurs du gap optique obtenues pour les films ZnO, ZN1 et ZN9 étudiés sont regroupées dans le **tableau III.3**.

Tableau III.3. Valeurs du gap optique des échantillons ZnO, ZN1 et ZN9

Film	Eg (eV)
ZnO	3,28
ZN1	3,27 (ZnO)
	3,52 (NiO)
ZN9	3,24 (ZnO)
	3,80 (NiO)

On remarque que les valeurs des énergies interdites varient entre (3,24-3,28 eV) pour ZnO, et entre (3,52-3,80 eV) pour NiO, ces données sont en générale en bon accord avec la littérature [3,4].

Dans le cas des couches minces des composites ZN1 et ZN9, on observe la coexistence des deux gaps optique ZnO et NiO.

Le gap de ZnO des films diminue et le gap de NiO augmente avec l'ajout du Nickel et cette variation est attribuée au décalage de Burstein-Mouss [5].

La diminution du gap optique de ZnO est associée à une augmentation de la taille des grains. En effet, lorsque la taille de la nanoparticule atteint une certaine taille nanométrique, il y a un élargissement de la bande interdite (l'effet quantique).

III. 4. Caractérisation par Effet Hall :

Les propriétés électriques sont déterminées dans cette recherche par la résistivité, conductivité, Mobilité et concentration des électrons libres ainsi que le type du semi-conducteur et cela grâce à l'effet Hall. Ce dernier utilise un dispositif à effet Hall (Ecopia HMS 3000) dont le principe de fonctionnement est basé sur la méthode Vander Paw. Au laboratoire, des contacts entre les surfaces des deux films ZnO et ZN1, quatre pointes amovibles (ab, bc, cd et da) à température ambiante et sans champ magnétique sont réalisés.

Le tracé des courbes au niveau des bornes présente une forme linéaire ce qui signifie qu'il s'agit de contacts ohmiques qui permettent de mesurer la conductivité de chaque échantillon (**Figure III. 5**).

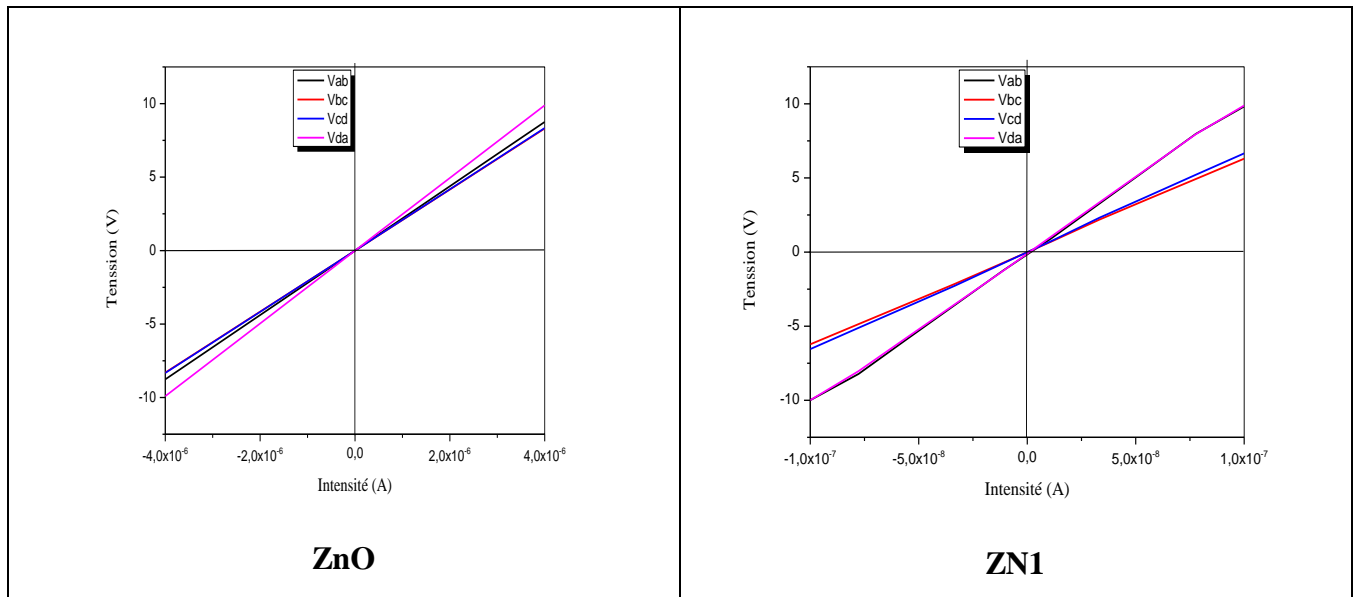


Figure.III.5. Courbe $I=f(V)$ des contacts (bornes ab, bc, cd et da) des films ZnO et ZN1.

Les propriétés électriques obtenues pour les deux films ZnO et ZN1 sont synthétisés dans le tableau suivant :

Tableau III. 4. Paramètres caractéristiques électriques des films ZnO et ZN1.

