

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la

Recherche Scientifique



Université Kasdi Merbah Ouargla



Mémoire de fin d'étude Présenté

Pour l'obtention du diplôme de

Master Académique

Spécialité : Physique

Option : Physique Des Matériaux

Intitulée

*Développement de films minces d'oxydes
transparents conducteurs*

Présenté par :

Ben Nouh Nihad

Asma Saidi

Soutenue le: 15 / 06 / 2021

Devant le jury d'examen:

Ben Touila Omar	President	Univ .ouargla
Gharbi Brahim	Examineuses	Univ .ouargla
Taabouche Adel	Rapporteur	Univ .ouargla
Brella Maroua	Co-rapporteur	Univ .ouargla

Année Universitaire: 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 **BEN TOUÏLA Omar**, maître de conférences à l'Université de ouargla de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Comme Je remercie **TAABOUCHE Adel** 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 **GHARBI Brahim**, 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 remeri ements 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.

Sommaire		I
Liste des figures.....		I
Liste des tableaux.....		II
Introduction général		VII

Chapitre I: Généralités sur les oxydes TCO

I	Introduction	2
I.1	Historique.....	2
I.2	Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	3
I.2.1	Propriétés des TCO	3
I.2.3	Applications des oxydes transparents conducteurs.....	4
I.3	Les propriétés de ZnO et de NiO	5
I.3.1	Les propriétés de ZnO.....	5
I.3.2	Propriétés structurales de ZnO.....	5
I.3.3	Propriétés optiques de ZnO.....	9
I.3.4	Propriétés électriques de ZnO.....	11
I.3.5	Propriétés chimiques et catalytiques de ZnO.....	12
I.3.6	Les applications de ZnO.....	12
I.4	Les propriétés de NiO.....	12
I.4.1	Propriétés structurales de NiO.....	13
I.4.2	Propriétés optiques de NiO.....	14
I.4.3	Propriétés électriques de NiO.....	15
I.4.4	Propriétés magnétiques de NiO.....	16
I.4.5	Les applications de NiO	17

Chapitre II: Méthode d'élaboration des Couches minces et technique caractérisation.

II	Introduction.....	20
II.1	Techniques de déposition des couches minces	20

II.2	Technique de spray pyrolyse	21
II.2.1	Description de la méthode spray pyrolyse	21
II.2.2	Principe général du procédé spray	22
II.2.3	Mécanisme de déposition par spray pyrolyse	23
II.2.4	Avantages du procédé spray pyrolyse.....	24
II.3	Techniques de caractérisation.....	25
II.3.1	Caractérisation structurale : Spectroscopie Raman	25
II.3.1.1	Principe de la spectroscopie Raman	25
II.3.2	Diffraction de rayons X (DRX)	26
II.3.2.1	Principe de l'analyse par DRX	26
II.3.2.2	Détermination de taille des cristallites	28
II.3.2.3	Détermination des paramètres cristallins	28
II.3.3	microscopie à force atomique(AFM)	30
II.3.4	Microscope électronique à balayage (MEB)	31
II .3.4.1	Principe	31
II.3.5	Caractérisation optique	32
II.3.5.1	Spectroscopie UV- Visible	32
II.3.6	Caractérisation électrique	36
II.3.7	Spectroscopie des lignes noires : coupleur a prisme (m-lines).....	38
Chapitre III : Partie expérimental & résultats et discussion		
I	Introduction.....	47
II.1.	Elaboration du matériau.....	47
III.1.1	Préparation des solutions.....	47
III.1.2	Préparation des substrats.....	49
III.1.3	Préparation des couches minces.....	49
III.2	Caractérisation structural.....	52

Sommaire

III.2.1	Diffraction des Rayons X (DRX)	52
III .2.1.1	la qualité cristalline	52
III.3	Caractérisation optique	53
III.3.1	Analyse par spectroscopie UV-Visible	53
III.3.2	Spectroscopie des lignes noires : coupleur a prisme (m-lines)	56
	Conclusion général	

Chapitre I: Généralités sur les oxydes TCO		
Figure I.1	Gap d'un TCO. Les photons de la lumière visible peuvent avoir	3
Figure I.2	Photo d'un cristal de zincite.....	5
Figure I.3	Poudre d'oxyde de zinc.....	6
Figure I.4	Représentations en bâton et en boule des structures du cristal de ZnO.....	6
Figure I.5	Schéma de la structure hexagonale compact de ZnO	9
Figure I.6	Variation de la transmittance optique en fonction de longueur d'onde de couches minces déposées à 400°C et deux concentrations de la solution différen.....	10
Figure I.7	Structure de bande de ZnO	11
Figure I.8	Poudre d'oxyde de nickel.....	13
Figure I.9	Structure cfc de l'oxyde de nickel et surface orientée selon le plan (111).....	14
Figure I.10	Variation de la transmittance optique des couches minces de NiO en fonction de la longueur d'onde.....	15
Figure I.11	(a) Arrangement des moments dans les corps antiferromagnétiques.(b) évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à trois températures différentes; (c) dépendance de la susceptibilité en fonction de la température	17
Chapitre II: Méthode d'élaboration des Couches minces et technique caractérisation.		
Figure II.1	techniques de dépôt des couches minces.....	21
Figure II.2	Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.....	22
Figure II.3	Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguier et Spitz	24

Liste des Figures

Figure II.4	(a) Schéma de principe d'un spectromètre Raman [86]. (b) Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.....	26
Figure II. 5	Schéma simple représente la famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	27
Figure II. 6	Figure montre le principe général de la diffraction des rayons X	27
Figure II. 7	Illustration montrant la définition de β (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction des rayons X).....	28
Figure II.8	Schéma récupératif d'un microscope à force atomique.....	31
Figure II. 9	Schéma fonctionnelle du microscope électronique à balayage (MEB).....	32
Figure II. 10	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	33
Figure II.11	Détermination du gap d'énergie pour une couche mince de NiO.....	34
Figure II.12	Détermination du gap d'énergie de ZnO: NiO par l'extrapolation de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.	35
Figure II. 13	Exemple de la détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de NiO.....	36
Figure II.14	Montage expérimental de la technique des quatre points utilisée.	37
Figure II.15	Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes.....	37
Figure II.16	principe du dispositif expérimental de la technique M-lines	38

Chapitre III: Partie expérimental & résultats et discussion

Figure III.1	rassemble des images des moyens utilisés pour déposer nos films : le mélangeur magnétique , le dispositif de thermolyse , la balance.....	49
Figure III.2	technique de spray pyrolyse.....	50
Figure III .3	représente schématiquement les étapes de préparation de couches minces d'oxyde de zinc et de nickel par spray pyrolyse	51
Figure III.4	la diffraction de DRX de ZN 0% et ZN 8%.....	52
Figure III.5	Spectres de transmission optique des échantillons de ZN0%,ZN2%,ZN4%,ZN6%,ZN8%,ZN10%	54
Figure III.6	Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les films ZN0%,ZN2% , ZN4%,ZN6%,ZN8% et ZN10%	55
Figure III.7	Courbe spectroscopique des raies noires d'une couche d'oxyde de zinc dopé à l'oxyde de nickel.....	58

Chapitre I: Généralités sur les oxydes TCO

Tableau I.1	Largeur des bandes interdites de quelques TCO.....	4
Tableau I.2	Quelques différences entre les deux structures possibles de ZnO.....	7
Tableau I.3	Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO.....	9
Tableau I.4	Quelques propriétés optiques de ZnO.....	10
Tableau I.5	Caractéristiques cristallographiques principales du NiO.....	13
Tableau I.6	Quelques propriétés électriques de NiO.....	16

Chapitre III :Résultats et Discussion

Tableau III.1	tableau de masse pourcentage de nickel	48
Tableau III.2	représente les abréviations d'éléments étudiés dans ce travail.	48
Tableau III.3	regroupe quelques caractéristiques des éléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions.	48
Tableau III.4	Valeurs du gap optique des différents échantillons déduites par les deux méthodes.....	53
Tableau III.5	Les résultats obtenus peuvent être résumés dans le tableau suivant.....	56
Tableau III.6	la valeur de l'indice de réfraction et épaisseur de l'échantillon ZN0, ZN2, ZN8	58

Introduction générale :

Depuis longtemps, une forte activité de recherche s'est concentrée sur le développement des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ce 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 photovoltaïque et en optoélectronique.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un oxyde de métal de transition transparent dans le visible dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2, semi-conducteur de type **n**, il a un large gap direct (3.3 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 MeV). La phase stable de ZnO est la structure hexagonale compacte quartzite (hc), les paramètres de maille sont $a = b = 3.2499 \text{ \AA}$ et $c = 5.206 \text{ \AA}$. Il présente des propriétés optiques, électriques et électroniques intéressantes pour les applications optoélectroniques notamment dans le domaine photovoltaïque.

D'autre part, l'oxyde de nickel (NiO) est un oxyde de métal de transition, semi-conducteur de type **p**, et antiferromagnétique avec une large bande interdite de 3.7 eV utilisé dans le domaine des fenêtres électro-chromiques. Il possède une structure très voisine de celle du chlorure de sodium (cubique à faces centrées), le paramètre de maille est de 4.17 \AA .

Il y a plusieurs d'auteurs qui ont élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO pur, ZnO dopé nickel (ZnO:Ni), NiO dopé zinc (NiO:Zn) et NiO pur par plusieurs techniques telles que : L'ablation laser, la pulvérisation cathodique, l'évaporation par faisceau d'électrons, le dépôt chimique en phase vapeur, le sol-gel, le spray pyrolyse. Ils ont étudié la variation de leurs propriétés en fonction des conditions de dépôt. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que : capteurs à gaz, diodes électroluminescentes, réacteurs photo catalytiques, fenêtres optiques dans les cellules solaires [6]

L'objectif de cette thèse est de réaliser la technique de la pyrolyse par pulvérisation, de caractériser les couches minces d'oxydes métalliques, et d'étudier la variation de leurs propriétés. Ce travail a été réalisé au niveau du Laboratoire de Physique de l'Université Centrale (Kasdi Marbah Ourgla), et il s'agit d'une étude liée à la caractérisation de couches

Introduction générale

minces constituées d'un mélange binaire sous forme d'oxydes de nickel et de zinc $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ ou $(\text{NiO})_{1-x}(\text{ZnO})_x$, est déposé par pulvérisation de pyrolyse sur des substrats en verre.

Notre travail est présenté dans ce manuscrit structuré en quatre parties comme suit :

- Le premier chapitre est une étude documentaire de la couche mince, de son concept, de son histoire et des propriétés de base (structurelles, mécaniques, optiques et électriques) de l'oxyde de zinc et de nickel et de leur domaine d'application.
- Le deuxième chapitre est consacré à la méthode de réalisation de couches minces à partir de NiO et ZnO et à une brève description de la technique de caractérisation utilisée au cours de ce travail.
- Le quatrième chapitre final est Partie expérimental et présente les différents résultats expérimentaux obtenus (propriétés structurales, optiques, optiques et morphologiques) sur des couches minces de (NiO) et (ZnO) par la technique de pyrolyse par pulvérisation et ses discussions.

Au final, nous terminons le travail par une conclusion générale qui résume les différentes étapes et les différents résultats obtenus dans ce travail.

Chapitre :
Généralités sur les
oxydes TCO

I. Introduction :

Les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel (ZnO et NiO) en font des matériaux très intéressants pour des applications en optoélectronique et en microélectronique. Dans ce chapitre, nous passons en revue les propriétés générales de l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel. En présentant ses propriétés structurales, optiques, et électriques, nous montrerons que l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel, en raison de ses propriétés remarquables, a une multitude d'applications. Dans le cas où ils se présentent sous forme de couches minces, ses propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration.

I.1. Historique :

L'histoire des TCO a commencé avec le scientifique allemand Karl Baedeker en 1907 lorsqu'il a observé qu'un film mince d'oxyde de cadmium (CDO) est à la fois transparent et conducteur. Cependant, les véritables avancées dans le domaine des TCO ont émergé lors de la découverte de l'oxyde d'étain (SnO_2) par Jesse T. Littleton en 1931 et le dopage de cet oxyde avec de l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$), du Chlore ($\text{SnO}_2 : \text{Cl}$) et du Fluor ($\text{SnO}_2 : \text{F}$) respectivement en 1946, 1947 et 1951. Dans les années 1940-1950, d'autres études se sont concentrées sur le développement de l'oxyde d'indium (In_2O_3). Ces études ont conduit à la découverte de l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$), connu sous le nom d'ITO (Indium Tin Oxyde), par John M. Machel en 1951. En 1953, E. Scharowsky a étudié les propriétés optiques et électriques de l'oxyde de zinc (ZnO). Les décennies suivantes ont vu des études et des développements des TCO à base d'indium et de zinc, jusqu'à l'élaboration de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ($\text{ZnO} : \text{Al}$ ou AZO) pour la première fois. En 1971, celui-ci a montré des propriétés similaires à celles de l'ITO. Il est à noter que l'oxyde de zinc dopé au gallium ($\text{ZnO} : \text{Ga}$ ou GZO) qui a été élaboré plus tard, a aussi montré de très bonnes performances. Dans les années 1990, des TCO complexes, constitués de combinaisons de plusieurs matériaux (In, Zn, Cd, Sn et Ga), ont vu le jour.

L'élaboration des TCO a commencé en utilisant la technique du spray pyrolyse. De nos jours, les TCO peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que les techniques de pulvérisation (DC, RF et magnétron sputtering), les techniques utilisant un faisceau d'ions comme la pulvérisation par faisceau d'ions assistée (IBS: Ion Beam Sputtering) par faisceau d'ions (IBAD: Ion Beam Assisted Déposition), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD: Chemical Vapor Déposition), l'ablation laser (PLD: Pulsed Laser Déposition), la technique

sol-gel et les techniques d'évaporation comme l'évaporation réactive, thermique et l'évaporation par faisceau d'électron (e- beam)[1].

I.2. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

I.2.1. Propriétés des TCO :

Par définition, un TCO est un semi-conducteur large gap, qui est la fois, transparent dans le domaine des ondes électromagnétiques visibles, et conducteur grâce sa concentration de porteurs libres relativement élevée. En fait, il existe des semi-conducteurs théoriquement transparents dans le domaine visible, ce sont les oxydes ayant un gap supérieur 3.1 eV, ce qui correspond une longueur d'onde de 400 nm. Dans ce cas, les photons du spectre visible avec des énergies entre 2 et 3.1 eV [400 nm-620 nm] ne peuvent pas exciter les électrons de la BV vers la BC, par transmission travers le semi-conducteur. La conduction des TCO est reliée des niveaux d'énergie d'impuretés, qui résultent soit des défauts dans le matériau soit du dopage extrinsèque ces niveaux sont proche de la BC (donneur d'électrons) pour un TCO de type-n ou de la BV (accepteur d'électrons) pour un TCO de type-p. Ainsi, un photon peut avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC ou de la BV vers le niveau accepteur . la Figure I-1 illustre cette situation ci-après[2].

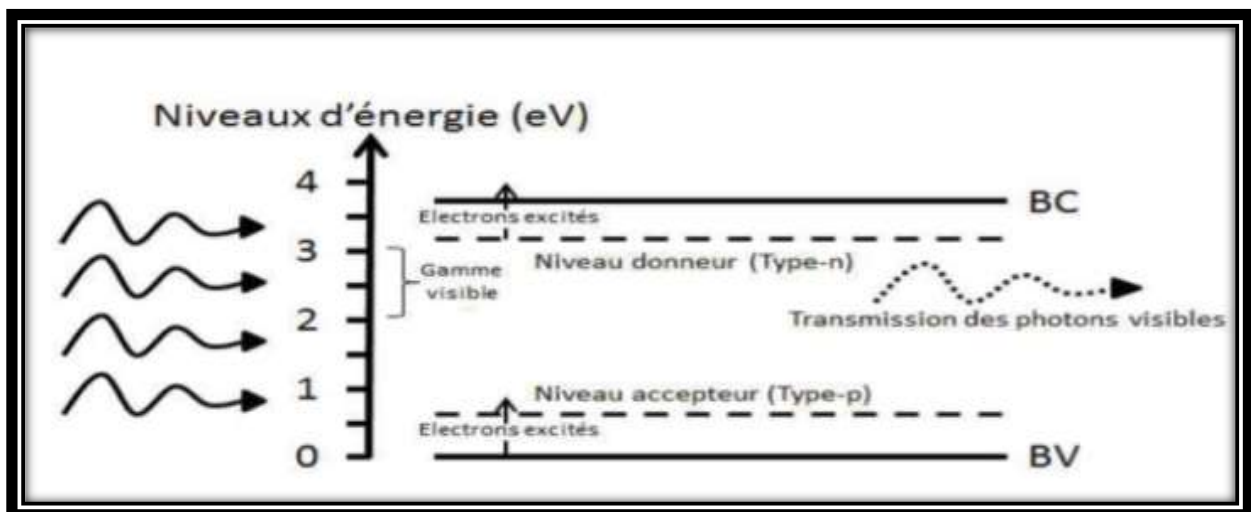


Figure I.1:Gap d'un TCO. Les photons de la lumière visible peuvent avoir suffisamment d'énergie pour exciter du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p)[2].

❖ La largeur de la bande interdite des TCO [3] :

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV (tableau I.1). Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts .

Tableau I.1: Largeur des bandes interdites de quelques TCO.

L e T C O	Le gap (eV)
SnO₂	(3,6-4,2)
ZnO	(3,2-3,3)
ITO	4,2
ZTO	>3
TiO₂	(3-3,2)

I.2.3.Applications des oxydes transparents conducteurs:

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Les principales utilisations de ces matériaux sont :

- Ecrans plats.
- Fenêtre antigel.
- Fenêtre réfléchissant la chaleur (bâtiment, four,...).
- Protection électromagnétique.
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule.

