الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي - تبسة

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité : Génie des matériaux

Filière : Génie mécanique

Etude des caractéristiques des couches minces d'oxydes de nickel dopées par l'oxyde de Zinc: application dans le domaine de l'optoélectronique

Présenté par :

•Abada Hanna
•Maamri Souhaila

Mémoire soutenue le 10 / 06 / 2025 devant le jury composé de

Président:	TORCHANE Lazhar	Pr
Encadreur:	DIHA Abdallah	MCA
Examinateur:	HANNACHI Mohamed Tahar	Pr

Année universitaire: 2024/2025

CamScanner

Remerciement

Nous exprimons notre gratitude envers ALLAH Tout-Puissant qui nous a donné la détermination et le courage nécessaires pour mener à bien notre mémoire.

Nous exprimons nos plus sincères remerciements et notre profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire et qui nous ont soutenues tout au long de notre parcours universitaire.

Nous adressons nos remerciements les plus distingués au docteur ***Diha Abdellah****, rapporteur de ce travail, pour ses orientations scientifiques précises, ses conseils constructifs et son encouragement constant, qui ont grandement contribué à la réussite de ce mémoire.*

Nous remercions également chaleureusement l'ensembles des enseignants du département de Génie des Matériaux, en particulier le Professeur ***TarchaneLazhar,le Professeur Hannachi Mohamed Tahar****, le* ***Dr. Laouadi Bouzid****, le* ***Dr. BounouaraAbdelouahab*** *et le* ***Dr. Khalifa Hocine****, pour les efforts qu'ils ont fournis dans notre formation, leur accompagnement tout au long de ces années, ainsi que leur soutien académique et humain.*

Enfin, nous exprimons toute notre reconnaissance à nos familles et nos amis pour leur soutien moral continu et leurs encouragements tout au long de notre parcours académique.

CamScanner

Dédicace

Dieu ne trouve la paix de la nuit que par sa gratitude, ni celle du jour que par son obéissance, et les moments ne trouvent de la paix que par son souvenir. Que sa gloire soit exaltée.

Ce fut un long chemin rempli d'échecs et de succès. Nous sommes fiers de notre lutte pour réaliser nos rêves.

Un moment que j'ai toujours attendu et rêvé, dans une histoire dont les chapitres se sont achevés.

À moi-même, qui continue de s'abreuver jusqu'à atteindre son objectif, grâce à Dieu.

À celui qui m'a appris la générosité sans attendre, à celui dont je porte le nom avec fierté, à celui qui m'a éduqué et combattu pour moi, à la lampe qui a illuminé mon chemin, à celui dont je porte le nom avec fierté, à celui que Dieu a couronné de respect et de dignité, mon cher père, A. Sharif.

À ma chère bien-aimée, ma lumière de mes yeux, mon cœur battant, mon ange dans la vie et la plus précieuse de mes possessions ; à toi, le sourire de la vie et le secret de l'existence.

À celle dont la prière était la clé de ma réussite, au paradis de mon cœur qui m'a accompagné et guidé dans toutes les étapes de ma vie. À ma chère mère, A. Khamsa.

À ma grand-mère chérie et tendre, R. Safiya.

À l'amour de mon cœur, ma nièce, B. Yara.

À mes sœurs : Iman, Amina, Nour, et mes frères : Mohamed, Islam (mon soutien dans la vie). Puisse Dieu vous garder soudés et perpétuellement à mes côtés.

Pour chacun de mes proches, ma famille et mes amis, sans exclusion.À tous nos chers et respectés enseignants, qui nous ont tendu la main pour nous aider et nous soutenir.

Hanna

CamScanner

Dédicace

À ceux qui m'ont été le plus précieux après Allah dans tout ce que j'ai accompli, À ma mère bien-aimée, qui m'apporte bienveillance et patience, et à mon père adoré, qui est pour moi un exemple et une origine d'inspiration. Je dédie ce travail en reconnaissance de vos sacrifices et de vos prières incessantes.

À mon cher mari, Mounir, compagnon de ma vie et mon soutien dans cette vie, merci pour ta patience, ton soutien et ta foi en moi à chaque instant.

À ma chère fille, Miral, qui a été la lumière de mon cœur et une motivation forte pour continuer malgré tous les défis, je te dédie cette réussite.

À ma chère tante, qui a toujours été pour moi une seconde mère, à ma précieuse sœur Razika, compagne de mon âme et de mes jours, et à mes chers frères Majid et Abdelaziz, qui ont toujours été une source de soutien et d'encouragement. Merci d'être présents dans ma vie.

À tous ceux qui ont cru en moi, qui m'ont soutenu par un mot ou une prière, je vous dédie cet humble travail avec toute la fierté et l'amour.

Je prie Allah que cette œuvre ne soit que le début de ce qui est meilleur, et qu'Il couronne mon avenir de succès et de réussite.

Master en Génie Mécanique.

Souhaila

CamScanner

Liste des symboles

Symboles	Nomenclatures
a	Paramètre de maille
°C	Dégrée Celsius
d(hkl)	Distance inter réticulaire
eV	Electron volt
hυ	L'énergie d'un photon
J	Joule
K	Kelvin
M	Molarité
Mol	Mole
Pa	Pascal
S	Indice de réfraction du substrat
XRD	X-ray diffraction
α	Coefficient d'absorption
θ	L'angle de diffraction en degrés
λ	Longueur d'onde du faisceau de rayon X
Ω	Ohm

CamScanner

ملخص

فيهذهالدراسة،قمنابتصنيعأغشيةرقيقةباستخداممزيجمننسبمتفاوتةمنعيناتأكسيدالنيكل (**NiO**) وأكسيد الزنك (**ZnO**). رُسِّبتهذهالأغشيةعلىركائززجاجيةباستخدامالترسيبالكيميائيالحراريعنددرجةحرارة 450 درجة مئوية، ومدة الوضع (25 دقيقة)، المسافة بين المرذاذ والمسند (24 سم)، مولارية المحلول (0.2 مول / لتر)، وضغط الرش (2 بار)

تم استخدام عدة طرق لتحليل هذه الأغشية الرقيقةمن بينها:

- مطيافية الأشعةفوقالبنفسجيةوالمرئيةلتحديدالخصائصالبصرية،وكشفتعننفاذيةتتراوحبين 27% و79%حيث أظهرت النتائج أن الفجوة البصرية (3.22 إلى3.88 eV). تتناسب عكسيا مع طاقة أورباخ (**0**.22 **إلى** 0,**3**5 meV).
- تشيرالخصائص لكهربائية،التي تم تحديدها باستخدام تقنية النقاط الأربع،إلىأن الموصلية الكهربائية تتغيرمع زيادة نسبة أكسيد الزنك، كما أنا العينةe_1 (50 % NiO 50 % ZnO) **(**أعطتنا أكبر قيمة للناقلية الكهربائية $0,022^{-1}$ $(\Omega \cdot cm)$

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك (ZnO)، أكسيد النيكل (NiO)، الخلائط، الرش بالانحلال الحراري، النفاذية، الناقلية الكهربائية.

CamScanner

Abstract

In this study, we fabricated thin films using combinations of various sample ratios of nickel oxide NiO and zinc oxide ZnO. These were deposited on glass substrates using a thermal chemical deposition technique at a temperature of 450°C, under identical conditions. with a deposition time of 25 minutes, a spray-substrate distance of 24 cm, a solution molarity of 0,2 mol/l, and a spray pressure of 2 bars. Several methods were used to analyze these thin films:

- UV-Visible spectrophotometry was used to determine optical properties, revealing transmittance ranging from 27 % to 79 %. The results also showed that the Urbach energy is (0.22 to 0.35 meV) inversely correlates with the optical band gap (0.22 to 3.88 eV).
- Electrical properties, where, using the four-point probe method, Electrical properties, determined using the four-point technique, indicate that electrical conductivity fluctuates with increasing zinc oxide percentage. The sample e_3 (50% ZnO 50 % NiO) exhibited the highest electrical conductivity value, approximately $0,022(\Omega \cdot cm)^{-1}$.

Key words: Zinc oxide (ZnO), nickel oxide (NiO), mixtures, spray pyrolyse, transmittance, electrical conductivity.

CamScanner

Résumé

Dans cette étude, nous avons fabriqué des couches minces en utilisant des combinaisons de divers rapports d'échantillons d'oxyde de nickel NiO et d'oxyde de zinc ZnO. Ces derniers ont été disposés sur des substrats de verre grâce à la technique de dépôt chimique thermique à une température de 450°C, dans des conditions identiques, avec un temps de dépôt de 25 minutes, une distance entre la buse et le substrat est de 24 cm, La solution a une concentration de 0,2 mol/l et une pression de 2 bars. Plusieurs méthodes ont été employées pour analyser ces couches minces :

- La spectrophotométrie UV-Visible a été utilisée pour déterminer les propriétés optiques, révélant une transmittance variant de 27 % à 79 %. Les résultats également montrent que l'énergie de band Gap est de (0,22 à 3,88 eV) varie inversement avec l'énergie d'Urbach qui est de l'ordre de (0,22 à 0,35 m eV).
- Les propriétés électriques, déterminées grâce à la technique des quatre pointes, indiquent que la conductivité électrique fluctue en fonction de l'augmentation du pourcentage d'oxyde de zinc. L'échantillon e_3(50 % ZnO 50 % NiO) a donné la valeur la plus élevée de conductivité électrique, soit 0,022 $(\Omega \cdot cm)^{-1}$.

Mots-clés : Oxyde de zinc (ZnO), oxyde de nickel (NiO), mélanges, spray pyrolyse, transmittance, conductivité électrique.

CamScanner

Sommaire

Remerciement
Dédicace
Liste des symboles ..... **I**
ملخص ..... **II**
Abstract ..... **III**
Résumé ..... **IV**
Liste des tableaux ..... **VII**
Liste des figures : ..... **VIII**
Introduction générale **1**
Chapitre I : Étude bibliographique sur les couches minces **3**
I.1Introduction 4
I.2 Les oxydes transparents conducteurs (TCO) 4
I.2.1 Définition d'un matériau TCO 4
I.2.2 Structures des TCO 4
I.2.3 Critère de choix des oxydes transparents conducteurs 4
I. 3 L'oxyde de nickel (ZnO) 6
I.3.1 Définition d'oxyde de zinc 6
I.3.2 Les propriétés de l'oxyde de zinc 7
I.3.2.1 Propriétés structurales 7
I.3.2.2 Les propriétés thermiques 8
I.3.2.3 Propriétés électriques 9
I.3.2.4 Propriétés magnétiques 9
I.3.4 Applications de ZnO 10
I.3.5 Utilisation de ZnO en couche mince 11
I.3.6.Les défauts de l'oxyde de zinc 12
I.3.7.1 Dopage de type n 12
I.3.7.2 Dopage de type p 13
I. 4.1 Définition l'oxyde de nickel (NiO) 13
I.4.2 Les propriétés de l'oxyde de nickel 14
I.4.2.1 Propriétés Structurales et Cristallographiques de NiO 14
1.4.2.2 Propriétés optiques de NiO 15
I.4.2.3 Propriétés électriques de NiO 16
I.4.2.4 Propriétés électroniques de NiO 16
I.4.3 Applications de NiO en couche mince 17
I.4.3.1 Panneaux solaires 17
I.4.3.2 Céramiques et matériaux réfractaires 18
I.4.3.3 Électrodes pour batteries 18
I.4.3.4 Catalyseurs 18
I.4.5 Avantages de NiO 18
l.4.6 Le dépôt de couche mince de NiO 19
I.4.6.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD) 19
I.4.6.1.1 Evaporation par effet joule 19
Conclusion 22
Chapitre II : Techniques de dépôts et méthodes de caractérisations. **25**
II.1 Introduction 26
II.2 Techniques de dépôt des couches minces 26
II.2.1 Méthodes physiques 27

CamScanner

II.2.1.1 Evaporation sous vide 28
II.2.1.2 La pulvérisation cathodique 28
II.2.1.3 L'ablation laser 29
II.1.2.4 L'épitaxie par jets moléculaires 30
II.2.1.5 Comparaison des modes de déposition PVD : 30
II.2.2 Méthodes chimiques 31
II.2.2.1 Avantages et inconvénients du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) : 31
II.2.2.2. Technique Sol –gel 32
II.2.2.3 Technique de dépôt par bain chimique 33
II.2.2.4 Technique de dépôt par voie de spray 34
II.2.2.4.1 Spray ultrasonique 34
II.2.2.4.2 Spray pyrolyse 35
II.3 Méthodes de Caractérisations 36
II.3.1 Techniques de caractérisation structurale 36
II.3.1.1 La diffraction des rayons X (DRX) 36
II.3.2 Techniques de caractérisation optique 42
II.3.2.1 Mesure de la transmittance 42
II.3.2.2 Mesure de l'épaisseur 45
II.3.3 Techniques de caractérisation électriques 46
II.3.3.1 La méthode des quatre pointes 46
II.3.3.2. La mesure par effet Hall 47
II.3.4 Caractérisations morphologiques 48
II.4. Conclusion 50
Chapitre III : Résultats et discussion 54
Conclusion générale 73

CamScanner

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I.1 : Choix des oxydes transparents. 5
Tableau I.2: Propriétés générales de NiO 14
Tableau I.3: Propriétés optique de NiO 16
Tableau I.4: Quelques propriétés électriques de NiO. 16

Chapitre II:

Tableau II: Comparaison des 4 principaux procèdent de déposition PVD. 31

Chapitre III:

Tableau III.1: Différents paramètres optimisés pour la préparation de nos échantillons. 55
Tableau III.2: Certaines propriétés physiques et chimiques de l'acétate de zinc..... 57
Tableau III.3: Les valeurs du gap optique pour unmélanges ZnO/NiO 65
Tableau III.4: Valeurs de la conductivité électrique du mélange ZnO/NiO. 71

CamScanner

Liste des figures :

Chapitre I :

Figure I. 1 : La forme naturelle d'un bloc d'oxyde de zinc. 7
Figure I. 2 :a) Wurtzite, b) Zinc blende, c) RockSalt 7
Figure I. 3 : Structure wurtzite de l'oxyde de zinc. 8
Figure I. 4 : Mécanisme d'absorption d'oxygène 10
Figure I. 5 : Images MEB des nanotiges de ZnO développées sur un substrat SiO2/Si, ... 11
Figure I. 6 : Structure du nickel d'oxyde de nickel 15
Figure I. 7 : La transmittance optique des couches minces de NiO pure en fonction de la longueur d'onde 15
Figure I. 8 : Représentation des niveaux d'énergie de NiO. 17
Figure I. 9 : Principe de la conversion photovoltaïque 18
Figure I. 10 : Principe d'évaporation par Effet Joule 20
Figure I. 11 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulser. 20
Figure I. 12 : Méthodes de dépôt de couches minces 21

Chapitre II:

Figure II. 1: Techniques de dépôt des couches minces 26
Figure II. 2 : Principe de l'évaporation thermique (sous vide). 28
Figure II. 3 : Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique 29
Figure II. 4 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser 29
Figure II. 5 : 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. 33
Figure II. 6 : Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique. 34
Figure II. 7 : Le dispositif complet de déposition de couche mince par la technique de Spray Ultrasonique. 35
Figure II. 8 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse 36
Figure II. 9 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg. 37
Figure II. 10 : Illustration montrant la définition de β à partir de diffraction des rayons X .. 38
Figure II. 11 : Spectromètre infrarouge de l'Université des Frères M'entourai Constantine 1. 39
Figure II. 12 : diffractomètre Bruckers D8 advance; (CDTA) centre de développement des technologies avancées&Alger. 39
Figure II. 13 : Schéma que représente la mesure des distances inter-réticulaires. 40
Figure II. 14 : Schéma de la structure hexagonale de ZnO 40
Figure II. 15 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible. 42
Figure II. 16 : Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais. 43
Figure II. 17 : Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur. 43
Figure II. 18 : Détermination d'énergie d'Urbach de la couche mince cristalline de ZnO. 45
Figure II. 19 : Mesure de l'épaisseur au profil mètre. 45
Figure II. 20 : Représentation schématique de la méthode de la sonde à 4 points pour mesurer la résistivité d'une bande conductrice 46
Figure II. 21 : Schéma descriptif de l'effet Hall 48
Figure II. 22 : Différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide 49

Chapitre III:

Figure III.1 : L'acétate de zinc. 56

CamScanner

Figure III.2 : Nitrate de nickel. 56
Figure III.3 : Préparationde la solution par un agitateur magnétique. 58
Figure III.4 : L'appareil ultrason utilisées dans le nettoyage du substrat..... 59
Figure III.5 : Schéma de spray pyrolyse utilisée..... 60
Figure III.6 : Schéma de principe de dépôt de films minces par spray pyrolyse. 61
Figure III.7 : Spectrophotomètre à double faisceau de l'Université de Tébessa. 62
Figure III.9 : L'absorbance en fonction de la longueur d'onde du mélange ZnO/NiO..... 63
Figure III. 10: Courbe $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de (hν) pour une variation du pourcentage ZnO. .. 64
Figure III.11 : Courbe $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de (hν) pour une variation du pourcentage de NiO. 65
Figure III.12 : l'énergie du gap optique en fonction de pourcentage de ZnO..... 66
Figure III.13 : L'énergie du gap optique en fonction de pourcentage de NiO. 66
Figure III.14 : L'énergie du gap optique en fonction de pourcentages de ZnO/NiO. 67
Figure III.15 : ln(α) en fonction de hν pour les couches minces du ZnO / NiO. 68
Figure III.16 : L'énergie d'Urbach en fonction de pourcentage de ZnO. 68
Figure III.17 : L'énergie de gap et du désordre (queue d'Urbach) en fonction du pourcentage de ZnO. 69
Figure III.18 : L'énergie de gap et du désordre (queue d'Urbach) en fonction du pourcentage de ZnO. 70
Figure III.19 : Conductivité en fonction du pourcentage de ZnO. 71

CamScanner

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) constituent une catégorie de matériaux exceptionnels, alliant des caractéristiques de conductivité électrique à une transparence optique dans le spectre visible. Ces propriétés les qualifient comme des candidats de choix pour diverses applications technologiques, y compris l'optoélectronique, le photovoltaïque et la production de fenêtres électro chromiques. L'oxyde de zinc (ZnO), un matériau appartenant à la catégorie des OTC, se distingue particulièrement comme un semi-conducteur à large bande interdite (variant entre 3,3 et 3,4 eV) et possède une énergie de liaison excitonique élevée (77meV). Ce matériau se distingue par ses multiples atouts. Non seulement il est abondant et inoffensif, mais sa production sous différentes formes est aussi aisée, comme par exemple la pulvérisation, la technique sol-gel, le dépôt chimique en phase gazeuse ou encore la pyrolyse par vaporisation. Ainsi, le ZnO est couramment utilisé en tant que couche de contact transparente dans les panneaux solaires à couches fines. De plus, l'oxyde de nickel (NiO) est un oxyde métallique de transformation, semi-conducteur de type p, ayant un large gap qui s'étend de 3,6 à 4 eV. Cela le rend approprié pour un éventail d'applications dans le domaine optique et électronique. Il possède également des propriétés électriques remarquables, avec une conductivité électronique estimée à (29 meV). De plus, sa disponibilité relative et sa facilité de fabrication en font un matériau attrayant. L'oxyde de nickel peut être produit sous différentes formes, telles que des films minces ou des couches, en utilisant diverses techniques, notamment la précipitation chimique, le dépôt par pulvérisation et la pyrolyse par spray, faisant de lui un choix intéressant Pour les utilisations dans les appareils de mémoire, les modules de transmission et les panneaux solaires. Grace à ses propriétés variées.