Échantillon	Concentration des électrons libres n (cm^{-3})	Mobilité Hall μ ($\text{cm}^2 / \text{V.s}$)	Résistivité ρ ($\Omega.\text{cm}$) $\times 10^{-02}$
ZnO	$-1,794 \times 10^{+17}$	1,093	$3,264 \times 10^{+1}$
ZN1	$-1,342 \times 10^{+13}$	$3,597 \times 10^{+2}$	$1,293 \times 10^{+3}$

Ces mesures indiquent que la conduction est de type n pour toutes les films ZnO et ZN1. Les porteurs de charges majoritaires dans les films ZnO et ZN1 sont les électrons, ce qui confirme que toutes les films sont de type n. La concentration des porteurs de charges pour ZnO peut être très élevée (de l'ordre de 10^{17} atomes/ cm^3), ce qui permet d'atteindre des résistivités de $32 \Omega.\text{cm}$.

Références

- [1] Hiten Sarma , K.C. Sarma, X-ray Peak Broadening Analysis of ZnO Nanoparticles Derived by Precipitation method, International Journal of Scientific and Research Publications, Volume 4, Issue 3, March 2014
- [2] TAABOUCHE, A. (2015). Thèse de Doctorat : Étude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et / ou chimique. Université Mentouri Constantine - Algérie.
- [3] M. Rajendraprasad Reddy¹, M. Sugiyama and K.T. Ramakrishna Reddy^{1a}, Ni-doping Effect on the Structural and Optical Properties of Sprayed ZnO Thin Films, Advanced Materials Research Vols 602-604 (2013) pp 1423-1426
- [4] J. Ramesha, G. Pasupathi b, R. Mariappanc, V. Senthil Kumar a, V. Ponnuswamy , Structural and optical properties of Ni doped ZnO thin films using sol–gel dip coating technique ,2013
- [5] E. Burstein,Phys.Rev.93(1954)632–633.

Conclusion générale

En fin de compte, nous disons que le travail effectué dans cette recherche a montré que les couches préparées ont de bonnes propriétés physiques (structurales, optiques et électriques).

- Dans tous les spectres DRX, nous observons la présence de la structure hexagonale wurtzite de ZnO avec une orientation préférentielle (002).

La taille des cristallites diminue de 42 à 38 nm quand la concentration de nickel 9 % molaire.

- Toutes les films (ZnO, ZN1 et ZN9) sont deux modes guidés pour les deux polarisations TE et TM.
- La transmittance les plus élevées variant entre 75-90%.

Dans le cas des films des composites ZN1 et ZN9, on observe la coexistence des deux gaps optique ZnO et NiO.

- La concentration des porteurs de charges pour ZnO peut être très élevée (de l'ordre de 10^{17} atomes/cm³), ce qui permet d'atteindre des résistivités de 32 Ω . cm.

En conséquence nous pouvons utilisons des échantillons dans une variété de domaines technologiques : photovoltaïque, capteurs de gaz, optoélectroniques et guide optique.

Introduction générale

Le domaine des couches minces est un projet ancien mais très important, il passa aux nombreuses modifications et conduisit d'un important effort de recherche qui a été entreprises en ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant.

L'élaboration de matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Dans d'autres circonstances, c'est l'obtention de couches minces dites actives, qui sont recherchées, avec des propriétés physico-chimiques spécifiques pour l'optique [1] ou la catalyse [2], par exemple. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film. Les études portées sur les semi-conducteurs à base d'oxydes transparents et de grande conductivité électrique. En raison de leur structure de bande d'énergie, ces matériaux sont transparents dans des plages de longueurs d'onde Visible, peuvent être raisonnablement conductrices (mais pas proches de la conductivité des métaux). Le dopage améliore également sa conductivité pendant que la transmittance optique n'est pas considérablement dégradée.

La découverte récente des matériaux conducteurs et transparents de type p, a ouvert des perspectives de développement des dispositifs électroniques actifs basés entièrement sur ces matériaux. Par exemple, les TCO de type n et de type p donnent la possibilité de fabriquer des hétérojonctions p-n.

L'objectif de ce travail de mémoire consiste d'une part en l'élaboration, par la méthode Spray, de films minces ZnO et du nanocomposite NiO-ZnO comme hétérojonction et, d'autre part, leurs caractérisations structurale, optique et électrique.

Introduction générale

Une recherche bibliographique sur les propriétés physique de ZnO et NiO et les applications de TCO et sur la notion d'hétérojonction est présentée dans le premier chapitre.

Le deuxième chapitre est dédié à description de la méthode d'élaboration spray pyrolyses et des différentes techniques d'analyse mises en œuvre lors de cette étude (DRX, UV- Visible, M-lines et Effet hall).

Dans le troisième et dernier chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux obtenus relatifs aux échantillons élaborés par la méthode de dépôt.

Références

- [1] S.R. Krishnakumara, M. Liberati, C. Grazioli, M. Veronese, S. Turchini, PLuches, S. Valeri, C. Carbone, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 8–12
- [2] Jana S, Samai S, Mitra BC, Bera P, Mondal A. *Dalton Trans* 43 (2014)13096–104.