Pour chaque application le TCO est choisi en fonction des exigences de fabrication et des propriétés (stabilité contre quelques éléments.) nécessaires à l'application [4].

I.3. Les propriétés de ZnO et de NiO :

I.3.1. Les propriétés de ZnO :

L'oxyde de zinc est composé d'atomes d'oxygène et de zinc de formule ZnO. C'est un matériau binaire connu «Zincite » qui existe dans la nature, mais il peut aussi être synthétisé artificiellement. ZnO est un matériau semi-conducteur de large gap et ayant une conductivité naturelle de type n, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. ZnO présente l'avantage d'être non toxique et il peut exister dans la nature sous forme de poudre blanche, floconneuse, jaunissant à la chaleur [5], ou sous forme de cristal massif.

I.3.2. Propriétés structurales de ZnO :

L'oxyde de zinc (ZnO), connu sous le nom zincite à l'état naturel (Figure I.2), elle est toujours trouvée sous des formes colorées (de l'orange au rouge foncé) à cause d'impuretés et que les cristaux, pyramidaux, sont très rares [6-7-8].



Figure I.2: Photo d'un cristal de zincite [9].

Industriellement, on peut l'obtenir sous forme de poudre blanche (Figure I.3) ou de cristal massif communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc », il est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides et les alcalis [9-10].



Figure I.3: Poudre d'oxyde de zinc

Selon les conditions d'élaboration, ZnO se présente sous trois formes cristallines (Figure I.4) [11] :

- i. la structure de type würtzite (hexagonale) qui est stable dans les conditions normales.
- ii. la structure sphalérite (cfc) qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées.
- iii. la structure Rock-Salt (NaCl) qui apparaît sous des pressions très élevées.

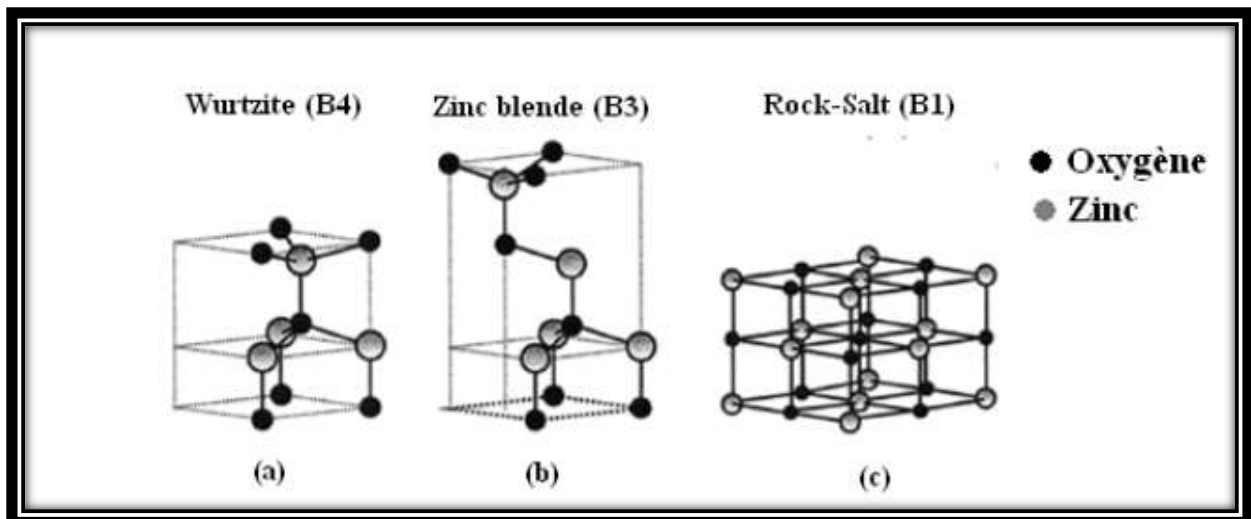


Figure I.4 : Représentations en bâton et en boule des structures du cristal de ZnO [12]. (a) hexagonal würtzite (B4), (b) structure sphalérite (B3), et (c) Structure Rock-Salt (B1).

Tableau I.2 : Quelques différences entre les deux structures possibles de ZnO [13-14].

	Paramètres de réseau (Å°)	Coordination (Z)	Groupe Spatial	Groupe spatial
Structure würtzite	a=3.249 c=5.205	2	5.7	P6 ₃ mc
Structure Cubique	a=4.28	4	6.9	Fm3m

La condition de stabilité de cette structure, würtzite, est donnée par la relation suivante [6]:

$$0.225 \leq r_a / r_c \leq 0.414 \quad (\text{I.1})$$

Où r_a et r_c représentent, respectivement, le rayon de l'anion (O^{2-}) et celui du cation (Zn^{+2}).

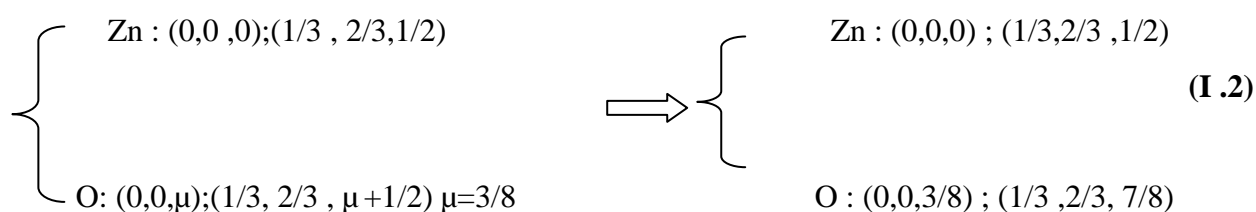
Les principales caractéristiques cristallographiques dans les conditions ordinaires de pression de ZnO sont représentées sur et le tableau II.2.

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [6], laissant des espaces vides de rayon 0.95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [14].

Tableau I.3:Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO [17-15-16-18-19].

Masse molaire (g.mol⁻¹)	81.38±0.02(O=19.66% et Zn=80.36%)	
Densité moléculaire (molécules/cm³)	4.21x10 ²²	
température de fusion (C^o)	1975	
Enthalpie de formation (KJ/mol)	-350.9	
Module de cisaillement (GPa)	45.5	
Solubilité dans H₂O à 29^o c (mg/l)	1.6	
Réseau	Hexagonal würtzite	
Paramètres de maille (A^o)	a=3.250 c=5.206	
Distance entre O⁻² et Zn⁺², (le plus proche voisin) (A^o)	Suivant l'axe c ; d=1.96 Pour les trois autres d=1.98	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique (A^o)	liaison covalente	Zn neutre =1,31 O neutre =0,06
	Liaison ionique	Zn ⁺² =0,06 O ⁻² =1,38
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique (A^o)	Zn ⁺² =0.74, O ⁻² =1.24	

Dans le cas würtzite (le plus stable), les atomes d'oxygène occupent la moitié des sites tétraédriques. Il y a deux unités formulaires ZnO par maille chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et le groupe spatial est P63mc [6]. D'autre part le ZnO appartient à la classe cristalline 6mm [16].



Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre (Figure I.5). En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11 Å dans une direction parallèle à l'axe c [20].

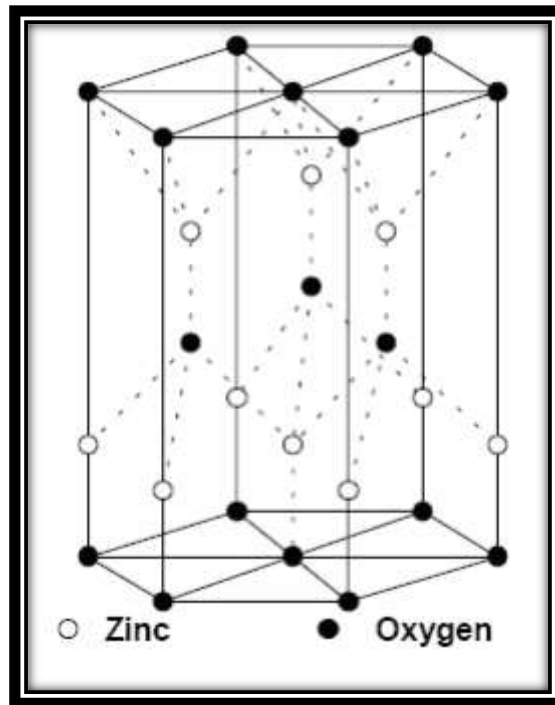


Figure I.5 : Schéma de la structure hexagonale compact de ZnO [10].

Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn – O. Cette structure est caractérisée par les paramètres de maille a et c , mais aussi par le paramètre de coordonnée intérieure le long de l'axe c [19]; qui détermine la position relative des sous réseaux du cation Zn^{+2} et de l'anion O^{-2} ; la coordonnée " u " est définie par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (\text{I.3})$$

A partir du tableau II.2, nous remarquons que $u = 0.37$ est plus petite, ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO pour les applications dans la micro-électronique et la micro mécanique ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs) [21].

I.3.3. Propriétés optiques de ZnO :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le visible dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [22]. Par ailleurs 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 1.8 et 2.20 suivant les auteurs. Il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa

bande interdite, qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet [23-15]. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [24]. Le coefficient d'absorption varie en fonction des conditions d'élaboration et diminue avec l'amélioration de la stoechiométrie de ZnO [25-6-26]. On observe une montée abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de $\lambda = 385$ nm ($E_g = 3.3$ eV), mais cette valeur peut varier entre 3.17 eV et 3.39 eV, selon le mode de préparation et le taux de dopage [23-27-25-6-15-26]. La figure II.6 montre la variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde incidente pour des couches minces de ZnO que nous avons déposé par la technique de spray pyrolyse à 400°C pour deux concentrations de solution différente [6] :

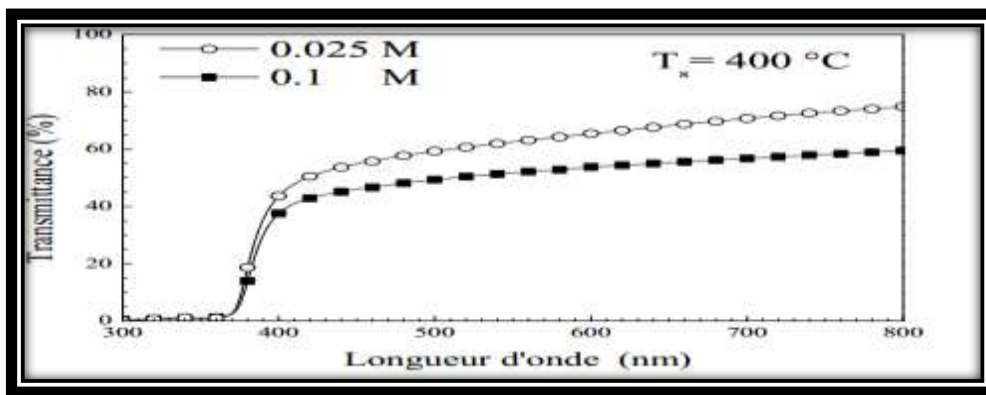


Figure I.6 : Variation de la transmittance optique en fonction de longueur d'onde des couches minces déposées à 400°C et deux concentrations de la solution différentes [6].

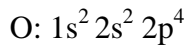
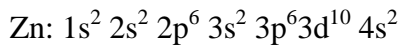
Les caractéristiques optiques principales du ZnO sont reportées dans le (tableau I.4) .

Tableau I.4 : Quelques propriétés optiques de ZnO [17].

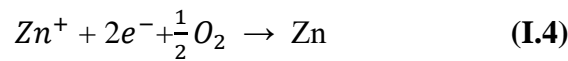
Transmittance dans le visible (%)	80-90
Indice de réfraction à 560nm	1.86-1.9
Indice de réfraction à 590nm	2.013-2.029
Coefficient d'absorption (cm⁻¹)	10 ⁴
Largeur de la bande excitonique (MeV)	60
Gap optique (eV)	3.3

I.3.4. Propriétés électriques de ZnO :

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



La bande interdite du semi-conducteur ZnO est formée par les états 2p de la bande de valence de l'oxygène et 4s de la bande de conduction du zinc. La largeur de cette bande interdite est 3.37eV à la température ambiante. La réaction de formation de ZnO est la suivante:



La figure I.7 [28] représente l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes I résultantes des états 2p de l'oxygène, et le plus bas de la bande de conduction à une forte contribution des états 4s du Zinc.

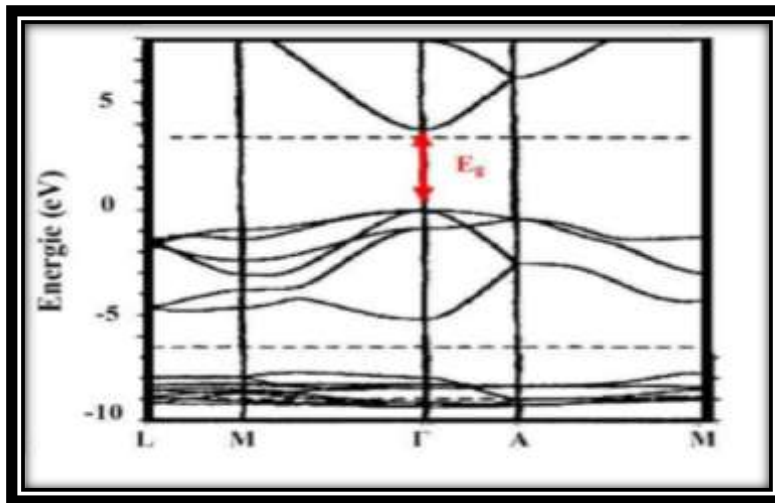


Figure I.7 : Structure de bande de ZnO [29].

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur de type n (intrinsèque) à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point T. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV.

I.3.5. Propriétés chimiques et catalytiques de ZnO :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de ZnO dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...). ZnO est utilisé comme piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques[7].

Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [7].

A cause de ces propriétés remarquables, ZnO en couches minces promet d'être le matériau du 21^{ème} siècle.

I.3.6. Les applications de ZnO :

A cause de ses innombrables propriétés structurales, optiques et électriques particulières, de son faible coût de production ainsi que la possibilité de son dépôt en grandes surfaces, le ZnO est un matériau très attractif pour différentes applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

Nous citerons ci-dessous les plus importantes.

I.4 .Les propriétés de NiO :

L'oxyde de nickel est composé d'atomes d'oxygène et de nickel de formule NiO . C'est un matériau binaire connu sous le nom de «Bunsénite» qui est un oxyde basique. Il se présente sous forme d'une poudre grise verdâtre, plus ou moins dense et noire suivant le mode de préparation [5].

L'oxyde de nickel est un matériau antiferromagnétique formé à partir du métal de transition Ni. Sa température de Néel est 523K [5] .



Figure I.8 : Poudre d'oxyde de nickel [9-10].

I.4.1. Propriétés structurales de NiO :

L'oxyde de nickel cristallise dans une structure cubique à faces centrées (cfc) de type NaCl (Rock-Salt) [30]. Le paramètre de maille est de 0.417 nm, soit 18% plus grand que celui du nickel métallique [35].

Les principales caractéristiques cristallographiques dans les conditions ordinaires de pression de l'oxyde de nickel (NiO) sont représentées sur la figure I.9 (La fiche ASTM 47-1049) et dans le tableau II.5.

Tableau I.5 : Caractéristiques cristallographiques principales du NiO [34-36].

Paramètre de maille (Å)	a=b=c=4,177
Numéro atomique moyen	18
Masse volumique (g /cm³)	6,72
Masse molaire (g/mol)	74,69
Masse atomique moyenne(g)	27,35
Température de fusion (°c)	1960
Point d'ébullition (°c)	>2000
Enthalpie de formation à 298k (KJ/mol d'atome)	-240
Entropie S°(KJ⁻¹ .mol⁻¹)	38
Solubilité dans l'eau à 20°C(mg /L)	1,1

Le sous-réseau de l'oxygène et le sous-réseau du nickel sont tous les deux cfc comme on peut le voir sur la figure II.9.a. Le plan (100) est un plan mixte, composé de 50 % de Ni et de 50 % d'O et est non-polaire, donc stable (Figure I.9(a)).

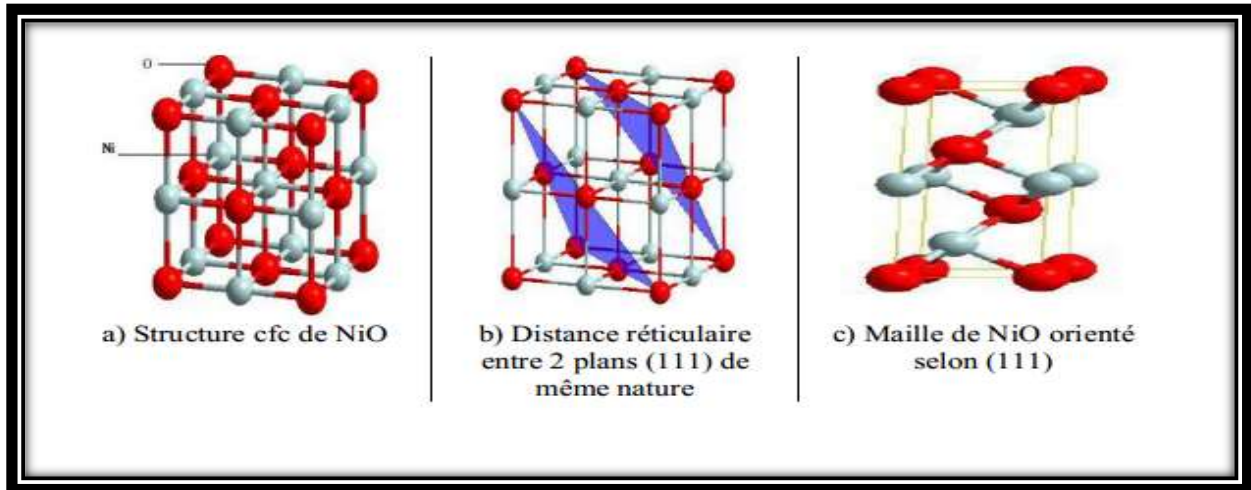


Figure I.9 : Structure cfc de l'oxyde de nickel et surface orientée selon le plan (111)[35-36].