L'objectif est de combiner deux oxydes de Zinc et de nickel, afin d'étudier les caractéristiques structurales, optiques et électriques des films déposés afin d'évaluer leur potentiel dans des dispositifs optoélectroniques.

Ce travail de recherche est organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les couches minces, ainsi qu'une revue des propriétés et des applications du ZnO et du NiO dans divers domaines.
- Le deuxième chapitre décrit la technique d'évaporation employée pour la production de couches minces, ainsi que les diverses méthodes de caractérisation (optique (UV-Vis et électrique).

CamScanner

- Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux, leur discussion et interprétation, en mettant l'accent sur l'effet du dopage de ZnO sur NiO.

Finalement, on terminera ce mémoire par une conclusion générale sur ces résultats.

CamScanner

Chapitre I
Étude bibliographique sur les couches minces

CamScanner

I.1Introduction

Ce premier chapitre vise à donner un aperçu général sur les couches minces. Dans un premier temps, nous mettons en évidence les oxydes transparents et conducteurs, puis nous abordons les oxydes de zinc et de nickel ainsi que leurs procédés de dopage. Enfin, nous passons en revue les principales applications du ZnO et du NiO dans divers domaines.

I.2Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

I.2.1Définitiond'un matériau TCO

Il existe une famille d'oxyde qui en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteur (type n ou type p) s'ils possèdent un excès d'électron (trou) dans leur réseau. Cet excès d'électrons (trous) peut être généré soit grâce à des défauts de structure entraînant une altération de la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage adéquat. On appelle ces oxydes (les oxydes transparents conducteurs) (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et son en fait de semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tous proche de la bande de conduction (type n) ou de la bande de valence (type p), voir même à l'intérieur de cette bande pour les TCOs fortement dopés. Cela indique que la BC (BV) est totalement saturée d'électrons à température ambiante, ce qui rend les TCO conducteurs. En outre, le gap élevé des TCO (3-4ev) les empêche d'absorber les photons qui ont une énergie inférieure à celle du gap, rendant ainsi la lumière visible transparente pour eux [1].

I.2.2 Structures des TCO

Les oxydes transport transparents sont des composés ou binaires trigonométrique, contenant un ou deux éléments métalliques, qui sont des semi-conducteurs dégénérés, le niveau de fermi dans l'anneau de partie est égal ou égal à un déficit énergie 3ev, la neutralité de la mobilité dans les limites de (Ω. Cm) $^{-1}$, en plus de la grande transparence (80%) et le champ visible se rapproche du coefficient de suppression K [2].

I.2.3Critère de choix des oxydes transparents conducteurs

On peut définir le facteur de qualité Q (également nommé figure de mérite Fm) d'un film mince TCO comme le quotient de la conductivité électrique σ par l'absorbance optique dans la plage visible α.

$$Q= \sigma/A= - \{r \ln(T + R)\}^{-1} =T. \sigma. D \qquad (I.1)$$

D'où **:**

σ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]:conductivité électrique.

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

CamScanner

r[Ω] :résistance carré.

T [%] : transmission totale dans le visible.

R [%] : réflectivité totale dans le visible.

D [cm] : épaisseur du film.

La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité (tableau I.1). Il existe d'autres paramètres:

- Stabilité thermique, chimique et mécanique.
- La toxicité.
- Le faible coût de préparation.
- Les contraintes de mise en œuvre.
- La durée de vie [3].

Tableau I.1: Choix des oxydes transparents [4].

Propriétés	Matériaux
Haute transparence	ZnO : F; Cd_2SnO_4
Haute conductivité	In_2O_3: Sn
Faible fréquence de plasma	SnO_2: F; ZnO: F
Haute fréquence de plasma	In_2O_3: Sn
Travail de sortie important	SnO_2: F; $ZnSnO_3$
travail minime de sortie, bon contact avec le n-Si.	ZnO: F
Excellente équilibre thermique	SnO_2: F; Cd_2SnO_2
Une dureté mécanique élevée	SnO_2: F
Excellente résistance chimique.	ZnO: F
Une résistance forte au plasma d'hydrogène	ZnO: F
Faible température de déposition	In_2O_3: Sn; ZnO: B: AG
Toxicité minimale.	ZnO: F; SnO_2: F
Coût réduit	SnO_2: F

CamScanner

I. 3 L'oxyde de nickel (ZnO)

I.3.1 Définition d'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc, un composé inorganique, a pour formule chimique ZnO. On le trouve habituellement sous forme de poudre blanche, quasiment insoluble dans l'eau. On utilise fréquemment cette poudre comme ingrédient complémentaire dans divers matériaux et articles, tels que les plastiques, la céramique, le verre, le ciment, le caoutchouc (y compris les pneus de voiture), les lubrifiants, les peintures, les pommades, les adhésifs, les mastics, les pigments, l'alimentation (en tant que source nutritive de zinc), les batteries, les ferrites, les inhibiteurs de flamme et même des bandages. La zincite, un minéral, est l'oxyde de zinc que l'on trouve dans la croûte terrestre ; toutefois, la majeure partie de l'oxyde de zinc utilisé à des fins commerciales est fabriqué en milieu industriel.

Le pigment blanc de zinc est employé dans les peintures : il présente une opacité supérieure à celle du lithopone, mais inférieure à celle du dioxyde de titane. Il est aussi utilisé pour le revêtement du papier. Le blanc de chine est une sorte particulière de blanc de zinc employée dans la fabrication de pigments destinés aux artistes. L'oxyde de zinc, qui reflète les rayons UVA et UVB ultraviolets, est employé dans les baumes, crèmes et lotions pour prévenir les coups de soleil et les lésions causées par les UV (voir protections solaires). Il offre la plus large protection contre les UVA et UVB approuvée par la Food and Drug Administration (FDA) des États-Unis et est totalement photo stable (figure I.1)**.**

L'oxyde de zinc est également un composant clé dans la formulation des produits de maquillage minéral. C'est un matériau relativement doux, avec une dureté d'environ 4,5 sur l'échelle de mohs. Ses constantes d'élasticité sont plus faibles que celles des semi-conducteurs III-V, comme le nitrure de gallium (GaN). Sa capacité thermique élevée, sa conductivité thermique, sa faible dilatation thermique et son point de fusion élevé rendent l'oxyde de zinc utile dans les céramiques. On a prouvé que l'oxyde de zinc a des caractéristiques anti-inflammatoires et antibactériennes (A7764, A7765). L'oxyde de zinc fait partie du groupe des oxydes issus des métaux de transition. Il s'agit de composés inorganiques qui renferment un atome d'oxygène en état d'oxydation -2, où l'atome métallique associé est un métal de transition [5].

CamScanner

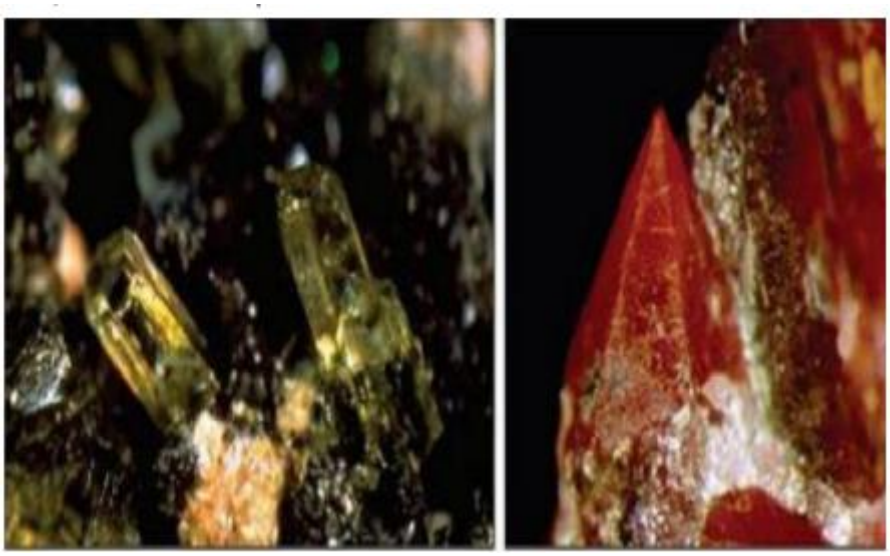


Figure I.1: La forme naturelle d'un bloc d'oxyde de zinc [5].

I.3.2 Les propriétés de l'oxyde de zinc

I.3.2.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO), également appelé zincite, fait partie des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI. Il se trouve naturellement dans un état cristallin avec diverses phases cristallographiques : la phase Rock Salt, la phase Blende et la phase Wurtzite (figure I.2). Les sphères ombrées de couleur gris et noir représentent respectivement les atomes Zn et O.

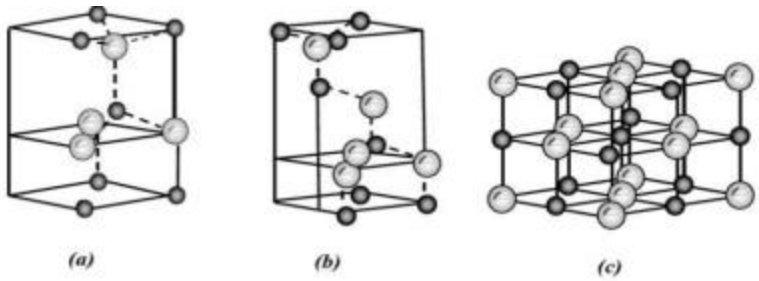


Figure I. 2: a) Wurtzite, b) Zinc blende, c) Rocksalt [6].

Les atomes de Zn sont symbolisés par les grandes sphères grises, tandis que les petites sphères noires illustrent les atomes de O. Le ZnO sous forme de films minces. Se cristallise généralement dans la structure wurtzite (hexagonale), définie comme la structure la plus stable thermodynamiquement à température ambiante. Cette configuration consiste en un empilement de couches doubles (Zn et O) denses, orientées selon l'axe [0001], également dénommé axe c. Dans cette configuration Wurtzite, les paramètres de la maille pour le ZnO sont les suivants :

CamScanner

A = 0,32495 nm, C = 0,52069 nm. Elle fait partie du groupe de symétrie hexagonale P63mc. Chaque atome de Zinc, qui se trouve en position tétraédrique, est encerclé par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. Le caractère tétraédrique est caractéristique des liaisons covalentes de type sp3.Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal Purement ionique ou purement covalent. La maille hexagonale de la structure wurtzite est constituée d'une interpénétration de sous réseaux de l'anion O^{-2}et du cation Zn^{+2} dont chacun deux sont composé de quatre atomes de même type(Figure I.3). Séparées le long de l'axe C par la coordonnée μ définie par :

$$\mathbf{M}=\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{4}}+\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{3}}\left(\frac{\boldsymbol{C2}}{\boldsymbol{a2}}\right) \qquad \text{(I.2)}$$

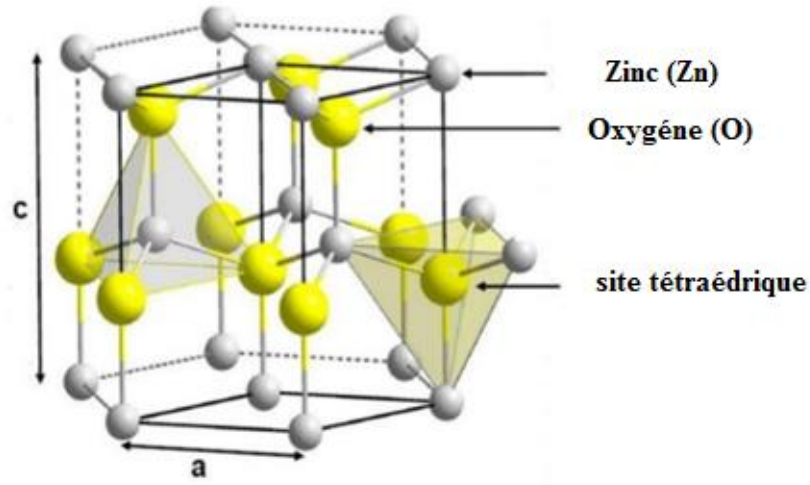


Figure I. 3: Structure wurtzite de l'oxyde de zinc [6].

I.3.2.2 Les propriétés thermiques

Les principales propriétés thermiques sont au nombre de trois : la capacité thermique spécifique. La conductivité thermique. Les vibrations du réseau, les porteurs libres et les défauts dans les matériaux ont un effet sur la capacité thermique spécifique de l'oxyde de zinc.Lavaleur mesurée de la capacité thermique spécifique est de 40,3 $mol \cdot J^{-1} \cdot K^{-1}$. Conductivité thermique : Cette propriété est essentielle, en particulier pour l'utilisation des composés à haute température. La conductivité thermique mesurée du ZnO prend des valeurs comprises entre 0,6 et 1($^{W}/_{cm.K}$).

Expansion thermique à 975 °C, la variation de température influence les constantes de réseau du ZnO. Le point de fusion du ZnO est d'environ 1975 °C. Cette variation est déterminée par les coefficients d'expansion thermique ∂a/a le long de l'axe a et ∂c/c le long de l'axe c

CamScanner

respectivement. Ces coefficients dépendent de la stœchiométrie des éléments, de la présence de défauts et de la concentration des porteurs libres à température ambiante [7].

I.3.2.3 Propriétés électriques

ZnO est un semi-conducteur du groupe AIIBIV, qui se distingue par un exciton de haute énergie de 60 mV à température ambiante. L'oxyde de zinc est doté d'un gap optique de 3,3 eV, En fonction du mode de préparation et du niveau de dopage, cette valeur de gap optique peut fluctuer entre 3,30 eV et 3,39 eV. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les Centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons)
- Soit en remplaçant des atomes de zinc ou d'oxygène dans le réseau par des atomes étrangers ayant une valence autre. (Élément du groupe III, F-, Cl-). Il est pertinent de souligner que le dopage du l'oxyde de zinc par l'aluminium entraîne une baisse de la concentration du Zn en position interstitielle, ce qui diminue par conséquent la vitesse d'oxydation du Zn. Ce processus peut avoir une grande importance car il pourrait réduire de manière significative l'adsorption d'oxygène, qui a été l'une des raisons majeures limitant l'utilisation du ZnO en tant que conducteur transparent. En réalité, la semi-conductivité de type n est obtenue exclusivement par le biais du dopage. Il est possible d'obtenir des taux de dopage extrêmement élevés (proches de 1020 atomes/cm3), ce qui permet d'atteindre des résistivités particulièrement faibles (environ de 10^{-4} Ω.cm). Il est possible d'obtenir une conductivité importante (>5.10^3 (Ω.cm) $^{-1}$) dans le ZnO de type n, grâce aux défauts intrinsèques, aux dopants (Al, In, Ga, B, F) ou à une combinaison des deux. Dans les couches minces de ZnO, on rapporte généralement une mobilité des électrons se situant entre 20 et 30 cm2.v/s. De plus, la mobilité maximale atteinte dans les cristaux purs de ZnO est d'environ 200 cm²/V.s. L'équation de réaction (stœchiométrie) est comme suit [8]:

$$Zn^{2+} + 2e^{-} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO \qquad (I.3)$$

I.3.2.4 Propriétés magnétiques

Les couches minces du ZnO dopé avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés "Semi-conducteurs magnétiques dilués"(DMS). En particulier, le but est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de curie supérieure à l'ambiante les principaux dopants

CamScanner

susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques du ZnO sont les métaux de transitions. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice du ZnO avec des teneurs importantes (5% à 40% suivant l'ion inséré) par exemple, l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de curie de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mg) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence[9].

I.3.4 Applications de ZnO

Au cours des dernières années, les applications des nanostructures de ZnO ont suscité un vif intérêt grâce à leurs diverses propriétés attrayantes (structurales, optiques, électriques, etc.), rendant ce matériau très prometteur pour une vaste gamme d'applications. Identification de substances chimiques ZnO est un semi-conducteur dont la conductivité électrique est fortement influencée par les caractéristiques du gaz ambiant. L'existence de gaz réducteurs provoque une hausse de la conductivité de la couche d'oxyde de zinc, alors que l'existence de gaz oxydants entraîne un effet contraire. Le mode de détection en présence de ZnO est influencé par la température opérationnelle du capteur. Comme le démontre (figure I.4), les molécules d'oxygène sont adsorbées de différentes manières. Le processus d'adsorption de l'oxygène sur la surface s'accompagne d'un transfert d'électrons qui engendre la formation d'une couche de déplétion, ce qui provoque une hausse du nombre de porteurs majoritaires et donc une augmentation de la résistivité. En revanche, le gaz réducteur a la possibilité de réagir avec l'oxygène à la surface pour générer de nouvelles entités qui seront désorbées, entraînant ainsi la réinjection des électrons dans le réseau ZnO et par conséquent, une diminution de sa résistivité.

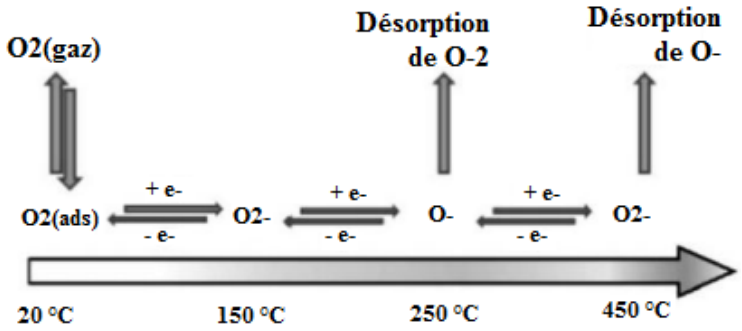


Figure I. 4: Mécanisme d'absorption d'oxygène [10].

