

République Algérienne Démocratique et Populaire

2017/01

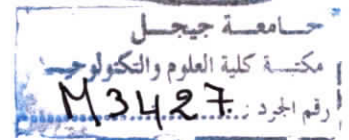
*Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique*



M/ELE.OPT

2017/01

01/02



Université M^{ed} Seddik Ben Yahia de Jijel

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département d'électronique

En Vue de l'Obtention du diplôme en Master en Electronique

Option : électronique et Optoélectronique



Thème :

*Etude morphologique, structurale et optique des
couches minces de ZnO Co-dopées Ni-Co*

Réalisé par :

M^{elle} Djemai maha

M^{elle} zeghouani khaoula

Encadré par :

Mr. Fayçal ayad

**Promotion
2016/2017**



Remerciements

*La première partie de synthèse a été effectuée dans le laboratoire de Chimie département de chimie et génie des procédés l'Université de Jijel. Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude au Chef de département **Toufik BEN KDIDAH**.*

*Nous remercie vivement Notre encadreur Dr. **Fayçal AYAD** pour ses orientations et ses conseils.*

*Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury pour l'intérêt qu'elles ont porté à notre travail : Dr. et M^{elle} **Souad MERABAT** et Dr. et Mr **TAMOUME**.*

Nous tenons également à remercier vivement tout le personnel du laboratoire de chimie et génie procédés pour leurs aides et leurs soutiens.

*On ne peut pas terminer sans avoir exprimé mes vifs remerciements à tous les enseignants du département de l'électronique qui ont contribué à notre formation pendant ces cinq ans, surtout Dr. **Chahrazad MASDOURE**.*

Ces remerciements ne seraient pas complets sans associer toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail surtout mes amie Sabah, Hachem bougharra, Hind Amel benhadji sans oublier mes collègues de la promotion 2^{ème} année Master 2017.

Khaoula et maha.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à la personne qui compte le plus pour moi : **mon père** et mon grand-père.

A ma très chère Naima pour son grand cœur plein d'amour qui a œuvré pour ma réussite.

A ma **grand-mère** paix a son âme et que dieu l'a reçoive dans son vaste paradis j'espéré qu'elle est fière et heureuse pour moi.

A mon mari **Tahar Chabou** qui m'a toujours encouragé.

Mes frères, Mes sœurs A ceux qui occupent une place très importante dans ma vie et qui ont été présents dans mes joies et mes peines.

A mes tantes et mes cousines ...

A ma meilleure amie pour la vie qui m'a soutenue tout le long de cette année que j'aime et que je n'oublierais jamais **Lounis Fatima Zahra et Laouire Ikrem.**

A ma meilleure amie que j'aime beaucoup **Hadji Hind Amel (hindou).**

A Mes amie : **Amina, Yamna, Dounia, Samira, Shérifa.**

Amon binôme : **Zeghouani khawla**

Bien sûr sans oublier mes collègues de ma promotion optoélectronique, microélectronique, Analyse des systèmes .

Et enfin à ceux qui ne sont pas sur les lignes mais dans le cœur je vous dis **MERCI.**



MAHA

Table de matière

Remerciements

Dédicace

Table de matière

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : propriétés générales et applications de ZnO

I-1 Introduction	3
I-2 l'oxyde de zinc.....	3
I-2-1 Définition.....	3
I-3 Les propriétés de l'oxyde de Zinc.....	4
I-3-1 propriétés structurales.....	4
I-3-2 propriétés électriques.....	6
I-3-3 propriétés optiques.....	7
I-3-4 propriétés chimiques et catalytiques.....	9
I-3-5 propriétés piézoélectriques.....	9
I-4 Les applications de ZnO.....	9
I-4-1 Diode électroluminescente.....	9
I-4-2 Photo catalyseur.....	10
I-4-3 Capture Piézoélectrique.....	11
I-4-4 Application aux photopiles solaires.....	11
I-5 Conclusion.....	12

Chapitre II : Méthodes d'élaborations des couches minces de ZnO

II-1 Introduction.....	13
II-2 Notion d'une couche mince.....	13
II-3 Caractéristiques d'une couche mince.....	13
II-4 Modes de croissance d'une couche mince.....	14

Table de matière

II-5 Les techniques de dépôt des couches minces.....	15
II-5-1 Les Méthodes de dépôt physique.....	16
II-5-1-1 L'évaporation sous vide.....	16
II-5-1-2 Ablation laser.....	17
II-5-1-3 Epitaxie par jet moléculaire.....	17
II-5-1-4 Pulvérisation cathodique.....	18
II-5-2 Méthodes de dépôt chimiques.....	19
II-5-2-1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	19
II-5-2-2 Procédé Sol-gel.....	20
II-5-2-2-a-Introduction.....	20
II-5-2-2-b- Définition.....	20
II-5-2-2-c- Le principe.....	20
II-5-2-3- Le dip-coating.....	21
II-5-2-4-Le spin-coating.....	21
II-5-2-5 Spray pyrolyse.....	22
II-7- Conclusion.....	23

Chapitre III : Techniques de caractérisation des couches Minces de ZnO

III-1 Introduction.....	24
III-2 Diffraction des rayons X(DRX).....	24
III-2-1 La taille des grains	25
III-2-2 Paramètre de maille	26
III -3 La microscopie électronique à balayage M.E.B	27
III-4 Caractérisation optique	27
III -4-1 La spectroscopie UV-Visible	27
III-4-1-a- Le spectre de transmittance	28
III-4-2 Spectroscopie infrarouge	31
III-4-2-a- Introduction	31
III-4-2-b-Principe du spectrophotomètre infrarouge	32
III-4-3-Spectroscopie Raman	32
III-5 Méthode des quatre pointes	33

Table de matière

III-6-'effet hall.....	34
III-7 Conclusion.....	36

Chapitre IV Résultats et Discussions

IV-1 Introduction.....	37
IV-2-Préparation de la solution.....	37
IV-3-Caractérisation optique.....	37
IV-3-1 Spectrophotométries UV-Visible.....	37
IV-3-2 Analyse des spectres infrarouges.....	42
IV-4 Conclusion.....	45
Conclusion général.....	46

Liste des figures

Chapitre I :

- Figure I-1 :** oxyde de Zinc massif sous forme naturelle (a) et sous la forme d'une poudre blanche appelée « zinc blanc » (b).....3
- Figure I-2 :** Schéma de la maille élémentaire de la structure Wurtzite de ZnO.....5
- Figure I-3 :** Structure de bande de ZnO.....6
- Figure I-4 :** Coupe d'une photopile solaire.....12

Chapitre II :

- Figure II-1 :** les trois principaux modes de croissance des couches minces.....15
- Figure II-2 :** Techniques de dépôt des couches minces.....16
- Figure II-3 :** Schéma de principe général de fonctionnement de l'évaporation sous vide.....17
- Figure II-4 :** Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.....18
- Figure II-5 :** Schéma de principe et le bâti d'épitaxie par jet moléculaire.....19
- Figure II-6 :** Schéma de la méthode pulvérisation cathodique.....20
- Figure II-7 :** Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD)21
- Figure II-8 :** Schéma représentant le principe de sol-gel a) de la centrifugation (spin-Coating) et b) du trempage (dip-coating) pour la préparation de film mince.....22
- Figure II-9 :** Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.23

Chapitre III :

- Figure III-1 :** Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans Cristallographiques.....26
- Figure III-2 :** Schéma de la structure hexagonale du ZnO.....27

Figure III-3 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.....	28
Figure III-4 : Schéma de principe du spectrophotomètre.....	29
Figure III-5 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde	30
Figure III-6 : Détermination du gap d'énergie à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction $h\nu$ pour une couche mince de ZnO.....	31
Figure III-7 : Spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.....	32
Figure III-8 : Détermination du gap d'énergie à partir de la dérivée seconde de l'absorbance.....	32
Figure III-9 : Principe de la Spectroscopie Infrarouge.....	33
Figure III-10 : Schéma d'un Spectromètre Raman.....	34
Figure III-11 : expérience de mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes	35
Figure III-12 : le Principe de l'effet hall.....	35

Chapitre IV :

Figure IV-1 : Spectrophotomètre.....	38
Figure IV-2 : spectres de transmittance T(%).....	40
Figure IV-3 : Détermination du gap grâce à la dérivée seconde.....	41
Figure IV-4 : spectres de transmittance	42
Figure IV-5 : Les spectres d'absorption.....	43

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I-1	Caractéristiques cristallographiques expérimentales de ZnO.....	5
Tableau I-2	Quelques propriétés électroniques de ZnO.....	7
Tableau I-3	Quelques propriétés optiques de ZnO	8

Chapitre IV :

Tableau IV-1	énergie du gap des couches minces de ZnO non dopé et co- dopées Ni-Co	41
---------------------	--	----

A decorative scroll graphic with a black outline and a white fill. The scroll is oriented horizontally and has a small circular detail at each end, suggesting it is a rolled-up document. The text is centered within the scroll.

Introduction Générale

Introduction générale

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des différentes techniques de leur élaboration.

Si on peut qualifier le 20^{ème} siècle comme le siècle de la microélectronique, le 21^{ème} siècle sera certainement celui de la naissance de la « nanoscience » qui vise l'exploitation des nouveaux phénomènes qui touchent les nanomatériaux. Une des classes des nanomatériaux est celle des couches minces nanométriques.

On cherche à miniaturiser le dispositif le plus possible afin de rendre les appareils légers, performants et transportables. D'autre part, les propriétés physiques des couches minces diffèrent de celles des matériaux massifs ce qui fait d'eux des objets très intéressants à étudier d'un point de vue fondamental et très attractifs dans le domaine des applications technologiques.

Le but de notre travail est la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc co-dopées Ni-Co.

Durant ces dernières décennies, les oxydes transparents conducteurs (TCO) ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de cette famille de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n. C'est un composé semi-conducteur à large et direct gap (3.37 eV) et l'un des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'applications technologiques sous forme de couches minces.

C'est un matériau dont l'utilisation s'est accrue à présent dans plusieurs domaines pratiques tels que les guides d'ondes et les transducteurs piézoélectriques, mais aussi dans différents autres domaines tels que les capteurs de gaz, les catalyseurs, les électrodes transparentes conductrices, les photopiles solaires...etc.

Les propriétés des couches minces de ZnO sont étroitement liées aux procédés de fabrication. En effet, ce matériau peut se déposer en couches minces par des procédés technologiques peu coûteux comme le dépôt en vapeur, le technique sol gel, ...etc. Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des couches minces ZnO dopées ou non dopées par la méthode de sol gel.

Introduction générale

Ainsi, ce mémoire sera organisé et divisé de la façon suivante :


Le premier chapitre est une présentation d'une manière assez générale des propriétés de l'oxyde de zinc et de ses applications sous forme de couches minces.

Le deuxième chapitre sera consacré à quelques notions sur les couches minces, une description générale de leurs mécanismes de croissance et la présentation de quelques méthodes d'élaborations de ces couches.

Le troisième chapitre décrira les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces de ZnO.

Enfin, dans le quatrième chapitre nous regrouperons et discuterons les résultats de caractérisation obtenus.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale où seront résumés les principaux résultats de ce travail.



Chapitre I
Propriétés générales et applications de ZnO

I- 1- Introduction :

Le premier chapitre de ce travail permet d'introduire les notions essentielles qui seront nécessaires à l'étude de l'oxyde de zinc. Dans un premier temps, nous présenterons une brève introduction sur l'oxyde de zinc. Nous nous intéresserons ensuite à sa structure cristallographique, sa structure électronique de bandes, ses propriétés électriques, optiques et chimiques. Nous donnerons quelques applications technologiques en couches minces de ZnO.

I-2- l'oxyde de zinc :

I-2-1- Définition :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de «Zincite», mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive **Figure I.1**.

L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain [1].



Figure I-1: oxyde de Zinc massif sous forme naturelle (a) et sous la forme d'une poudre blanche appelée « zinc blanc » (b) [1].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé semi-conducteur à large et direct gap (3.37 eV) de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) de type II-VI avec une

conductivité naturelle de type n. C'est un matériau non-toxique et abondant sur terre. Actuellement, l'oxyde de zinc est l'un des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'applications technologiques sous forme des couches minces telles que les guides d'ondes et les transducteurs piézoélectriques, les capteurs de gaz, les catalyseurs, les électrodes transparentes conductrices, les photopiles solaires, ... etc [2-3].

I-3- Les propriétés de l'oxyde de Zinc :

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau grâce à ses multiples propriétés.

I-3-1- Propriétés structurales :

I-3-1-1- Structure cristalline

L'oxyde de zinc appartient à la famille des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI. On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc: La phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). Dans les conditions thermodynamiques normales (à la température ambiante), ZnO cristallise dans le groupe d'espace à symétrie hexagonale Wurtzite [4]. Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c [5]. Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$ [6]. 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 du ZnO, liées aux phénomènes de la semi conductivité, la photoconductivité, la Luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques [7]. La masse volumique et les paramètres de maille de ZnO sont rapportés dans le **tableau I.1.** dans une structure wurtzite idéale, le rapport c/a vaut $\sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1,633$. Les positions particulières des atomes Zn et O se trouvent respectivement dans les positions :



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

$$\text{O} : (0, 0, u) ; (1/3, 2/3, u+1/2) \text{ avec } u = 0,375$$

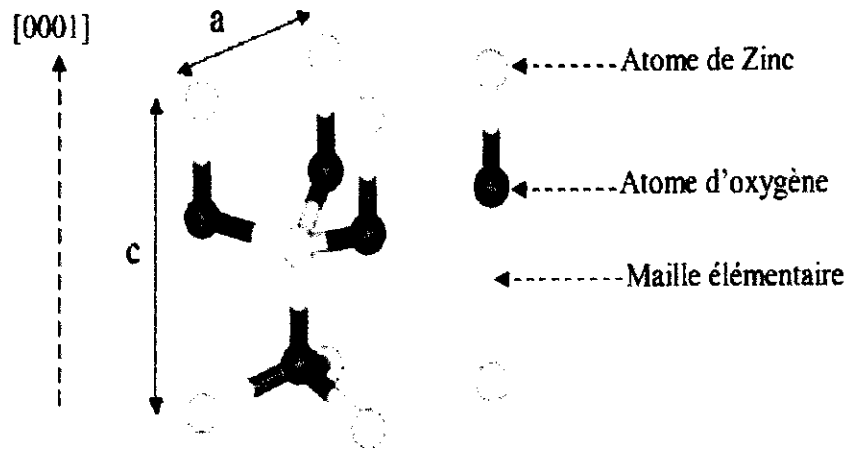


Figure 1-2 : Schéma de la maille élémentaire de la structure Wurtzite de ZnO [8].

a (Å)	c (Å)	c/a	ρ (g/cm ³)
3.24982	5.20661	1.602	5.675

Tableau I-1 : Caractéristiques cristallographiques expérimentales de ZnO [8].

a : étant le côté du losange constituant la base.

c : le côté parallèle à l'axe (oz).