تحضير طبقات رقيقة نصف ناقلة لأجل التطبيقات الإلكترونية

الملخص :

في هذا العمل, قمنا بدراسة الخصائص البلورية و الضوئية لطبقات رقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري. قمنا بتحضير طبقات أكسيد الزنك الغير مطعمة و المطعمة بنسبة ذرية 1 و 9 بالمئة من النيكل (ZN1,ZN9) الشرائح تم وضعها على مساند زجاجية المسخنة في درجة حرارة 450°C و قد تم تحليل هذه الطبقات بواسطة تقنيات مختلفة : انحراف الأشعة السينية (DRX), مقياس الأطياف في المجال المرئي و فوق البنفسجي (UV-visible), مطيافية الخطوط السوداء (M-Lines) و مفعول هول.

أظهرت الدراسة البلورية باستعمال تقنية DRX أن كل الطبقات المصنعة لأكسيد الزنك لها بنية سداسية مع نمو مفضل وفق الاتجاه (002) يصادف المحور و العمودي على سطح المساند و أن حجم الحبيبات يتغير بين 42 و 38 nm. مطيافية الخطوط السوداء تشير أن هذه الطبقات تتصرف كأدلة موجة ثنائية النمط (في الاستقطابين TE و TM). و أثبتت الأشعة فوق البنفسجية المرئية أن شفافية العينات ما بين 75% و 90% في المجال المرئي بعرض النطاق الممنوع يتغير ما بين 3.28 و 3.24 eV لأكسيد الزنك و 3.52 و 3.80 eV لأكسيد النيكل. الموصلية الكهربائية و تركيز حاملات الشحنة المقاسة باستخدام تأثير هول أظهرت أن النقل من النوع n لكل طبقات أكسيد الزنك المرسبة .

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة, أكسيد الزنك, الرش الكيميائي الحراري, الاشعة السينية, مطيافية الخطوط السوداء.

Elaboration des couches minces semi-conductrices pour des applications optoélectronique

Résumé

Dans ce travail de mémoire, nous avons étudié essentiellement les propriétés structurales et optiques de couches minces à base de d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées à l'aide des techniques de spray pyrolyse. Nous avons préparé des couches ZnO non dopé et dopé au nickel 1 et 9 %at (ZN1, ZN9). Les films ont été déposés sur des substrats de verre et de silicium chauffés à 450°C. Les couches fabriquées ont été analysées par différentes techniques : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie des lignes noires (M-Lines) et l'effet Hall.

L'étude réalisée montre que tous les films d'oxyde de zinc ainsi fabriqués possèdent une structure hexagonale de type würtzite et une orientation préférentielle suivant la direction (002) confondue avec l'axe c perpendiculaire à la surface des substrats. La taille des grains déduite des mesures DRX varie entre 42 et 38 nm. Les mesures de couplage optique par prisme (M-lines) montrent que les couches ZnO pure et dopé sont deux modes (pour les polarisations en TE et en TM).

Les valeurs des énergies de la bande interdite, déterminées à partir des spectres de transmission pour les films déposés sur du verre, varient entre 3.28 et 3.24 eV pour ZnO et 3,52 et 3,80 eV pour NiO. La conductivité électrique et la concentration des porteurs de charge, mesurées à l'aide de l'effet Hall indiquent une conduction de type-n pour tous les films de ZnO et ZN1.

La conductivité électrique et la concentration des porteurs de charge mesurées à l'aide de l'effet Hall ont montré que le transport de type n de tous les films de ZnO déposés.

Mots clés : Films minces, Oxyde de zinc, SPRAY Pyrolyse, Rayons X, Spectroscopie Lignes noires.

Elaboration of semi-conductor thin film for opto-electronic applications

Abstract

In this work, we have mainly studied the structural properties and Zinc oxide (ZnO) thin film optics developed using spray pyrolysis techniques. We have prepared undoped ZnO thin films doped with nickel 1 and 9% at (ZN1, ZN9). The films were deposited on glass and silicon substrates at 450 ° C. The fabricated films were analyzed by different techniques: X-ray diffraction (XRD), UV-visible spectrophotometry, waveguiding spectroscopy (M-Lines) and the Hall effect.

The study carried out shows that all zinc oxide films produced in this way have a hexagonal würtzite-type structure with the preferential orientation according to the direction (002) coincident with the c axis perpendicular to the surface of the substrates. Grain size deduced from DRX measurements varies between 42 and 38 nm. waveguiding measurements by prism (M-lines) show that the pure and doped ZnO films have two modes (for TE and TM polarizations).

The values of the optical band gap, determined from the transmission spectra for the films deposited on glass, varied between 3.28 and 3.24 eV for ZnO and 3.52 and 3.80 eV for NiO. The electrical conductivity and the concentration of charge carriers, measured using the Hall effect, indicate n-type conduction for all ZnO and ZN1 films.

The electrical conductivity and the concentration of charge carriers measured using the Hall effect showed that the n-type transport of all ZnO films deposited.

Key words: Thins films, Zinc oxide, SPRAY Pyrolyse, X-rays, Spectroscopy M-Lines.