Les plans (111) sont alternativement, pur Ni, pur O. La face (111) est une face polaire donc instable [36]. Le cristal NiO orienté selon (111) correspond à un empilement alterné de plans constitués uniquement d'anions d'une part et de cations d'autre part. La distance inter réticulaire est de 0.120 nm entre deux plans de nature différente, et de 0.241 nm, soit le double, entre deux plans de même nature (Figure I.9. (b)). La cellule correspondant à la face (111) possède une symétrie hexagonale avec pour paramètres de maille : $a = b = 0.29475$ nm et $c = 0.72119$ nm (Figure I.9(c)). Les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène, deux autres atomes d'oxygènes étant situés à l'intérieur de la cellule. Les milieux des arêtes suivant la direction c sont occupés par des atomes de nickel, deux autres atomes de nickel étant situés à l'intérieur de la cellule. Cette cellule contient trois atomes d'oxygène et trois atomes de nickel [31-35-37].

I.4.2. Propriétés optiques de NiO :

Le NiO est un matériau transparent dans le visible (40 - 80 %) dont l'indice de réfraction est égal à 2.33 avec un grand gap direct (3.5 - 4 eV) dans la gamme de l'ultraviolet [30-38-39]. La figure I.10, montre la variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde incidente pour des couches minces de NiO déposées par la technique de spray pyrolyse à partir de la solution de nitrate de nickel hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (avant et après différents processus de recuit à 425°C) [40].

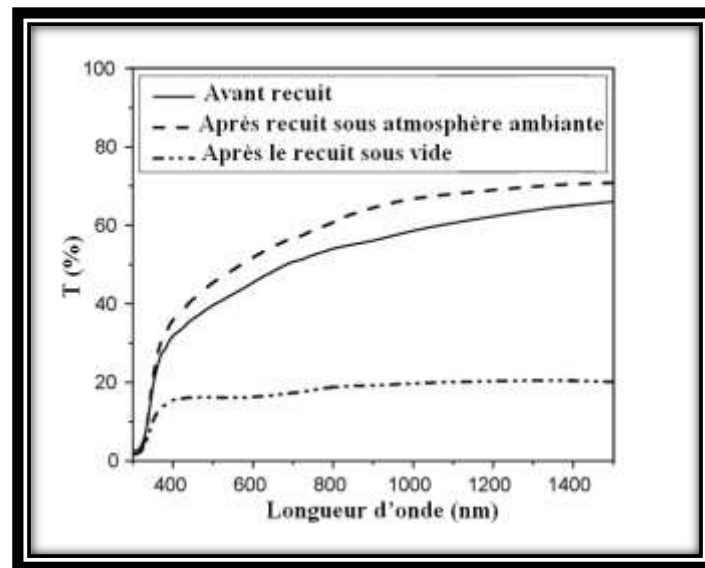


Figure I.10 : Variation de la transmittance optique des couches minces de NiO en fonction de la longueur d'onde [40].

I.4.3. Propriétés électriques de NiO :

Le NiO est un semi-conducteur du groupe AVI BVIII. Les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de nickel sont les suivantes :

O : $1s^2 2s^2 2p^4$.

Ni : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$.

Les états 2p de l'oxygène forment la zone de valence et les états 4s du nickel constituent la zone de conduction. Le NiO a été sous de vastes enquêtes depuis des décennies en raison de sa structure électronique intéressante, fortement affectée par Ni électrons 3d qui sont localisées dans l'espace, mais étalé sur une large gamme d'énergie en raison de forte répulsion coulombienne entre eux [30-41-42].

Le tableau I.6 regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de nickel (NiO).

L'ordre de la conductivité électrique dans l'obscurité pour les échantillons NiO augmente de 10^{-6} à $10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ avec l'augmentation de la température de dépôt [33]. La variation de la conductivité peut être correspondre avec la taille de grain ou bien avec l'épaisseur [33].

Tableau I.6 : Quelques propriétés électriques de NiO [33-37-43].

Type de conductivité	P
Conductivité électrique ($(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)	10^{-6} - 10^{-1}
Coefficient de Hall (cm^3/C)	5-120
Densité de porteurs de charges (cm^{-3})	10^{17} - 10^{18}
Mobilité ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	0.1-7.6

I.4.4. Propriétés magnétiques de NiO :

Dans les semi-conducteurs magnétiques, l'électron de conduction est à la fois porteur de charge et porteur d'un moment magnétique de spin. On conçoit donc que l'état magnétique du système peut influencer la conduction électronique. Selon Goodenough, puisque le spin de l'électron conducteur se conserve au cours d'un transfert et que le principe d'exclusion de Pauli impose que deux électrons appartenant à la même orbitale atomique soient antiparallèles, le transfert d'un électron de conduction dans l'orbitale d'un cation accepteur ne se produira facilement que si les spins des électrons 3d des cations donneur et accepteur sont parallèles [9-10-44].

Dans certains semi-conducteurs magnétiques, l'ordre magnétique peut donc influencer la localisation des porteurs de charge selon le type de l'interaction d'échange entre les électrons de conduction et les électrons 3d (interaction d'échange s-d). Pour l'oxyde de nickel, les interactions s-d négatives, les spins des électrons 3d des deux sites de conduction voisins sont antiparallèles ($\theta=\pi$). C'est le cas des semi-conducteurs antiferromagnétiques. Ce genre d'interaction conduit à une plus forte localisation des porteurs de charge et donc à des résistivités plus élevées [30-44].

- a) **Les matériaux antiferromagnétiques** : Comme dans le cas du paramagnétisme, la susceptibilité des corps antiferromagnétiques est faible et positive. Ces corps sont constitués de deux sous-réseaux de moments magnétiques antiparallèles (Figure I.11 (a)), en dessous d'une température critique dite de Néel (TN). Les aimantations des deux sous-réseaux sont opposées, de sorte que l'aimantation totale d'un corps antiferromagnétique est toujours nulle [10].

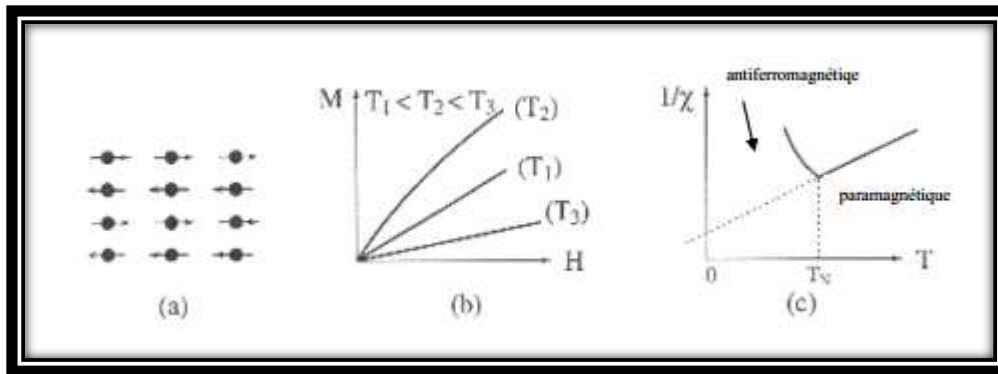


Figure I.11 : (a) Arrangement des moments dans les corps antiferromagnétiques.(b) évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à trois températures différentes; (c) dépendance de la susceptibilité en fonction de la température [45].

L'interaction entre les moments, appelée interaction d'échange négative, empêche l'alignement des moments dans un seul sens sous l'action d'un champ externe. Le comportement de la susceptibilité et de l'aimantation des corps antiferromagnétiques est représenté sur les figures II.12 (b et c). A haute température, le comportement est analogue au paramagnétisme [10-45].

- b) **Température de Néel :** La température de Néel porte le nom de Louis Néel (1904-2000), qui a reçu le prix Nobel de physique en 1970 pour ses travaux dans ce domaine. T_N est la température au-dessus de laquelle un matériau antiferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique ($T_N = 523$ K pour le NiO). Au-dessus de cette température, l'énergie thermique est suffisante pour rompre l'ordre magnétique microscopique de la matière [10-30-44].

I.4.5. Les applications de NiO :

Des couches minces d'oxyde de nickel sont utilisées en tant que [46] :

- ✓ Un matériau antiferromagnétique.
- ✓ De type « p » des films conducteurs transparents.
- ✓ Electro catalyse.
- ✓ Electrode positive dans les batteries.
- ✓ Pile à combustible.
- ✓ Un matériau pour les dispositifs d'affichage électro chromes.
- ✓ Une partie de couches de capteurs fonctionnels dans des capteurs chimiques.
- ✓ Absorbeur solaire thermique.

- ✓ Photo électrolyse.
- ✓ Prometteur matériau de stockage d'ions en termes de stabilité cyclique
- ✓ Mémoires résistives.
- ✓ Les dispositifs électro chromes.
- ✓ Magnéto résistifs structures de vanne de spin géantes .

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et électriques des couches minces des oxydes TCO.

Références bibliographique :

- [1] Mr Nakrele Abdelkader ,élaboration et caractérisation des fenêtres transparentes et conductrices (ZnO dopé Aluminium), thèse doctorat en sciences en électronique , Université Djillali Laibes Sidi Bel Abbes (2016-2017) .
- [2] K. B%o deker , Annalen Der Physik 22, 749 (1907).
- [3] Kahina LAGHA-MENOUER. Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD. Université mouloud mammeri Tizi-ouzou. thèse doctorat .27juin 2011 .
- [4] Mr Allag Abdlekrim , optimisation des condition d'élaboration des couches minces d'oxyde d'éain SnO⁻² par spray , thèse doctorat LMD en physique des matériaux , Université Mohamed Khider Biskra .
- [5] 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(1998) 1708-1718.
- [6] L. Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi (2008).
- [7] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).
- [8] C. Klingshirn, ZnO : Material, Physics and Applications, Chem. Phys. Chem, 8 (6)2007) 782–803.
- [9] M. Mena, Influence du recuit sur les propriétés optoélectroniques des couches minces de (ZnO)_{1-x}(NiO)_x, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2015).
- [10] S. Kemache, Élaboration et caractérisation de couches minces de Ni_{1-x}Zn_xO, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2014).
- [11] A. Denis, Elaboration, cristallogenèse et caractérisations Physico-chimiques des nitrures des éléments de la colonne IIIA et en particulier de gan, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2003).
- [12] K. Daoudi, Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).

- [13] B. Sapoval, C. Hermann, Physique des semi-conducteurs, École Polytechnique, Ellipses (1990).
- [14] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO, Phys. Rev. B 61 (2000) 15019–15027.
- [15] S. Abed, Elaboration et étude des propriétés optiques non linéaires des couches minces de ZnO dopées par nickel, fer et bismuth, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2012).
- [16] E. Defaÿ, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées-lyon (1999).
- [17] M. Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie SolGel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2014).
- [18] J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An *ab initio* approach, Phys. Rev. B 69 (2004) 094306–14.
- [19] Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Thèse de doctorat, Université d'IbnTofail-Maroc (2007).
- [20] J.M. Carlsson, A first-principles study of interface systems: Electronic properties of metal quantum wells and varistor materials, Thèse de doctorat, University of Chalmers-Sweden (2002).
- [21] S. Sammar, Elaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2011).
- [22] A. Richardt et A.-M. Durand, Le vide, Editions In-Fine, Paris, (1994).
- [23] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, J. Appl. Phys. 83 (10) (1998) 5447–5451.
- [24] J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 3959–3964.
- [25] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: ion layer gas reaction compared to sputter deposition, App. Phys. Lett. 80 (2002) 3518–3520.
- [26] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2009).

- [27] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) L71-L72.
- [28] Khaled Zhou, Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra (2014).
- [29] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, *Physical Review B*, 52 (1995) 14316.
- [30] Y. R. Park, K. J. Kim, Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and Ni_{1-x}Zn_xO thin films, *J. Cryst. Growth* 258 (2003) 380–384.
- [31] A. Sekar, S.H. Kim, A. Umar, Y.B. Hahn, Catalyst-free synthesis of ZnO nanowires on Si by oxidation of Zn powders, *J. Cryst. Growth* 277 (2005) 471–478.
- [32] H. Kamal, E.K. Elmaghraby, S.A. Ali, K. Abdel-Hady, Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, *J. Cryst. Growth* 262 (2004) 424–434.
- [33] A. Madhavi, Ch. Seshendra Reddy, N.V. Ravindra, P. Lokeshand, P. Sreedhara Reddy, Effect of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of electron beam evaporated NiO thin films, *Int. J. Adv. Res. Phys. Sci.* 1 (2014) 16–20.
- [34] S. Awamat, Adaptation d'un réacteur plasma basse pression de dépôt pour la synthèse d'oxydes soumis à de hautes températures. Application aux piles à combustibles type SOFC et aux barrières thermiques, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2008).
- [35] A. Bouzoubaa, Modélisation atomistique des interactions entre les ions chlorures et la surface du nickel passivé, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI (2008).
- [36] S. Le Pévédic, Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni (111), Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2007).
- [37] C. Minot, Water molecule dissociation at ice/MgO(1 0 0) interface, *Surf. Sci.* 562 (2004) 237–246.
- [38] M.M. Rahman, S.-L. Chou, C. Zhong, J.-Z. Wang, D. Wexler, H.-K. Liu, Spray pyrolyzed NiO-C nanocomposite as an anode material for the lithium-ion battery with enhanced capacity retention, *Solid State Ion.* 180 (2010) 1646–1651.
- [39] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, Characterization of sputtered NiO thin films, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 138–142.

- [40] L. Cattin, B.A. Reguig, A. Khelil, M. Morsli, K. Benchouk, J.C. Bernède, Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5814–5821.
- [41] W. Nolting, L. Haunert, G. Borstel, Temperature-dependent electronic structure and magnetic behavior of Mott insulators, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4426–4445.
- [42] O. Bengone, M. Alouani, P. Bl. Ochl, J. Hugel, Implementation of the projector augmented-wave LDA+U method: Application to the electronic structure of NiO, *Phys. Review B* 62 (2000) 16392–16401.
- [43] B. Chavillon, Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant, Thèse de doctorat, Université de Nantes (2011).
- [44] S. Capdeville, Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microbolomètres, Thèse de doctorat, Université Toulouse III (2005).
- [45] M. Valetas, Couches minces magnétiques pour applications hyperfréquences : étude des Samarium-Cobalt et des Néodyme-Fer-Bore par pulvérisation radiofréquence magnétron, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2003).
- [46] R. NOUI, Caractérisation des couches minces de NiO:Cu élaborées par la technique spray pneumatique, Mémoire de Master, Biskra, 2018.

Chapitre II :

Méthode d'élaboration des Couches minces et technique de caractérisation.

II. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes étapes pour préparer nos couches minces d'oxyde de zinc et d'oxyde de nickel ainsi qu'à la description des techniques de caractérisation structurale et optique mises en œuvre.

II.1 .Techniques de déposition des couches minces :

L'élaboration de films minces est une étape très importante car les propriétés des films obtenus dépendent la méthode de déposition. Il est donc important de choisir la méthode de préparation de plus adéquate à l'application souhaitée et de contrôler autant que possible les paramètres et les conditions d'élaboration.

On distingue deux grandes familles de méthode : physique et chimiques (Figure II.1) Généralement les méthodes physiques offrent des films de haute qualité qui requièrent des dépenses élevées. Les techniques chimiques sont plus simples, plus faciles et moins coûteuses, et elles sont également bien développées durant ces dernières décennies Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par la méthode spray pyrolyse. Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux [1]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats.