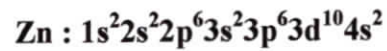
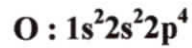
u : est une coordonnée intérieure le long de cet axe.

La distance d_{hkl} séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.1)$$

I-3-1-2- Structure électronique de bande

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



Où les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. L'allure de la structure de bande de ZnO, ainsi que la séparation de ces deux bandes, est illustrée par la **figure I.3**. Les courbes de cette figure permettent de montrer que le matériau de ZnO est un semi-conducteur à gap direct, caractéristique de l'existence d'une énergie minimale dans la bande de conduction et une énergie maximale dans la bande de valence. La valeur de cette bande interdite est d'environ 3.37 eV à 300 K, correspondant à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet de longueur d'onde 380 nm environ. Cette bande interdite, qui correspond à l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un électron pour le faire passer de la bande de valence à la bande de conduction, est déterminante pour les propriétés optiques et électroniques de ZnO [9].

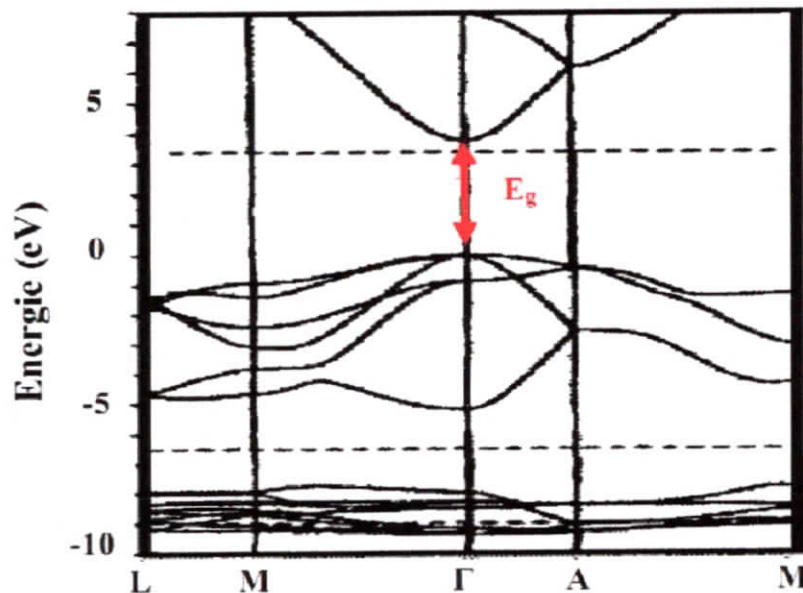


Figure I-3 : Structure de bande de ZnO [10].

I-3-2- Propriété électrique :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [11-12]. Cette énergie appelée également *gap* correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type *n* qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le *gap* de 3,30 à 3,39 eV [13-14]. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du group VII du tableau périodique des éléments. Dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes. Les propriétés électriques de ZnO sont fonction du type et de la concentration du dopant ; par exemple dans le cas du dopage à l'yttrium (y), la résistivité est inférieure à celle de ZnO non dopé ; ceci est dû à la contribution des Y^{2+} substituant les ions Zn^{2+} . Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO dopées sont typiquement de l'ordre de $200\text{cm}^2/\text{vs}$ [15].

Le tableau I-2 regroupe quelques propriétés électriques de ZnO.

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la interdite à 4.2 k	3.4 eV
Largeur de la bande interdite à 300k	$3.34 \pm 0.02\text{eV}$
Type de conductivité	Net (p)
Masse effective des électrons	$0.28m_0$
Masse effective des trous	$0.60m_0$
Densité d'état dans BC	$3.73 * 10^{18} \text{cm}^{-3}$
Densité d'état dans BV	$1.16 * 10^{19} \text{cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimal	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

Tableau I-2 : Quelques propriétés électroniques de ZnO [15].

I-3-3- Propriétés optiques :

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par plusieurs techniques. Elles concernent l'étude de l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence ou encore le gap optique. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (Transparent Conductivity Oxyde). Ce matériau est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90 %. L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc massif est égal à 2,0. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2. En fonction des conditions d'élaboration et de traitements ultérieurs, la luminescence de ZnO est principalement observée dans deux domaines : l'ultraviolet (et le vert). D'autres bandes dans la région du visible sont quelques fois observées. On peut citer par exemple le bleu (2.88eV – 430 nm), le jaune (2.2 eV – 564 nm) ou le rouge (1.9 eV – 640 nm). La partie UV du spectre de luminescence (à environ 3.36 eV – 369 nm) correspond à l'exciton, tandis que la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [17]. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tube cathodique, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20meV) et de GaN (21meV) et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux [16].

Constante diélectrique	$\epsilon_{\parallel} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60meV
Transmittance pour $500 \text{ nm} < \lambda < 2500 \text{ nm}$	$\approx 90\%$

Tableau 1-3 : Quelques propriétés optiques de ZnO [18].

I-3-4- propriétés chimiques et catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de propriété de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi – conductrices (lacune, atome en position interstitiels...) [19].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [20]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxyde de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [21] ; ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [22]. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce 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 [23].

I-3-5- propriété piézoélectrique :

En tant que propriété importante du ZnO, la piézoélectrique a été intensivement étudiée pour différentes applications : résonateur d'onde acoustique, modulateur acousto-optique ...etc [24-25]. L'origine de la piézoélectrique est liée à la structure cristalline ; dans laquelle les atomes d'oxygène et les atomes de zinc forment la structure d'un tétraèdre. Les barycentres des charges positive et de la charge négative peuvent être déplacés à cause de la déformation du réseau induite par pression externe. Ce déplacement a comme conséquence l'apparition dans tout le cristal de moments de dipôles locaux ; ainsi que des moments de dipôles macroscopiques. En fait, parmi les semi – conducteurs à caractère tétraédrique, le ZnO est caractérisé par son haut coefficient piézoélectrique [26].

I-4- Les applications ZnO

I-4-1- Diode électroluminescente :

Des diodes électroluminescentes (LED) sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. A l'inverse de la cellule solaire, le principe de LED consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium GaN et grâce à sa large bande interdite (3,37 eV), l'oxyde de zinc trouve également des applications dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des Propriétés similaires.

L'avantage de ZnO par rapport au GaN est :

- sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour GaN)
- ZnO conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante [27-28].

Cependant, il est difficile d'utiliser l'oxyde de zinc pour la réalisation de couches stables de type p nécessaires à la réalisation des LED [27].

I-4-2- Photo catalyseur :

La photo catalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments) [29-30]. La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes [31]:

- Production de paires électron/trou. Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de sa bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.
- Séparation des électrons et des trous. La durée de vie des paires électron/trou est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires.

- Réactions d'oxydation et de réduction. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. Le photocatalyseur est au cœur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante, comme par exemple ZnO, SnO₂ pour permettre la photocatalyse.

I-4-3- Capture Piézoélectrique :

En raison de leur propriété piézo-électrique, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteur de pression. La piézo-électricité est un processus physique réversible. Sous l'action d'une déformation mécanique le matériau voit sa polarisation électrique variée. Ainsi en appliquant une force sur les faces d'une lame piézo-électrique, il apparaît une d.d.p proportionnelle à la force appliquée (l'effet piézo-électrique direct). Ceci permet de mesurer des grandeurs physiques telles que : l'accélération, la pression, ... etc. On a alors un capteur piézo-électrique. L'effet piézo-électrique inverse est obtenu lorsqu'on applique un champ électrique sur le solide, celui-ci se déforme [32].

I-4-4 -Application aux photopiles solaires :

Le principe d'une cellule photovoltaïque est la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. En effet, si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à l'énergie du gap optique, celui-ci n'est pas absorbé; donc le milieu est transparent pour ces radiations. Dans le cas inverse, l'énergie du photon est transmise à un électron de la bande de valence. Afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices, les électrons et les trous formés sont séparés par un champ électrique généré par hétérojonction. L'oxyde joue le rôle de conducteur d'électrons vers l'électrode, afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique. La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure I-4 [33].

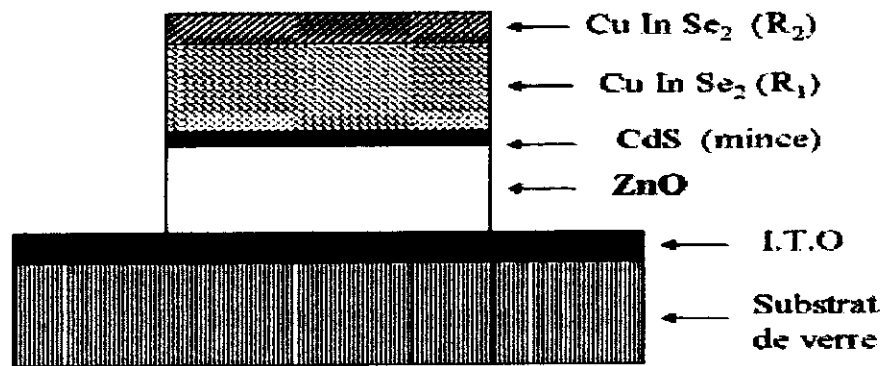


Figure I-4 : Coupe d'une photopile solaire [18].

I-5 Conclusion:

Ce premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique de l'oxyde de zinc. Nous avons montré dans un premier temps ses différentes propriétés ensuite les principales applications possibles : diode électroluminescente, photocatalyseur, capteur piézoélectrique, photopile solaire. Les performances de ces applications dépendent directement du mode de préparation de ce matériau.

Références du 1^{er} chapitre :

- [1] : A.Taabouche ,« Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique » Doctorat en Sciences : en Physique, Département de Physique Université Frères Mentouri Constantine (2015).
- [2] : S. Pati, P. Banerji, S.B. Majumder, International Journal of Hydrogen Energy 39(2014) 15134–15141.
- [3] : Hui Lu, Yuele Wang, Xian Lin, Materials Letters, 63 (2009) 2321-2323.
- [4] : Fang-Guang Kuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang, Ming-Min Zhong, Xiao-Wei Sun, Materials Science in Semiconductor Processing, 31 (2015) 700-708.
- [5] : Jousot-Dubien, Jacques, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol.5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [6] : N.Bouchenak Khalladi, «Etude et Réalisation par voie Sol Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO / verres) pour l'optique et l'optoélectronique», These de Doctorat, Université de Tlemcen (2013).
- [7] : A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, Phys. Rev.B, 61 (2000) 15019.
- [8] : Pierre-Marie CHASSAING, «Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO», These de Doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [9] : H. Morkoç, and Ü. Özgür, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009).
- [10] : D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, Physical Review B 52 (1995) 14316.
- [11] : R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau, Surface Science, 373 (1997) 409.
- [12] : K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, Physical Review B, 68 (2003) 125417.
- [13] : M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, Applied Physics. Letters, 80 (2002) 3518.

- [14] : F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, Journal of. Physics D: Applied. Physics, **31** (1998) 19.
- [15] : M .Fedsi, Y. Ghelina ,« Caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt » Master en Electronique : en Microélectronique, Département d'Electronique Université de JIJEL (2015 /2016).
- [16] : A. Saâd, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques » Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas Sétif 1(2015).
- [17] : S. Desgreniers, phys.Rev.B58, 14102-14105, (1998).
- [18] : O.CHaour ,« Synthèse des couches minces ZnO dopées Nickel » Master en Electronique : en Optoélectronique, Département d'Electronique Université de JIJEL (2013).
- [19] : G.C.Bond, Heterogeneous catalysis, Principale and applications, second édition (oxford), (1987).
- [20]:G. Gordillo and C.Calderon, Adv.Mat.Sci& Tech, **70**, 2230 (1997).
- [21]:T.R.Rubin, J .G. Calvert, G.T. Tankin, W.Mac-Nevvin, J.AM.Chem.**57**, 2850 (1953).
- [22]: H.Yoshiki, K. Hachimoto, A.Fujishima, J.Electrochem.Soc, **142**,428 (1995).
- [23]: Yasualida, AIST Today, **3**, 14 (2003).
- [24]: A.Moustaghfir, «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photo protection du polycarbonate “, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).
- [25]: M.Sahal1,B. Hartitil ,B. Mari, A. Ridah ,M.Mollar, Afrique Science , **02(3)** 245-254(2006).
- [26]: Dinghua Bao, Haoshuang Gu, Anxiang Kuang, Thin Solid Films, **312**, 37-39, (1998).
- [27] : L .Yang, «Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu», These de Doctorat, Université de la littorale côte d'opale (2012).

[28] : K. Ramamoorthy, M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, C. Sanjeeviraja, *Materials Chemistry and Physics*, 85 (2004) 257-262.

[29] : E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, J. Hazard. Mater. Mater electron DOI 173- 445(2010) .

[30] : N.V. Kaneva, D.T. Dimitrov, C.D. Dushkin, *Appl. Surf. Sci.* 257 -8113(2011).

[31] : A. Laplanche, *La revue trimestrielle du réseau Ecrin*, N°60 -20(2005).

[32] : Gèrald. Ferblantier, Alain.foucaran, « élaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs piézoélectriques », Thèse de Doctorat, (2007).

[33] : H. Benelmadjat, « Elaboration et caractérisation des matériaux cristallin ou amorphes purs et dopés », Thèse de doctorat, Université Mentouri – Constantine (2011).



Chapitre II
Méthodes d'élaboration des couches
minces de ZnO

II-1- Introduction :

Les couches minces de ZnO peuvent être élaborées par diverses méthodes. Dans notre cas, nos films ont été réalisés par la méthode dite 'spin-coating'. Nous avons opté pour cette méthode à cause de la simplicité de sa mise en œuvre.

II-2- Notion d'une couche mince :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètre. Cette caractéristique entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bi dimensionnalité sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. Le support (substrat) influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères [1].

II-3 Caractéristiques d'une couche mince :

- La 1^{ère} caractéristique de la couche mince est donnée par cette quasi-bi dimensionnalité. par conséquent l'effet de l'interface jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau.
- La 2^{ème} caractéristique essentielle d'une couche mince ; quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, c'est qu'elle est toujours solidaire d'un support sur

lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince du dit support)

Ces caractéristiques des films sont influencées généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode de la déposition, température, type des substrats ...etc [2].

II-4- Mode de croissance d'une couche mince :

On peut résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlot de plus grande dimension et enfin la formation d'une couche mince continue par remplissage d'espaces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, on classe la croissance de film mince sur un substrat en trois catégories schématiquement illustrées sur la figure II.1.

1- Croissance bidimensionnelle dite de Frank –Vander – Merwe :

Cette croissance se fait couche après couche et la surface reste plane au cours de dépôt.