CamScanner

1) Les capteurs de gaz

Les oxydes métalliques tels que SnO_2 ou ZnO sont des semi-conducteurs à grand rayon, dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H_2...) résulte une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique et la présence d'un gaz oxydant résulte un comportement inverse. Le seuil de la détection, la productibilité et la stabilité dans le temps sont proches des matériaux, les travailleurs, que ce soit leur composition, leur morphologie ou leur condition surface par exemple, nous pouvons référer à quelque chose avec détection à l'aide d'une couche sensible d'un capteur de gaz à base de ZnO, dioxyde d'azote ou monoxyde de carbone des réseaux de nanotiges d'oxyde de zinc (ZnO) à haute qualité ont été développés par J. J. Hassan et al. Sur un substrat dioxyde de silicium (SiO_2/Si). Ce substrat a été semé par des nano composites d'alcool de polyvinyle-$Zn(OH)_2$ avant la croissance complète des nanotiges ZnO en utilisant une méthode de solution chimique. Les nanotiges de ZnO produites sur le dioxyde de silicium (SiO_2/Si) présentent une haute qualité (figure I.5).

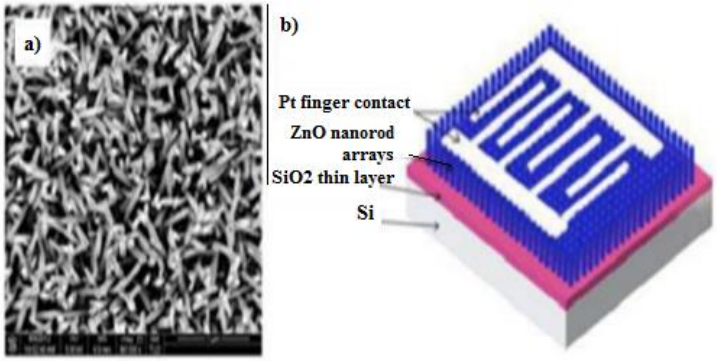


Figure I. 5: a) Images MEB des nanotiges de ZnO développées sur un substrat SiO2/Si, b) Schéma de principe d'un capteur de gaz à base de nanotiges de ZnO [10].

I.3.5 Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézoélectriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très

CamScanner

sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Nano et al. Montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type di éthylamine et triméthylamine [11].

I.3.6 Les défauts de l'oxyde de zinc

Les défauts dans l'oxyde de zinc dépendent de la méthode et des conditions de préparation, et nous pouvons énumérer les défauts suivants :

- Défauts ponctuels (atomes étrangers et inclusions, lacunes).
- Défauts linéaires (dislocations).
- Défauts de surface (frontières de grains).

Il existe d'autres types de défauts, tels que :

- Les défauts thermiques (vacances).
- Les défauts électriques (électrons et trous) [12].

I.3.7 Dépôt de couches minces de ZnO

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. Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » les méthodes chimiques « CVD ». Dans le cadre de cette mémoire, nous présenterons d'abord les quelques techniques utilisant la voie vapeur tout en réservant un développement plus approfondi à la pulvérisation cathodique, technique qui a été choisie pour ce travail [13].

I.3.7.1 Dopage de type n

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p.

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que Al, Ga, In …etc. La liste des éléments n'est pas exhaustive et ils existent de

CamScanner

nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le cou-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le cou-dopage Al-Ti du ZnO**.**

Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCO semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage [13].

I.3.7.2 Dopage de type p

L'une des difficultés de l'utilisation de ZnO pour des nouvelles applications dans les dispositifs optoélectroniques est l'obtention du dopage de type p fiable et reproductible. Les éléments du groupe 1A et du groupe 5A sont des candidats pour ce dopage, mais certains d'entre eux forment des niveaux accepteurs profonds et par conséquent ne sont pas utiles. Le cou-dopage de ZnO pour obtenir une conductivité électrique de type p a été aussi proposé. Les calculs ont prévu que l'azote (N) est un bon candidat pour les dopants de type p dans ZnO. Quelques propriétés des éléments dopants les plus courants [14].

I.4 L'oxyde de nickel (NiO)

I. 4.1 Définition l'oxyde de nickel (NiO)

Est un oxyde très acide améliore à doux. Il se présente sous forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode de préparation, plus ou moins dense et plus moins noire. L'oxyde de nickel de type granuleux (oxyde de nickel vert), appelé aussi protoxyde de nickel.

L'oxyde de nickel est un matériau de transition métallique et antiferromagnétique, bien étudié qui se constitue des électrodes positives cellules, applications antibactériennes. L'oxyde de nickel présente une sous structure (cubique corps centré, pérovskite, cubique face centré), thermodynamique stabilité, excellente stabilité chimique, le NiO est un matériau anodique et de potentiel positive (tableau I.2). L'Oxyde de nickel est obtenu par la pyrolyse de composés nickel divalent comme par exemple $Ni(OH)_2$, NiOOH ; $NiCO_3$...etc. On définit quelques phases de NiO [15].

CamScanner

Tableau I.2: Propriétés générales de NiO [16].

Formule	**NiO**
Structure cristalline	Structure cubique (type Na Cl)
Configuration électronique	$3d^8$
Cation	Ni^{++}
Energie de liaison (O_{1s})	530 eV
Basicité optique	0.195
Oxyde ion polarisabilité	Haut
Masse molaire	74.6928 g/mol
Densité	6.67 g/cm^3
Point de fusion	1957 °C
ΔH_f pour la formation d'oxyde métallique par atome d'oxygène à 298 K	245.2KJ/mol
Energie de gap	2.0-4.3 eV
Type de conductivité	P-type
Résistivité	$10^9 - 10^{11}$ (Ohm. m)
Coefficient de réaction	2.23
Constante Diélectrique	10
Indice de Réfraction (n_D)	2.18
Numéro atomique moyen	18
Masse atomique moyenne (g)	27.35
Point d'ébullition (°C)	›2000

I.4.2 Les propriétés de l'oxyde de nickel

I.4.2.1 Propriétés Structurales et Cristallographiques de NiO

NiO adopte une structure cubique à faces centrées similaire à celle du NaCl (sel gemme). Cette structure est illustrée à la figure I. 6, avec un groupe d'espace Fm3m et un paramètre de maille de 4,177 Å, α=90° (a=b=c, α=γ=β) lorsque la température est ambiante. La structure de l'oxyde de nickel est constituée de deux sous-réseaux identiques nommés A et B, où chaque atome du sous-réseau A n'a pour voisins que des atomes appartenant au sous-réseau B et vice-versa. Le sous-réseau de l'anion (O^{-2}) et le sous-réseau du cation (Ni^{2+}), le plan (100) est un plan composite comprenant 50% de Ni et 50% de O, tandis que les plans (111) sont constitués des ions Ni^{2+}et O^{-2}qui se succèdent le long de la direction [111], ce qui entraîne une

CamScanner

magnétisation associée au plan (111). L'oxyde de nickel présente une faible anisotropie magnéto-cristalline. La face (111) est une face polaire, donc instable, tandis que la face (100) est non polaire, et par conséquent stable.Les rayons ioniques de l'oxyde de nickel :

R (Ni^{2+}) =72.0 Pm ; R (O^{-2}) =140 Pm.

Les positions des atomes de la maille élémentaire sont :

O^{-2} : $(\frac{1}{2} . \frac{1}{2} . \frac{1}{2})$;Ni^{2+} : (0.0.0) [17].

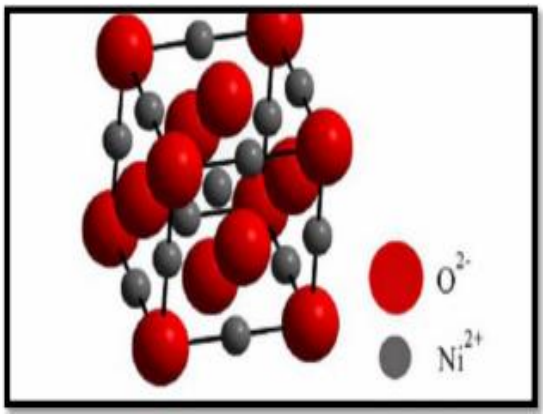


Figure I. 6: Structure du nickel d'oxyde de nickel[17].

1.4.2.2 Propriétés optiques de NiO

Les propriétés optiques sont illustrées par les figures et tableaux suivants :

Les figures et tableaux suivants illustrent les propriétés optiques: La figure1.7 montre la transmittance de l'oxyde de nickel en relation avec l'onde incidente, tandis que le tableau I.3 en évidence les paramètres des propriétés optiques du film de NiO [17].

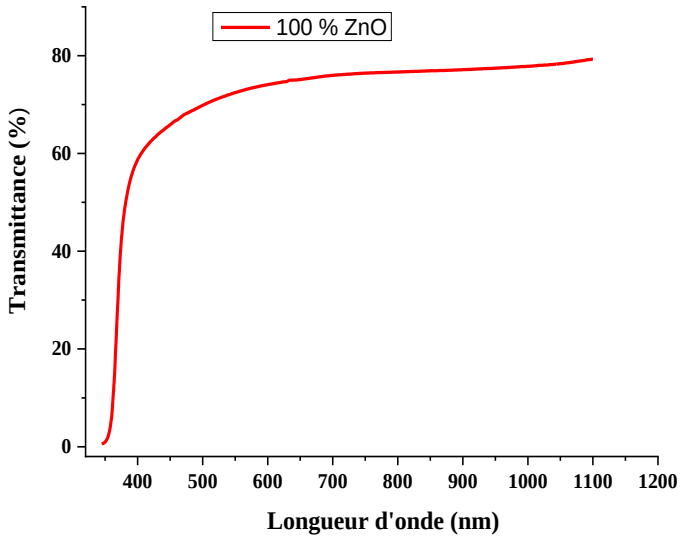


Figure I. 7: La transmittance optique des couches minces de NiO pure en fonction de la longueur d'onde [18].

CamScanner

Tableau I.3: Propriétés optique de NiO [18].

Propriétés	Valeurs
Transmittance (%)	40-80%
Indice de réfraction n	2.33

I.4.2.3 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 : 1s22s22p4,

Ni : 1s22s22p63s23p63d84s2

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. L'ordre de la conductivité électrique dans l'obscurité pour les échantillons NiO augmente, regroupe quelques propriétés électriques de l'oxyde de nickel (NiO) du tableau I.4 [1].

Tableau I.4: Quelques propriétés électriques de NiO[1].

Type de conductivité	P
Conductivité électrique (Ω.cm) $^{-1}$	$10^{-6} - 10^{-1}$
Coefficient de hall (cm_3 / C)	5 – 120
Densité de porteurs de charge(cm^{-3})	$10^{17} - 10^{18}$
Mobilité (cm^2 / Vs)	0.1 – 7.6

I.4.2.4 Propriétés électroniques de NiO

Les oxydes de métaux de transition ont des structures de bande. Selon la valeur des bandes interdites, l'oxyde peut se comporter comme un isolant ou un semi-conducteur. NiO est parmi les métaux de transition, constitue une famille significative en raison de ses applications. Leur propriété magnétique découle de l'existence d'une bande d'énergie qualifiée de « bande d ». Les fonctions d'onde de type 3d présentent une localisation assez prononcée près du noyau atomique(FigureI.8).La bande peut accueillir un total de 10 électrons et sa largeur est approximativement de 5eV [19].

CamScanner

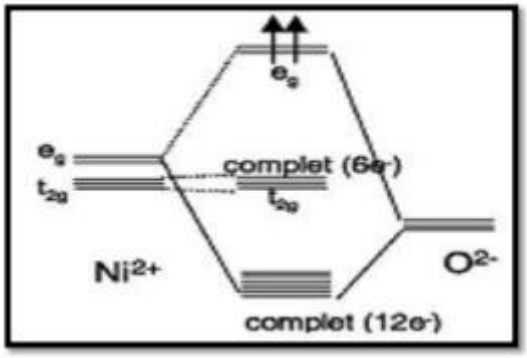


Figure I. 9: Représentation des niveaux d'énergie de NiO [20].

I.4.3 Applications de NiO en couche mince

Le NiO possède une large gamme d'applications, que l'on peut généralement classer en deux catégories : les applications « chimiques », où il est utilisé en tant que matériau relativement pur pour des usages spécifiques, et celles de « qualité métallurgique », qui se concentrent principalement sur la production d'alliage

I.4.3.1 Panneaux solaires

C'est le seul moyen connu actuellement pour convertir directement la lumière en électricité, (a été découvert en 1839 par le physicien français becquerel). Le fonctionnement de la cellule solaire est basé sur l'effet photovoltaïque, c'est-à-dire par la création d'une force électromotrice liée à l'absorption d'énergie lumineuse dans un solide. Les éléments qui assurent le déroulement optimum du processus sont les semi-conducteurs. Les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p. La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique. La transformation de l'énergie solaire en énergie électrique est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Lorsque les photons heurtent une surface mince d'un semi-conducteur, ils transfèrent leur énergie aux électrons de la matière. Ceux-ci se mettent alors en mouvement dans une direction particulière, créant ainsi un courant électrique, comme le montré la (Figure I.9) [21].

CamScanner

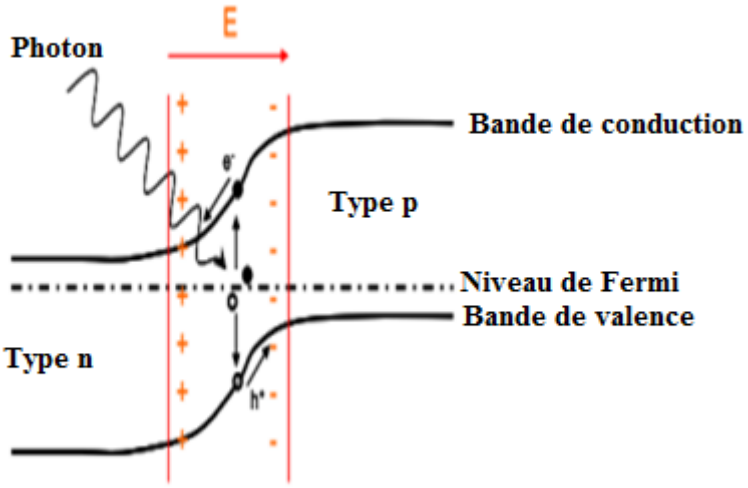


Figure I. 10: Principe de la conversion photovoltaïque[21].

I.4.3.2 Céramiques et matériaux réfractaires

Le NiO est utilisé dans la fabrication de céramiques et de matériaux réfractaires grâce à sa résistance à la chaleur et ses propriétés chimiques. Il améliore la durabilité et la performance des produits céramiques, ce qui en fait un choix courant dans l'industrie de la construction et de la fabrication d'équipements industriels.

I.4.3.3 Électrodes pour batteries

Les électrodes à base de NiO sont utilisées dans certaines batteries, notamment les batteries au nickel-hydrure métallique (NiHM). Ces électrodes permettent d'améliorer l'efficacité de la charge et de décharge, augmentant ainsi la capacité et la longévité des batteries.

I.4.3.4 Catalyseurs

Le NiO sert également de catalyseur dans diverses réactions chimiques. Il est souvent employé dans des processus industriels tels que l'hydrogénation et le reformage d'hydrocarbures, où il aide à augmenter le rendement de la production de combustibles et de produits chimiques.

I.4.5Avantages de NiO

- Flexibilité de conception : le dépôt de couches minces permet de contrôler l'épaisseur et la composition des films, ce qui est essentiel pour optimiser les performances des dispositifs.
- Propriétés améliorées : Les films minces de NiO peuvent présenter des caractéristiques améliorées par rapport à leurs formes bulk, notamment en matière de conductivité et de réactivité.

CamScanner

- Économique et efficace : Les procédés de dépôt de couches minces peuvent être plus économiques et moins énergivores, permettant une production à grande échelle tout en conservant l'efficacité.

l.4.6 Le dépôt de couche mince de NiO

I.4.6.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

- L'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation dans toutes ses variantes sont principalement les méthodes regroupées sous le terme PVD. On peut identifier les trois phases suivantes lors de la création d'une couche :
- La génération d'espèces à soumettre, sous la forme d'atomes, de molécules ou de regroupements (ensembles d'atomes ou de molécules).
- Le déplacement de ces substances sous forme de vapeur de la source vers le substrat.

Parmi les techniques de synthèse, on distingue la déposition sur le substrat et la croissance de la couche.

I.4.6.1.1 Evaporation par effet joule

Effet joule est une technique qui permet de produire des vapeurs de divers matériaux, de transporter ces vapeurs sous un bon vide (pression entre 10^{-10}et 10^{-4}mbar) et de les déposer sur un substrat sous forme de couches minces.

- **Principe** :

Passage d'un courant dans des filaments, nacelles, paniers, creusets où se trouve la matière à évaporer. Cette méthode repose sur deux principes fondamentaux de la thermodynamique

1- Passage d'une phase condensée à un état gazeux du matériau que l'on veut déposer

2- Condensation de la vapeur lorsqu'elle arrive sur le substrat

Cette méthode est la plus simple car Il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire(Figure I. 11).

CamScanner

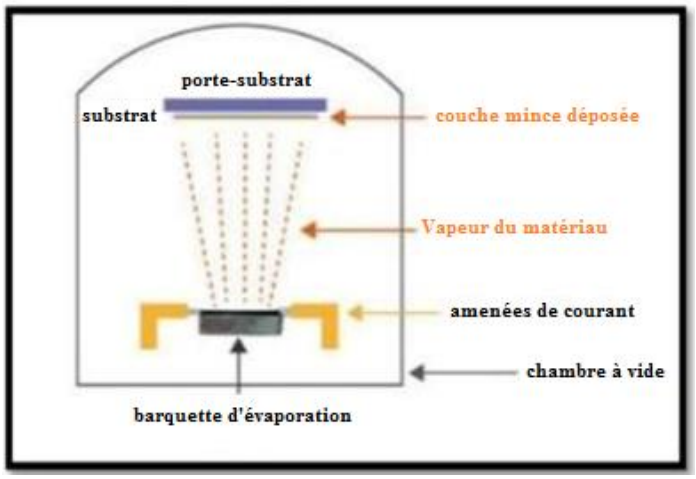


Figure I. 12: Principe d'évaporation par Effet Joule [22].

I.4.6.1.2 Ablation laser (Pulser Laser Déposition PLD)

L'ablation laser est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultravide (figure I.11). Les Impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma, Les lasers utilisés délivrent généralement des impulsions courtes de durée nanoseconde (10-9). Le substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance.
Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince.
Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [23].