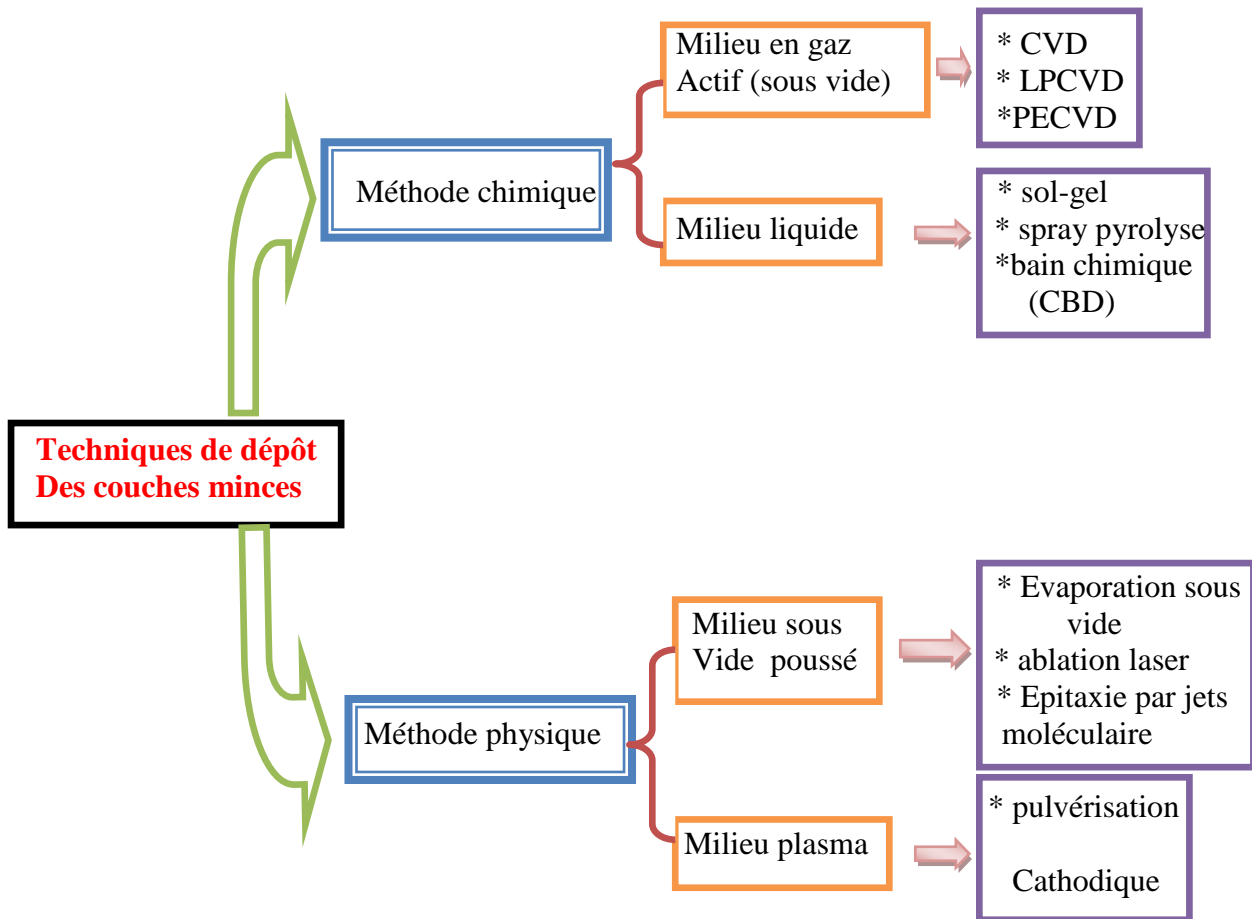


Figure II.1 : techniques d'élaboration de dépôt des couches minces.

II.2. Technique de spray pyrolyse :

II .2.1. Description de la méthode spray pyrolyse :

La méthode spray pyrolyse a été utilisée pour la première fois en 1966 par les chercheurs R. R. Chamberlin et J. S. Skarman pour déposer des films de sulfure de cadmium (Cds) destinés aux cellules solaires [2]. En raison de ses caractéristiques spécifiques, cette technique a gagné en notoriété dans l'élaboration de films minces.

Contrairement à de nombreuses autres techniques de dépôt, le spray pyrolyse est une technique très simple, elle ne nécessite pas de produits chimiques de haute qualité et a la capacité de produire des films sur de grandes surfaces. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films minces et épais, denses et poreux, ainsi que des multicouches.

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution renfermant le précurseur, un élément chauffant du substrat et un régulateur de température. La technique de spray pyrolyse est utilisée couramment avec des atomiseurs ultrasoniques. Les fréquences ultrasoniques d'un atomiseur ultrasonique produisent les ondes courtes

indispensables pour obtenir une atomisation fine. Le dépôt de couches minces par cette méthode chimique se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel métallique sur un substrat préchauffé (Figure II.2). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface.

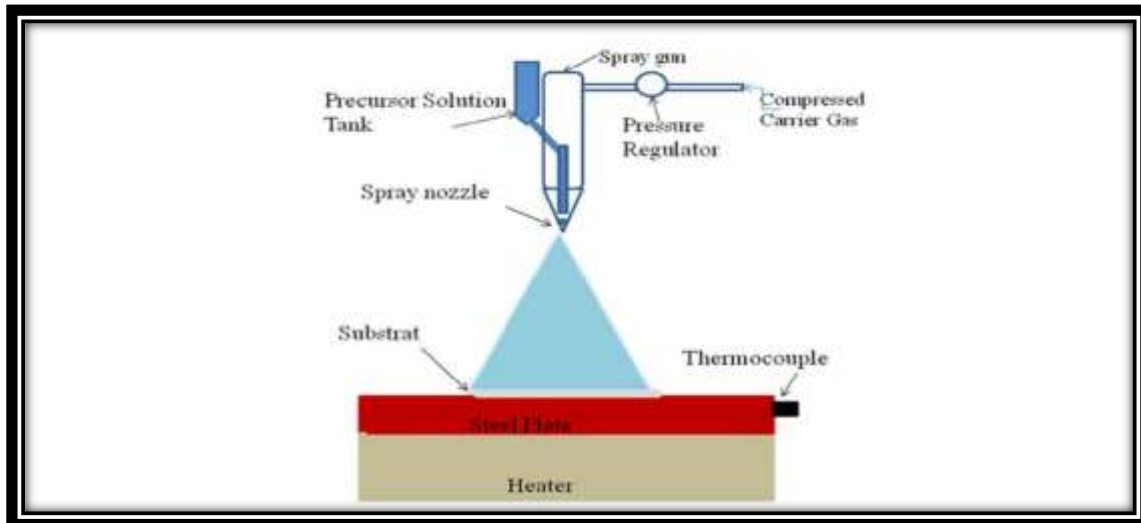


Figure II.2 : Schéma synoptique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

II.2.2. Principe général du procédé spray :

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de micromètres (μm) de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat. La description de la formation des films par la méthode de la pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec .
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

II.2.3. Mécanisme de déposition par spray pyrolyse [3]:

Le dépôt de couches minces par la méthode spray pyrolyse peut être réalisé en trois étapes principales :

1. Atomisation de la solution du précurseur.
2. . Transport de l'aérosol résultant.
3. . Décomposition contrôlée du précurseur sur le substrat.

Lors de la troisième étape, de nombreux processus se produisent simultanément lorsqu'une gouttelette frappe la surface du substrat: évaporation du solvant résiduel, étalement de la gouttelette et décomposition du sel. Viguier et Spitz ont proposé les processus qui permettent de suivre la décomposition des gouttelettes lorsque la température du substrat augmente :

- **processus I** : à des températures plus basses, les projections directes des gouttelettes sur le substrat s'évaporent et laissent un précipité sec dans lequel la décomposition se produit.
- **processus II** : à des températures plus élevées, le solvant s'évapore complètement pendant le transport et avant l'arrivée des gouttelettes sur la surface du substrat, et le précipité sec frappe le substrat où il se décompose.
- **processus III** : à des températures encore plus élevées, le solvant s'évapore également lorsque la gouttelette s'approche du substrat, et à ce moment les précipités formés après décomposition se dissipent et se subliment (passage direct de l'état solide à l'état gazeux). Ensuite la vapeur diffuse sur le substrat et conduit à une réaction hétérogène.
- **processus IV**: Aux températures les plus élevées, le précurseur (le composé métallique) se vaporise avant d'atteindre le substrat et par conséquent, les particules solides se forment après la réaction chimique en phase vapeur.

La figure II.3 permet de schématiser ces quatre processus qui pourraient avoir lieu lors de la décomposition des gouttelettes. La plupart des dépôts spray pyrolyse sont de type I ou II, et dans notre cas, les films minces de TCO sont déposés sur des substrats chauffés à la température fixe 450°C suivant le processus de type I.

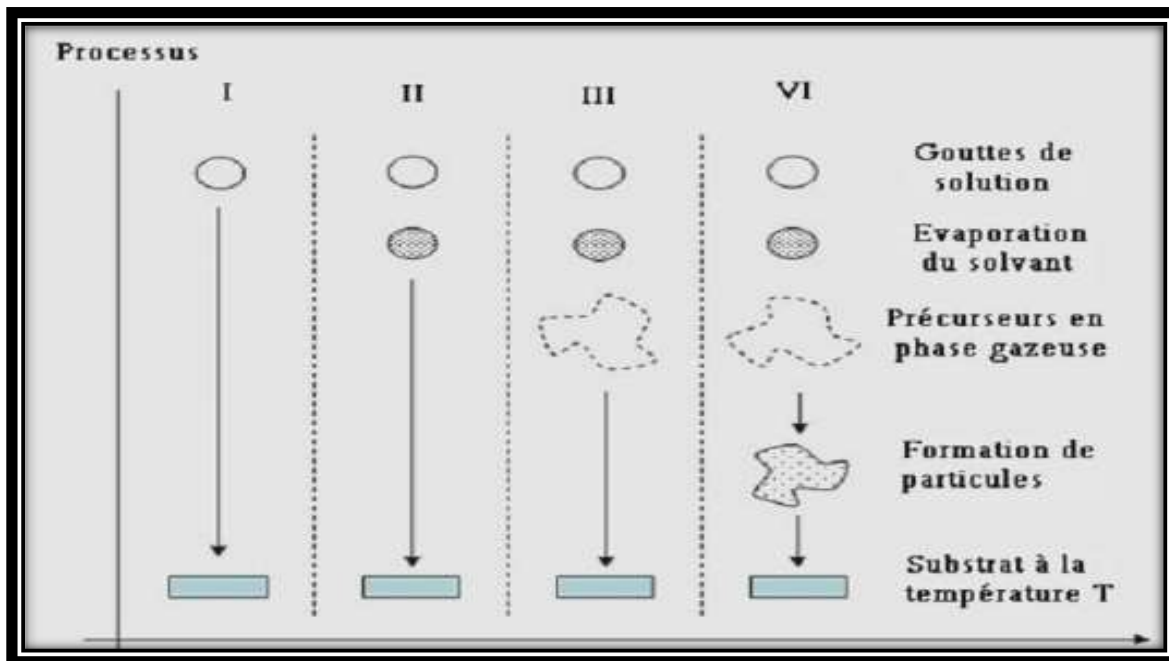


Figure II.3 : Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguiet et Spitz [3].

II.2.4. Avantages du procédé spray pyrolyse [3] :

Le choix de cette technique pour élaborer des couches minces est motivé pour les raisons suivantes :

- Possibilité de déposer une large gamme de matériaux.
- Technique simple consistant à ajouter le précurseur par la voie d'un spray.
- Un vaste choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, et ainsi la solution pourra être atomisée.
- Elle ne requiert pas de cibles et / ou de substrats de haute qualité, ni de vide / atmosphère inerte, contrairement aux autres méthodes de dépôt en phase vapeur.
- Le taux de croissance est élevé puisque le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- Elle constitue un moyen facile pour doper des films avec pratiquement n'importe quel élément dans n'importe quel rapport en les ajoutant aisément sous une forme soluble à la solution de pulvérisation.

- Possibilité de former des couches minces sur des matériaux moins robustes, fonctionnant à des températures raisonnables.

II.3. Techniques de caractérisation :

Dans notre travail nous avons utilisé différentes techniques pour caractériser nos couches minces.

II.3.1. Caractérisation structurale : Spectroscopie Raman :

Cette technique permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline structurales, de détecter la présence d'impuretés en faible quantité. De plus, elle est non destructive et rapide et ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. Réalisée sous microscope optique, la spectroscopie micro-Raman peut atteindre une résolution spatiale de l'ordre du micromètre. Ceci permet de travailler sur des microéchantillons ou d'analyser différentes zones d'un échantillon hétérogène en focalisant le faisceau laser sur une zone choisie de l'échantillon observé au microscope optique.

II.3.1.1. Principe de la spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman qui est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique), et une partie de la lumière est diffusée avec un changement de fréquence ν_0 : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique). - Si la fréquence ($\nu_0 - \nu$) du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie Stokes. - Si, au contraire, le photon incident est diffusé à une fréquence ($\nu_0 + \nu$), il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie anti-Stokes [2]. De plus, l'intensité des raies anti-Stokes est inférieure à celle des raies Stokes qui sont donc beaucoup plus utilisées. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur, celui-ci fournit alors des données traitées relatives à l'échantillon [3]. Son principes présenté dans la figure II.4.

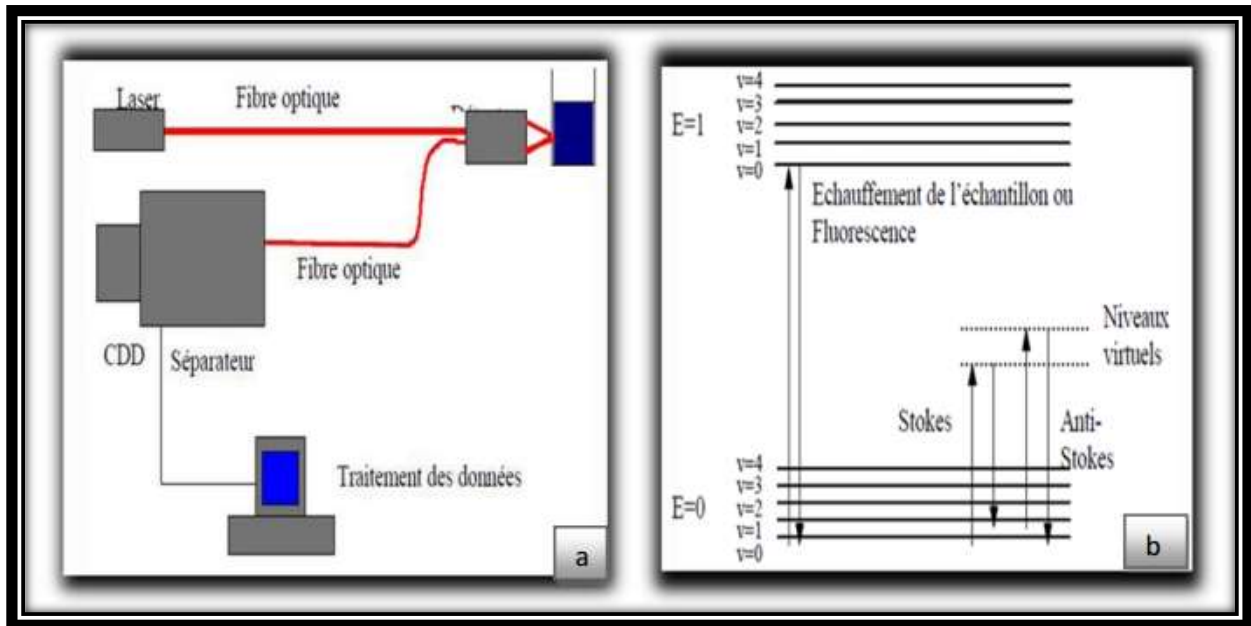


Figure II. 4 : (a) Schéma de principe d'un spectromètre Raman . (b) Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman [4].

Dans notre étude, les spectres Raman sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un μ -Raman HORIBA Jobin Yvon.

II.3.2. Diffraction de rayons X (DRX) :

L'étude par la diffraction des rayons X nous permet de déterminer la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, les paramètres de maille et la taille des cristallites, et l'analyse des contraintes agissant à l'intérieur des films.

II.3.2.1.Principe de l'analyse par DRX :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique incident est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques (hkl) d'orientation donnée (Figure II.5). La diffraction aura lieu seulement lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

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

d_{hkl} : la distance inter réticulaire, c'est à dire la distance entre deux plans cristallographiques (\AA).

hkl : indices de Miller.

θ : l'angle d'incidence et donc l'angle de réflexion par rapport à ces plans (dégree).

λ : la longueur d'onde des photons X incidents (\AA).

n : l'ordre de diffraction (nombre entier $n=1,2,3, \dots$).

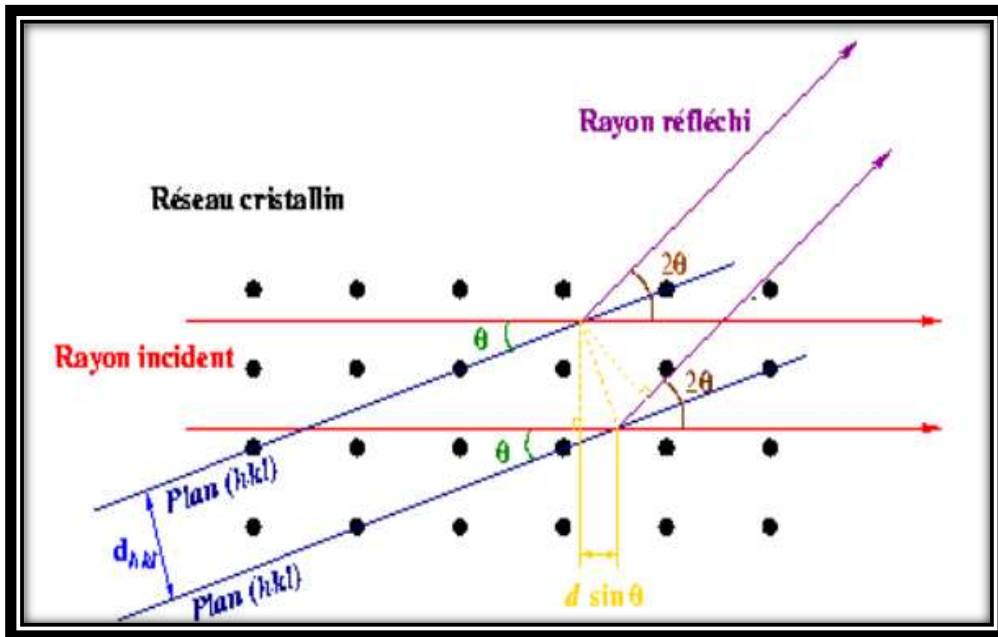


Figure II. 5 : Schéma simple représente la famille de plans cristallins en condition de Bragg [5].

Le principe de la diffraction est schématisé par la figure II.6.