2- Croissance tridimensionnelle (3D) de Vollmer-Weber :

Dans ce mode des petits amas nucléés directement sur la surface du substrat et poussent en îlots.

3- Croissance de Stranski- Krastanov :

C'est une combinaison des deux modes précédents, elle débute comme croissance 2D mais après quelques couches atomiques elle devient 3D [2].

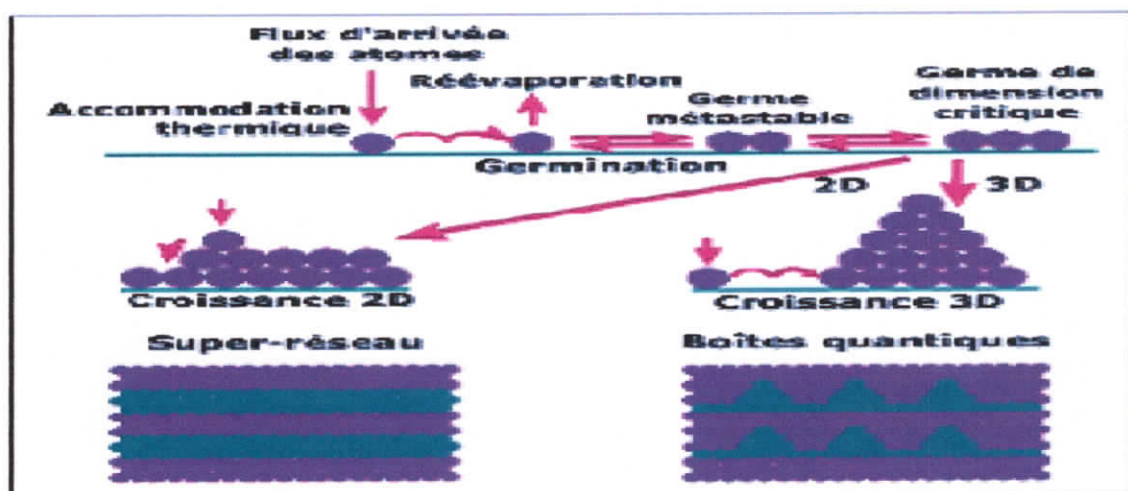


Figure II -1 : les trois principaux modes de croissance des couches minces.

II-5- Les techniques de dépôt des couches minces :

Les propriétés physiques du ZnO ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur et par des procédés physiques ou chimiques. Les techniques les plus fréquentes par voie liquide sont : l'électro-dépôt par synthèse électrochimique et le sol-gel. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » tels que : la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, la déposition assistée par laser pulsé (PLD), tandis que la PECVD, MOCVD et spray pyrolyses sont des méthodes chimiques « CVD ». Nous décrivons dans les paragraphes suivants quelques techniques.

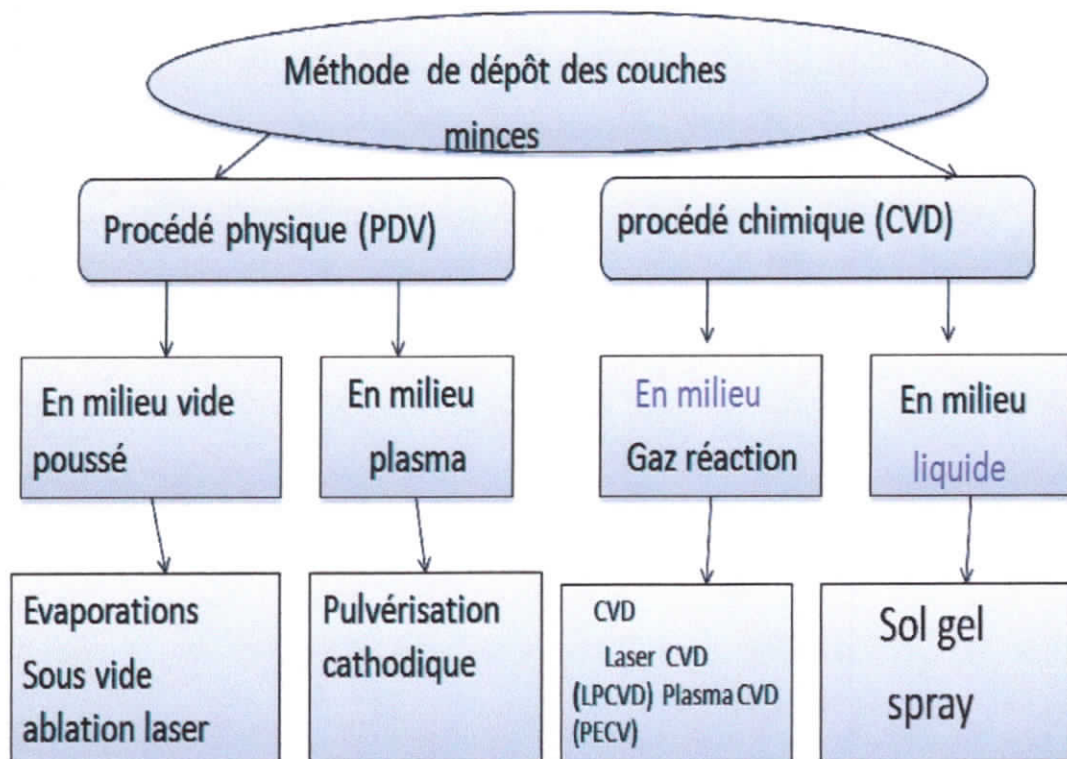


Figure II-2 : Techniques de dépôt des couches minces.

II-5-1- Les Méthodes de dépôt physiques :

Les procédés de dépôt physiques en phase vapeur regroupent principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser. Toutes ces techniques reposent sur le même principe dont le processus comporte trois étapes fondamentales :

- La vaporisation des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche

Ce type de dépôt présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt CVD.

Les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas ou peu de pollution [3].

II-5-1-1- L'évaporation sous vide :

La vapeur du matériau à déposer est obtenue en chauffant ce dernier par différents moyens : Effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [4]. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de soumettre le substrat à un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression dans l'enceinte de dépôt n'est pas suffisamment basse, les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes [5].

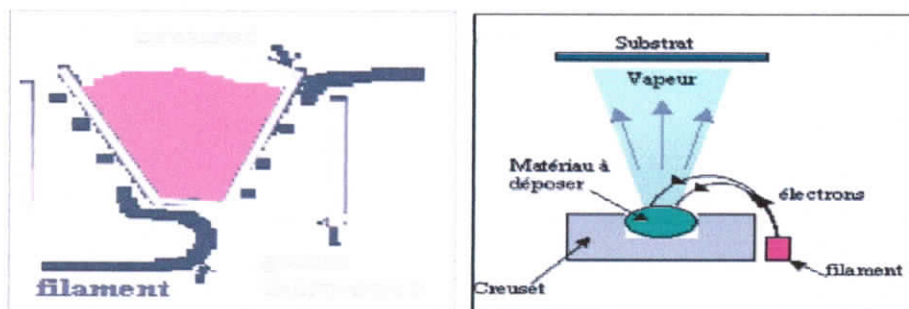


Figure II-3: Schéma de principe général de fonctionnement de l'évaporation sous vide [3].

II-5-1-2- Ablation laser :

Les dépôts de films minces par cette technique sont réalisés en irradiant par un faisceau laser la surface d'un matériau pour en extraire des atomes qui évaporés, viennent se condenser sur le substrat (figure II.4). La longueur d'onde du laser dépend du matériau déposé. Elle permet d'obtenir des alliages complexes, dont l'oxyde de zinc. D'ou l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [6]. Les couches de ZnO réalisées par cette technique ont des propriétés structurales, optiques et électriques meilleures, ceci est dû la diminution des défauts et l'augmentation de la taille des grains. La surface de substrat recouvert par le matériau à déposer par cette technique avec une bonne homogénéité est très petite, le manque de fiabilité des lasers et leurs coûts élevés sont les principales limitations de l'ablation laser [7].

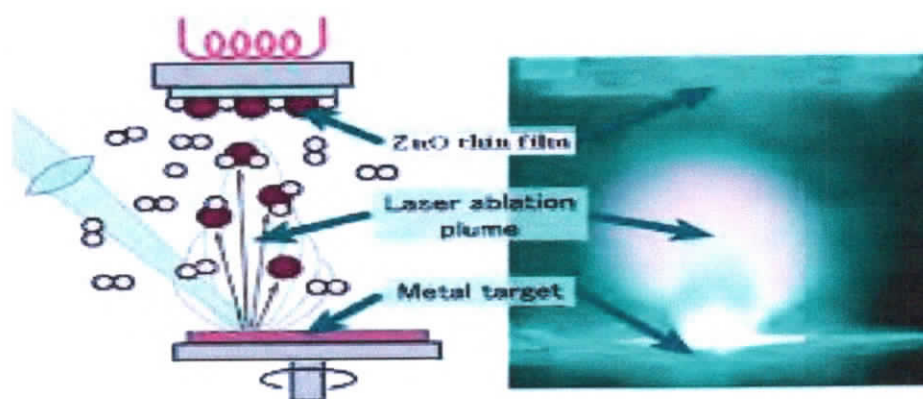


Figure II-4 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [3].

II-5-1-3 Epitaxie par jet moléculaire :

L'épitaxie par jet moléculaire est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs car elle permet de réaliser des homo-épitaxies à basse température contrairement à la CVD. La vitesse de croissance ne dépend alors que du flux d'éléments qui est lui-même contrôlé par la température de la cellule. La croissance est réalisée sous ultravide maximum (pression de l'ordre de 10^{-11} Torr hors croissance ; voisine de 10^{-6} Torr en croissance). La vitesse de croissance est faible (de l'ordre du micron par heure). Le principe des dépôts est très simple :

il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule, par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons) [8].

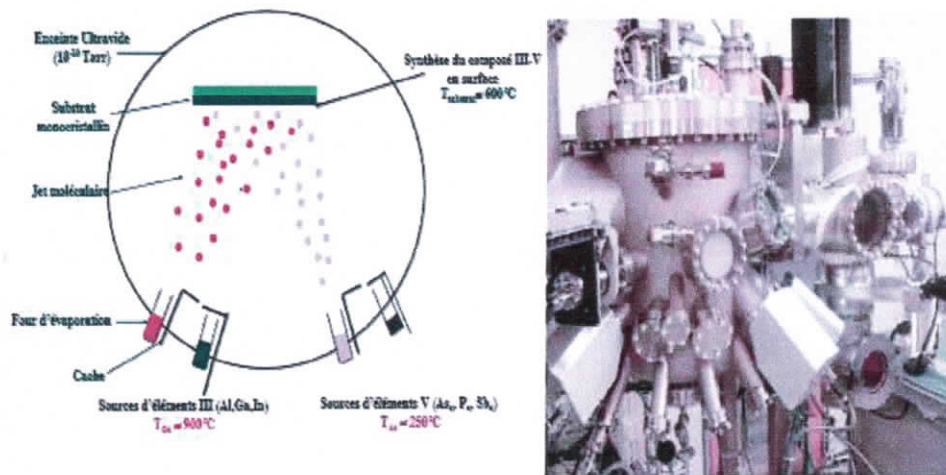


Figure II-5 : Schéma de principe et le bâti d'épitaxie par jet moléculaire [9].

II-5-1-4- Pulvérisation cathodique :

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques. Des décharges de différents types peuvent être utilisées : continues (DC) ou alternatives. Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon [10-11]. Lors du choc avec la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique. L'éjection d'atomes ou de groupement d'atomes du matériau a lieu et ces derniers viennent se déposer sur le substrat. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide qui peut atteindre 10⁻⁶ Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse et porte le substrat à recouvrir. Les ions d'argon (Ar⁺) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat [12].

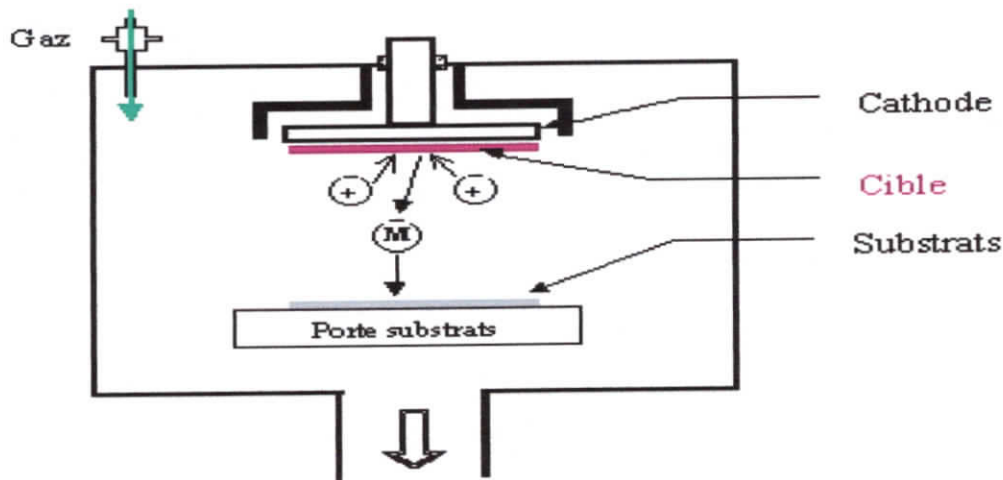


Figure II-6 : Schéma de pulvérisation cathodique [3].

II-5-2- Méthodes de dépôt chimiques :

II-5-2-1- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatiles du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport. La réaction chimique est au centre de ces disciplines: elle détermine la nature, le type et les espèces présentes. IL existe des variantes du CVD classique : LPCVD qui permet des dépôts à basse pression, PECVD par l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses ce qui augmente la qualité et la vitesse de dépôt. Le principe de cette méthode est présenté dans la figure II.7 [12].

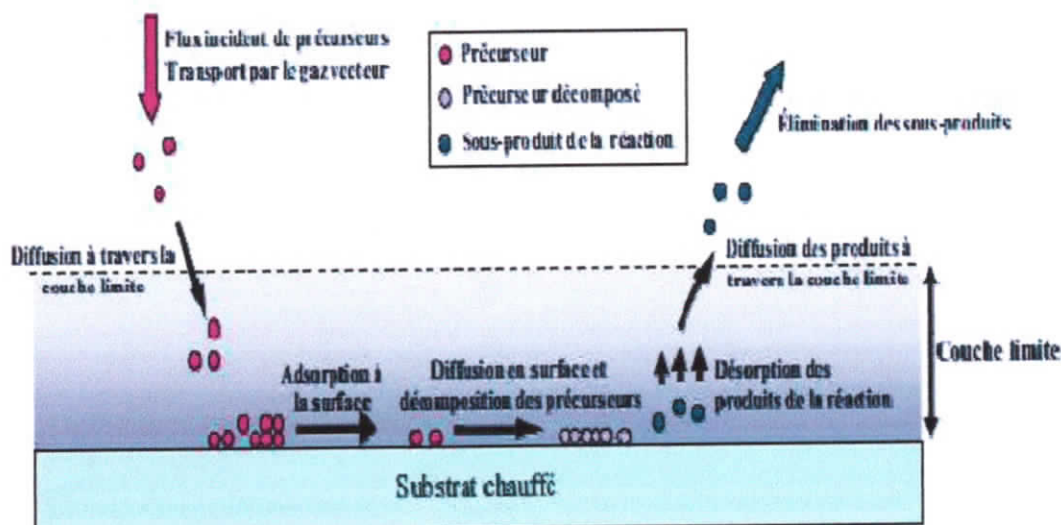


Figure II-7 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD) [13].