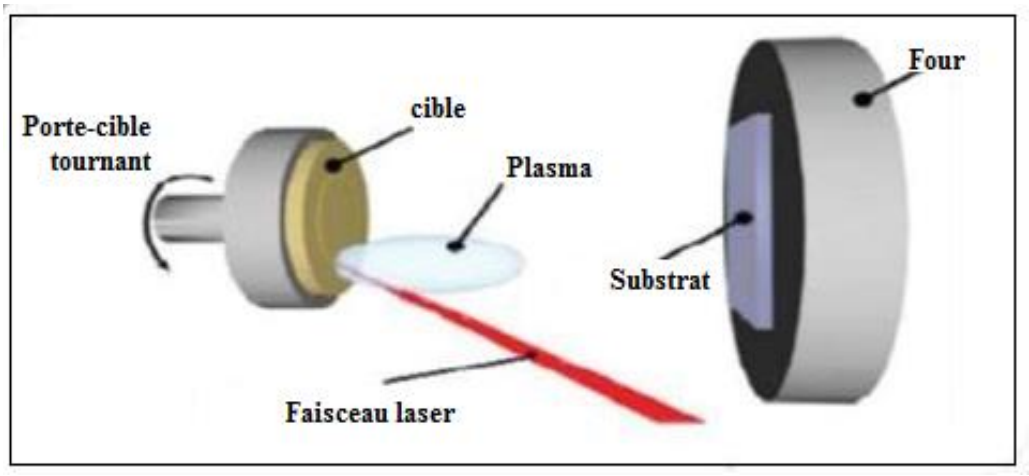


Figure I.13: Principe de l'ablation par faisceau laser pulser [18].

CamScanner

I.4.6.2 Dépôt en phase vapeur (Chemical Vapor Déposition (CVD))

a) Principe et conditions d'expérience

Le principe du dépôt par CVD est très proche de celui du spray pyrolyse. Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux dans un réacteur sous vide.

La réaction est activée par la température du substrat. Pour que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu, le substrat doit être chauffé à une température comprise, selon le matériau déposé, entre 500 °C et 2000 °C.

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression.
- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolyses » à partir des solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale
- Le dépôt par couche atomique (ALD), ou épitaxie (ALE) et la photo (ALE)

(figure I.14).

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée [18].

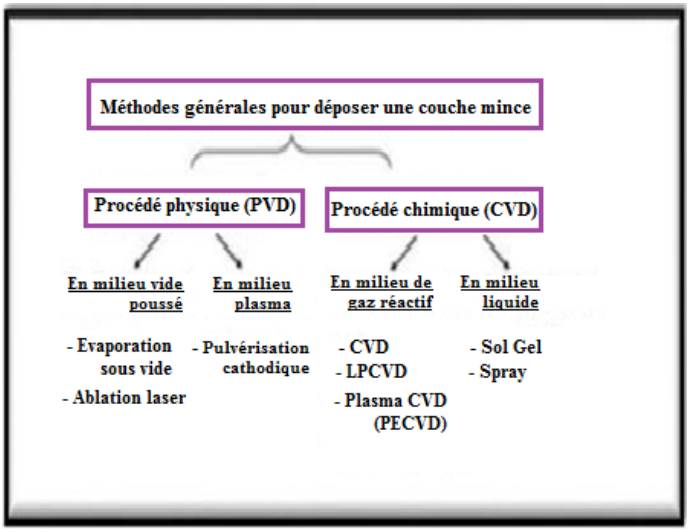


Figure I. 15: Méthodes de dépôt de couches minces [24].

CamScanner

Conclusion

Les couches minces, grâce à leur polyvalence et leur efficacité, continuent de transformer des secteurs clés tels que l'électronique, l'énergie renouvelable et les nanotechnologies. Les progrès dans les techniques de dépôt, tels que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou le dépôt physique en phase vapeur (PVD), ont permis de produire des films plus précis et performants. Cependant, des défis subsistent, notamment en ce qui concerne la stabilité des couches minces dans des environnements extrêmes et leur intégration dans des systèmes complexes.

Cette étude met en évidence l'importance de poursuivre les recherches sur les mécanismes de croissance, les interactions substrat-couche et les nouvelles applications. Avec l'émergence de technologies comme les matériaux 2D et les nanostructures, les couches minces s'annoncent comme des acteurs incontournables de l'avenir scientifique et technologique.

CamScanner

Références

[1] M. Harzelli, Élaboration et caractérisation des couches minces de NiO dopé par le potassium, mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biska, (2019).

[2] N. Dabit, Effets de la température de traitement sur les propriétés physico-chimique des couches minces d'oxyde de nickel (NiO), mémoire de master, Université Kasdi Merbah– Ouargla (2017).

[3] R.Zedek, Élaboration et caractérisation des couches minces, poreuses et nano tubulaires de tio_2 pour une application photovoltaïque, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2019).

[4] CH. Mahfoud, Étude des propriétés de photoluminescence et morphologiques des couches minces de ZnO dopées aux métaux de transition (TM=Mn, Ni) : une étude comparative, mémoire de master, Université Belhaj-Bouchaib D'ain Temouchent, (2024).

[5] https://pubchem.ncib.nlm.nih.gov/ compound/Zinc-Oxide.

[6] R. Ghomri, Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba. (2017).

[7] M. Fatimi, H. Kherfi, Étude théorique des nanotubes d'oxyde de zinc (ZnO), mémoire de master, (2022).

[8] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Université Mohamed Khider de Biskra, (2012).

[9] N. Kouidri,Contribution à l'étude de couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base de zinc et cobalt par spray pneumatique, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, (2019).

[10] R. Mokdad, D. Hassani, Étude des propriétés de nanostructures d'oxyde de zinc et leur activité catalytique pour l'oxydation de l'éthanol, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2023)

[11] Z.khaled, Etude de caractérisation des nanopoudres de ZnO par voie chimique Sol-gel, Université Mohamed Khider de Biskra, (2014).

[12] A. Maznar, Préparation de la poudre d'oxyde de zinc (ZnO-M) à dimensions nanométriques et test de son activité photo catalytique, Université Mohamed Sedik Ben Yahia – Jijel, mémoire de master, (2022).

[13] M. Abdellah, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photo protection du polycarbonate, Université Blaise Pascal (U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique), (2004).

CamScanner

[14] A. Mazouz, N. Sid, Étude du co-dopage sur les propriétés structurales optiques et électriques des couches minces d'oxyde de Zinc, mémoire de master**,** Université Larbi Tébessi-Tébessa, (2018).

[15] Ch. Baddek, L'influence du taux de dopage par l'indium sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par spray, mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2024).

[16] E. Avendano, L. Berggren, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, A. Azens, Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films, Thin Solid Films, 496 (2006).

[17] I. Habeche, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques, Université Saad Dahleb Blida 1, mémoire de master, (2022).

[18] S. Gasmi, Elaboration des couches minces semiconductrices pour des applications optoélectronique, mémoire master académique, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2021).

[19] Z. Haddad, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Nickel dopé cobalt », mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2022).

[20] R. BARIR, Caractérisation spectroscopique des Couches minces d'oxyde de nickel (NiO) élaborées par spray », thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2018).

[21] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, physica status solidi (b),(1966).

[22] Y. Ghalmi, Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO) : application en photovoltaïques, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Setif1, (2019).

[23] N. Nchergui, Z. Kebaili, Synthèse et caractérisation des couches minces de ZnO dopées, mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa, (2018).

[24] S. Bennour, Elaboration et caractérisation des couches minces par spray pyrolyse, mastere académique, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2016).

CamScanner

Chapitre II
Techniques de dépôts et méthodes de caractérisations.

CamScanner

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons la technique de dépôt que nous avons appliquée pour produire des couches minces à la fois transparentes et conductrices. Nous décrivons les différentes méthodes de dépôt utilisées pour fabriquer ces couches, ainsi que les diverses techniques de caractérisation mises en œuvre, notamment les méthodes de caractérisation structurelle, optique et électrique.

II.2 Techniques de dépôt des couches minces

La fabrication de films minces est un processus crucial, car les caractéristiques des films produits sont déterminées par la technique de déposition employée. Il est donc essentiel de sélectionner la technique de préparation la plus appropriée à l'utilisation prévue et de maîtriser autant que faire se peut les paramètres et les conditions de fabrication. On identifie deux principales catégories de méthodes : physiques et chimiques (figure II.1). En règle générale, les techniques physiques produisent des films de haute qualité, mais nécessitent des coûts considérables. Les méthodes chimiques sont plus simples, moins complexes et moins onéreuses, et elles ont également connu une évolution significative au cours de ces dernières décennies. Dans ce chapitre, nous nous concentrons spécialement sur la technique de dépôt de couches minces par la méthode du spray pyrolyse. C'est une option assez simple qui fait appel à des méthodes conventionnelles et peu onéreuses. Elle peut être mise en œuvre à l'échelle locale. Elle offre également le bénéfice de pouvoir développer des couches minces sur d'importantes superficies, comme celles utilisées dans les cellules solaires ou les écrans plats [1].

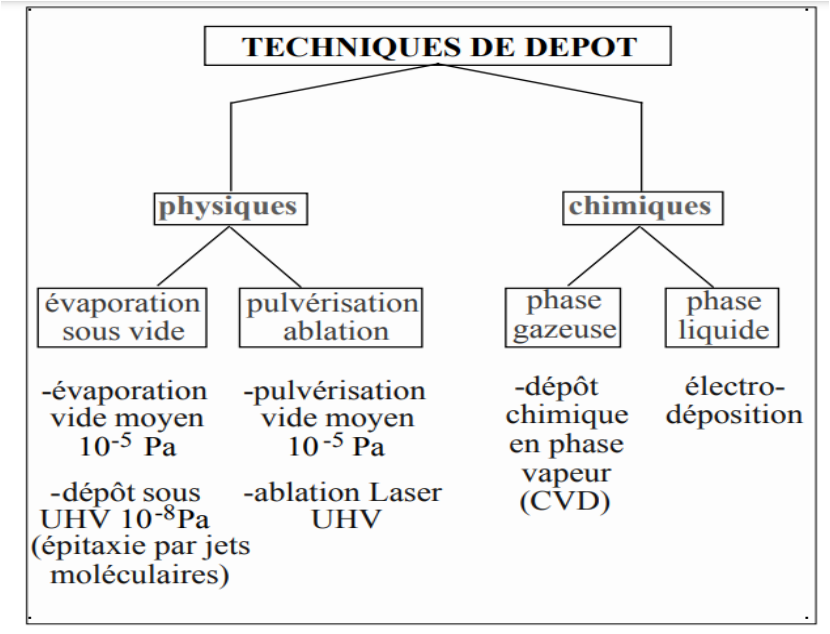


Figure II. 1: Techniques de dépôt des couches minces [2].

CamScanner

Les méthodes d'élaboration de TCO sont extrêmement nombreuses. Le dépôt de couches minces peut être effectué soit en phase liquide « bains électrolytiques », en phase vapeur « par voie physique PVD "physiqual vapor dépositions " » ou « par voie chimique CVD "chemiqual vapor dépositions" », Le revêtement avec les deux techniques en phase vapeur est mince "10µm", ces deux techniques sont les plus utilisées en comparaison aux techniques par voie liquide, compte tenu des bons résultats d'adhérence, de pureté et de contrôle d'épaisseur [3].

Un dépôt élaboré par PVD ou CVD est un revêtement mince (de quelques nanomètres), réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel, cette technologie fait appel à trois composantes :

a) Une source : Il s'agit de l'endroit où le matériau à déposer est concentré : creuset, plaque métallique, bouteille de gaz, ...etc. C'est le siège du vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Phénomène physique de base : la dispersion de cet élément sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur.

b) Un substrat : Il s'agit de la pièce à revêtir. C'est ici qu'intervient le phénomène de condensation : la matière issue de la source, pure ou recombinée, vient s'y fixer pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

c) Un milieu : il s'agit de tout ce qui est compris entre la source et le substrat. C'est le siège du phénomène de transfert de matière. Cela peut être aussi le siège de réaction chimique intervenante entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs) [12].

On différencie les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) des dépôts physiques en phase vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur, CVD elle résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule, PVD elle est produite par un phénomène purement physique (évaporation thermique, pulvérisation, ...), nous citerons quelques méthodes [4].

II.2.1 Méthodes physiques

Les techniques de PVD incluent principalement l'évaporation, toutes les variantes de pulvérisation et l'ablation par laser. On peut identifier trois phases distinctes dans le processus de création d'une couche:

• La génération de la plume ou des entités à déposer, que ce soit sous forme d'atomes, de molécules ou de regroupements (amas d'atomes ou de molécules),

• Le déplacement de ces entités en phase gazeuse depuis la source jusqu'au substrat,

• L'application sur le substrat et l'expansion de la couche. Ce type de dépôt présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt CVD.

CamScanner

Les films sont épais, le processus est aisément maîtrisable et il n'y a quasiment pas de pollution [5].

II.2.1.1 Evaporation sous vide

L'évaporation est une méthode utilisée pour produire des films sous vide, qui implique l'évaporation ou la sublimation d'un matériau (voir figure II.2). Le dépôt de ce dernier se fait par condensation de la phase gazeuse sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est générée en le chauffant depuis son état source. Les techniques de chauffage pour parvenir à l'évaporation sont variées, incluant le chauffage électrique via une résistance (effet Joule), l'induction par un champ magnétique, le bombardement électronique ainsi que l'utilisation du laser [6].

Cette technique est la plus facile, car il n'est pas indispensable d'introduire un gaz pour générer un plasma, contrairement aux autres techniques PVD qui requièrent le plasma comme élément intermédiaire [6].

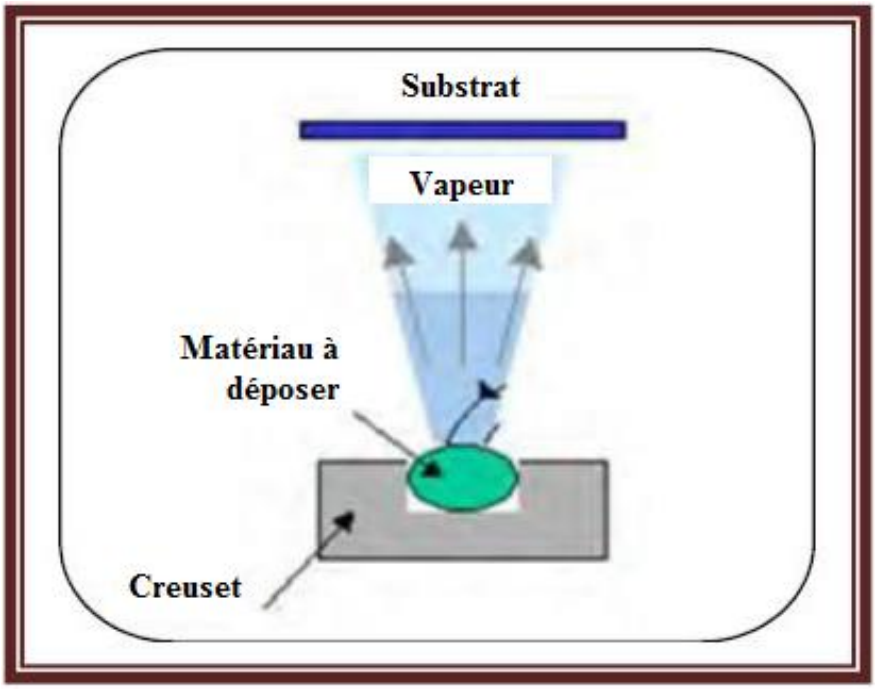


Figure II. 2: Principe de l'évaporation thermique (sous vide) [6].

II.2.1.2 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique qui consiste à bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) de manière à ce que les espèces éjectées de la cible viennent de déposer sur un substrat. Le bombardement a lieu sur la cible qui est placée sur la cathode attirant les ions positifs générés dans un plasma de gaz à basse pression(Figure II.3)[7,8]

CamScanner

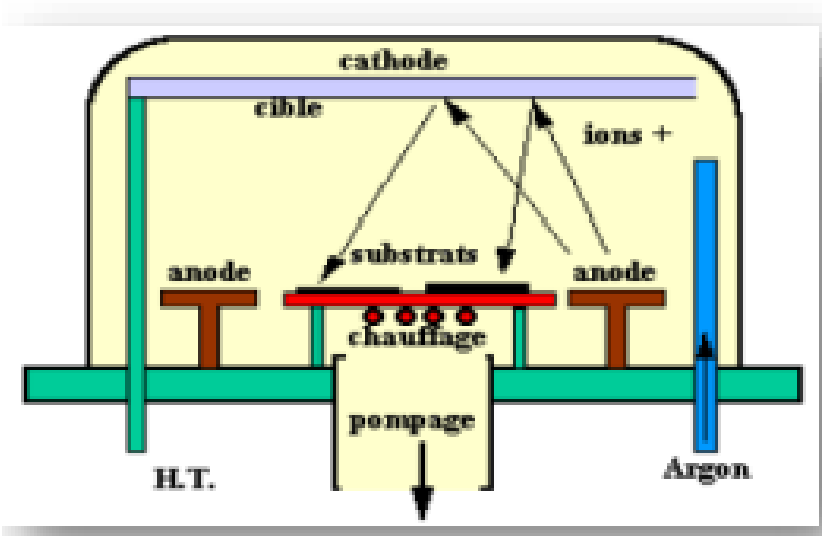


Figure II. 4: Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique [9].

II.2.1.3 L'ablation laser

Cette méthode de dépôt de films minces consiste à irradier la surface d'un matériau à l'aide d'un faisceau laser. Ce flux permet l'extraction d'atomes du matériau, qui s'évaporent pour ensuite se condenser sur un substrat (figure II.4). L'adaptation de la longueur d'onde du laser selon le matériau déposé permet la création d'alliages complexes tels que l'oxyde de zinc. Cela permet d'exploiter des pressions d'oxygène élevées tout en produisant des films cristallins de grande qualité à une vitesse de croissance élevée, même à température basse. Cette méthode de dépôt de ZnO permet d'obtenir des couches avec des caractéristiques structurales, optiques et électriques améliorées, grâce à la minimisation des défauts et à l'accroissement de la dimension des grains. Toutefois, la zone du substrat couverte par le matériau déposé est assez petite et uniforme. L'ablation laser présente plusieurs défis, notamment l'instabilité des lasers et leur coût prohibitif [10].