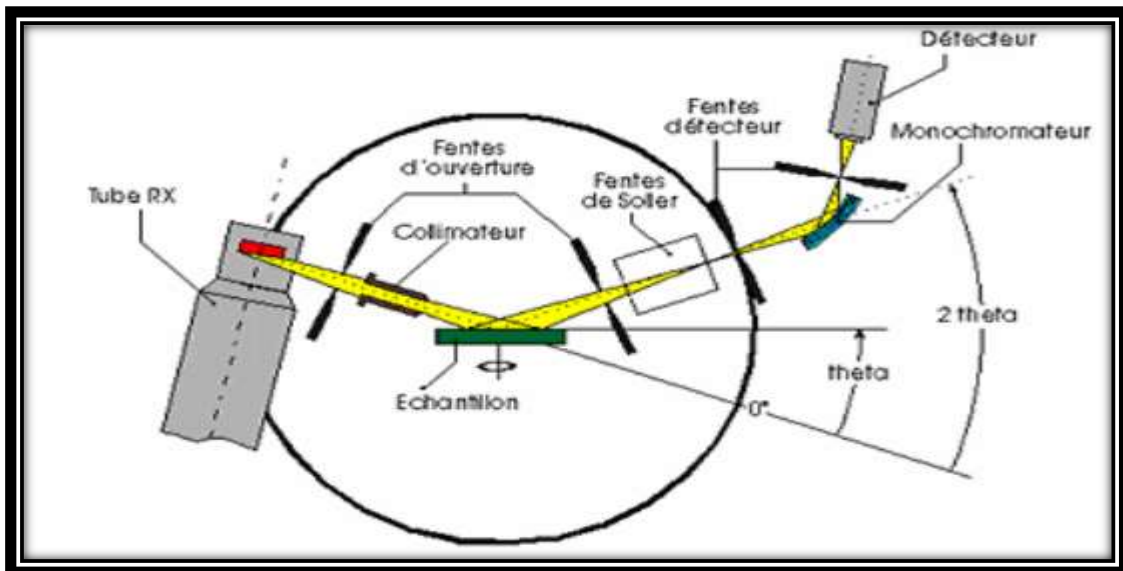


Figure II. 6 : Figure montre le principe général de la diffraction des rayons X [5].

II.3.2.2. Détermination de taille des cristallites :

A partir des spectres de diffraction il est possible de calculer la taille approximative des grains grâce à la relation de Debye-Scherrer [7-6] :

$$D = 0,9\lambda/(\beta \cos\theta) \quad (\text{II.2})$$

où les paramètres sont :

D: la taille des cristallites (nm).

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X (Å).

β : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction, exprimée en radian (Figure II.8)

θ : l'angle de diffraction en degrés.

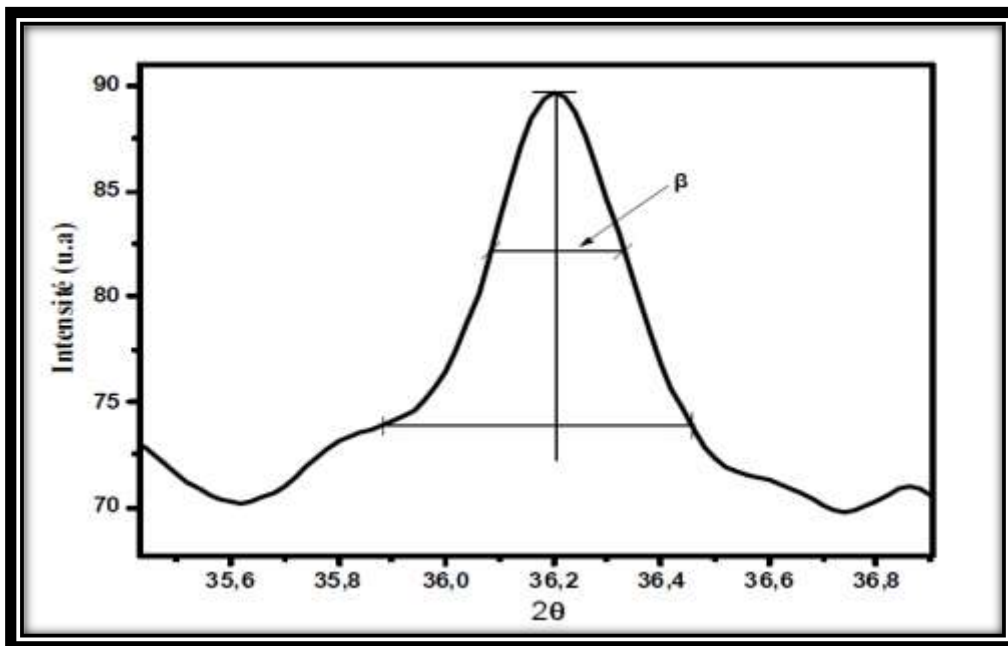


Figure II.7 : Illustration montrant la définition de β (la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction des rayons X).

II.3.2.3. Détermination des paramètres cristallins :

Pour déterminer les paramètres a et c de la maille cristallines des couches minces, on a utilisé la relation reliant la distance inter-réticulaire des plans (hkl) au paramètre cristallographique [9] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{cubique}) \quad (\text{II.3}).$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + hk + l^2) + \frac{1}{c^2} \quad (\text{hexagonal compact}) \quad (\text{II.4}).$$

La comparaison des valeurs obtenues pour les paramètres a et c avec les valeurs théoriques dans les fiches JCPDS donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

❖ Fiche JCPDS de la phase ZnO :

Code de référence : 00-036-1451

$a(\text{Å})$: 3,2498

$b(\text{Å})$: 3,2498

$c(\text{Å})$: 5,2066

Liste des 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 : 01-075-0197

a(A°) : 4,1700

b(A°) : 4,1700

c(A°) : 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

II.3.3. microscopie à force atomique(AFM) :

La microscopie à force atomique (AFM) est une méthode qui permet la caractérisation des propriétés physiques d'un matériau à l'échelle nanométrique, en faisant une cartographie tridimensionnelle . Le principe du microscope AFM repose sur la mesure des forces atomiques qui s'exercent entre une pointe d'un levier et la surface de l'échantillon. Ces forces sont très faibles et elles sont de différentes natures: Van der Waals, coulombiennes et autres. La pointe est placée au bout d'un levier flexible fixé sur un levier piézoélectrique, qui s'étend ou se rétracte dans le but de conserver le contact avec la surface de l'échantillon. Cette technique peut fonctionner à l'air ambiant, sous vide, ou bien dans les liquides (eau et solvants).

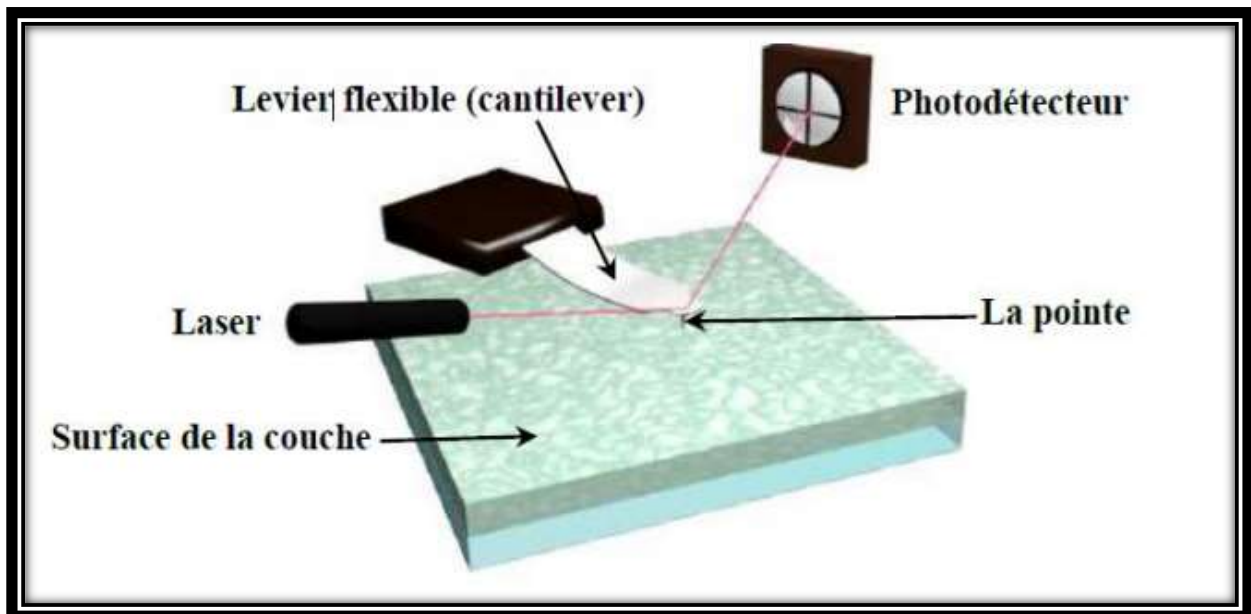


Figure II. 8: Schéma récapitulatif d'un microscope à force atomique [8].

On distingue deux modes d'utilisation de l'AFM. Le mode contact (forces répulsives) correspond au cas où la pointe est systématiquement en contact doux avec la surface. Le mode vibrant ou vibratoire (tapping) utilise une pointe en vibration permanente de telle sorte que la pointe touche l'échantillon uniquement au plus bas de la déflexion.

II.3.4. Microscope électronique à balayage (MEB) :

II.3.4.1. Principe : Le microscope électronique à balayage est une technique qui permet l'observation de la microstructure, la morphologie et la composition chimique de la surface des échantillons à analyser. Cette technique consiste à envoyer un faisceau d'électrons accélérés (1 à 40 KV), dits électrons primaires, sur l'échantillon. Ce faisceau peut balayer point par point la surface de l'échantillon suivant deux directions de la surface analysée. L'interaction électron matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. A partir des images MEB prises sur ces films, on peut déterminer aussi la taille des grains [10]. Le principe de fonctionnement du MEB est schématisé sur la figure II.9.

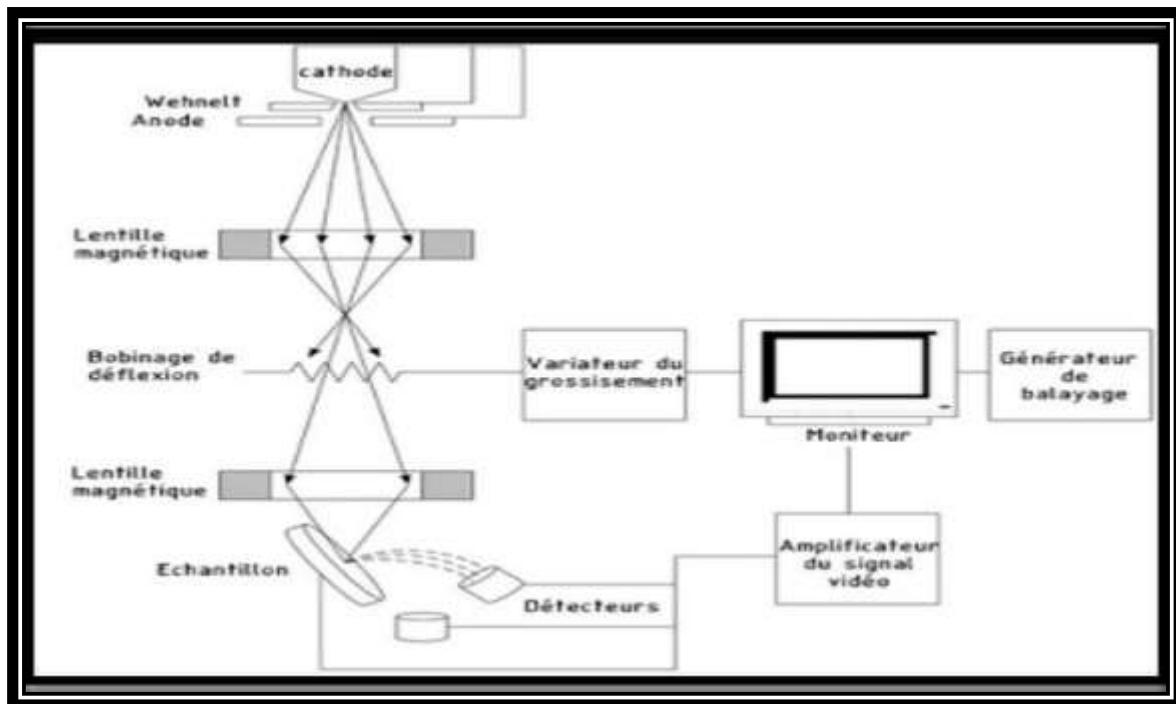


Figure II. 9 : Schéma fonctionnelle du microscope électronique à balayage (MEB).

II.3.5. Caractérisation optique :

II.3.5.1. Spectroscopie UV- Visible :

La technique de spectrophotométrie UV-Visible nous renseigne sur certaines propriétés optiques du matériau tel que le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon.

II.3.5.1.1. Principe : Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon à analyser et l'échantillon de référence. Et enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [11]. Les courbes de transmission et d'absorption des couches minces étudiées ont été enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau UV-Vis de type UV-3101 PC-SHIMADZU. Le traitement des spectres

s'effectue à l'aide du logiciel UVPC. Le principe de fonctionnement de ce dispositif est montré sur la figure II.10.

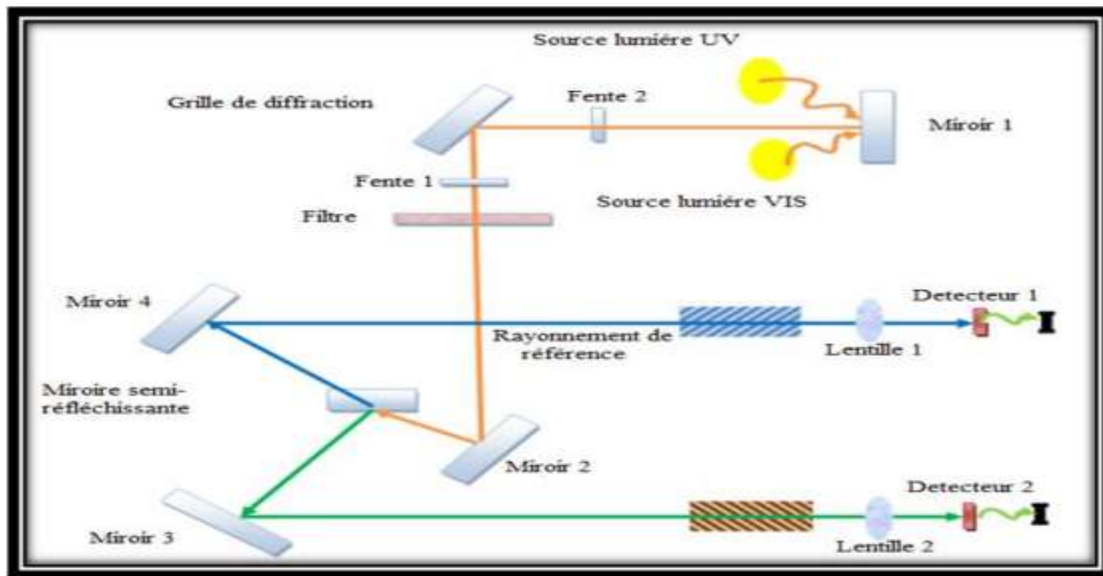


Figure II.10 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [12].

II.3.5.1.2. Détermination du coefficient d'absorption :

A partir du spectre de transmission de la couche, on peut calculer les coefficients d'absorption α et d'extinction k du matériau constituant la couche en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer [13] :

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (\text{II.5})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad \text{et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.6}).$$

où d est l'épaisseur du film et T étant la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(100-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est faible.

II.3.5.1.3. Détermination du gap optique :

Les spectres de transmittance des échantillons ZnO et NiO permettent de déterminer la valeur de leur gap optique E_g graphiquement en utilisant la loi de Tauc [14] :

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.7}).$$

où :

A : est une constante,

α : le coefficient d'absorption,

E_g (eV) : c'est la largeur de la bande interdite (ou gap optique).

$h\nu$ (eV) : c'est l'énergie d'un photon ($h\nu = (hc)/\lambda = 1240/(\lambda \text{ (nm)})$).

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (eV) et on prolongeant la partie linéaire de α jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha = 0$), on obtient la valeur de E_g [15].

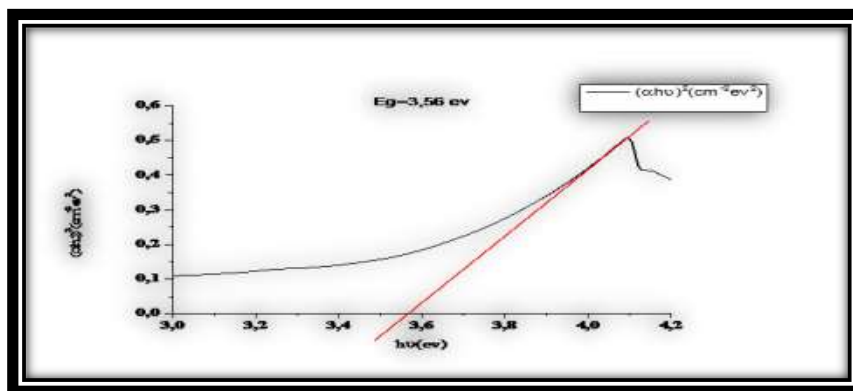


Figure II.11 : Détermination du gap d'énergie pour une couche mince de NiO.

Pour les alliages ZnO-NiO (Figure 12), le gap optique effectif est calculé comme :

$$E_{g(eff)} = X E_g (\text{ZnO}) + (1 - X) E_g (\text{NiO}) \quad (\text{II.8}).$$

- $E_{g(eff)}$: gap optique effectif.
- X: pourcentage de phase.
- $E_g (\text{ZnO})$: gap optique de ZnO.