II-5-2-2- Procédé Sol-gel :

II-5-2-2-a- Introduction :

La méthode « sol gel » est la méthode la plus utilisée pour la préparation des composés inorganiques et notamment les oxydes nanostructurés par hydrolyse de précurseurs métalliques, généralement des alcoxydes en solution alcoolique ou des sels métalliques en solution aqueuse [14].

II-5-2-2-b- Définition :

Le procédé sol-gel est une technique assez récente de synthèse de matériaux à l'état solide sous forme de couche mince. La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (gel) au sein de laquelle réside le solvant initial. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température [15].

II-5-2-2-c- Le principe

Dans la réalisation d'une couche mince par voie sol-gel, on peut distinguer les trois étapes suivantes : [16]

- a .Préparation de la solution.
- b. Dépôt de la couche mince.
- c. Traitement thermique.

Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante, néanmoins les épaisseurs des couches obtenues sont faibles.

Les techniques les plus connues et les plus utilisées sont :

II-5-2-3- Le dip-coating :

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur de dépôt. Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation [17].

II-5-2-4- Le spin-coating :

Consiste à verser une solution sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation de substrat et du dépôt [17].

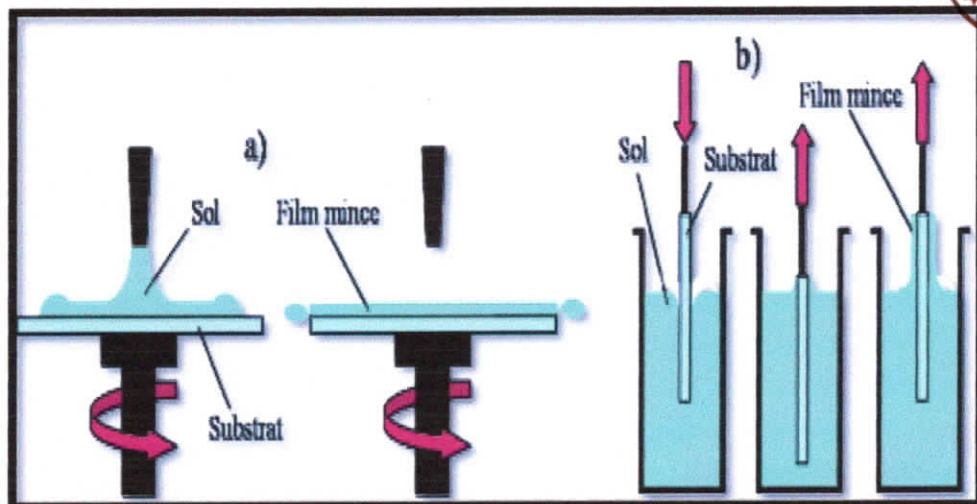


Figure II-8: Schéma représentant le principe de sol-gel a) de la centrifugation (spin-coating) et b) du trempage (dip-coating) pour la préparation de film mince [15].

II-5-2-5 - Spray pyrolyse :

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt chimique, utilisée pour préparer les films minces. C'est une méthode très simple et relativement rentable particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement. Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrat ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux, ainsi que pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de piles solaires. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, d'une solution de précurseur, d'un réchauffeur de substrat et d'un régulateur de température [15].

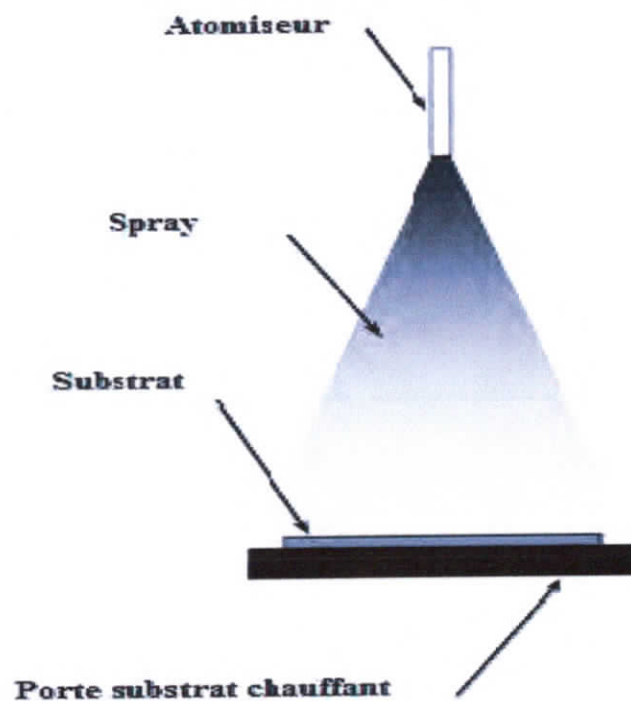


Figure II-9: Diagramme schématisé d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [15].

II-6- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les méthodes le plus utilisées pour le dépôt des couches minces. Un intérêt particulier a été donné à la technique du sol-gel. Parmi les méthodes de cette technique, nous avons opté pour la méthode spin-coating pour la réalisation de nos échantillons.

Références du 2^{em} chapitre :

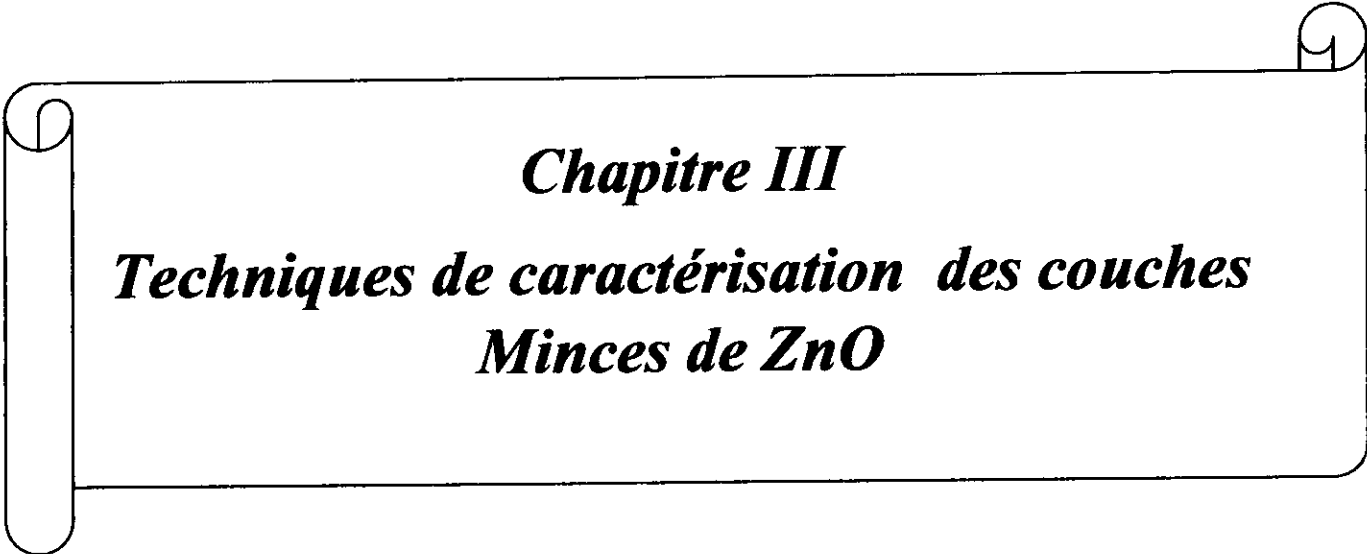
- [1] : « étude de dopage des couches minces de ZnO élaboration par spray Ultrasonique », Thèse de magister, Université de Constantine (2007).
- [2] :M. Bouyacoub , « Elaboration et caractérisation des couche minces de ZnO dopé Fer »Master en électronique, Département d'électronique, Université de Jijel 2015.
- [3] : S. Benramache , « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium», Doctorat en sciences en : Physique, Département : science de la matière, Université Mohamed Khider – Biskra 2012.
- [4] : A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [5] : S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa, Journal of Crystal Growth 240 (2002) 467–472.
- [6] : P Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [7]: E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim and S.Y. Lee. App. Surf. Sci., 196 (2002) 474.
- [8] : S.Amara, « Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexe pour applications photoniques "Doctorat en Science, Université Sétif 1(2015).
- [9] : K .Tominaga, N.Umezu, I.Mori, T.Ushiro, T.Moriga, I.Nakabayashi, ThinSolid Films 334(1998)35-39.
- [10]: B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57 (2002)573-579.
- [11] : Y. Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [12] :M.Fedsi, Y.ghelima ,« Caractérisation des couches minces de ZnO dopées Cobalt », master en électronique, Département d'électronique, Université de Jijel (2015-2016)
- [13] : M. Hosni ,« Optimisation du Procédé Polyol pour la Synthèse de Nanoparticules d'Oxyde de Zinc : Mise à l'échelle du Procédé et Applications Photovoltaïques».Doctorat de l'université paris XIII et de l'université de tunis El-Manar (2013-2014).

[14] : N. Bouhssira, « Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc par évaporation et pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés», Doctorat en sciences : en physique, Département de physique, Université de Constantine 1 (2013).

[15] : M.Ayachi ,« Elaboration par la méthode sol gel spin coating et caractérisations des couches minces de ZnO dopées Al », thèse de Magister, Université de Jijel (2010).

[16] : M.Attallah, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel », Thèse Magister, Université Mentouri Constantine (2010).

[17] :<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/35/SpinDipSolGel.png/500px-SpinDipSolGel.png>.



Chapitre III
Techniques de caractérisation des couches
Minces de ZnO

III-1- Introduction :

ZnO est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser un banc de dépôt, aussi sophistiqué soit-il pour obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés. Un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige d'effectuer différentes caractérisations.

III-2- Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation et d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière, permet de déterminer la structure cristalline [1], les paramètres et l'orientation cristallographique des échantillons étudiés ainsi que des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, poly-cristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince [2].

Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à enregistrer l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace (Relation de Bragg). Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance inter-réticulaire des plans cristallins, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [3].

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

Où :

θ : L'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ce plan,

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h , k et l .

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,

n : nombre entier positif.

La loi de Bragg est une conséquence de la périodicité du réseau cristallin. Une réflexion de Bragg n'est possible que si $\lambda < 2d$. Pour un cristal usuel, $2d$ est de l'ordre de quelques angströms, donc λ doit être aussi de l'ordre de quelques angströms, ce qui correspond au domaine des rayons X.

En considérant qu'un matériau est composé d'un ensemble de N plans atomiques équidistants avec une distance d de séparation entre le réseau cristallin, ce matériau est excité avec une onde incidente monochromatique de longueur λ et faisant un angle θ avec les plans atomiques.

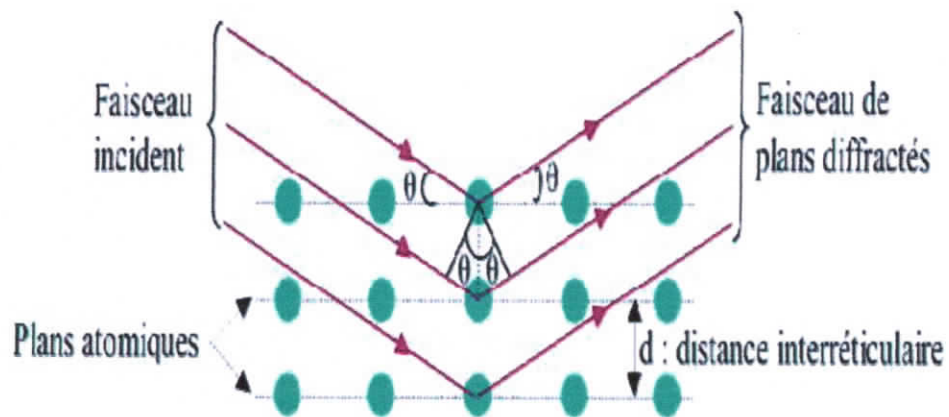


Figure III-1 : Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques [2].

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur [1]:

- La ou les phases cristallites (position des pics).
- Les contraintes dans les grains.
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur).
- Les défauts d'empilement (forme des pics).
- L'orientation des cristallites.

III-2-1-La taille des grains :

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains. En utilisant la formule de Scherrer [4]:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\Delta\theta \cos\theta} \quad (\text{III.2})$$

Où :

D : la taille des grains en Å,

λ : La longueur d'onde du faisceau des rayons X,

θ : L'angle de diffraction,

$\Delta\theta$: La largeur à mi-hauteur exprimée en radians.

III-2-2-Paramètres de maille :

Les distances inter-réticulaires des différentes familles des plans d_{hkl} sont calculées au moyen de la relation de la Bragg. La comparaison d'un Diffractogramme avec les fichiers JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille a et c . Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances inter-réticulaires des plans (hkl) au paramètre cristallographique est la suivante [5] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}}} \quad (\text{III.3})$$

Pour déterminer le paramètre (c), en prenant la mesure dans le plan (002). La relation devient dans ce cas :

$$c = \frac{1}{\sin \theta(002)} \quad (\text{III.4})$$

Pour la détermination du paramètre (a) on prend la mesure dans le plan (100)

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta(100)} \quad (\text{III.5})$$

Ou :

λ : correspond à la longueur d'onde de la radiation

θ : L'angle de Bragg du pic (100) et (002) pour a et c respectivement.

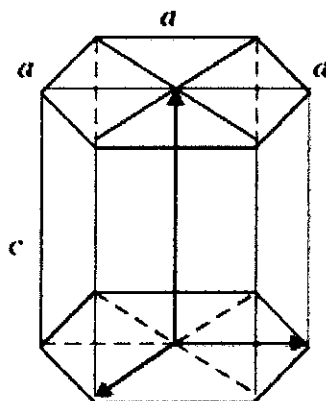


Figure III-2 : Schéma de la structure hexagonale du ZnO [6].

III -3- La microscopie électronique à balayage M.E.B :

La technique de microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction d'un faisceau incident d'électrons monocinétique de quelques KeV avec le matériau à analyser. Le faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons. Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque l'éjection d'électrons secondaires (leur détection, associée à un dispositif de balayage, renseigne la morphologie de surface de l'échantillon analysé), d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons lumineux et de photons X [7].