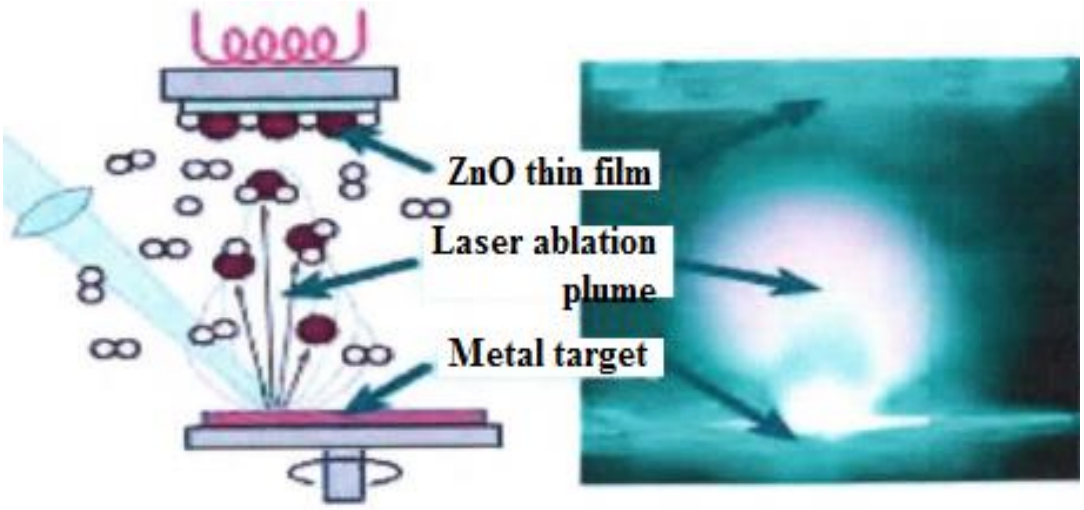


Figure II. 5: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [10].

CamScanner

II.1.2.4 L'épitaxie par jets moléculaires

La méthode MBE (Épitaxie par faisceau moléculaire) est une technique qui autorise la réalisation de dépôts monocristallins. Cette méthode a été conçue pour la croissance de semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe), car elle offre la possibilité d'effectuer des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à une température basse (400-600°C). Cela permet donc d'écarter les problèmes liés à la diffusion des dopants, par exemple. De plus, l'épitaxie à basse température nécessite d'opérer à des vitesses réduites (qq. A°/s) pour permettre aux atomes qui atteignent la surface de se déplacer vers les emplacements cristallographiques via la diffusion de surface. Pour produire des films de haute pureté malgré ces vitesses lentes, il est impératif d'utiliser des vides extrêmement poussés, connus sous le nom d'UHV (Ultra-High-Vacuum), généralement autour de 10^{-10} Torr. L'idée de base des dépôts est assez claire : il faut vaporiser le matériau à déposer via un chauffage par effet Joule (fil résistif), par rayonnement (cellule de Knuden), ou par bombardement électronique (canon à électrons). De plus, en UHV, la distance moyenne qu'un atome parcourt librement est considérable (environ 10^{6} m à 10^{-10} Torr), ce qui entraîne des flux d'atomes orientés, les atomes avançant en ligne droite sans subir de collision avant leur dépôt sur le substrat. C'est pourquoi on les nomme jets moléculaires ou atomiques. Cependant, cette méthode facilite souvent l'hétéro-épitaxie (le dépôt de B sur un substrat A différent), en raison des basses températures d'épitaxie qui suppriment le processus d'inter diffusion entre A et B.

L'épitaxie en phase liquide, qui est une variante de la MBE, utilise une technique où le substrat est immergé dans un bain dont la composition est appropriée à une température proche du point de fusion du matériau à déposer. Belt et ses collaborateurs ont réussi à produire des films supraconducteurs d'YbaCuO et de BiSrCaCuO en utilisant cette technique [5].

II.2.1.5 Comparaison des modes de déposition PVD :

Comme les paragraphes précédents l'ont illustré, les procédés PVD offrent de loin la plus large variété comparativement aux procédés PVD. Il est dès lors très difficile de faire un choix optimum a priori. L'analyse de la littérature montre qu'il n'existe pas de procédés universels et que tous offrent leurs avantages et leurs inconvénients. On peut néanmoins tenter de faire un comparatif des 4 procédés les plus largement répandus (tableau II.1) [12].

CamScanner

Tableau II.1: Comparaison des 4 principaux procèdent de déposition PVD [12].

Techniques	Avantages	Inconvénients
Evaporation sous vide	Vitesse de dépôt élevée. Matériel simple. Investissement faible. Faible température du substrat (dépôts sur plastique). Bien adapté aux applications électrique et optique.	Mal adapté aux dépôts réfractaires. Difficultés de recouvrement. Difficultés de déposer des alliages. Adhérence faible. Dépôts poreux et non uniformes.
Pulvérisation Cathodique (Diode)	Possibilité de déposer de nombreux métaux, alliage, composés réfractaire, conducteurs ou diélectriques. Maîtrise de la stœchiométrie. Bonne adhérence des dépôts. Bon pouvoir de recouvrement.	Faible vitesse de dépôts. Investissement élevée. Dépôts non uniformes.
Pulvérisation magnétron	Idem système diode Vitesse de dépôts élevée Faible température dépôts (plastique)	Dépôts non uniformes en Épaisseur. Investissement élevé. Cibles sensibles à la fissuration Réaction possible de la cible. Avec l'atmosphère gazeuse.
Dépôt ionique	Possibilité de déposer de nombreux métaux, alliage, composés réfractaire, vitesse de dépôts élevée, maîtrise de la stœchiométrie. Bonne adhérence des dépôts. Bien adapté à l'application mécanique.	Investissement élevé Contrôle de la stœchiométrie Parfois délicat Dépôts non uniformes en épaisseur.

II.2.2 Méthodes chimiques

II.2.2.1 Avantages et inconvénients du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

a) Avantage

- **Polyvalence des matériaux:** Le CVD autorise le dépôt d'une vaste sélection de matériaux, tels que les céramiques, les métaux et le verre. Cette souplesse le rend approprié pour une multitude d'applications telles que l'électronique et les revêtements de protection.
- **Précision et contrôle:** Le processus permet un réglage minutieux de divers paramètres comme la durée, la température, la pression, le flux de gaz et la concentration. Cela facilite la production de films de haute pureté, qu'ils soient monocrystallins ou polycristallins, ainsi que des films amorphes dotés de caractéristiques chimiques et physiques appropriées.

CamScanner

- **Couches ultrafines:** Le CVD est parfait pour la production de couches extrêmement minces de matériaux, indispensables pour des applications telles que les circuits électriques et les équipements à semi-conducteurs.
- **Revêtement uniforme:** Cette méthode assure un enrobage homogène, y compris sur des surfaces compliquées, garantissant ainsi des performances constantes sur l'ensemble du matériau.
- **Durabilité:** Les revêtements CVD possèdent une grande durabilité et sont capables de supporter des conditions difficiles, des températures extrêmes et des fluctuations thermiques, les rendant adaptés à des usages industriels rigoureux.

- **Avantages environnementaux:** Comparé à d'autres techniques de dépôt, le CVD produit fréquemment une empreinte carbone moindre, contribuant ainsi à des processus de fabrication plus durables.

b) Inconvénients

- **Exigences de haute température:** Les procédures CVD requièrent fréquemment des températures fortement élevées pour déclencher les réactions chimiques, ce qui peut restreindre la variété de substrats exploitables et amplifier la consommation énergétique.
- **Équipement et configuration complexes:** L'exigence d'un suivi rigoureux des paramètres nécessite des appareils onéreux et sophistiqués, ce qui peut représenter un frein pour les activités de moindre envergure.
- **Préoccupations environnementales et de sécurité:** L'emploi de gaz réactifs à haute température peut engendrer des problèmes de sécurité et des enjeux environnementaux, qui exigent la mise en place de procédures de sécurité rigoureuses et des protocoles de gestion des déchets.
- **Coût**: Même si le CVD est généralement moins cher que certaines autres techniques de dépôt, les dépenses initiales et de fonctionnement peuvent tout de même s'avérer importantes, surtout pour des applications sophistiquées [13].

II.2.2.2 Technique Sol –gel

La technique sol-gel correspondant à l'abréviation de « solution-gélification », c'est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres et des fibres, ainsi une forte particularité adaptée à la réalisation de revêtements tels que les couches minces. La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (sol) contenant les précurseurs moléculaires pour initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (gel) au sein de laquelle réside le solvant initial, ainsi que les voies "spin-coating"

CamScanner

et " dip-coating" peuvent être utilisées pour le dépôt des couches minces sur un substrat(Figure II.5). Les étapes de la formation des films par la méthode sol-gel peuvent être résumées comme suit:

- ✓ Tirage ou centrifugation.
- ✓ Séchage
- ✓ Recuit [14]

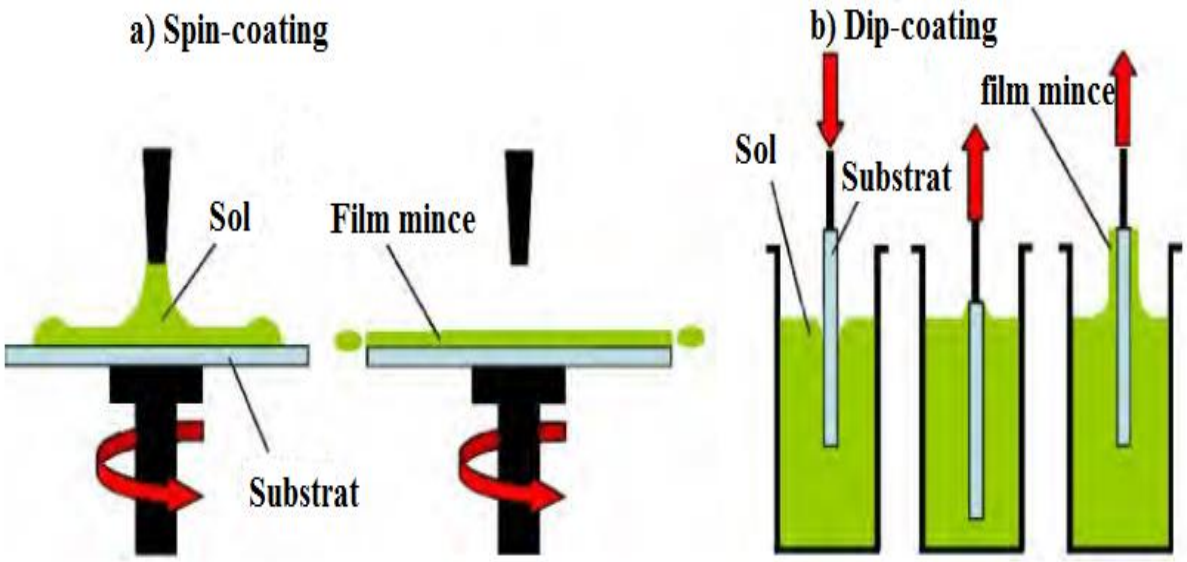


Figure II.6: Schéma représentant le principe de sol-gel a) de la centrifugation (spin- coating) et b) du trempage (dip-coating) pour la préparation de film mince [15].

II.2.2.3 Technique de dépôt par bain chimique

Le dépôt par bain chimique CBD (Chemical Bath Déposition) se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse(Figure II.6). Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro nucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat. L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [16].

CamScanner

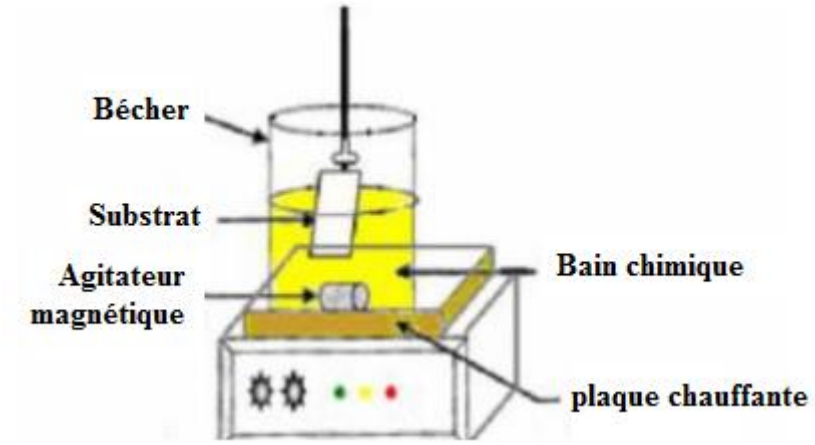


Figure II. 7: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique [16].

II.2.2.4 Technique de dépôt par voie de spray

II.2.2.4.1 Spray ultrasonique

La pulvérisation ultrasonique utilise l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (ultrasons) pour fragmenter des films liquides en petites gouttelettes de taille uniforme, qui sont projetées sous forme de jet. Cette méthode repose sur un système composé de deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, installés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations.

Les travaux expérimentaux ont confirmé les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique :

- **Distribution étroite du diamètre des gouttelettes :** Les gouttelettes produites ont des tailles très homogènes.
- **Contrôle indépendant:** Possibilité de gérer le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière distincte.
- **Rinçage de faibles débits:** Capacité à pulvériser de très petites quantités de liquide.
- **Transport efficace:** Les gouttelettes peuvent être facilement transportées par un gaz porteur, et le format et la concentration du jet peuvent être ajustée selon le flux du gaz.
- **Faible consommation d'énergie :** L'ensemble du processus requiert peu d'énergie.

Un schéma de principe du système de dépôt mis au point est illustré dans la documentation associée (figure II.7).

CamScanner

1-Un générateur ultrason de 50 KHZ.

2-Un atomiseur (nozzle).

3-Le jet.

4-Substrat.

5-Porte substrat.

6-Résistance.

7-Flacon porte solution.

8-Contrôleur de débit.

9-Thermocouple et.

10-Régulateur de température.

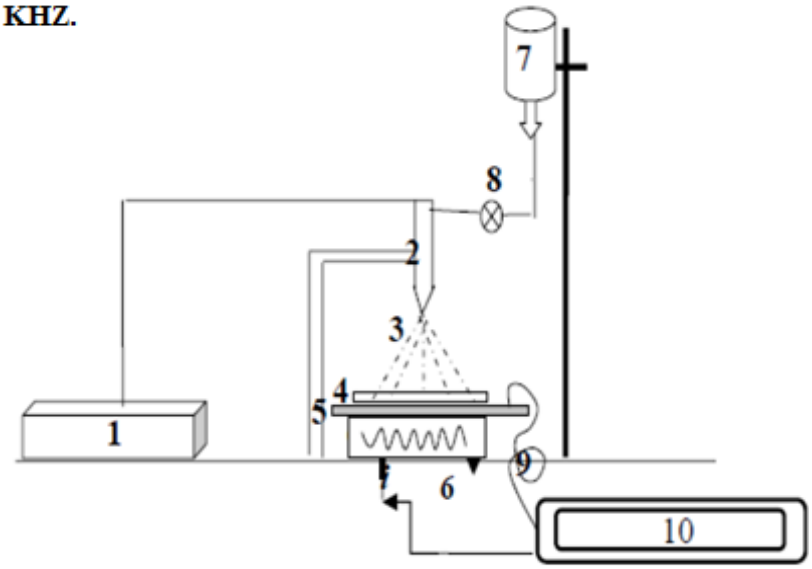


Figure II. 8: Le dispositif complet de déposition de couche mince par la technique de Spray Ultrasonique [17].

Les films obtenus par cette méthode peuvent être amorphes, polycristallins ou monocristallins. Leurs propriétés dépendent :

- Des paramètres opératoires du dépôt : pression, composition et flux du mélange utilisé.
- Du substrat : sa structure, sa nature chimique, et les traitements subis en amont du dépôt peuvent fortement influencer la croissance du dépôt.
- De la température opératoire [17].

II.2.2.4.2 Spray pyrolyse

Dans cette technique (figure II.8), une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. La technique de spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films poreux, films denses et aussi pour la production de poudre [18].

CamScanner

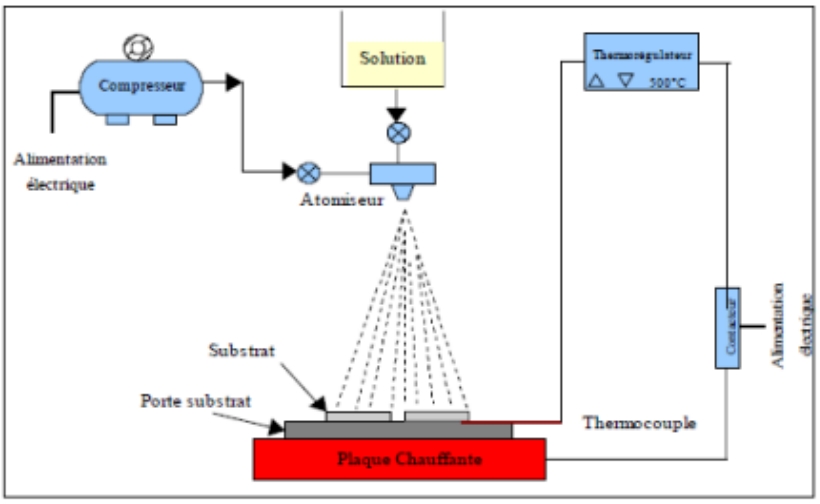


Figure II. 9: Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [18].

➢ **Les applications de spray pyrolyse**

La spray pyrolyse est une technique de dépôt largement utilisée pour la fabrication de couches minces d'oxydes semi-conducteurs, notamment dans le domaine des cellules photovoltaïques. Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution ionique contenant les éléments du matériau à déposer sur un substrat préchauffé à une température adéquate. Lorsque la solution atteint le substrat sous forme de petites gouttelettes, elle se décompose et forme une couche solide, permettant ainsi d'obtenir des films minces avec des propriétés souhaitées pour les dispositifs électroniques.

II.3 Méthodes de Caractérisations

II.3.1Techniques de caractérisation structurale

II.3.1.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique non destructive polyvalente utilisée pour analyser les propriétés physiques telles que la composition des phases, la structure cristalline et l'orientation des échantillons en poudre, solides et liquides.

Beaucoup de matériaux sont composés de minuscules cristallites. La composition chimique et le type structurel de ces cristaux sont appelés leur « phase ». Les matériaux peuvent être des mélanges composés d'une ou plusieurs phases et peuvent contenir des composants cristallins et non cristallins. Dans un diffractomètre à rayons X, différentes phases cristallines produisent des figures de diffraction différentes. L'identification de phase peut être effectuée en comparant les figures de diffraction des rayons X obtenues à partir d'échantillons inconnus aux figures des bases de données de référence. Ce procédé est semblable à la comparaison des empreintes digitales lors d'une enquête sur une scène de crime. La base de données de composés la plus complète est gérée par l'ICDD (International

CamScanner

Center of Diffraction Data). Vous pouvez également créer une base de données de référence à partir de figures de diffraction mesurées en phase unique, ou à partir de figures publiées dans la littérature scientifique ou à partir de vos propres mesures. Les forces relatives des figures de différentes phases dans un mélange composé de plusieurs phases sont utilisées pour déterminer la composition complète d'un échantillon [19].

a) Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique.

Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagi avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il y a peut-être un phénomène de diffraction. Comme il est illustré à la figure ll.9. La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X a un angle de 2θ avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son Intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffracto gramme seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en certaines directions suivant la loi de Bragg [20].

$$2\, d \sin\theta = n\,\lambda \qquad \text{(II.1)}$$

Avec :

$d_{(hkl)}$: Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl)

θ: Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n: Ordre de la réfraction.

λ: Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

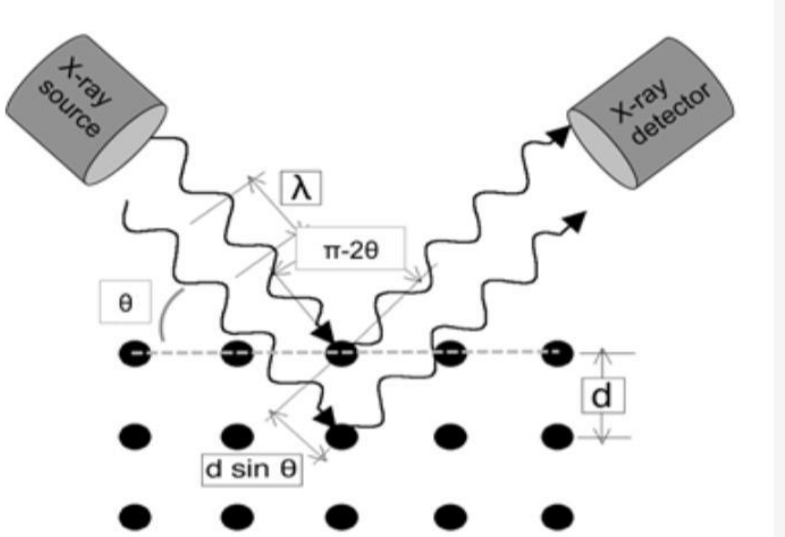


Figure II. 10: Famille de plans cristallins en condition de Bragg [20].

CamScanner

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode de diffraction à deux cercles, on obtient un diffracto gramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ. La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles. Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, est présenté sur la figure II.10. C'est sur ce spectre de diffraction, propre au ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO [20].

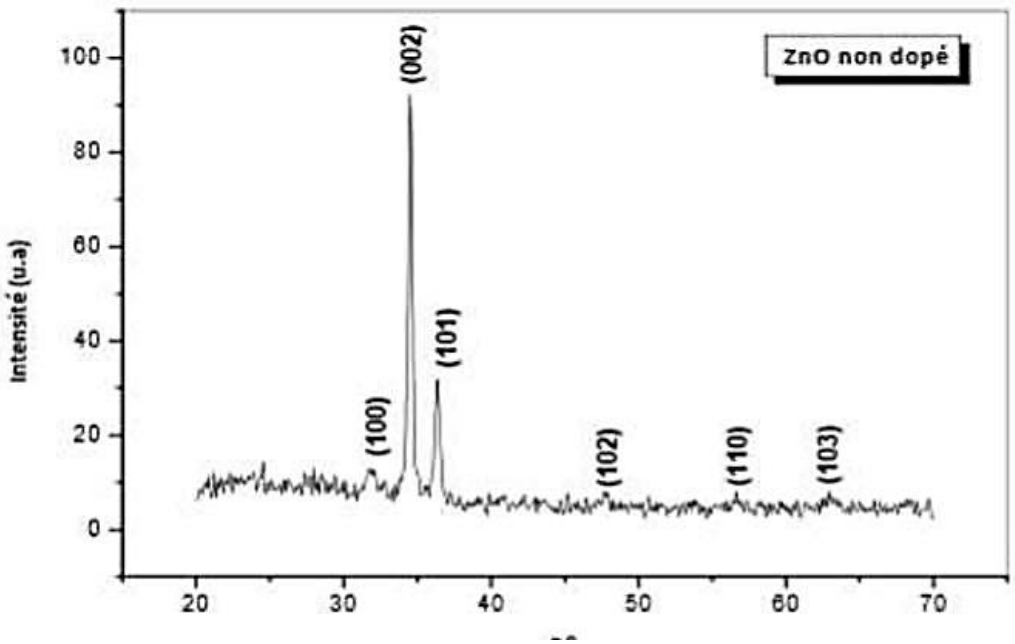


Figure II. 11: Illustration montrant la définition de β à partir de diffraction des rayons X [20].

b) Appareillage

L'appareillage utilisé est simple (figure II.11). Une source de lumière poly chromatique entre dans un dispositif de Michelson appelé ; interféromètre dont un des miroirs est mobile et l'autre fixe. Après la chambre qui contient l'échantillon, l'intensité du signal est mesurée en fonction de la position du miroir mobile. S'il n'y a aucun échantillon dans la chambre, on obtient le spectre de référence en fonction du nombre d'onde. Si un échantillon est présent dans la chambre, on obtient une superposition du spectre d'émission de la source et du spectre de transmission ou d'absorption de l'échantillon. Il faut ensuite éliminer, par simple division, le spectre de référence préalablement mesuré. Pour que cela soit possible il faut que les concentrations d'H_2O et de CO soient constantes dans l'atmosphère [21].

CamScanner



Figure II. 12: Spectromètre infrarouge de l'Université des Frères M'entourai Constantine1 [21].

c) Les conditions expérimentales

Dans ce travail, les mesures ont été effectuées par un diffractomètre Bruckers D8 Advance en utilisant la géométrie Bragg-Brentano avec une configuration (θ-2θ) (figure II.12). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation Kα du Cuivre (λ =0.154056 nm), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA. Plage d'acquisition entre 0° et 90° avec une précision de pas allant jusqu'à 0.01°.

Le principe du diffractomètre (θ - 2θ) est de fixer la source de rayons X et de faire tourner le compteur d'un angle 2θ lorsque le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle θ. Un balayage des angles θ est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) dans les conditions de Bragg est atteint, le compteur enregistre une augmentation de l'intensité réfléchie. Ainsi, la position des pics sur un diagramme de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence θ est caractéristique du réseau cristallin. Lors de l'analyse des absorbeurs d'une épaisseur d'environ 20 nm, les échantillons ont été également analysés en mode incidence rasante pour avoir une meilleure information sur le matériau de surface [22].

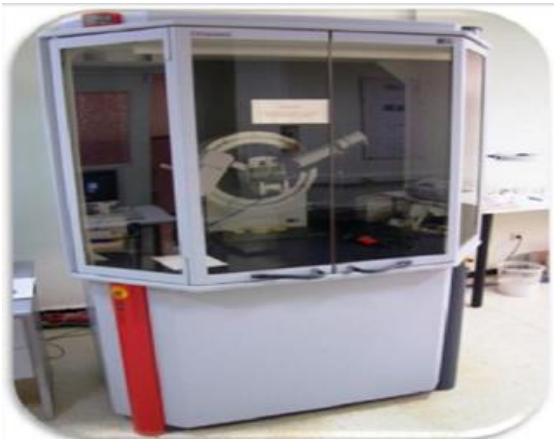


Figure II. 13: diffractomètre Bruckers D8 advance; (CDTA) centre de développement des technologies avancées&Alger [23].

CamScanner

d) Détermination des propriétés structurales

- **Mesure des distances inter-réticulaire**

En faisant varier l'orientation du cristal par rapport au faisceau de rayons X, on peut mesurer plusieurs d_{hkl} (figure II.13).

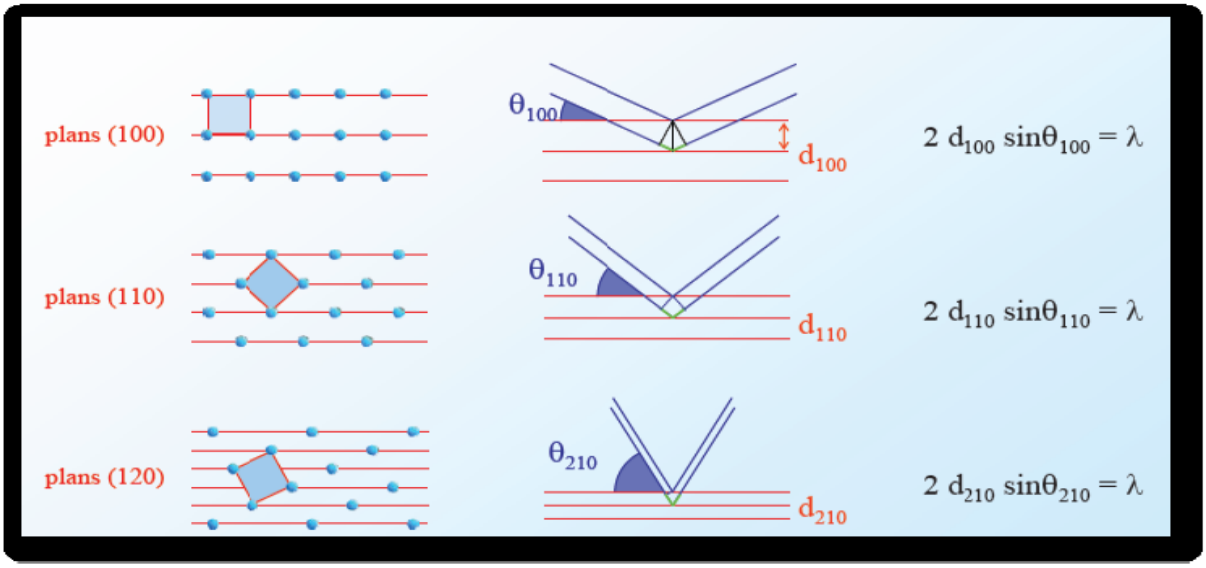


Figure II. 14: Schéma que représente la mesure des distances inter-réticulaires [24].

- **Les indices de Miller**

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale wurtzite telle que dans notre étude pour le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres : la distance entre deux atomes de zinc adjacents dans un plan horizontal *a* et la distance la plus grande entre deux atomes de zinc dans deux plans adjacents *c* (figure II.14) [25].

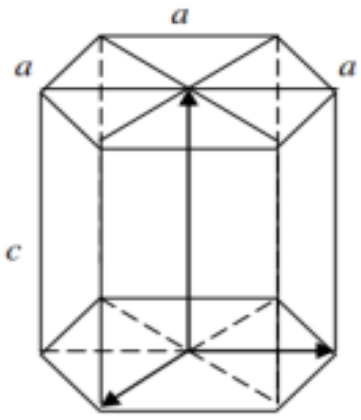


Figure II. 15: Schéma de la structure hexagonale de ZnO [25].

CamScanner

La distance inter-réticulaire d_{hkl} est liée aux paramètres de maille ainsi qu'aux indices de Miller par la relation suivante :

$$\frac{1}{d2hkl} = \frac{4}{3}\left(\frac{h2+hk+k2}{a2}\right)\frac{l2}{c2} \quad \text{(II.2)}$$

Au premier ordre d'approximation (n = 1) :

$$sin^2\theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left[\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk) + l^2\left(\frac{a}{c}\right)^2\right]$$

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta}\sqrt{\frac{4}{3\left(\frac{a}{c}\right)^2}(h^2+hk+l^2)}$$

Selon la loi de Bragg, on a :

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

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

Où λ correspond à la longueur d'onde de la radiation utilisée (λ = 1.5406 Å) et θ à la position angulaire des pics de diffraction (100) et (002) pour a et c respectivement. En plus de c et d_{hkl}, on peut déterminer à partir du pic (002), la taille des cristallites D[25].

- **Détermination de la taille des gains**

L'étude par diffraction des rayons X permet la mesure des paramètres de maille et la taille des cristallites dans les structures polycristallines. La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres de diffraction en utilisant la relation de Scherrer, basée sur l'élargissement des pics de diffraction dû à la taille des cristallites :

$$D=\frac{(0.9\,\lambda)}{\beta\cos\theta} \quad \text{(II.5)}$$

Où :

β: est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ.

D: est la taille moyenne des cristallites (nm).

θ: est l'angle de diffraction en degrés.

λ:est la longueur d'onde du faisceau de rayon X [25].

CamScanner

II.3.2 Techniques de caractérisation optique

II.3.2.1 Mesure de la transmittance

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètre. Elles présentent l'avantage par rapport aux méthodes électriques d'être non destructives et n'exige pas la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathode-luminescence.
- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que, les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsomètriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique [26].

a) La spectroscopie UV-visible

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (160 à 665 $kJ \cdot mol^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules (Figure II.16).

L'absorption de photons se traduit par des transitions d'électrons engagés dans les orbitales moléculaires (les électrons des liaisons σ et π ainsi que les non liants n) de l'état fondamental et les niveaux non occupés des états excités (σ* et π*).

Chaque transition est caractérisée à la fois par sa longueur d'onde λ max et par son coefficient d'absorption molaire : Є max à cette longueur d'onde [27].

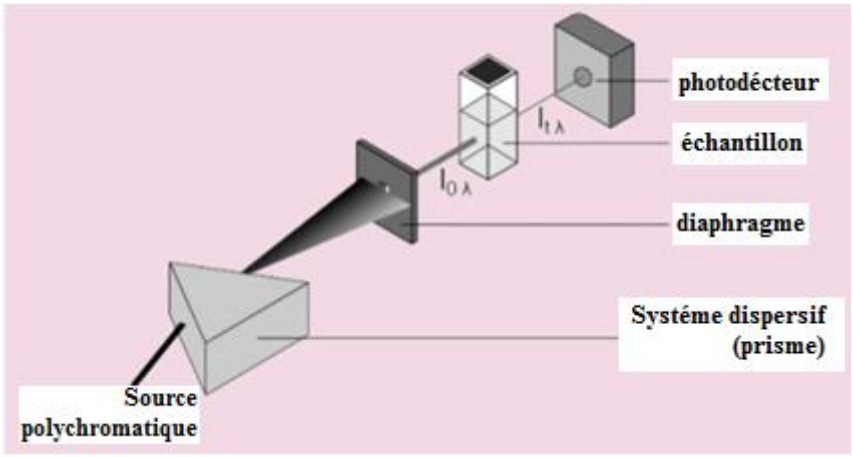


Figure II. 17: Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible [28].

CamScanner

b) La méthode des franges d'interférence

Dans une région de haute transparence, le spectre de transmission d'un film mince déposé sur un substrat transparent révèle des franges d'interférence caractéristiques. Ces franges résultent des interférences constructives et destructives entre les rayons lumineux réfléchis aux interfaces air/film et film/substrat (figure II.16). Lorsque le film est optiquement lisse et d'épaisseur suffisante, les réflexions multiples à l'intérieur de la couche mince donnent lieu à un motif d'oscillations régulières de la transmittance en fonction de la longueur d'onde [29].

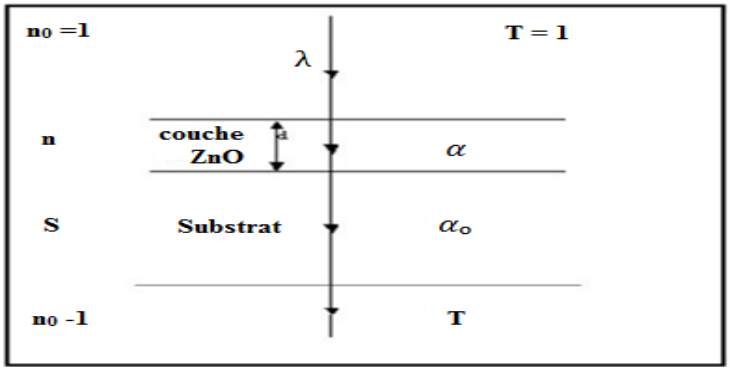
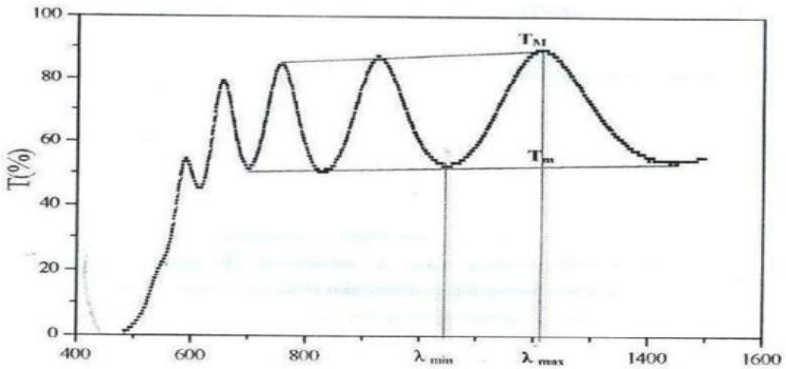


Figure II. 18: Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais [29].

L'analyse de ces franges permet d'extraire des informations importantes telles que l'épaisseur du film et son indice de réfraction. En particulier, en repérant deux maxima consécutifs dans le spectre aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2, et leurs transmissions correspondantes TM_1 et TM_2, ainsi que le minimum intermédiaire Tm, on peut appliquer les relations basées sur les équations d'interférence optique(Figure II.19).

Les indices de réfraction n_1 et n_2 du film aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont déterminés à l'aide des formules dérivées du modèle de Swanepoel, prenant en compte l'indice du substrat S supposé connu, ainsi que les valeurs de transmittance mesurées. L'épaisseur du film peut ensuite être calculée par la méthode des franges interférentielles, en utilisant la relation



correspondante aux interférences en transmission [29].

Figure II. 20: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [29].