➤ E_g (NiO) : gap optique de NiO.

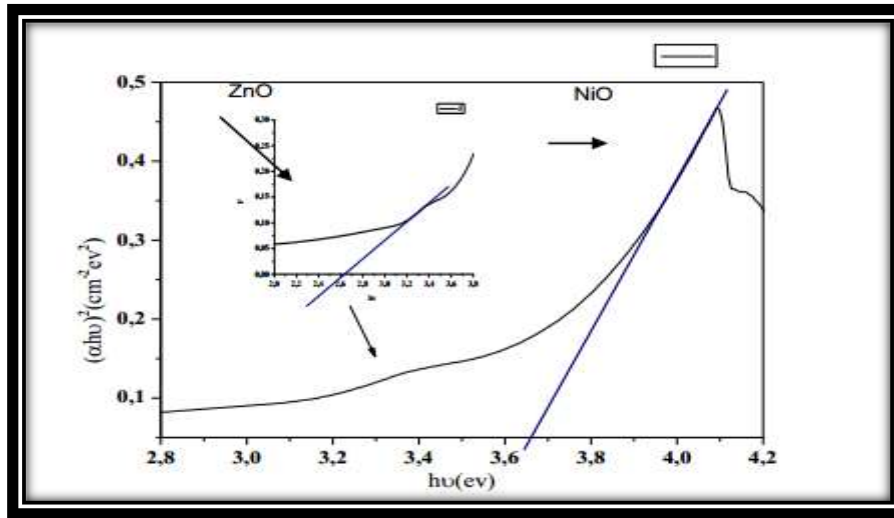


Figure II. 12: Détermination du gap d'énergie de ZnO: NiO par l'extrapolation de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

II.3.5.1.4. Détermination de l'énergie d'Urbach :

Dans le domaine d'étude des propriétés optiques, nous avons calculé l'énergie d'Urbach (E_u) pour déterminer l'état de désordre du matériau. En effet, le coefficient d'absorption, d'après la loi d'Urbach, est donné par la relation [6-8]

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

On peut aussi écrire :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad (\text{II.10}).$$

Par conséquent, la valeur du paramètre E_u est déterminée à partir du traçage de $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure II.13).

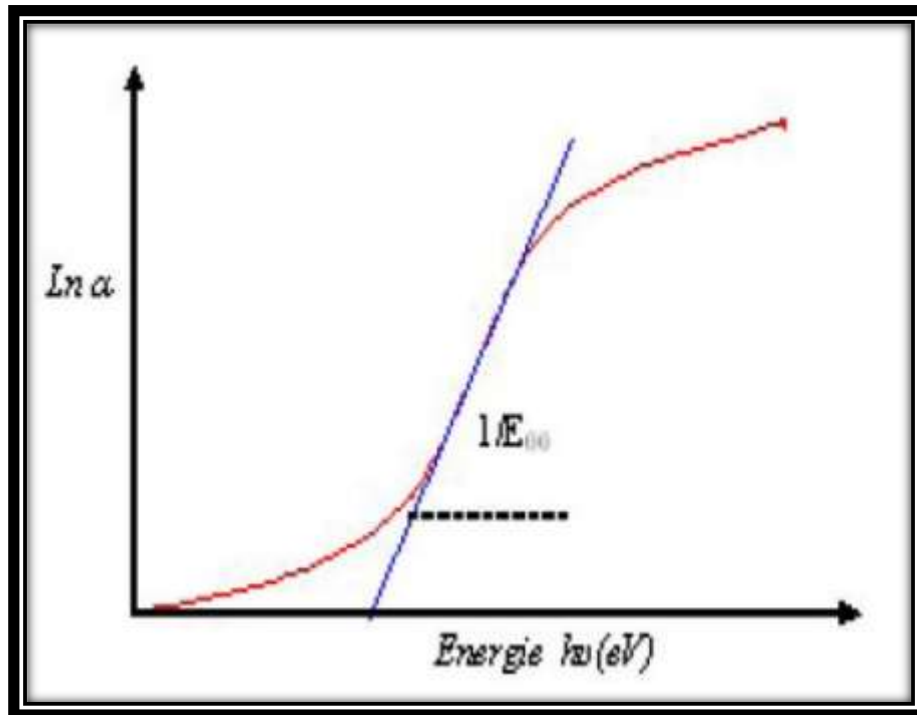


Figure II.13: Exemple de la détermination de l'énergie d'Urbach à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de NiO [6].

II.3.6. Caractérisation électrique :

Pour connaître directement la résistance surfacique R_s , nous avons employé un dispositif quatre points, modèle KEITHELY SRM 2400 figure II.14.a. La sonde est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, figure II.14.b. 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 (d), 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 :

$$\frac{U}{I} = K \frac{\rho}{d} \quad (\text{II.11}).$$

Où :

ρ : la résistivité de la couche et d : l'épaisseur.

Le rapport caractérisant la couche se note R_S et s'exprime en $(\Omega. A)$ un coefficient K prêt, R 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 (16), nous avons la formule (II.12) pour déduire la résistivité de la mesure quatre points en connaissant l'épaisseur d de la couche mince :

$$\rho = \left(\frac{\pi U}{\ln 2 I} \right) d = R_S d \quad (\text{II.12}).$$

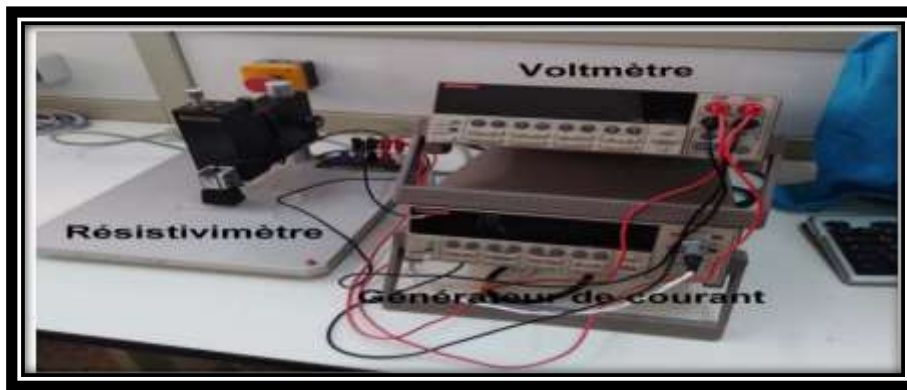


Figure II.14.a : Montage expérimental de la technique des quatre points utilisée.

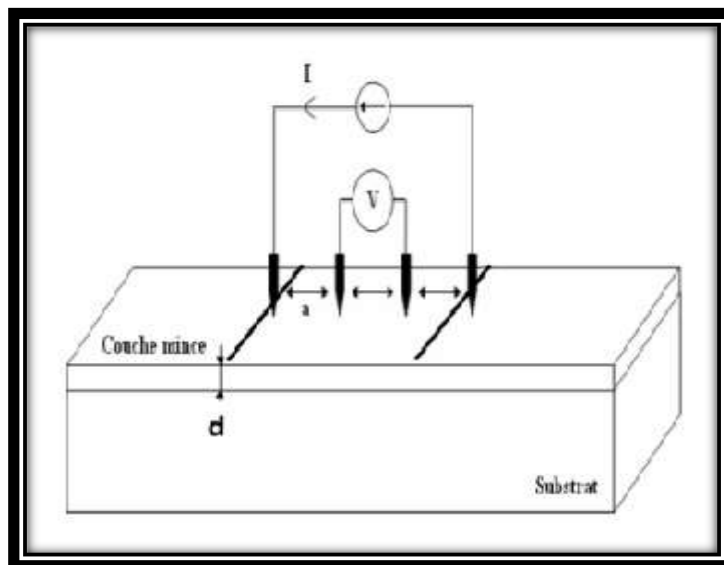


Figure II.15 .b : Schéma d'un dispositif quatre points [16].

Puis, en exploitant la loi d'Ohm, nous pouvons déterminer directement la résistance carrée pour ensuite déduire la valeur de la résistivité. La formule utilisée pour le calcul est la suivante :

$$R[\Omega] = C_f \frac{V}{I} \quad (\text{II.13}).$$

C_f : est un facteur qui traduit la dispersion des lignes de courant entre deux pointes, il dépend de la géométrie et les dimensions des matériaux. Dans le cas général: $C_f \cong 4.532$ si les quatre pointes sont alignées, et $C_f \cong 9,06$ si les 4 pointes forment un carré.

II.3.7.Spectroscopie des lignes noires : coupleur a prisme (m-lines) :

Le principe de l'expérience m-liens , qui est présenté schématiquement sur la figure II.18, consiste à coupler un faisceau laser (He-Ne à 632 nm) d'intensité I_0 dans un guide au moyen d'un prisme d'indice de réfraction n_p (l'indice n_p du prisme est supérieur à l'indice du guide pour qu'il y ait réflexion totale). Le couplage est obtenu par pression avec une vis micrométrique, et en principe devant limiter l'épaisseur d'air entre le prisme et le guide. Le faisceau incident est focalisé sur la base du prisme où il est réfléchi avec un angle j directement lié par la loi de Descartes à l'angle d'incidence i . Cette réflexion est accompagnée, au point de couplage, d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide moins réfringent que le prisme. Ainsi, pour certaines valeurs discrètes de l'angle j telles que $N_m = n_p \sin j$, on aura un couplage par onde évanescente correspondant à un mode d'indice effectif N_m dans le guide [17].

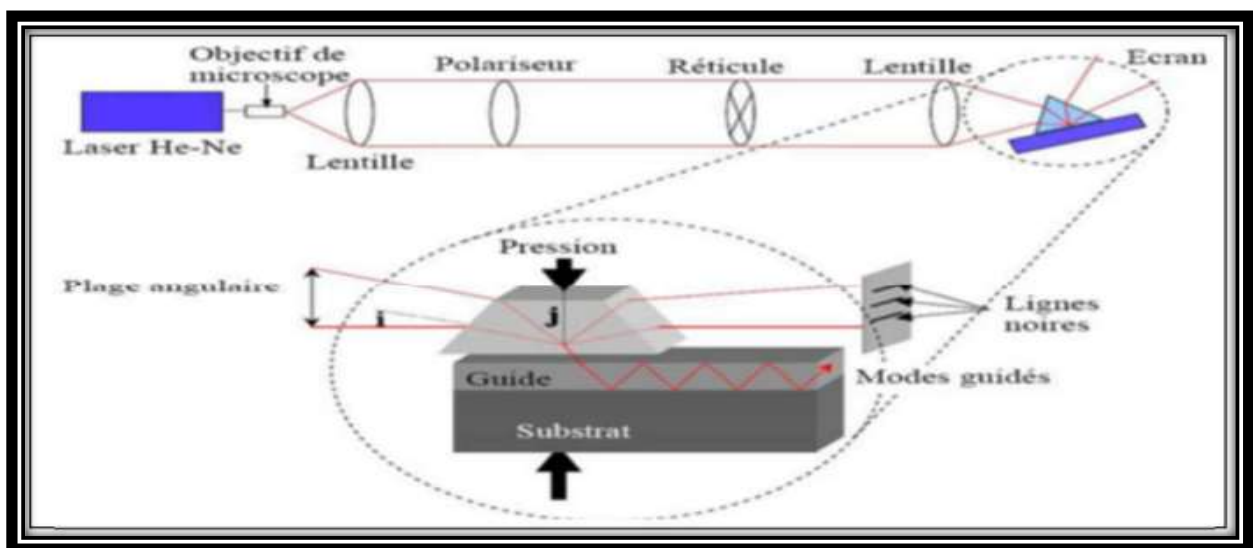


Figure II.16 : principe du dispositif expérimental de la technique M-lines [17].

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces.

Références bibliographique :

- [1] Duval, R. Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Technique et documentation, Lavoisier (1978).
- [2] R.R. Chamberlin, J. S. Skarman, J. Electrochem. Soc. 113(1966)86-89.
- [3] J.C. Viguié and J. Spitz, J. Electrochem. Soc. 122(1975)585-588.
- [4] k.T.Raman Kvishi, Reddy.T.Reddy. I.F.ovbes and R. Miles, surf.acoat. Techn, 151 (2002)11.
- [5] Carole PAGES « Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation », mémoire de doctorat, université Toulouse III - Paul Sabatier (2007).
- [6] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics. 2009, 9, 1232–1236.
- [7] R. L. Huffman, Development, Fabrication, and Characterization of Transparent Electronic Devices, Thèse de Master, Université Oregon State (2002).
- [8] E.F.Kable, Handbook of X-rays, McGraw-Hill, New York,(1967).
- [9] H.Benzarouk, Mémoire de magister, Université d'Annaba (Algérie), (2008).
- [10] H.J. Frost, C.V. Thompson, Computer simulation of microstructural evolution in thin films, J. Elec. Mater.17 (1988): 447.
- [11] Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Edit. FrankA. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997).
- [12] CHELOUCHE Salim, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires encouche minces à base de CIGS », mémoire de magister, Université ferhatabbas – Sétif (2012).

- [13] Charles S. Williams and Orvillia. Bechlund, A short course for Engineers and Scientists, John Wiley et sons (1972).
- [14] BouatiaKhawla, «Elaboration de couches minces d'alliage TiO₂-SnO₂ et applications optique et photocatalytique », 2 (2015)60.
- [15] C.Mazon, J.Muci, A.Sa-Neto, A.Ortiz-Conde and F.J. Garcia, Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration, Conference Record of the Twenty Second IEEE,2 (1991): 1156 - 1161.
- [16] Y.Aoun, Conception et développement d'un four solaire pour l'élaboration des oxydes métalliques – caractérisation des oxydes , Thèse de Docteur, Université Mohamed khider-Biskra,(2016).
- [17] H.Kamel, E.K, Elmaghraby, S.A.Ali, K.Abdel-Hady, Journal of Crystal Growth. 2004, 262, 424-434.

Chapitre III :

**Partie expérimental &
Résultats et discussion**

I. Introduction :

En général, le bon choix des différents paramètres d'élaboration des couches minces est très important pour la maîtrise des propriétés structurales, microstructurales, morphologiques, optiques. Les couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Ni (0, 2 et 8 % molaire) ont été déposées par la technique **spray pyrolyse**. Le solvant utilisé, dans ce cas, est méthanol avec une concentration 0,1 mol/l. Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus de cette étude, concernant l'élaboration et la caractérisation de couches minces ZnO et de composites (ZnO /NiO). Les résultats de cette étude sont obtenus en utilisant les techniques de caractérisations suivantes: spectroscopie **UV-Visible**, spectroscopie des lignes noires (**M lines**), Diffraction des Rayons X (**DRX**).

II.1. Elaboration du matériau :

III.1.1. Préparation des solutions :

Dans notre travail, nous avons utilisé une solution à base de zinc et de nickel, obtenue à partir des sources suivantes :

- acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$).
- acétate de nickel ($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$).

Une masse de **1,097 g** de zinc a été fondue dans **50 ml** d'idoles à une concentration de **0,1 g/mole**, le poids requis a été obtenu en utilisant la relation suivante :

$$m = C.V.M \quad \text{(III.1).}$$

M: Représente la masse molaire (mol).

C : la concentration de molybdène (mol/l).

V : la taille de la molybdène (ml).

Après 30 minutes de retournement magnétique à 70 ° C. Le nickel est ajouté dans différents rapports, le poids du rapport requis pour le nickel est obtenu en utilisant la relation suivante :

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

X : Le pourcentage de nickel ajouté.

m_{ZnO} : Masse de zinc.

M_{ZnO} : Masse molaire de zinc.

M_{NiO} : Masse molaire de nickel.

Tableau III.1 : tableau de masse pourcentage de nickel .

X(%)(NiO)	0%	2%	8%
$m_{NiO}(g)$	0	0,017	0,071

Après quoi la solution est laissée en mouvement magnétique pendant deux heures et à l'expiration, la vitesse du mélangeur magnétique est réduite. Nous avons préparé trois (3) groupes de couches composées d'un mélange d'oxyde de zinc(ZnO) et d'oxyde de nickel (NiO) à (0% ,2 %,8%).

Tableau III.2 : représente les abréviations de éléments étudier dans ce travail.

ZnO dopé par 0% molaire de NiO	ZN0
ZnO dopé par 2% molaire de NiO	ZN2
ZnO dopé par 8% molaire de NiO	ZN8

Tableau III.3 : regroupe quelques caractéristiques des éléments chimique intervenant dans la préparation des solutions.

Acétate de nickel (tetrahydrat)	Acétate de zinc (dihydratée)	Solvant méthanol
Formule :Ni(CH₃COO)₂. 4H₂O)	Formule : (Zn(CH₃COO)₂2H₂O).	Formule :CH₃OH
Masse molaire : 176 ,781g /mol.	Masse molaire : 219,49 g /mol.	Masse molaire :
Forme : poudre	Forme : poudre.	32 .04g /mol
Couleur : vert clair.	Couleur : blanc.	Forme :liquide

III.1.2 Préparation des substrats :

Le processus de nettoyage du substrat est une étape importante pour obtenir de bons échantillons. Il est nécessaire de le faire pour nettoyer le substrat de la poussière et des impuretés. Dans notre étude, nous avons utilisé des substrats en verre pour être mis en raison de son abondance et son faible coût, et il préserve également les propriétés photométriques de la couche mince parce qu'il a une grande transparence dans le champ visuel. Le substrat est nettoyé par des étapes comme :

- ✓ Nettoyage dans de l'eau distillée pendant quelques minutes.
- ✓ Le substrat est bien lavé dans du méthanol.
- ✓ Le substrat doit être placé en acétone.
- ✓ Le substrat est bien séché avec du papier hygiénique.