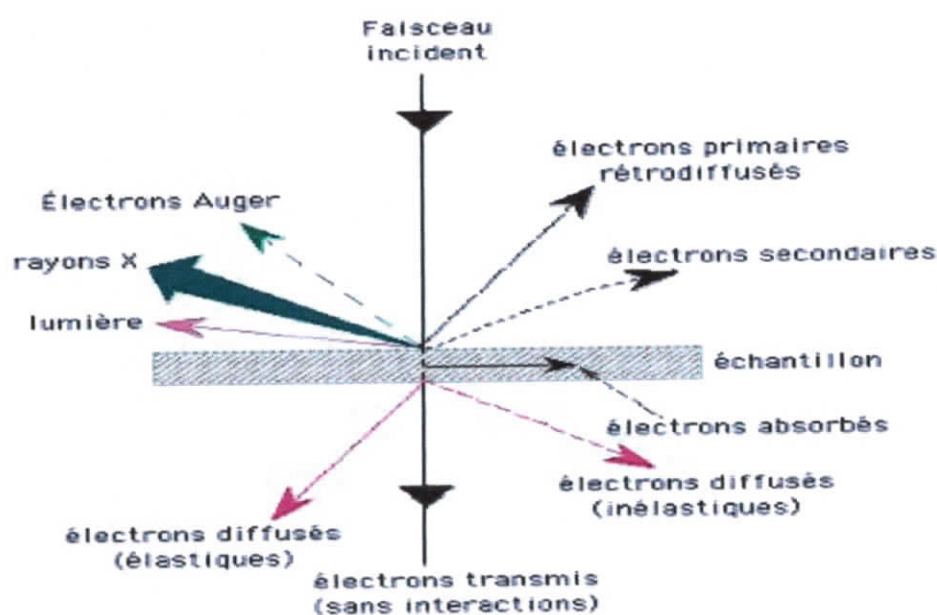


Figure III-3 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [8].

III-4- Caractérisation optique :

III -4-1- La spectroscopie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-Visible et proche infrarouge (200-800 nm). Cette technique permet la mesure de la transmittance optique du

matériau et la détermination de la largeur de la bande interdite (le gap) (E_g) de la couche mince.

Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible :

- ✓ Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (ultraviolet).
- ✓ Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (visible).
- ✓ Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et/ou la référence, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par apport à celle de l'émission.

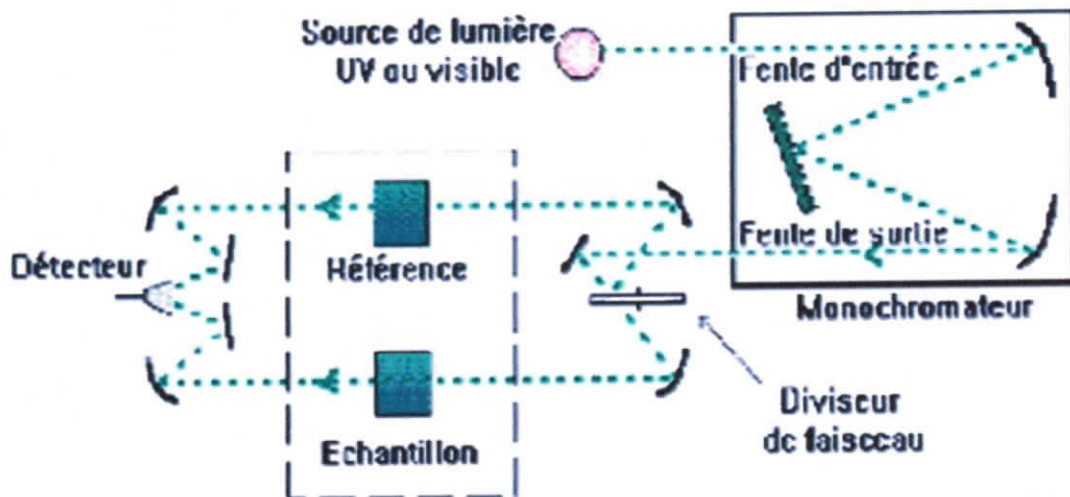


Figure III-4 : Schéma de principe du spectrophotomètre [2].

Nous avons enregistré des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible. L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer l'épaisseur du film ainsi que ses caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction [9].

III-4-1-a- Le spectre de transmittance :

Le coefficient de transmission, ou transmittance T , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [10].

Un exemple de ces spectres est représenté sur la (figure III.8), où nous distinguons deux domaines :

- Un domaine vers de grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiple dans la couche de ZnO. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique [10].

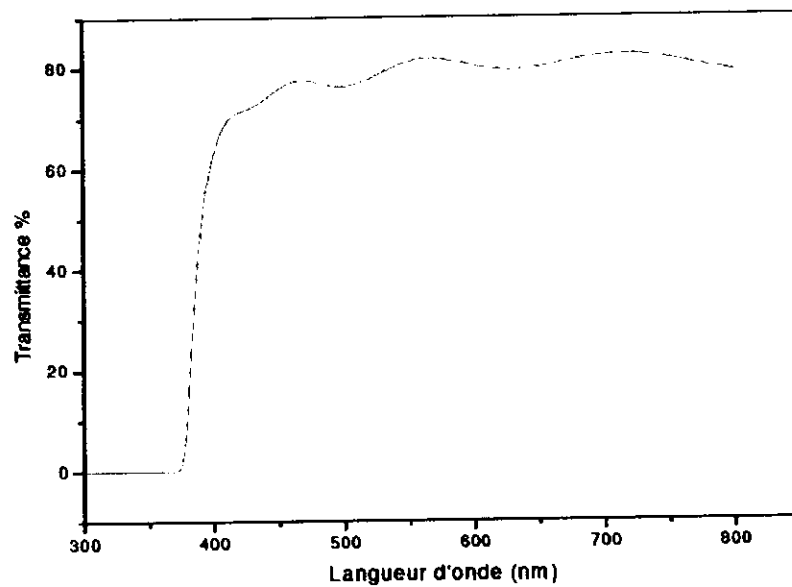


Figure III-5 : Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde [10].

Le gap optique se déduit de la courbe d'absorption $\alpha(\lambda)$; qui est obtenue à partir de T selon la relation de Bouguer -Beer ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer [11].

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{III.6})$$

Si on exprime la transmittance, T, en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha (\text{cm})^{-1} = \frac{1}{d (\text{cm})} \ln \left(\frac{100}{T \%} \right) \quad (\text{III.7})$$

Connaissant l'épaisseur de la couche d , il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie.

Pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation [12] :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = \beta (h\nu - E_g) \quad (\text{III.8})$$

Où β est une constante et E_g définit le seuil d'absorption optique. En traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie E_g (figure III-6), on peut déduire le gap optique E_g [13].

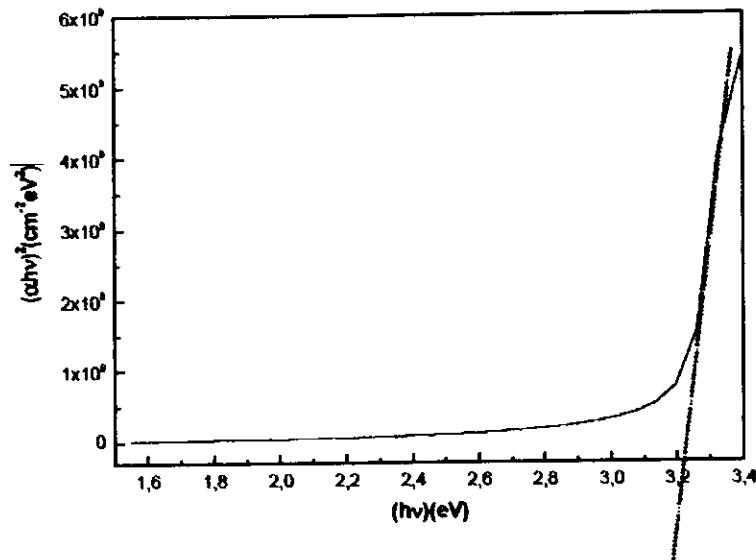


Figure III-6 : Détermination du gap d'énergie à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO [10].

Une autre méthode peut être utilisée pour le calcul du gap si l'épaisseur de l'échantillon n'est pas connue, c'est la méthode de la dérivée seconde du spectre de l'absorption.

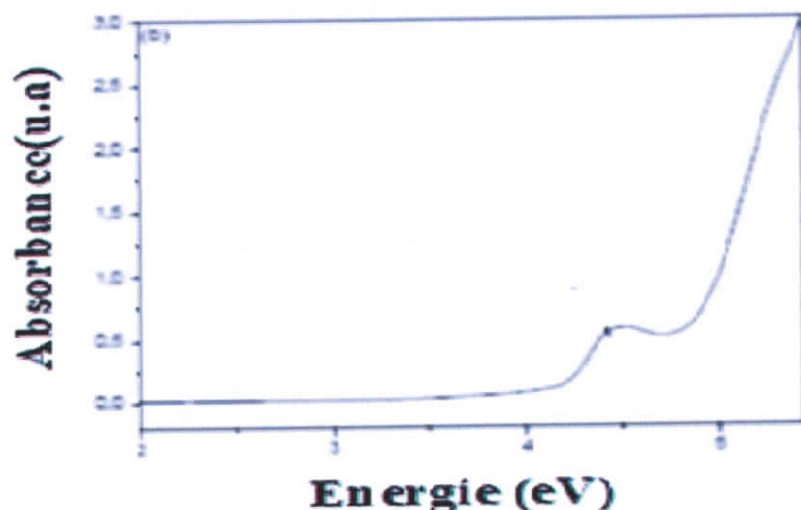


Figure III-7 : Spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

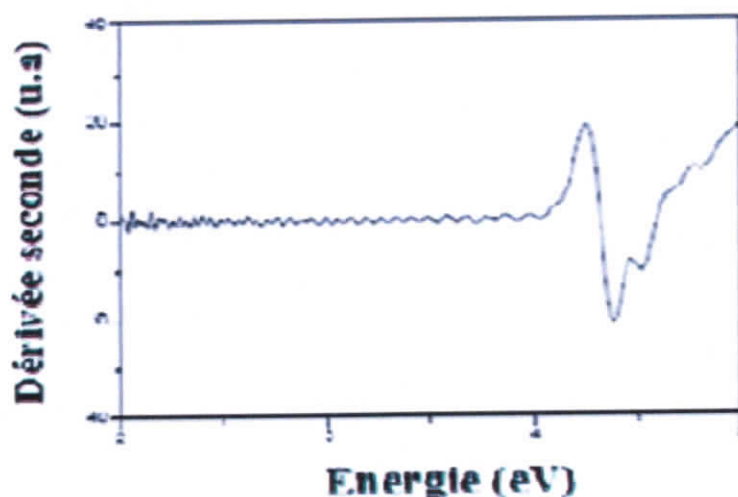


Figure III-8 : Détermination du gap d'énergie à partir de la dérivée seconde de l'absorbance

.III-4-2- Spectroscopie infrarouge :

III-4-2-a-Introduction

Le spectre IR est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en informations. Des tables permettant d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés. Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables. La consultation des tables et le croisement des résultats permettent une

attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants [14].

III-4-2-b-Principe du spectrophotomètre infrarouge :

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur.

Les positions des bandes d'absorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde (cm^{-1}). Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante [15].

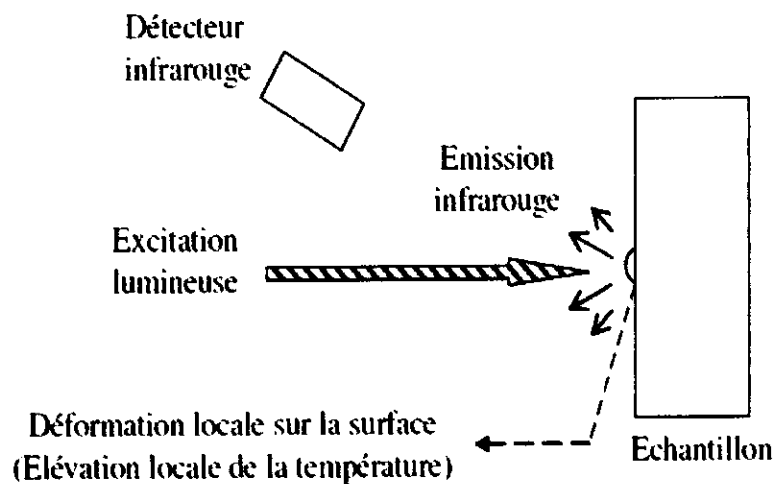


Figure III-9 : Principe de la Spectroscopie Infrarouge [6].

III-4-3- Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse, largement employée pour étudier les modes de vibration du réseau cristallin. C'est une technique non destructive basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique du matériau à l'origine de la diffusion. En principe un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence

ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser (Figure III-10). Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée.

- Une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique).
- Une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique) : elle représente environ 1 photon Raman pour 10⁸ Photons incidents.

Tous les photons diffusés de fréquences inférieures à ν_0 sont appelés diffusion Raman Stokes et les photons diffusés de fréquences supérieures à ν_0 sont appelés diffusion Raman Anti-Stokes [16].

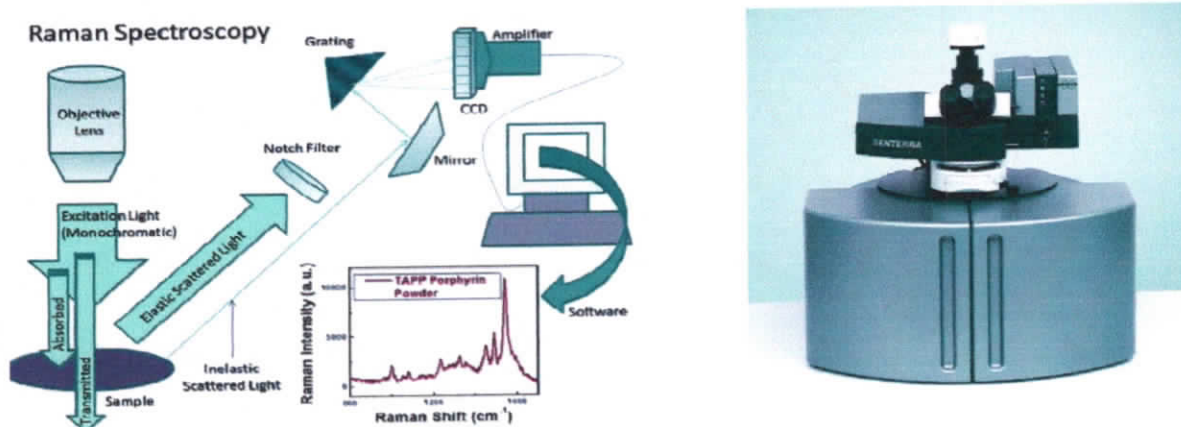


Figure III-10: Schéma d'un Spectromètre Raman.