CamScanner

c) Coefficient absorption

Dans le domaine spectral où l'absorption de la lumière par le matériau devient significative, il est possible de déterminer le coefficient d'absorption α(λ) en fonction de la transmittance T(λ) mesurée expérimentalement, à condition de connaître l'épaisseur d du film mince. Cette détermination repose sur la loi de Beer-Lambert, qui relie l'intensité transmise à l'absorption optique du matériau selon la relation :

Où est la transmittance à une longueur d'onde donnée, le coefficient d'absorption, et l'épaisseur de la couche. Si l'on exprime la transmittance en pourcentage et que l'on néglige les réflexions aux interfaces (hypothèse valable dans le cas d'un film très absorbant ou en présence d'un substrat parfaitement adapté), la formule peut être simplifiée comme suit :

Cette approximation, bien que simplifiée, reste utile pour une première estimation de l'absorption optique, surtout dans les domaines spectraux où les interférences sont absentes ou fortement atténuées [30].

d) Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Spray ultrasonique est un procédé de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par condensation. Dans cette situation les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas habituellement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur de la liaison Zn-O, cet écart est connu sous le nom de désordre. Il est possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Au fait le coefficient d'absorption est lié au désordre par la loi [31] :

$$\alpha = \alpha_o \, exp\left(\frac{hv}{Eu}\right) \qquad \text{(II.6)}$$

Eu est la largeur de queue de bande (ou queue d'Urbach) ; qui caractère le désordre. En traçant lnα en fonction de hυ ainsi illustre sur la (figure II.18), on peut accéder à la détermination de la valeur d'Eu [31] :

$$\ln\alpha = \ln \alpha_o + \frac{hv}{Eu} \qquad \text{(II.7)}$$

CamScanner

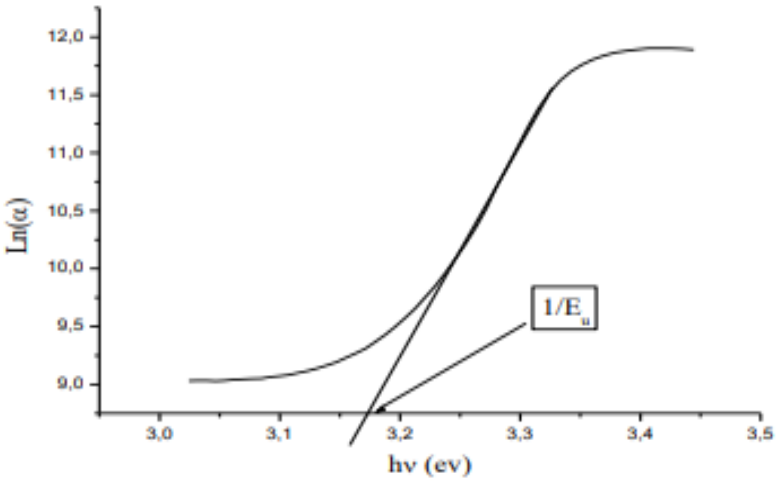


Figure II. 21: Détermination d'énergie d'Urbach de la couche mince cristalline de ZnO [32].

II.3.2.2 Mesure de l'épaisseur

Nous avons utilisé deux méthodes pour mesurer les épaisseurs de nos échantillons.

- **Principe de profilomètre**

  Un palpeur à pointe diamant se déplace à vitesse constante suivant une ligne définie sur la pièce. Ce palpeur, en restant en contact permanent avec la pièce a un mouvement vertical dont l'amplitude est enregistrée électroniquement.

- **Mesure de l'épaisseur par profilomètre**

L'épaisseur des dépôts est mesurée avec un profilomètre à palpeur mécanique placé sur un marbre anti-vibrations dans une salle climatisée.

L'épaisseur des couches est déterminée grâce à une marche obtenue en fixant une pince (mince fil de tungstène) sur le substrat de verre, (figure II.19). Plusieurs mesures sont effectuées perpendiculairement à la marche, le long de celle-ci [33].

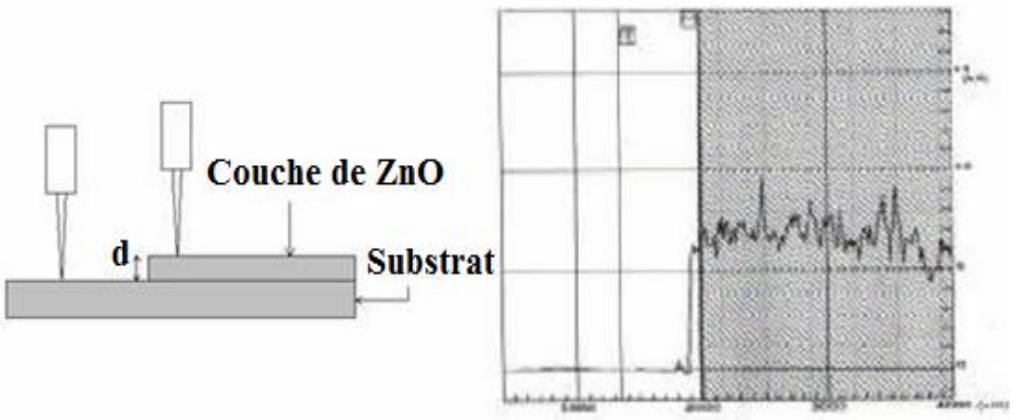


Figure II. 22: Mesure de l'épaisseur au profil mètre [33].

CamScanner

II.3.3 Techniques de caractérisation électriques

Les techniques de caractérisation peuvent être divisées en deux catégories. La première est la microscopie, qui utilise divers appareils pour étudier les structures atomiques, moléculaires et cristallines. La seconde est l'analyse macroscopique, qui mesure les caractéristiques globales du matériau [34].

II.3.3.1 La méthode des quatre pointes

Mesurer la résistivité est distinct de mesurer la résistance. Il est essentiel non seulement de savoir mesurer la résistance en micro-ohms, mais aussi de préparer correctement les échantillons. La méthode de la sonde à quatre points est une technique relativement simple et efficace pour mesurer la résistivité de films minces, tels que nos revêtements et adhésifs conducteurs.

Cette méthode implique l'utilisation de quatre broches placées parallèlement. Deux des broches intérieures sont reliées à un milli-ohmmètre, tandis que les deux broches extérieures sont connectées à une source de courant. Pour préparer les échantillons, de fines bandes d'environ 10 cm de long et 2,5 cm de large sont appliquées sur un substrat en verre. La sonde est ensuite placée sur la bande, un courant est appliqué, et la résistance est mesurée à l'aide du milli-ohmmètre(Figure II.23). En mesurant la largeur et l'épaisseur du revêtement, nous pouvons calculer la surface de la bande, tandis que la longueur correspond à la distance entre les deux sondes intérieures. Ces valeurs peuvent ensuite être insérées dans notre équation de résistivité pour obtenir un résultat [35].

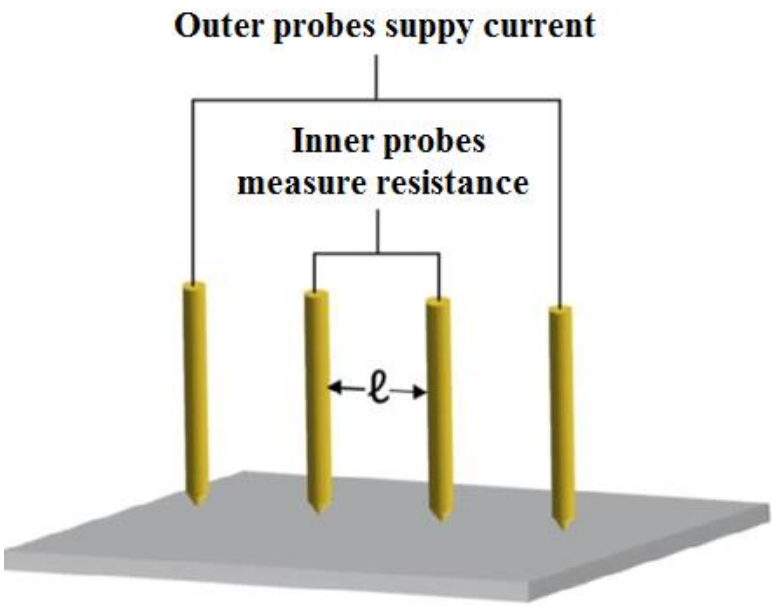


Figure II. 24: Représentation schématique de la méthode de la sonde à 4 points pour mesurer la résistivité d'une bande conductrice [36].

CamScanner

Si l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions, on peut construire un modèle bidimensionnel de la conduction qui donne :

$$\frac{V}{I} = K\frac{\rho}{d} \quad \text{(II.8)}$$

K étant un coefficient sans dimension = ln2/π

Où:

ρ: la résistivité de la couche (Ω.cm)

d: l'épaisseur (cm).

Le rapport ρ/d caractérise la couche, on le note $R_{carré}$. On a alors :

$$\frac{V}{I} = KR_{carré} \quad \text{(II.9)}$$

D'où

$$R_{\text{carré}} = \frac{\pi}{ln2}\frac{V}{I} \quad \text{(II.10)}$$

Resistance d'une piste conductrice de longueur L et de largeur W est:

$$R = \rho\frac{L}{a} = \rho\frac{L}{eW} = \frac{L}{W}R_{carré} \quad \text{(II.11)}$$

Le rapport L/W peut être considère comme un "nombre de carres", d'où l'appellation de $R_{carré}$: "résistance par carré" [37].

II.3.3.2. La mesure par effet Hall

L'effet Hall constitue une méthode complémentaire à celle de Van der Pau pour la caractérisation des matériaux semi-conducteurs. Il permet notamment de déterminer de manière directe la concentration en porteurs de charge, ainsi que leur mobilité. Le principe fondamental de cette méthode repose sur la force de Lorentz. En effet, lorsqu'un porteur de charge, tel qu'un électron, se déplace sous l'action d'un champ électrique, en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à sa trajectoire, il subit une force dirigée perpendiculairement au plan défini par sa vitesse et le champ magnétique.

Considérons un semi-conducteur de type n, de forme rectangulaire, comme illustré dans la. Un courant est appliqué selon l'axe, tandis qu'un champ magnétique est imposé dans la direction, perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Les électrons, en raison de la force de Lorentz, sont déviés latéralement selon l'axe, ce qui engendre une accumulation de charges sur les bords opposés de l'échantillon. Cette séparation de charges donne naissance à une différence de potentiel, appelée tension de Hall.

CamScanner

Cette tension est proportionnelle à la densité de courant, à l'intensité du champ magnétique et inversement proportionnelle à la concentration des porteurs de charge. Elle est exprimée par l'équation suivante [38] :

$$V_H = \frac{IB}{NH^{ed}} \qquad (II.12)$$

e: charge de l'électron.

d: épaisseur de l'échantillon.

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(Figure II.21).

La connaissance de permet donc de déterminer la concentration. Une fois cette valeur obtenue, et connaissant la résistivité du matériau, on peut calculer la mobilité des porteurs à l'aide de la relation suivante :

$$\mu H = \frac{1}{\rho NHe} \qquad (II.13)$$

Ainsi, l'effet Hall s'avère être un outil essentiel dans la caractérisation électrique des semi-conducteurs, fournissant des informations précieuses sur la nature et la dynamique des porteurs de charge [39].

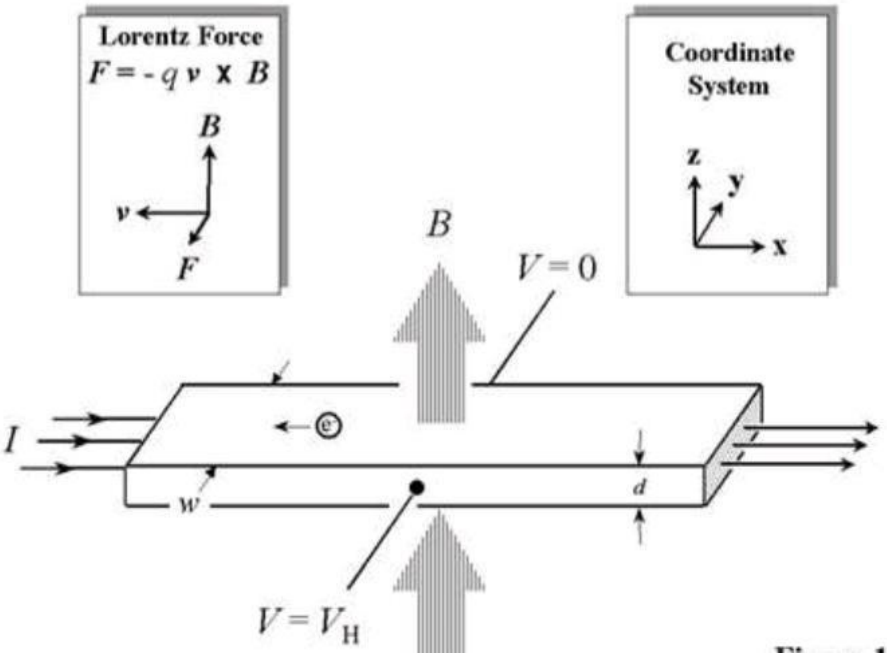


Figure II. 25: Schéma descriptif de l'effet Hall [38]

II.3.4 Caractérisations morphologiques

a) La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse qui permet de visualiser la morphologie de la surface et l'épaisseur des couches minces. Le principe du microscope est

CamScanner

basé sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons suivi de la détection des électrons secondaires émis par l'échantillon. Cet effet est transformé en un signal électrique qui permet l'obtention de l'image de la surface. La (figure II.22) présente les différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide. Les électrons secondaires résultent de l'ionisation des atomes de la cible (échantillon). Ces électrons sont caractérisés par une énergie très faible (E < 50 KeV) et seuls les électrons émis au voisinage de la surface sont détectés. Les dimensions de la zone à analyser sont du même ordre que celles du faisceau incident [40].

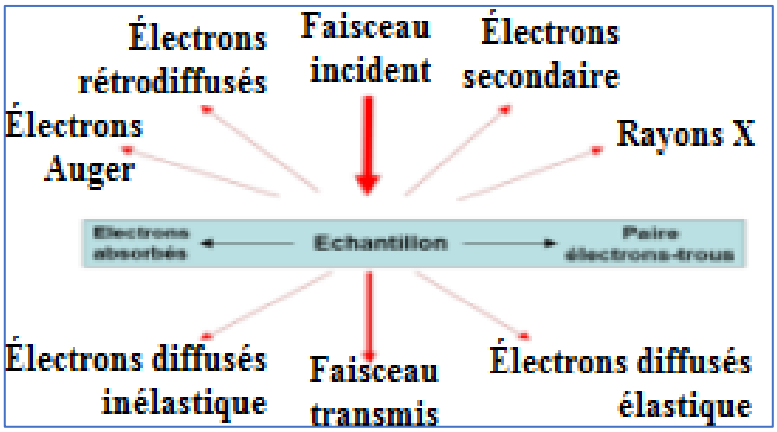


Figure II. 26: Différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide [40].

CamScanner

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les différentes techniques de dépôt des couches minces, notamment l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique, le dépôt par laser pulsé (PLD), la méthode de croissance par épitaxie en phase vapeur (MBE), ainsi que les techniques colloïdales, sol-gel, de dépôt par bain chimique et de spray pyrolyse. Ensuite, nous avons abordé les techniques de caractérisation utilisées pour analyser nos échantillons, telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV, et les mesures à quatre pointes. Ces méthodes nous ont permis de déterminer respectivement les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces.

CamScanner

Références

[1] N. Ben Nouh, A. Saidi, Développement de films minces d'oxydes transparents conducteurs, mémoire master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2021).

[2] S. Andrieu, Introduction aux couches minces et aux réseaux, laboratoire de physique des matériaux, UMR7556, CNRS-Université H. Poincaré, Nancy, France.

[3] A. Bensekhria, Élaboration de couches minces de ZnO : V transparentes conductrices à basse pression et à pression atmosphérique pour applications photovoltaïques, Université du Québec, (2020).

[4] S. Benghabrit, Elaboration et caractérisation de couches minces CdS par bain chimique CBD pour application photovoltaïque, doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, (2015).

[5] A. Taabouche**,** Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser ,mémoire master, Université Mentouri Constantine, (2010).

[6] H. Mezenner, B. Nouicer, Synthèse et caractérisation des couches minces SnO2 dopées Sb pour des Applications opté-électriques, mémoire master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia – Jijel, (2019).

[7] K. Kamli, Etude et élaboration des composés binaires et ternaires destinés à des Applications photovoltaïques, mémoire de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2017).

[8] S. Gattal, Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO_2, mémoire de master, Université Larbi Tébessi – Tébessa, (2016).

[9] A. Chennoufi, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'Indium (In_2O_3) par spray ultrasonique, mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, (2012).

[10] M. Jemai, Kh. Zeghouani, Etude morphologique, structurale et optique des couches minces de ZnO Co-dopées Ni-Co, mémoire master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia – Jijel, (2017).

[11] Z. Rabeh, A. Bourekba, Etude des propriétés physiques des films minces de ZnO dopé par (Li, Na et K), mémoire master, Université Ibn Khaldoun – Tiaret, (2016).

[12] A. Gahar, Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique, thèse de magister, Université El Oued, (2010).

[13] https://fr.kindle-tech.com/faqs/what-are-the-advantages-and-disadvantages-of-chemical-vapour-deposition.

CamScanner

[14] Y. Zebbiche, F. Rais, Contribution à l'amélioration des propriétés opto-électroniques des couches minces ZnO déposées par la méthode spin coating, mémoire de master, Université de Medea, (2018)

[15] N. Bouhssira, Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2013).

[16] A. Zozime, thèse (Orsay/Villetaneuse, 1977) pp. 3.

[17] F. Bedia, Caractérisations et optimisations des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'applications dès les énergies renouvelables, Thèse de Doctorat, Université Abou Baker Belkaid – Tlemcen, (2015).

[18] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen and J.R. Ramos-Barrado, Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon, Journal of Crystal Growth, 247, 497- 504, 2003.

[19] https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction#questcequeladiffractiondesrayonsx.

[20] S. Sekkal, Etude structurale et spectroscopique des dépôts de ZnO sur du verre préparé à différents conditions de température et de polyéthylènimine, mémoire de master, Université Med Khider-Biskra, (2020).

[21] S. Besra, S. Afif, Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de Zinc obtenues par spray pyrolyse, mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2017).

[22] F. Bedia, Caractérisations et optimisations des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'applications dans les énergies renouvelables, mémoire de doctorat, Université Abou Baker Belkaid– Tlemcen, (2015).

[23] http://www.cdta.dz/fr.

[24] A. Zerig et R. Benamor, Etude de procédé bain chimique et les réactions amenant au matériau CdS en couche minces, Mémoire de Master, Université Hamma Lakhdhar d'el Oued, (2015).

[25] H. Slimi, Elaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, Université du Littoral Côte d'Opale- Sfax, (2019).

[26] O. Daranfad, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique, thèse de magister, Université Mentouri Constantine.

CamScanner

[27] https://www.univ-soukahras.dz/ar/.

[28] https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible

[29] https://www.researchgate.net/figure/systeme-dune-couche-mince-absorbante-sur-le-substrat-transparent-epais_fig8_308723812.

[30] https://www.researchgate.net/figure/systeme-dune-couche-mince-absorbante-sur-le-substrat-transparent-epais_fig8_308723812.

[31] J. Pankove, I. Processus optiques dans les semiconducteurs, dover publications, (1975).

[32] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), mémoire de magister, Université de Mentouri Constantine, (2010).

[33] A. Hafdallah, Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, thèse de magister, Université Mentouri Constantine, (2007).

[34] S. Lamri, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées par l'indium, mémoire de magister, Université Med Khider-Biskra, (2012).

[35] https://www.ansys.com/simulation-topics/what-is-materials-characterization

[36] https://mgchemicals.com/knowledgebase/white-papers/4-point-probe/

[37] S. Benkara, Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés, Thèse de Doctorat, Université du 20 août 1955 Skikda, (2014).