III.1.3. Préparation des couches minces :

Les couches minces ont été produites à l'aide d'une technique de spray pyrolyse.



La figure III.1: rassemble des images des moyens utilisés pour déposer nos films : le mélangeur magnétique , le dispositif de thermolyse , la balance.

Cette technique nécessite plusieurs étapes :

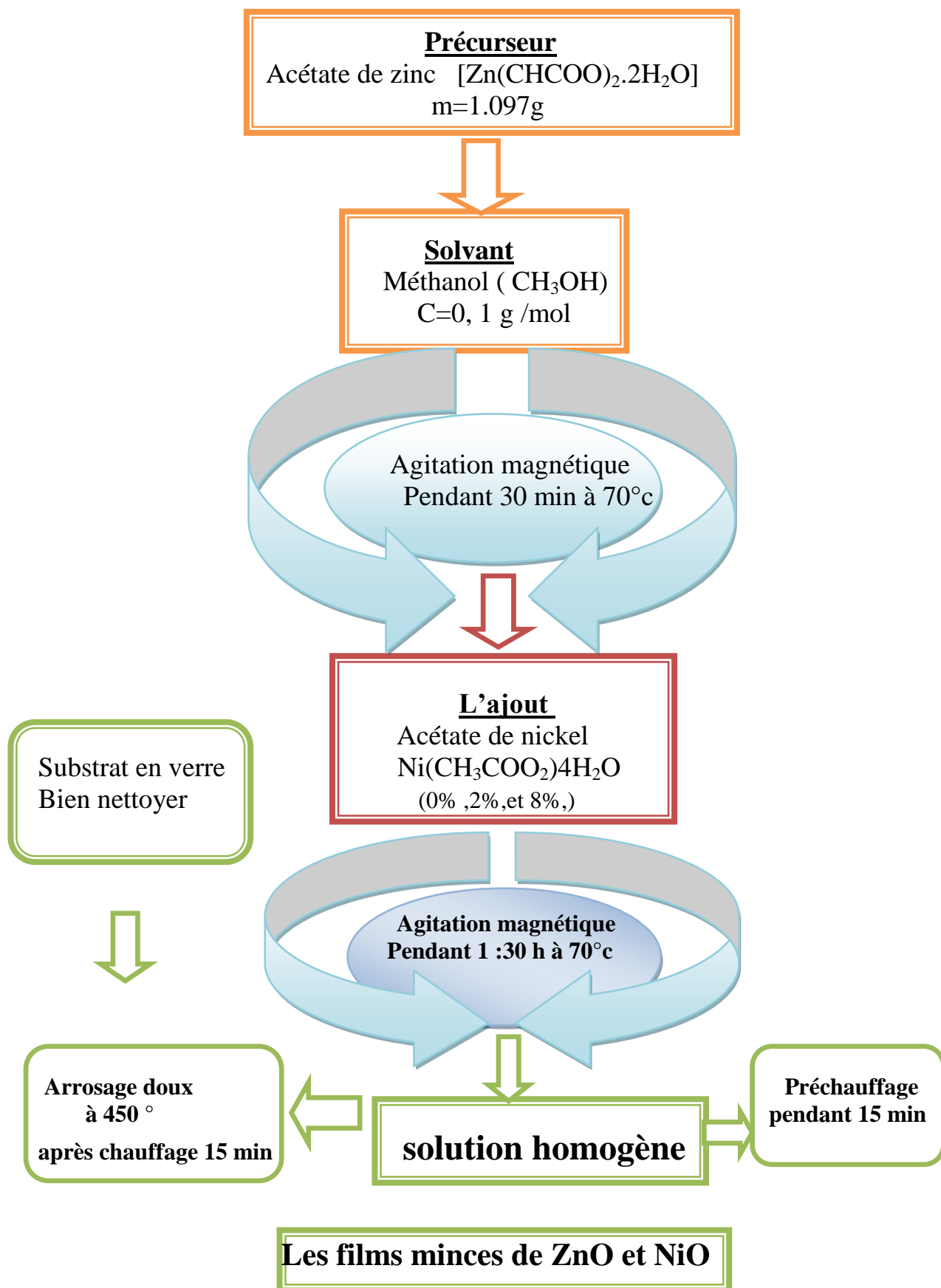
1. Préparation de la solution.
2. Préparation des substrat (nettoyage).
3. Production de membranes spray pyrolyse.

Après la préparation des solutions à déposer, le nettoyage des substrats, et le traitement du système d'arrosage, nous commençons le processus de dépôt de chaque solution de la même manière que :

- Placer substrat en verre au-dessus du support (chauffe- électrique) et attendre qu'il atteigne la température requise de 450°C afin d'éviter que substrat ne soit affecté par le changement soudain de température.
- Ayant confirmé que le spray de la solution est chauffé par un flacon de verre de 20ml pendant une courte période de temps seulement pour éviter le refroidissement soudain de la base de verre (substrats) causer des fissures et attendre un court laps de temps pour s'assurer que la température du substrat de verre revient à la température requise.
- Une fois le processus spray pyrolyse terminé, le chauffage électrique est arrêté, laissant la base de verre au-dessus jusqu'à ce qu'elle atteigne la température ambiante pour permettre aux membranes fluorées de compléter le processus d'oxydation et de croissance des cristaux et aussi éviter de casser la base de verre



La figure III.2:technique de spray pyrolyse



La figure III .3: représente schématiquement les étapes de préparation de couches minces d'oxyde de zinc et de nickel par spray pyrolyse

III.2: Caractérisation structurale :

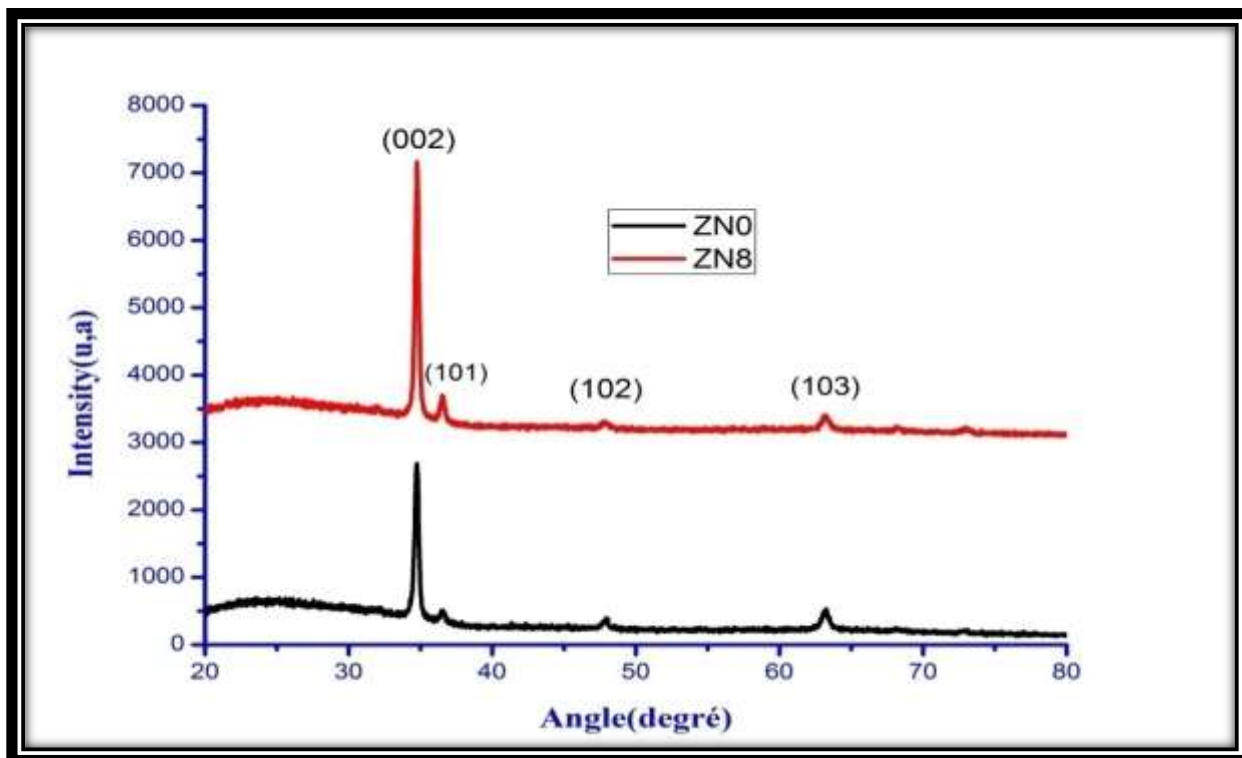
III.2.1 : Diffraction des Rayons X (DRX):

Les résultats de l'analyse DRX de films minces d'oxyde de zinc dopées d'oxyde de nickel déposés par spray pyrolyse sur des substrats de verre chauffés à 450°C sont présentés sur la figure III.4

III .2.1.1 : la qualité cristalline :

Nous remarquons dans le spectre enregistré ZN0 qu'il y a 4 pics pour des angles de servitude égaux à (34.56, 36.59, 47.49 et 63.27) degrés, qui correspondent respectivement à des pics (002), (101), (102), et (103). Selon le fichier JCPDS 00-036-1451, quand plus grave (002) il faut l'oxyde de zinc est indiqué dans la phase würtzite avec une structure hexagonale comprimée,

Et pour ZN8% on observe l'absence de pics d'oxyde de nickel car le dopage de l'oxyde de nickel est insuffisante, et on observe 5 pics d'oxyde de zinc à des angles de servitude (34.74, 36.54, 47.75, 63.25 et 72.99) degrés, qui correspondent à des pics ((002), (101), (102), (103), et (004)) respectivement. ceci est cohérent avec les résultats des études scientifiques [4-3-2-1].



La figure III.4 : la diffraction de DRX de ZN 0% et ZN 8% .

III.2.1.2 les paramétrés structuraux :**Tableau III.4.** Valeurs des paramètres de structure de film ZN0 et ZN8.

l'échantillon	2θ	Hkl	FWHM	D (nm)	D_{moy} (nm)
ZN0%	34,56	002	0,32	24,8259032	20
	36,59	101	0,36	22,0674695	
	47,49	102	0,47	16,9027426	
	63,27	103	0,5	15,888578	
ZN8%	34,74	002	0,3	26,4809634	19
	36,54	101	0,32	24,8259032	
	47,75	102	0,52	15,2774789	
	63,25	103	0,51	15,5770373	
	72,99	004	0,68	11,682778	

Le film de zinc contient le plus grand volume de grains de cristal, ce qui indique une meilleure cristallisation de la couche. La diminution de la taille des cristaux à ZN8% est due à une détérioration de la qualité sans changement de structure.

III.3: Caractérisation optique :**III.3.1 : Analyse par spectroscopie UV-Visible. :**

Les caractérisations optiques sont basées sur la mesure de la transmittance optique réalisée à l'aide de la spectroscopie UV-Visible. La figure III.5 représente les spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde (UV-Visible) des échantillons de ZN0, ZN2, et ZN8.

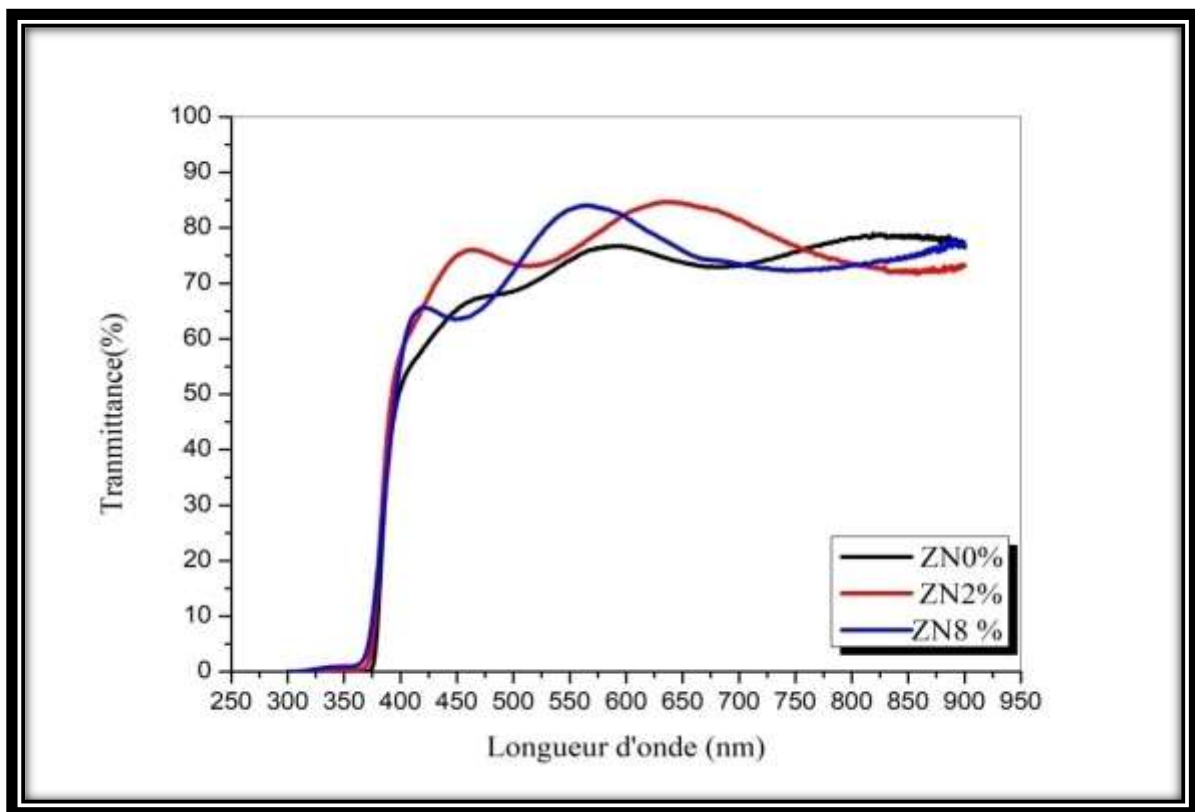


Figure (III .5): Spectres de transmission optique des échantillons de ZN0%,ZN2%, ZN8%.

- Une région d'une grande transmittance située entre 400 et 800 nm dans la gamme visible qui varie entre 70 et 90% pour l'ensemble des échantillons.
- Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 400$ nm. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des couches minces.

Détermination du gap optique :

On a utilisé la méthode de Tauc pour déterminer la valeur du gap optique :

La méthode de Tauc :

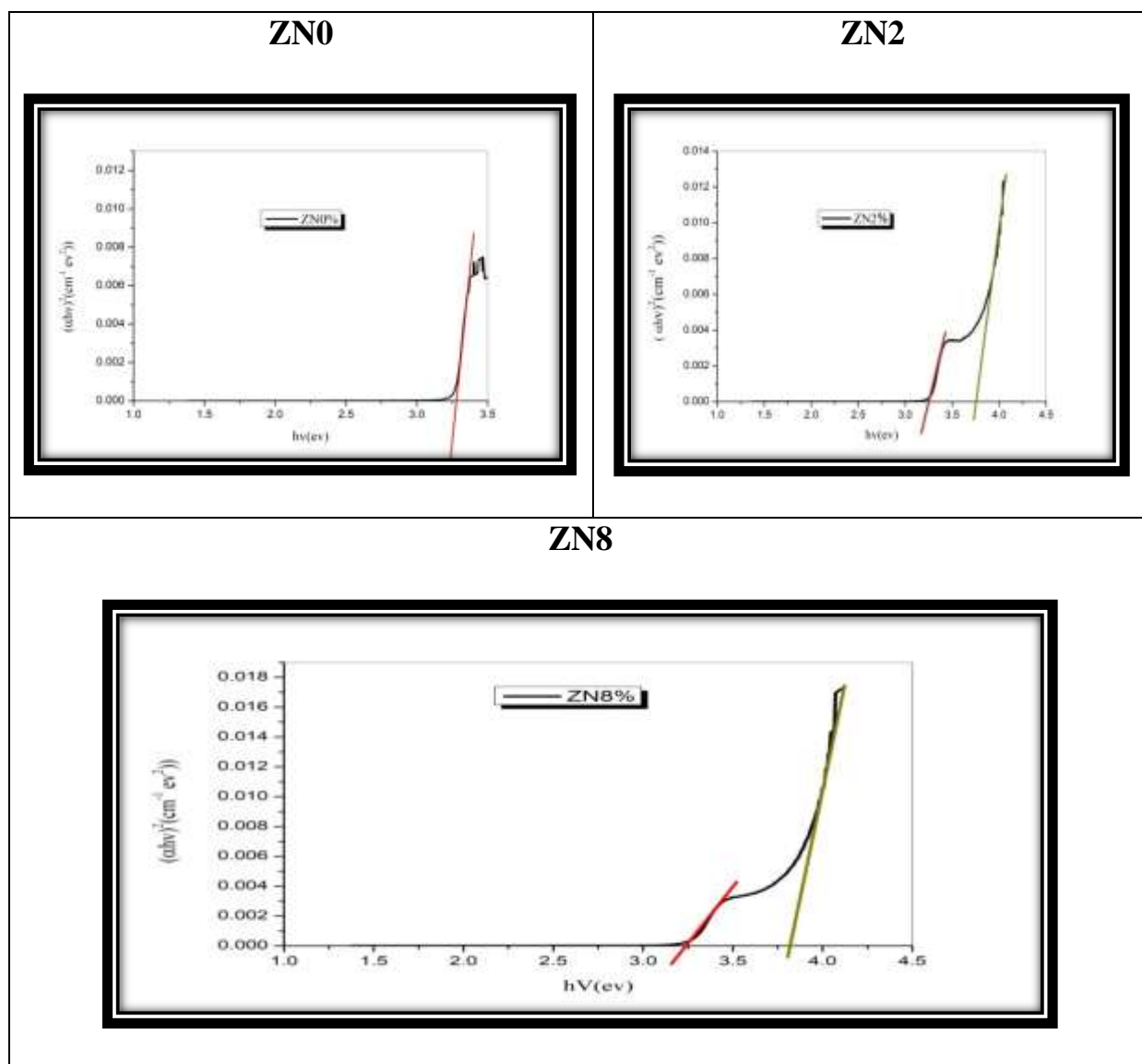


Figure III.6. Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les films ZN0%,ZN2% ,ZN8

A partir des représentations graphiques utilisant, les valeurs du gap optique déduites à partir des courbes de la figure III.6 et de la figure III.7. Les valeurs du gap optique obtenues pour les films étudiés sont regroupées dans le tableau III.5

Tableau III.5 : Valeurs du gap optique des différents échantillons déduites par les deux méthodes

L'échantillon	ZN0	ZN2		ZN8	
		ZnO	NiO	ZnO	NiO
E_g (eV)	3,28	3,25	3,74	3,22	3,78

D'après le tableau III.5, on voit que :

- Les valeurs des énergies interdites varient entre (3,22 et 3,28 eV) pour ZnO, et entre (3,74 et 3,78 eV) pour NiO.
- Il y a proportion direct entre la valeur d'énergie de gap optique de ZnO et NiO c-à-d- quand E_g de NiO augmenté, E_g de ZnO diminué.