III-5- Méthode des quatre pointes :

Cette mesure permet de connaître la résistance carrée R_{sq} très rapidement. Une sonde composée de 4 contacts métalliques, alignés ou croisés, est appliquée sur la surfaces. Un faible courant (I) est appliqué entre deux contacts, et la tension (U) est mesurée entre les deux autres contacts. La résistance carrée est donné par $\frac{U}{I}$ multiplié par un facteur de correction qui permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon [16].

Le résultat de la mesure donne la résistance carrée R que l'on va utiliser pour tirer la valeur de la résistance.

La résistivité est donnée par [16] :

$$\rho \text{ (}\Omega \text{ cm)} = R_{sq.} \text{ (}\Omega\text{)} * d \text{ (cm)} \quad (\text{III.9})$$

Avec :

$$R_{sq.} = \frac{\pi \Delta v}{\ln 2 I} \quad (\text{III.10})$$

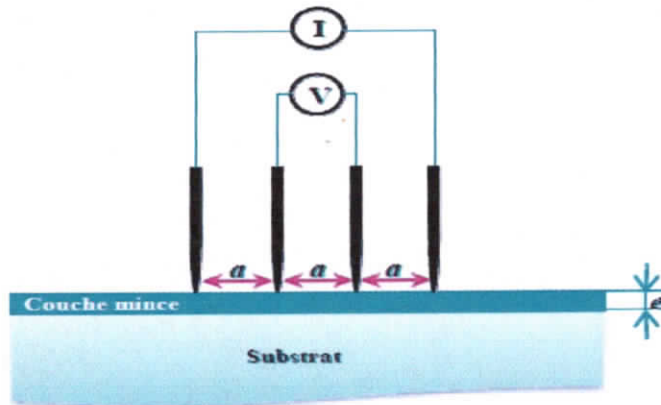


Figure III-11: Expérience de mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes [17].

III-6- L'effet hall :

Ce qu'on appelle effet Hall est l'apparition d'une différence de potentiel et d'un champ électrique transversal dans un conducteur, lorsque celui-ci est parcouru par un courant électrique et plongé dans une induction magnétique perpendiculaire \vec{B} à la direction de ce courant. On peut le schématiser simplement par le dessin suivant :

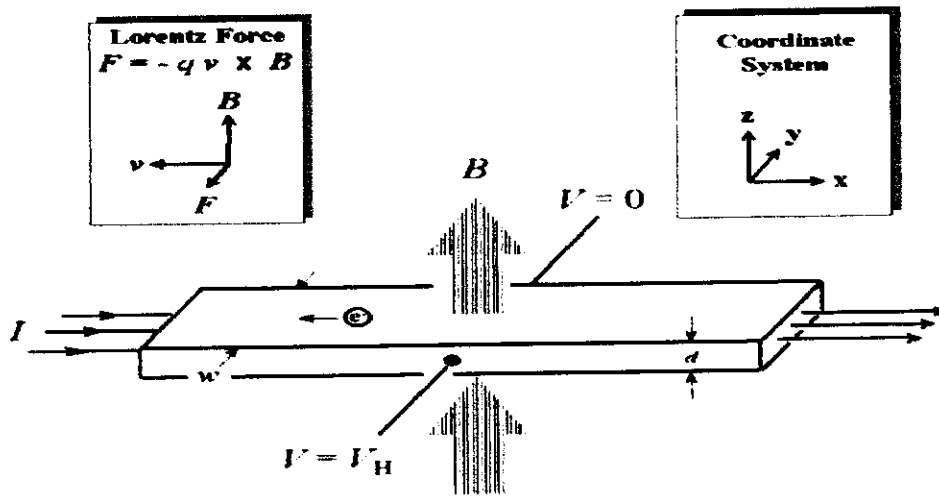


Figure III -12: le Principe de l'effet hall [9].

Le principe de base sur lequel repose l'effet Hall est la force de Lorentz. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique (\vec{B}) appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \vec{B} . Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H . Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire (Figure III-12). Un courant I circule le long de l'axe x de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique orienté selon la direction z . Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant, selon la direction y . Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall (V_H), et son amplitude est donnée par l'équation [18].

$$V_H = \frac{IB}{eN_H d} \tag{III.11}$$

En mesurant V_H et en connaissant les valeurs de I et B , on peut ainsi déterminer N_H .

Ensuite, connaissant ρ , on peut déduire μ_H , à l'aide de l'équation :

$$\rho = \frac{1}{e\mu N} \tag{III.12}$$

III-7-Conclusion:

Dans ce chapitre nous avons décrit les principales techniques de caractérisation utilisées des couches minces de ZnO. Ces techniques permettent de déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électriques de ces matériaux.

Dans le prochain chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus.

Référence du 3^{em} chapitre :

[1] : M.Fedsi, Y. Ghelima, « Caractérisation des couches minces de ZnO dopées Cobalt », Master en Electronique, Département d'électronique, Université Jijel (2015/2016).

[2] : A.Taabouche, « Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique », Doctorat en science en physique, Université Frères Mentouri Constantine (2015).

[3] : P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill. Chimie des solutions Québec (1985).

[4] : T.Brouri, « Elaboration et étude des propriétés électronique de couche minces et de nano fils de ZnO », Thèse de doctorat, Université paris-Est (2011).

[5]: C. Dragonne, Analysis of thermal and shot noise in pumped resistive diodes, Bell. System. Tech. J. 47 (1968) pp. 1883-1902.

[6] : L. Yang, « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu », Thèse de doctorant, Université Littoral Cote D'opale (2012).

[7] : N.Bouhssira, « Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés », Doctorat en science en physique Département en physique, Université Constantine 1 (2013).

[8] : A .Mahrouge, « Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant », thèse doctorant en science physique, Département de physique, Université Mentouri (2015).

[9] : A. Taabouche, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine (2010).

[10] : G.Huertas, thèse de magister, Université de Constantine (2009).

[11] : A.Moustaghfir, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).

[12] : <http://www.mssmat.ecp.fr> : principe-du-microscope-a-balayage.

[13]: Jorgen R.Meyer-Arendt, «Introduction to classical and Modern optics », Fourth Edition, Published by Prentice –Hall, Inc, 1995.

[14] : M.Bouyacoub, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopé Fer », Master en Electronique, Université de Jijel (2015).

[15] : K.Zhour, « Elaboration et Caractérisation des nano poudre de ZnO par Voie Chimique Sol –gel »Thèse de Master, Université de Med Khider Biskra (2013).

[16] : S.Chelouche, propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Thèse de Magister, Université de Sétif (2012).

[17] : A. Saâd« Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques », Doctorat en physique, Université Ferhat Abbas Sétif1(2015).

[18] : Rapport de laboratoire de physique effet hall. Université de Liège (2003-2004).

A decorative horizontal scroll-like box with a black outline and rounded ends. The left and right ends are rolled up, resembling a scroll. The text is centered within the box.

Chapitre IV
Résultats et Discussions

IV-1-Introduction:

Dans ce chapitre nous allons essayer de présenter et commenter les résultats obtenus pour les couches minces de ZnO co-dopées (Ni, Co) et non dopées par le procédé sol-gel et plus exactement la technique « spin-coating ».

IV-2-Préparation de la solution:

➤ ZnO non dopé :

La solution a été préparée selon le procédé suivant :

On dissout 7.68g d'actétate de zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) dans 50ml de méthanol (CH_3OH) ce qui équivaut à une concentration de 0.7M. La solution obtenue est agitée par agitateur à température ambiante pendant une durée d'une heure. On obtient finalement une solution claire et homogène

ZnO co-dope Ni-Co:

On garde les mêmes quantités de la solution précédente et on ajoute les dopons Ni et Co avec un pourcentage de 2% (Ni= 1% et Co=1%) [1].

IV-3-Characterisation optique :

IV-3-1-Spectrophotométries UV- Visible :

Les mesures UV-visible-IR ont été effectuées au moyen d'un spectre photomètre (Shimadzu UV-1700) appartenant au département de chimie et génie des procédés de l'université de Jijel (figure IV 1). Le balayage des longueurs d'onde a été effectué entre 200nm et 800nm.



Figure IV-1-Spectrophotomètre

Sur la **figure IV-2** nous avons rapporté le spectre obtenu de la transmission en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnO non dopées et co-dopées Ni-Co.

Les spectres de transmission ont la même allure, il apparait clairement que les couches minces de ZnO ont relativement une haute transparence pour le rayonnement visible [2].

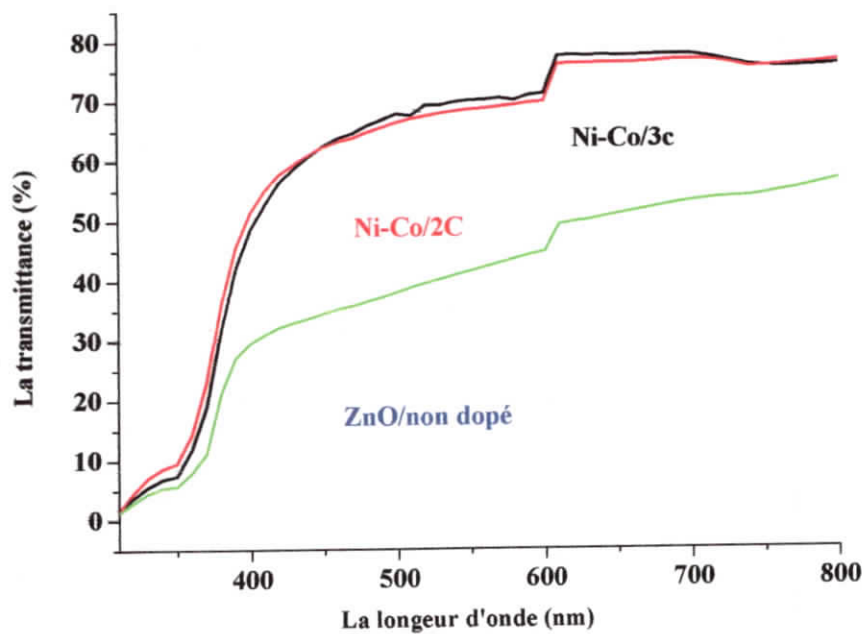


Figure IV-2 : spectres de transmittance T(%).

On peut alors distinguer deux régions pour les trois types d'échantillons :

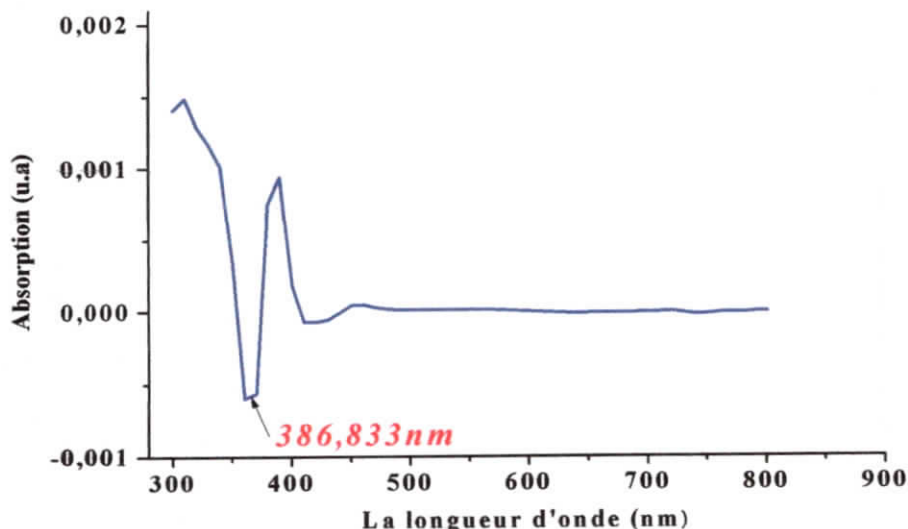
- Une région caractérisée par **une forte absorption** située à $\lambda < 400$ nm, cette absorption est due à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui justifiera utilisation pour la détermination du gap optique des films.
- Une région d'une grande transmittance située dans le visible située entre 400 et 800 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre $\approx 55\%$ pour les films non dopés et $\approx (75\% \text{ à } 77\%)$ pour les autres films. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces de ZnO .

De plus, nous avons constaté que le dopage améliore la transmittance, ceci est dû à l'amélioration de la structure cristalline. Nous n'avons pas constaté une influence du nombre de couches (2 et 3 couches) mais un décalage est visible entre les spectres des films dopés et non dopés. Ce phénomène est appelé le décalage Burstein-Moss: le dopage crée des niveaux d'énergie ce qui provoque le déplacement du niveau de Fermi au-dessus du bord de la bande de conduction. Ce phénomène induit une augmentation de la largeur de bande interdite.

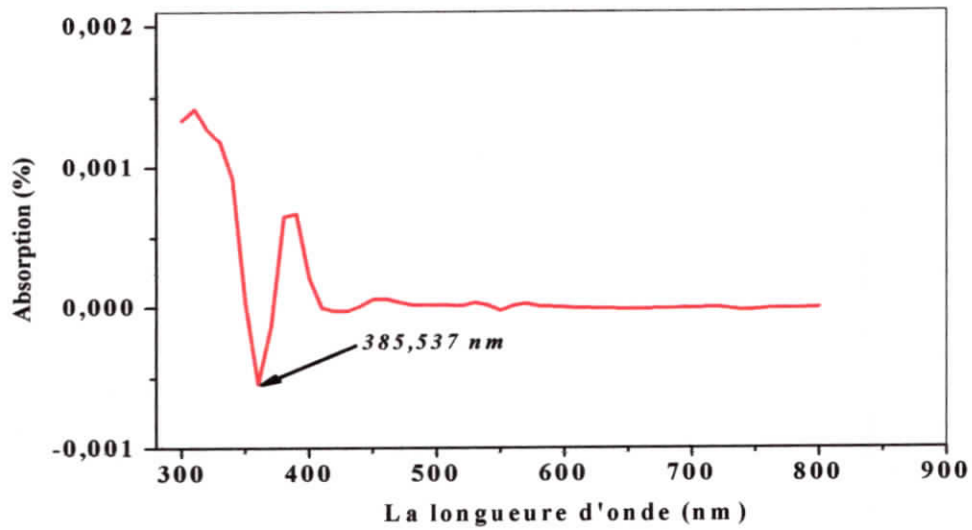
- Détermination de l'énergie du gap optique :

Le gap optique est évalué à partir des spectres de la transmittance, en utilisant la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique comme le montre la figure suivant :

a-ZnO non dopé :



2- ZnO Co-dopées Ni-Co (2couches)



3- ZnO dopées Ni-Co (3couches)

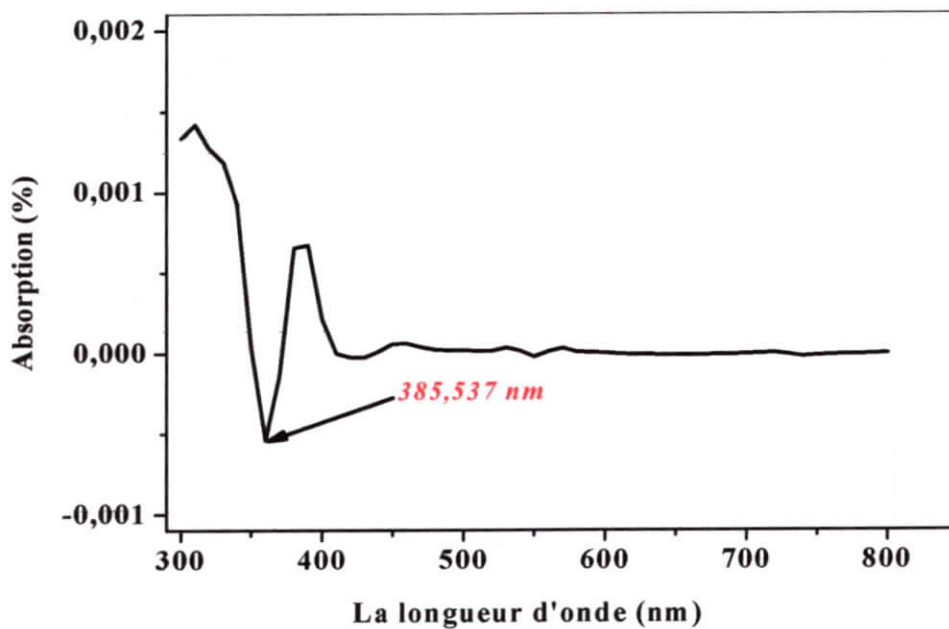


Figure IV-3 (a, b, c): Détermination du gap grâce à la dérivée seconde

3- ZnO dopées Ni-Co (3couches)

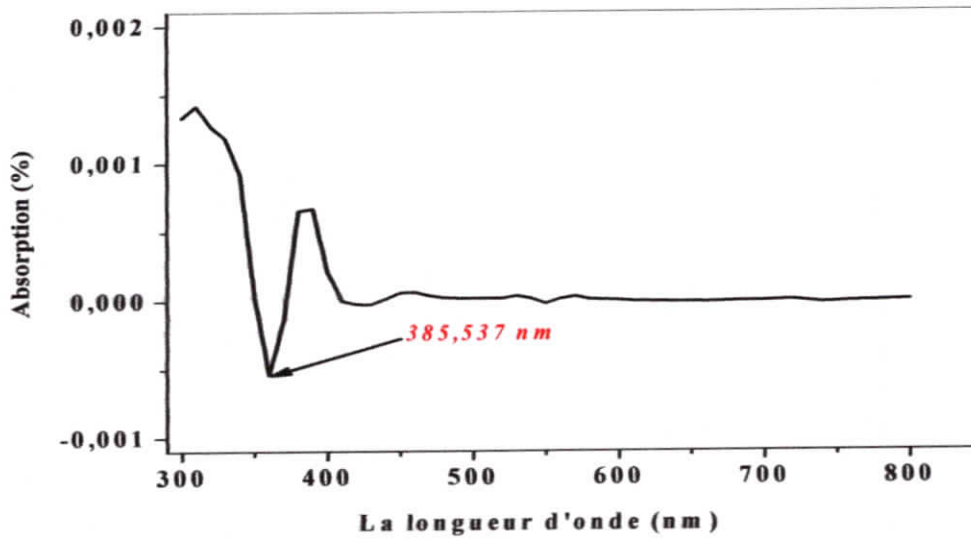


Figure IV-3 (a, b, c): Détermination du gap grâce à la dérivée seconde

L'énergie du gap est donnée par la relation de Planck-Einstein :

$$E \text{ (eV)} = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

Avec :

$C = 3.10^8 \text{ m/s}$ c'est la vitesse de la lumière

$h = 6.62.10^{-34} \text{ J/s}$ c'est la constante de Planck

λ La longueur d'onde affichée sur les spectres $\approx [350-360] \text{ nm}$

L'énergie de gap obtenue et présentée dans le tableau ci-dessous :

Les couches minces	Energie du gap en eV
ZnO non dopé	3.38 eV
ZnO co-dopée Ni-Co(2couches)	3.44 eV
ZnO co-dopée Ni-Co (3couches)	3.44 eV

Tableaux IV-1 énergie du gap des couches de ZnO non dopé et dopé

Ces valeurs sont en bon accord avec ceux publiées par d'autres auteurs [3,4,5,6,7,8,9].

IV-5-2-Analyse des spectres infrarouges :

Le spectre IR de la figure suivante montre une série des bandes de transmittance dans la gamme $400-4000\text{cm}^{-1}$.

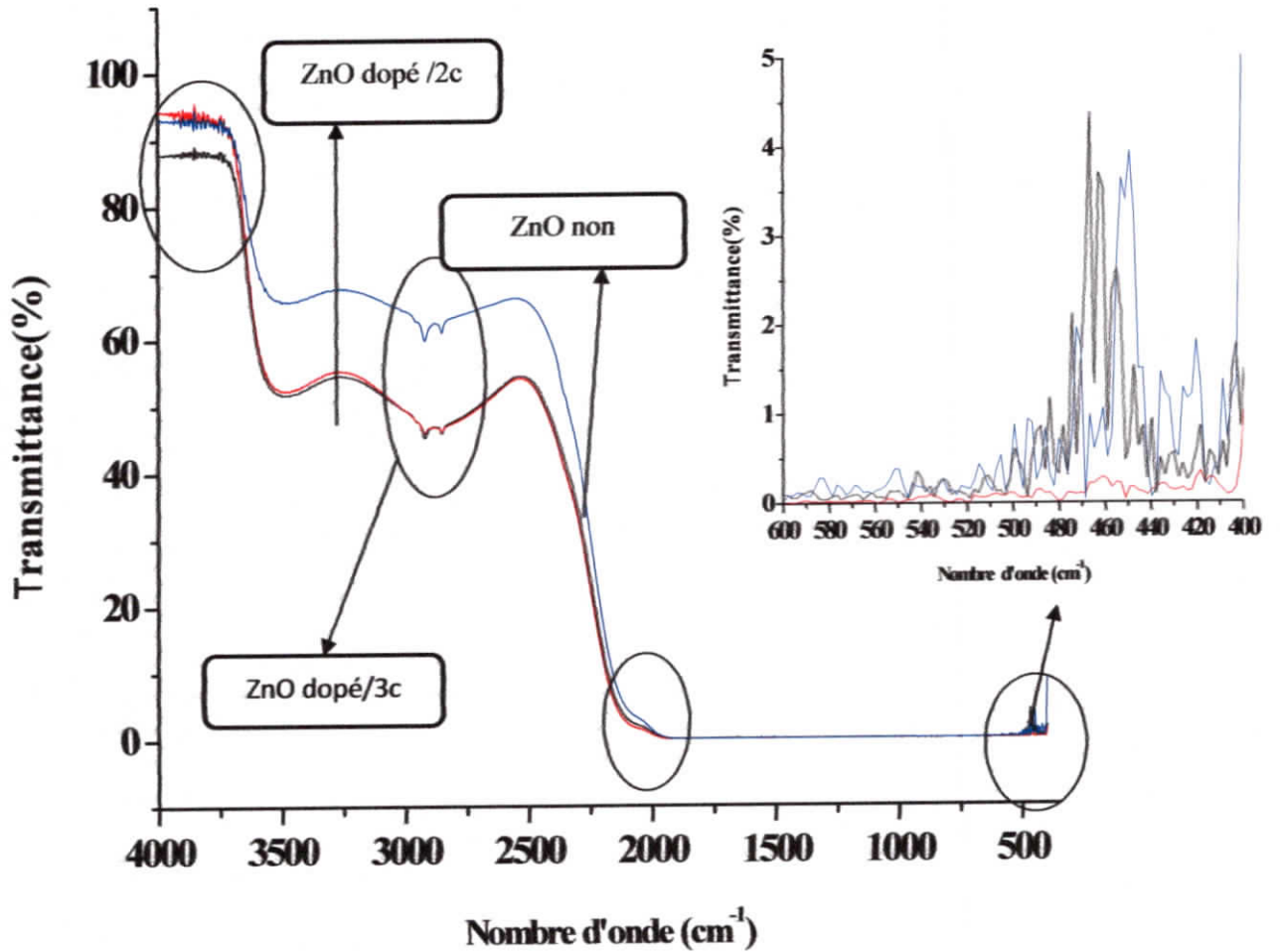


Figure IV-4 : spectres de transmittance.

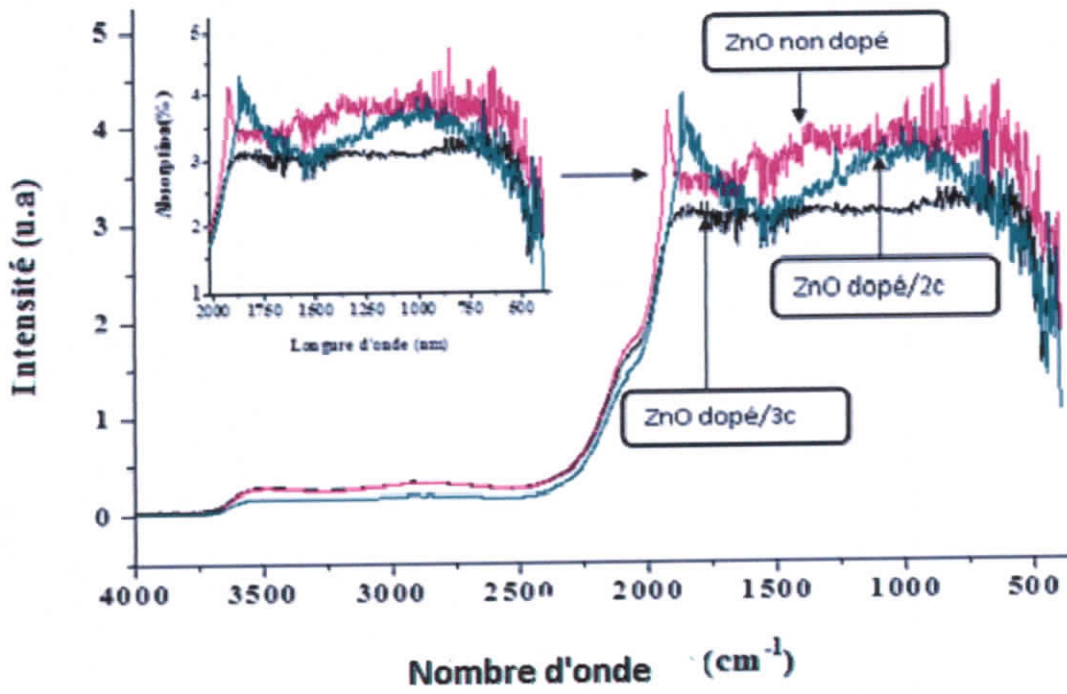
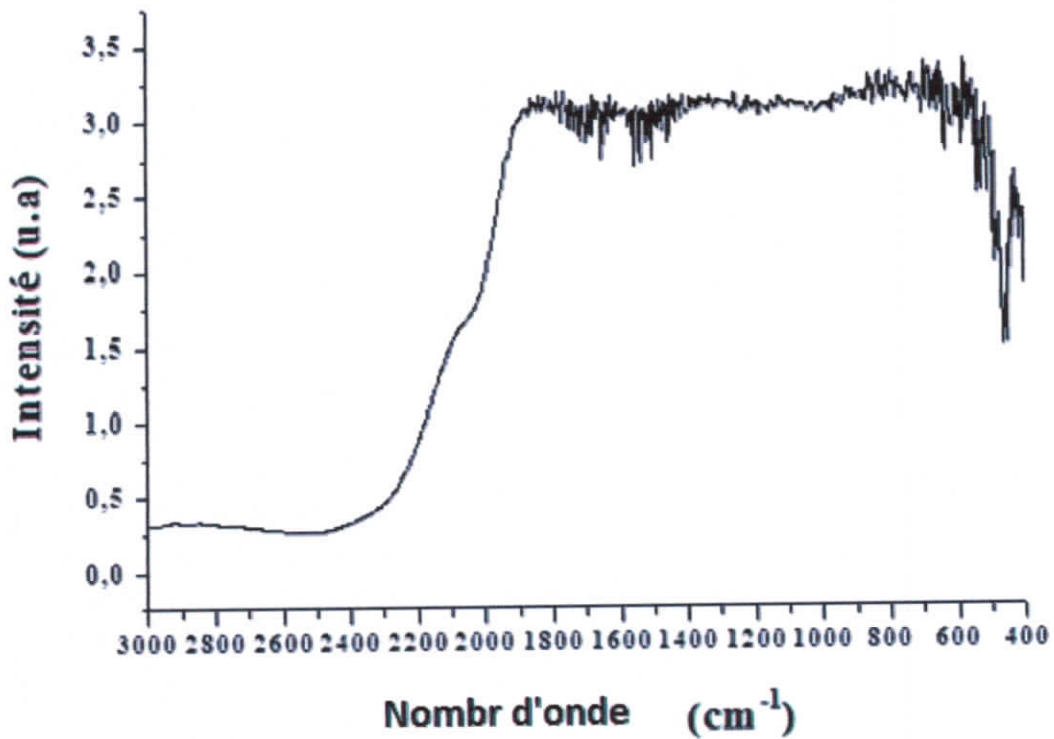
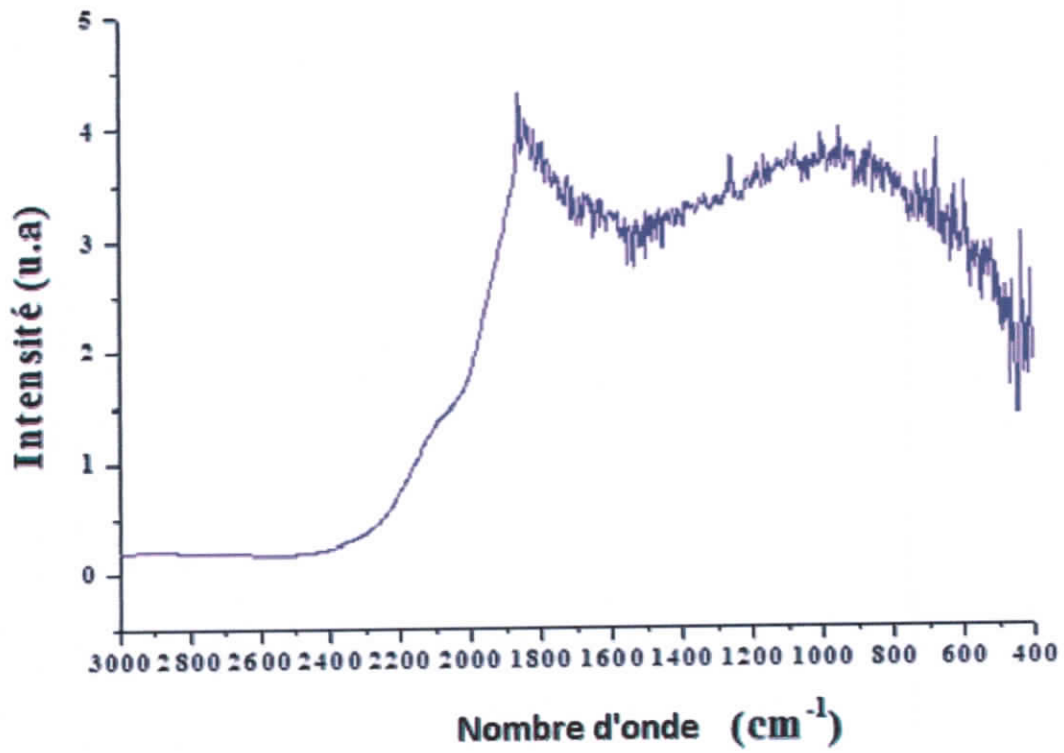


Figure IV-5 : Les spectres d'absorption.