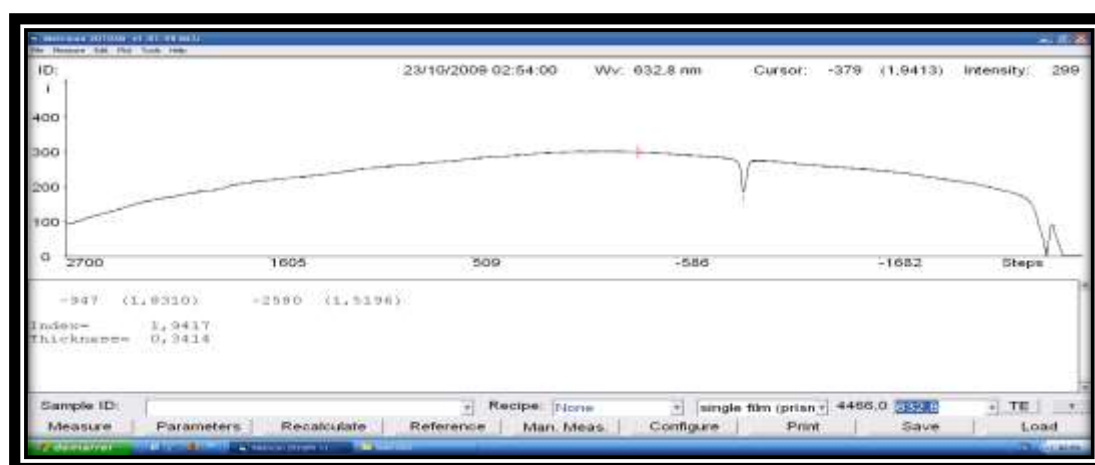
Ceci est cohérent avec les résultats des études scientifiques [5].

III.3.2 Spectroscopie des lignes noires : coupleur a prisme (m-lines) :

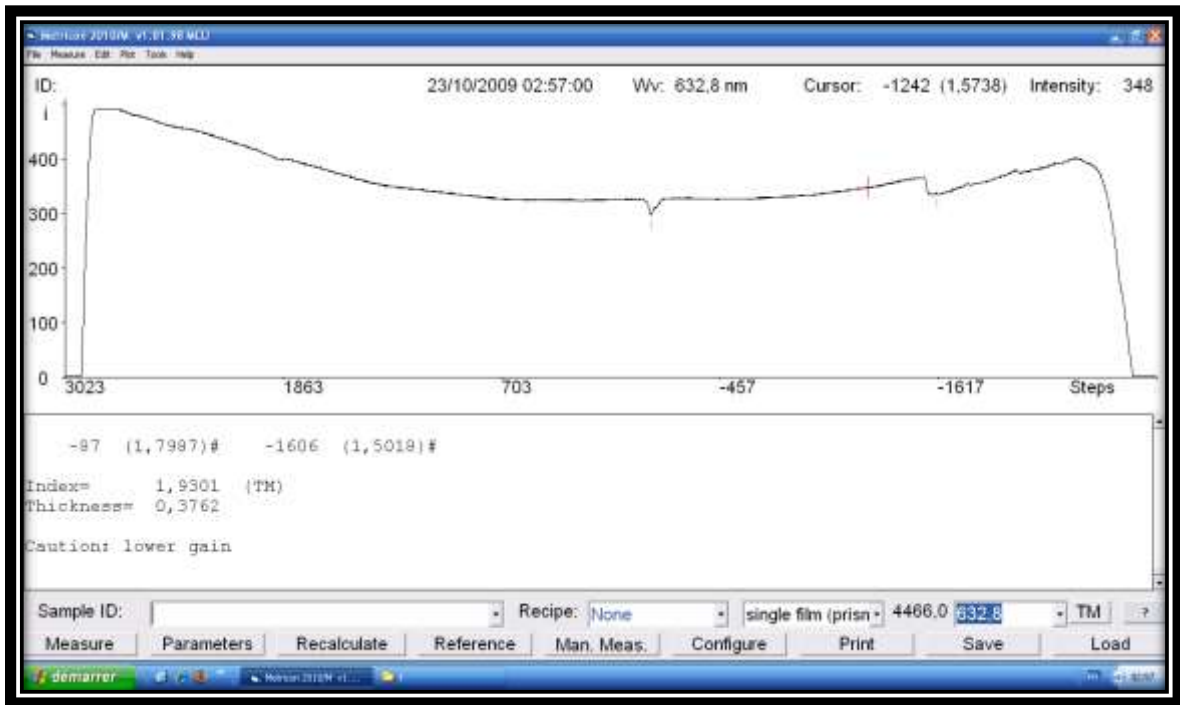
Spectroscopie des lignes noires permet de déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur de l'échantillon.

Les résultats suggèrent que l'échantillon d'oxyde de Zinc dopé au Nickel agissent comme preuve d'onde monomode dans les deux polariseurs TE et TM.

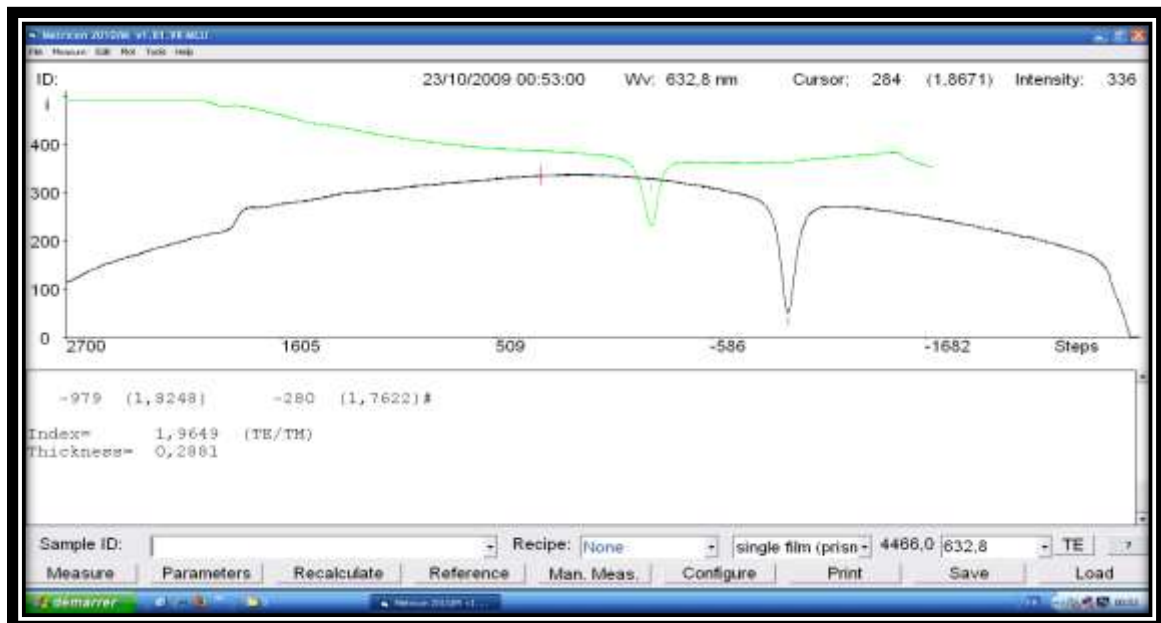
A partir des schémas obtenus dans les cas (0%,2%,8%) cela permet de connaître deux paramètres physique, comme expliqué au chapitre précédent : le épaisseur et la indice de réfraction , qui sont déterminées directement par les spectromètres des lignes noires, comme le montre la figure suivante:



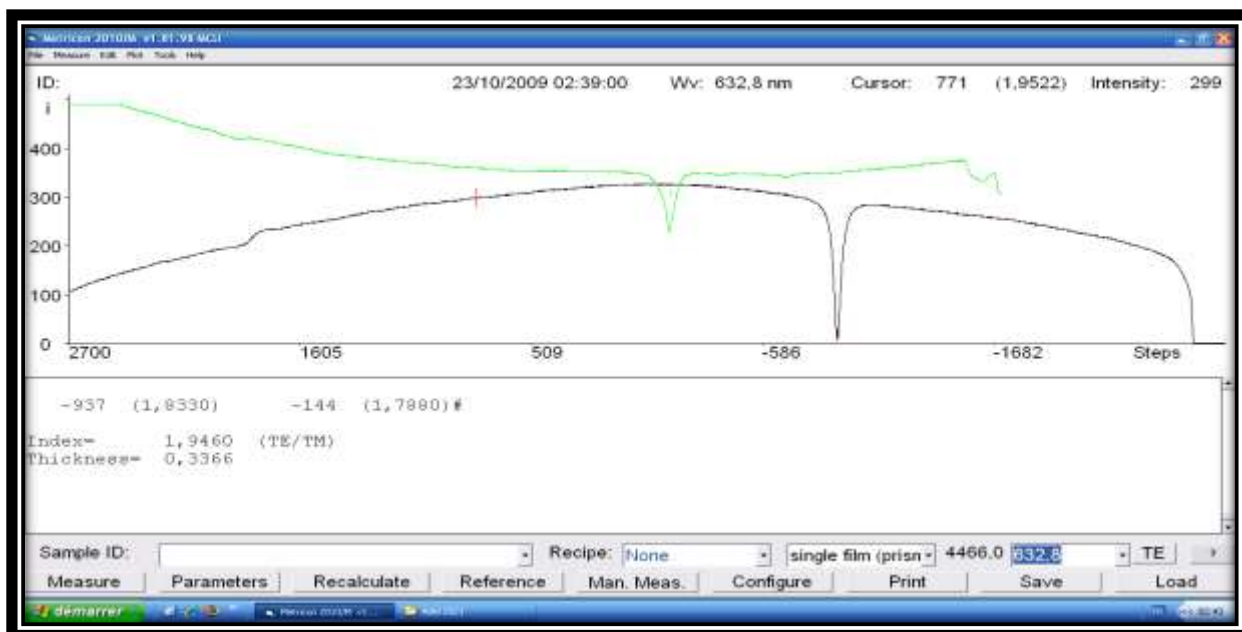
a.1) :TE (ZN0)



a.2) : TM(ZN0)



b) : TM et TE(ZN2)



c) :TM et TE(ZN8)

Figure III.7: Courbe spectroscopique des raies noires d'une couche d'oxyde de zinc dopé à l'oxyde de nickel (a(ZNO),b(ZN2) ,c(ZN8)) .

Les résultats obtenus peuvent être résumés dans le tableau suivant:

Tableau III.6 : la valeur de l'indice de réfraction et épaisseur de l'échantillon ZN0, ZN2, ZN8

L'échantillon	TM		TE	
	Indice de réfraction	Epaisseur de l'échantillon (nm)	Indice de réfraction	Epaisseur de l'échantillon (nm)
ZN0	1,931	0,376	1,941	0,341
ZN2	1,946	0,336	1,946	0,336
ZN8	1,964	0,288	1,964	0,288

A travers les résultats du tableau III.6, on observe une augmentation de l'indice de réfraction d'oxyde de nickel avec diminution de l'épaisseur de l'échantillon quand le pourcentage de NiO augment.

Références bibliographique:

- [1] Kyoung-Tae Kim, Gwan-Ha Kim, Jong-Chang Woo, Chang-Il Kim, "Characteristics Of Nickel-Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared By Sol–Gel Method" , Surface & Coatings Technology, Pp. 5650–5653 , (2008) .
- [2] S. Rajeh , A. Mhamdi , K. Khirouni , M. Amlouk , S. Guermazi , " Experiments On ZnO:Ni Thin Films Withunder1%Nickelcontent" , Optics & Laser Technology , Pp 113–121 ,(2015). [3] D. Iskenderoglu , H. Guney," Synthesis And Characterization Of ZnO:Ni Thin Films Grown By Spray-Deposition " ,Author's Accepted Manuscript,(2017).
- [4] M. Yilmaz , " Characteristic Properties Of Spin Coated ZnO Thin Films: The Effect Of Ni Doping " ,Iopscience .The Royal Swedish Academy Of Sciences ,Vol89,P7,(2014)
- [5] L. Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi (2008).

Conclusion générale

Ce travail de mémoire a porté sur d'une part l'élaboration de couches minces de ZnO et NiO par la méthode spray pyrolyse et, d'autre part, l'étude de leurs propriétés physiques.

- Les résultats d'analyse par diffraction de rayons X (DRX) montrent que les couches minces ZnO pure et ZnO dopé déposées par Spray sur des substrats, chauffés à 450°C, présentent globalement une structure hexagonale de type würtzite et une orientation préférentielle suivant la direction (002) parallèle à l'axe c perpendiculaire à la surface des substrats. Les films minces ZnO et ZN8 de haute qualité cristalline. La taille des grains des films ZnO ses valeurs varient de 19 à 20 nm.
- Les résultats de la spectroscopie des lignes noires montrent que la couche de ZnO pure présenté deux modes de polarisation de (TE et TM) et les couches ZN0 et ZN8 sont monomodes dans les deux polarisations (TE et TM). Les valeurs de l'indice de réfraction sont : 1.935 pour ZN0, 1.946 pour ZN2, et 1.964 pour ZN8 avec des épaisseurs 356 et 336 et 288 nm respectivement.
- Les films ZnO-NiO de cette série d'échantillons sont caractérisés par une transmission moyenne de 65 -90 % dans la région visible et par une énergie de bande interdite NiO variant entre 3.74 -3.78 eV et entre 3.22 -3.28 eV de ZnO.

Le développement et la poursuite de la déposition des films ZnO-NiO en vue des applications photo-catalytiques et capteurs à gaz constitue une des perspectives envisagées à l'avenir.

Développement de films minces d'oxydes transparents conducteurs

Résumé

Dans ce travail de master, nous avons préparé des couches minces d'oxydes ZnO pure et ZnO dopé par Nickel 2 et 8%at (ZN2, ZN8) par la méthode spray pyrolyse sur des substrats en verre chauffés à 450°C. Les couches préparées ont été analysées par les techniques de la diffraction X, la spectrométrie UV-visible et spectroscopie des lignes noires (m-lines).

La structure des couches minces de ZnO est hexagonale de type wurtzite et une orientation préférentielle suivant l'axe (002) confondue avec l'axe c perpendiculaire à la surface de substrats . La taille des cristallites, déduite des mesures DRX, varie entre environ 20 et 19 nm. Les couches étudiées admettent une transmission optique dans le visible de 70-90%. Les bandes optiques interdites, déduites de la transmittance, sont 3.28 et 3.22 eV pour ZnO dopé et non dopé. Les mesures de lignes noires montrent que le film ZnO pure est monomode (TE, et TM.) et ZnO dopé (ZN2,ZN8) sont deux modes (TE et TM). Ces mesures ont permis de déduire les valeurs des épaisseurs et des indices de réfraction sont 356 nm et 1,935 pour ZN0 et 336 nm et 1,941 pour ZN2, 288 et 1.964 nm pour ZN8.

Mots-clés: couches minces, ZnO, DRX, spray pyrolyse, indice de réfraction.

Development of transparent conducting oxides thin films

Abstract:

In this work, we prepared thin films of pure ZnO and ZnO doped with Nickel 2 and 8% at (ZN2, ZN8) by the spray pyrolysis technique on glass substrates heated at 450 ° C. The prepared films were analyzed by the techniques: X-ray diffraction (DRX), UV-visible spectrophotometry and waveguiding spectroscopy (m-lines).

The structures of all ZnO thin films are hexagonal of the wurtzite structure with a preferential orientation along the (002) axis coincides with the c axis perpendicular to the surface of the substrates. The size of the crystallites, deduced from the DRX measurements, varies between approximately 20 and 19 nm. The films studied admit an optical transmission in the visible range of 70-90%. The forbidden optical bands, deduced from the transmittance, are 3.28 and 3.22 eV for doped and undoped ZnO. The waveguiding of the pure ZnO film show two modes for (TE and TM.) And one mode doped ZnO (ZN2, ZN8) for (TE and TM). These measurements have allowed to deduce the values of the thicknesses and of the refractive indices are 356 nm and 1.935 for ZN0 and 336 nm and 1.941 for ZN2, 288 and 1.964 nm for ZN8.

Keywords: Thin films, ZnO, XRD, spray pyrolysis.