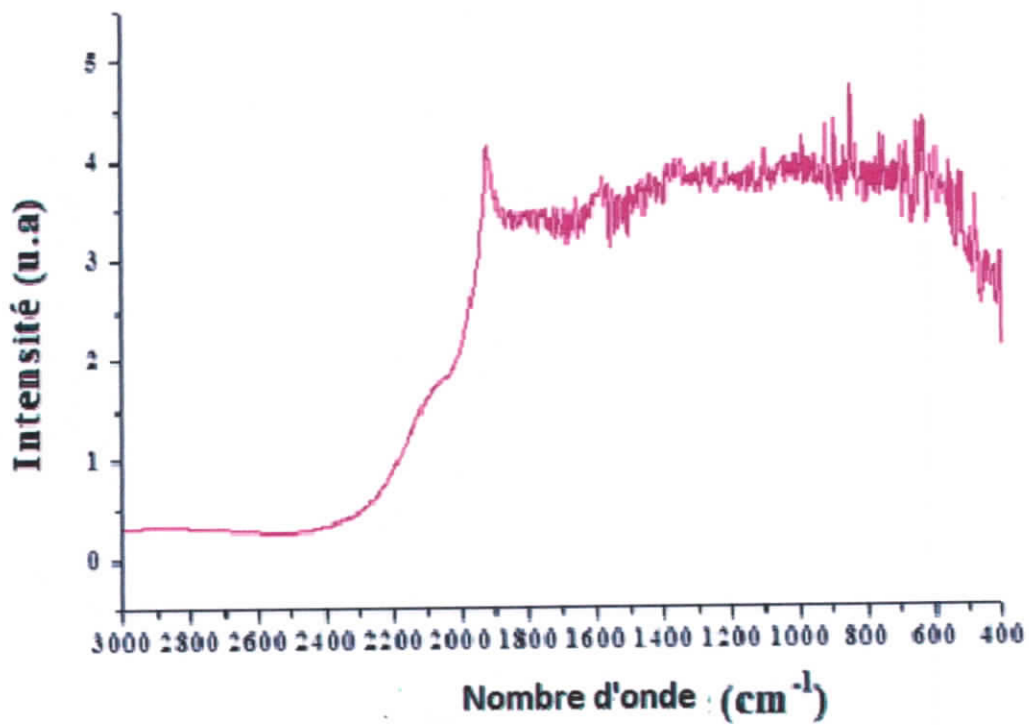
a) ZnO Co-dopé /3couches :



b) ZnO Co-dopé /2couches:



c) ZnO non dopé :



- Les figure (IV-5),(IV-5-a), (IV-5-b),(IV-5-c) servent pour mieux observer les pics d'absorption .
- La figure IV-4 présente les spectres infrarouges des films non dopés et co-dopé 2%.

On peut observer :

- Une absorption caractéristique de la vibration de la liaison Zn-O représentée par un faible pic à 460 cm^{-1} pour le ZnO non dopé et un moyen pic à 450 cm^{-1} et 470 cm^{-1} pour le ZnO dopé (2 et 3 couches) respectivement.
- Une absorption à $\approx 1500\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la vibration (élongation) de C=O.
- Des pics d'une absorption à 1820 et 2860 cm^{-1} dû respectivement aux vibrations symétriques et asymétriques du C-H .
- des faibles pics 1890 et 2600 cm^{-1} attribués respectivement à des vibrations asymétrique de C-O et des molécules CO_2 présentes dans l'air. Absorption CO_2 atmosphérique le cation métallique.
- des pics entre 3800 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} correspondant aux vibrations (flexion) de la liaison O-H dû à la présence de l'eau dans ZnO, ces valeur est accord avec ceux publication par d'autre auteurs [11-12-13-14-15-16-17-18-19-20-21-22-23].

IV-6- Conclusion :

La caractéristique optique de nos films par la spectroscopie UV-visible a montré une transmittance assez élevée notamment des films dopés. Tandis que la spectroscopie IR a confirmé l'apparition des principaux modes de vibration de ZnO notamment le mode caractéristique de la structure wurtzite hexagonale de ZnO.

- [18]: F. C. Romeiro, Juliane Z. Marinho, Samantha S.C. S Lemos, Ana P. de Moura, Poliana G. Freire, Luis F. da Silva, Elson Longo, Rodrigo A.A. Munoz, Renata C. Lima « Rapid synthesis of CO, NI CO-doped ZnO nanoparticles: Optical and electrochemical properties » Vol 22, pp 4596-30077-3, (2015).
- [19] : G. Vijayaprasath, R. Murugan, S. Asaithambi ,G. Anandha Babu, P. Sakthive, T. Mahalingam , Y. Hayakawa , G. Ravi, « Structural characterization and magnetic properties of Co co-doped Ni/ZnO nanoparticles » vol 339, pp 16-9655, (2016).
- [20]: M. Ashokkumar, S. Muthukumaran, « Microstructure, optical and FTIR studies of Ni, Cu co-doped ZnO nanoparticles by co-precipitation method » , pp 671–678, (2014).
- [21]: A. Vandna L uthran, « Tweaking electrical and magnetic properties of Al–Ni co-doped ZnO Nanopowders », vol 40 , pp 14927–14932, (2014).
- [22]: K. Raja , P.S. Ramesh , D. Geetha , « Synthesis, structural and optical properties of ZnO and Ni-doped ZnO hexagonal nanorods by Co-precipitation method », vol 120, pp 19-24, Annamalai University, india ,(2014).
- [23]: C. Persson, O.D. Jayakuma, C. Sudakar, V. Sudarsan, A.K. Tyagi, « Morphology and Magnetic Coupling in ZnO:Co and ZnO:Ni Co-Doped with Li », vol 40, pp 1048 ,(2010).

Référence du 4^m chapitre :

[1] : M .Bouyacoub ,« Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopé fer », Master en électronique, Département d'électronique, Université de Jijel (2015) .

[2]: A. Taabouche, «Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser», Mémoire de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine (2010).

[3]: N. Kakati,S.Hyun Jee ,S.Hyun Kim , Young Oh, Y .Soo Yoon , « Thin Solid Films » ,vol519 ,pp 494-498,(2010) .

[4]: J. Aluri, S .Lakshimi P. B and B. R. Mandava, « L'influence of Ni Doping on structural and optical proprieties of ZnO Nanopowders Synthesized by Sol-gel process»; Sensor et Transduces, Vol.202, pp.66-71, (2016).

[5]:E. Bustein, Phys.Rev. vol 93 ,pp 632,(1954).

[6]: T .S.Moss, Proc, Phys .Sos .Lond.B, vol 76 -775, (1954).

[7]: R.C.Perez,O.J .Sandoval,S.M .Marin ,A .M.Galvans,G .T .Delgado , « Influence of annealing temperature on the formation and characteristics of sol-gel prepared ZnO films » J.Vac.Sci.Techno,A,Vac.Surf.Films ,vol17 ,pp1811-1816 ,(1999) .

[8]: M.Wang, J.Wang, W.Chen, Y .Cui, L .Wang ,« Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin films prepared by sol gel method » ,Mater.Chem.Phys,(2005) .

[9]: D.W.Bahnemann, C .Kormann, M .R .Hoffmann, « Preparation and characterization of quantum size Zinc oxide: a detailed spectroscopic study » J .Pys .Chem, 91 3789-3798, (1987).

- [10]: A.khorsand Zak ,M.Ebrahimizadeh Abrishami,W.H.Abd.Majid,Ramin Yousefi ,S.M.Hosseini,Ceramics Internatioonal,vol 37,pp 393-398,(2011).
- [11]:M. A.Majeed Khan,Sushil Kumar,Maqusood Ahamed,Selman A.Alrokayan «Fe-doping induced tailoring in the microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized via sol gel route,J Mater Sci» : Mater Electron DOI ,vol 10854,pp 15(1901).
- [12]:V.S.Santhosh,K.Rajendra Babu,M.Deepa,« Influence of Fe dopant concentration and annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol gel method» ,J Mater Sci: Mater Electron vol 25,pp 224-232 DOI vol 10854,pp13-1576-5,(2014).
- [13]:s.Maensiri, P.Laokul, S.Pokha, J.Magn.Magn.Mater,vol 305381, (2006).
- [14]: Mast Ram, G. S. Arya, KusumParmar, R. K. Kotnala² and N. S. Negi¹, «Structural ,microstructural and Raman study of co-doped ZnO nanocrystals synthesized by solution combustion method» , International Journal of Advances in Engineering & Technology, June,(2015).
- [15]: R.N. Aljawfi, S. Mollah / Journal of Magnetism and Magnetic Materials ,vol 323 pp 3126–3132 ,(2011) .
- [16]: I. Balti, A. Mezni, A. Dakhlaoui-Omrani, P. L-eone, B. Viana, O. Brinza, L-S Smiri, N. Jouini « Comparative Study of Ni- and Co-Substituted ZnO Nanoparticles: Synthesis, Optical, and Magnetic Properties » ,Physical Chemistry ,Vol115,pp 15758-15766,(2011).
- [17] : G. Vijayaprasath¹ ,R. Murugan, T. Mahalingam ,G. Ravi, «Comparative study of structural and magnetic properties of transition metal (Co, Ni) doped ZnO nanoparticles » , J Mater Sci: Mater Electron, vol 1085415,pp 3346 (2015).



Conclusion général

Conclusion général

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la caractérisation des couches minces de ZnO non dopées et co-dopées Ni-Co. Ces dernières ont été élaborées par la voie 'sol gel' et déposées sur des substrats de verre par la technique spin-coating. Nous avons opté pour cette technique à cause de la simplicité de sa mise en œuvre.

Les techniques de caractérisation que nous avons pu effectuer sont la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie Infrarouge.

La caractéristique optique UV-Visible montre que nos films possèdent une région caractérisée par un taux de transmittance relativement élevé situé entre 400 et 800 nm. Elle est l'ordre de 55% pour le ZnO non dopé avec un gap optique égal à 3.38 eV et (75% et 77%) pour les échantillons co-dopés respectivement (2 et 3 couches) avec une augmentation de la valeur du gap optique (3.44 eV). La deuxième région est caractérisée par une forte absorption (inférieure de 400nm).

La caractéristique par spectroscopie IR a confirmé la formation de la cristallite de ZnO de structure hexagonale de type Wurtzite en faisant apparaître des bandes correspondant aux modes vibrationnels de ZnO.

Au terme de cette étude nous pouvons conclure d'une part que la technique de sol gel est bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO et d'autre part que l'effet du dopage par Ni-Co s'est manifesté par une amélioration de la structure cristalline de ZnO.

En perspective, des analyses complémentaires (DRX, MEB,...etc) peuvent confirmer davantage nos résultats.

Caractérisation des couches minces de ZnO co-dopées Ni-Co

Résumé

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire, semi-conducteur à large gap direct (3,37 eV). On trouve les couches minces de ZnO dans plusieurs applications telles que : les cellules solaires, les capteurs à gaz, les capteurs piézoélectrique, les guides d'ondes. C'est l'un des matériaux les plus étudiés de la dernière décennie.

Dans ce travail, nous avons caractérisé des couches minces de ZnO et ZnO co-dopées Ni-Co. Ces dernières ont été élaborées par la voie 'sol gel' et déposées sur des substrats de verre par la technique spin-coating. Les principales techniques de caractérisation utilisées dans ce travail (la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie Infrarouge) ont montré une transmittance assez élevée et ont confirmé l'apparition des principaux modes de vibration de ZnO.

Mots clés : ZnO, couche mince, sol-gel, spin-coating, IR, transmittance, UV-Visible

Characterization of the thin layers of ZnO co-doped Ni-Co

Summary

Zinc oxide (ZnO) is binary semi conductor material with wide gap direct (3,37). We find the thin layers of ZnO in several application such as : solar cell ,gas sensors , piezoelectric sensors ,Wave lguide .It is one of most studied materials in the last decade .In this work we characterized thin layers of ZnO and Ni-Co co-doped ZnO .These last were elaborated by « sol-gel » technique and were deposited on glass substrates by « spin-coating » method .The principal technics of characterization used in this work (UV-Visible spectroscopy and the infrared spectroscopy) showed an enough high transmittance and confirmed the appearance of the principal modes of ZnO vibration .

Key words : ZnO ,thin layers ,sol-gel ,spin-coating ,IR ,transmittance,UV-Visible

دراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة Ni-Co

ملخص

أكسيد الزنك (ZnO) هو شبه ناقل مركب ذو حزمة طافية مباشرة واسعة (3.37 eV). توجد الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك في العديد من التطبيقات مثل الخلايا الشمسية، وأجهزة استشعار الغاز، وأجهزة استشعار كهربائية، الدليل الموجي. هو واحد من أكثر المواد دراسة في العقد الأخير. في هذه الدراسة، قمنا بدراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) و المطعمة Ni-Co. هذه الأخيرة حضرة من خلال طريقة "محلول-هلام" (sol-gel) وقد وضعت على مساند الزجاج بواسطة تقنية « spin-coating »

أظهرت تقنيات الدراسة الرئيسية المستخدمة في هذا العمل (التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية و التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء) نفاذية عالية إلى حد ما، وأكدت ظهور أنماط اهتزازات أكسيد الزنك الرئيسية المميزة

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، شريحة رقيقة، محلول-هلام، spin-coating، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية و التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، النفاذية.