[38] S.Sze, M. Physique des dispositifs à semi-conducteurs, 3e édition, Wiley, (2007)

[39] R. Pierret, F. Fondements des dispositifs à semi-conducteurs, Addison-Wesley, 1996.

[40] D. Ihiawakrim Étude par les techniques avancées de microscopie électronique en transmission de matériaux fragiles, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2019)

CamScanner

Chapitre III
Résultats et discussion

CamScanner

III.1 Introduction

La technique de pyrolyse par spray (SPT) est largement utilisée pour le dépôt d'oxydes métalliques et d'alliages, grâce à sa simplicité et son efficacité. Elle permet de préparer de nombreux films minces pour la production de matériaux nanométrique

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les étapes de préparation des solutions et le nettoyage des échantillons. Nous utiliserons ensuite la technique de pyrolyse par spray pyrolyse pour déposer un mélange d'oxyde de nickel et d'oxyde de zinc sur des substrats en verre. Enfin, nous discuterons des résultats obtenus à partir de divers essais.

III.2 Préparation des échantillons

III.2.1 Conditions de préparation

Le principe du dépôt des films minces repose sur l'interaction des ions de nickel et de zinc présents dans chaque solution avec l'oxygène provenant de l'air, entraînant ainsi la formation d'une couche mince d'oxyde de nickel (NiO) et d'oxyde de zinc (ZnO). Le tableau III.1indique les divers paramètres optimisés pour la préparation de nos échantillons.

Tableau III.1: Différents paramètres optimisés pour la préparation de nos échantillons.

Paramètres de dépôt	Conditions de dépôt
Technique	Spray pyrolyse
Précurseur	On peut utiliser l'acétate de zinc et le nitrate de nickel sans additifs, et les mélanger dans des proportions différentes pour préparer les échantillons
Substrat	Verre
Pression	2 bars
Température de dépôt	450 °C
Distance substrat-gicleur	24 cm
Temps de dépôt	5 min

CamScanner

III.2.2 Etapes de préparation

III.2.2.1 Propriétés des produits utilisés

a) Propriétés physiques et chimiques de l'acétate de zinc et des hydrates de nitrate de nickel



Figure III.1: L'acétate de zinc.



Figure III.2: Nitrate de nickel.

CamScanner

Tableau III.2: Certaines propriétés physiques et chimiques de l'acétate de zinc et des hydrates de nitrate de nickel.

Composants	Acétate de zinc	Nitrate de nickel
État physique	Solide	Solide
Couleur	Blanc	Vert
Formule chimique	($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$)	($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)
Masse moléculaire (M)	219,50 g/mol	290,80 g/mol
Point de fusion	273 °C	56 °C
Densité	1,735 g/cm³	2,05 g/cm³
Pureté	99,99 %	98 %
Solubilité dans l'eau	43/100 ml à 20 °C	2385 g/l à 0 °C

III.2.2.2 Préparation de solution

a) Calcul des masses

Dans un premier temps, une solution homogène est préparée en dissolvant à la fois l'acétate de zinc et le nitrate de nickel à une concentration de 0,2 mol/l dans un volume de 12 ml d'eau distillée. La masse de chacun est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$m = n.M \qquad (III.1)$$

Avec

$$n = C.V \qquad (III.2)$$

m: La masse de acétate de zinc/ nitrate de nickel(g).

n: La quantité de la matière (mol).

M: La masse molaire de l'acétate ($M_{acétate}$ =219.5 g/mol. $M_{nitrate}$=290,80 g/mol).

C: Concentration de solvant (mol/l).

V: Volume de solvant (l).

D'après la relation III.1 et III.2 :

$$m = C.V.M \qquad (III.3)$$

- **Calcul de la masse d'acétate de zinc**

  C=0,2 mol/l

CamScanner

V= 50 ml

M=290,80 g/mol

$m = C.V.M_{acétate}$

m =0.2 *0.05* 219.50 = 2.195g

- **Calcul de la masse du nitrate de nickel**

Avec la même concentration et le même volume que celle calculer pour l'acétate de zinc

$m = C.V.M_{nitrate}$

m=0.2 x0.05 x290.8= 2.908g

b) Procédure de préparation

Nous avons dissous des masses de poudre de nitrate de nickel et d'acétate de zinc, pesées avec précision à l'aide d'une balance électronique, dans un volume de 12 ml d'eau distillée. Les deux solutions ayant la même concentration molaire de 0,2 mol/l. Nous avons ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) pour faciliter le mélange et garantir une dissolution complète des deux solutions. Nous avons utilisé un agitateur pour agiter chaque solution pendant 15 minutes à une température de 50 °C, afin d'assurer la dissolution compète. La température a été augmentée progressivement à chaque fois pour garantir l'homogénéité de la solution. Après la préparation nous avons laissé le mélange reposer pendant 24 heures avant l'utilisation(Figure III.3).



Figure III.3: Préparation de la solution par un agitateur magnétique.

CamScanner

III.2.3 Nettoyage des substrats

Les substrats utilisés dans ce travail sont des plaques de verre (figure III.4). Avant l'utilisation, ces plaques sont préparées selon les étapes suivantes :

- Les substrats sont coupés à une dimension de 2,5 x 2,5 cm.
- Ils sont immergés dans un mélange de solution contenant l'acide chlorhydrique et d'eau distillée (20 ml de HCl avec 100 ml d'eau) pendant 5 minutes.
- Nettoyage à l'eau distillée.
- Les substrats sont ensuite placés dans une solution contenant (50 ml d'acétone et 50 ml d'eau distillée) pendant 5 minutes.
- Lavage à l'eau distillée.
- Séchage à l'air.

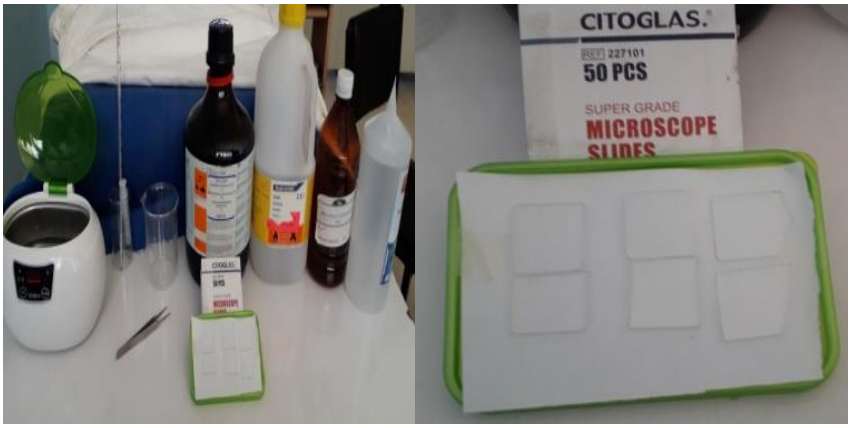


Figure III.4: L'appareil ultrason utilisées dans le nettoyage du substrat.

III.2.4 Technique de spray pyrolyse

III.2.4.1 Chois de la technique du spray pyrolyse

Il existe plusieurs techniques pour déposer les couches minces de mélange de ZnO/NiO. Pour notre étude, nous avons choisi la technique de spray pyrolyses pour les raisons suivantes:

- C'est une méthode attrayante pour le dépôt de films, offrant une bonne uniformité et une large couverture de surface.
- C'est une technique simple et économique, facile à utiliser.
- Il est possible d'utiliser plusieurs produits simultanément, ce qui est important pour le dopage.

CamScanner

- Cette méthode est bien développée pour le dépôt d'oxydes conducteurs et est particulièrement utilisée dans les cellules solaires ; la rugosité des couches obtenues aide à piéger la lumière.
- Cette technique se distingue par sa vitesse de dépôt élevée.

III.2.4.2 Principe de la technique

Après avoir préparé les substrats et la solution, la procédure de dépôt des couches minces se déroule comme suit :

Nous choisissons une solution de 12ml qui sera partagé avec de prise de 4ml, ce volume de sera placé chaque fois dans une cuvette de l'appareil de pulvérisation. Le porte-substrat est situé au-dessus d'un élément chauffant relié à un régulateur de température(Figure III.5). Ainsi, le porte-substrat est chauffé progressivement depuis la température ambiante jusqu'à la température choisie (450 °C). Une fois la température de chauffe est atteinte et la pression est fixée à une valeur choisie (2 bars), des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé. Cela permet d'activer la réaction chimique entre les composés. À la fin du dépôt, les substrats sont laissés à refroidir sur le porte-substrat jusqu'à la température ambiante. Une fois sont refroidis sont retirés pour qu'ils subissent les analyses nécessaires.

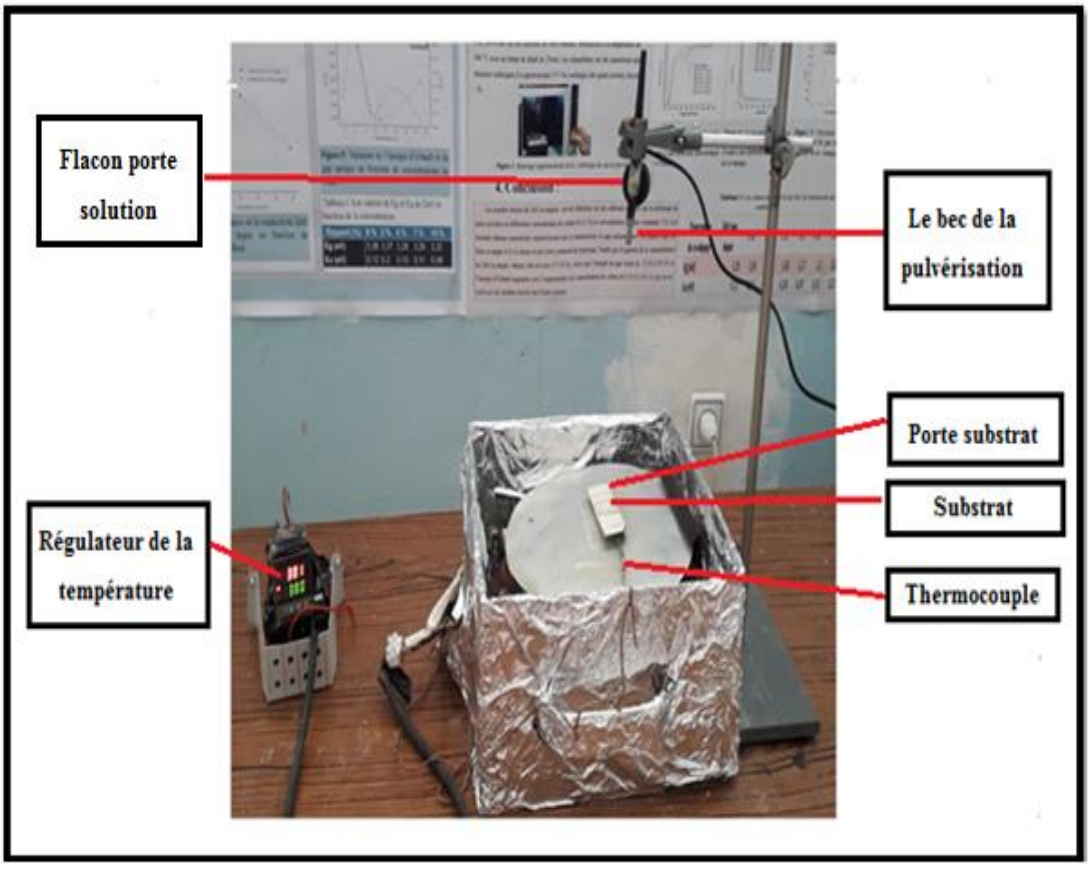


Figure III.5: Schéma de spray pyrolyse utilisée.

CamScanner

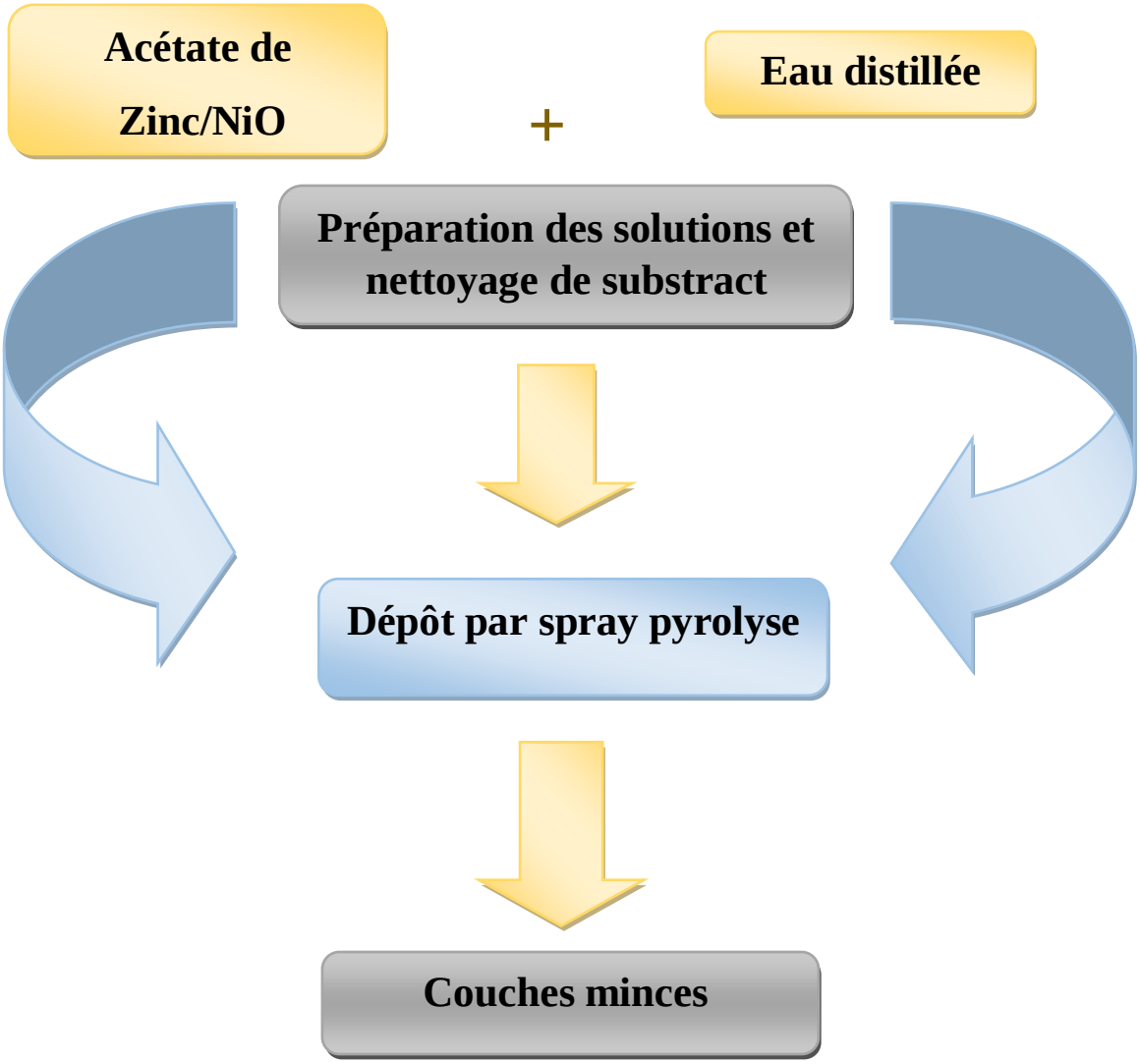


Figure III.6: Schéma de principe de dépôt de films minces par spray pyrolyse.

III.3 Les propriétés optiques

Les caractérisations optiques ont été réalisées par des mesures spectrales de transmission dans la gamme de l'ultraviolet au visible, à l'Université de Tébessa, couvrant une plage de longueurs d'onde allant de 200 nm à 1100 nm (figure III.7).

CamScanner



Figure III.7: Spectrophotomètre à double faisceau de l'Université de Tébessa.

III.3.1 Transmittance

La figure III.8 montre les variations de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour tous les échantillons préparés, dans une plage allant de 200 à 1200 nanomètres. Les résultats indiquent que la transmittance est la plus faible dans le domaine des courtes longueurs d'onde, en particulier entre 300 et 365 nanomètres, ce qui est dû à une absorption élevée résultant de la proximité de l'énergie des photons avec la bande interdite fondamentale de ces films. Il a également été observé que la transmittance des deux échantillons contenant une proportion significative de NiO (50% NiO, 25% NiO) se déplace vers le spectre rouge, tandis que celle de l'autre échantillon se déplace vers le spectre noir, avec une augmentation notable de la transmittance dans le cas des échantillons ayant une proportion plus élevée d'oxyde de nickel.

CamScanner

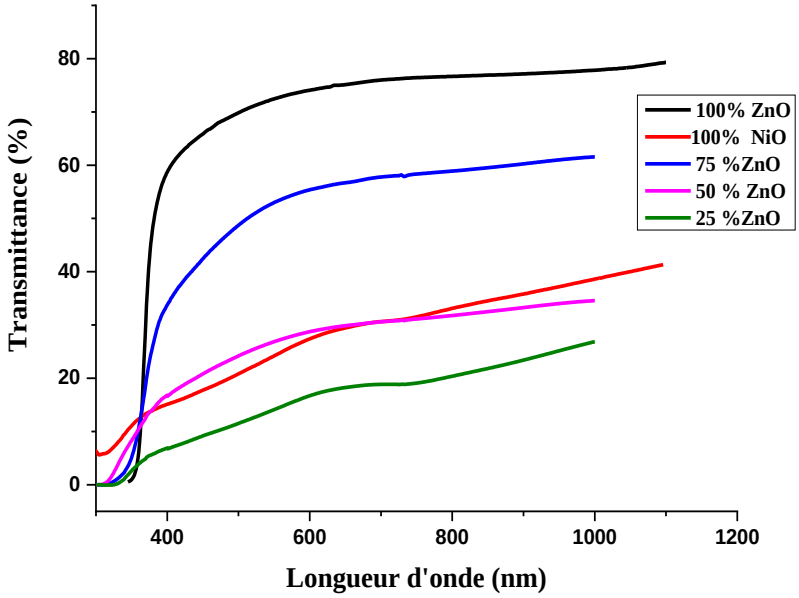


Figure III. 8: Transmittance en fonction de la longueur d'onde du mélange ZnO/NiO.

III.3.2 Absorbance

Nous avons effectué des mesures d'absorption sur une gamme d'onde comprises entre 300 et 1000 nanomètres, pour un mélange de couches d'oxyde de nickel NiO et d'oxyde de zinc ZnO. Comme le montre la figure III.9, les spectres d'absorption varient en fonction de la longueur d'onde présentant un comportement inverse à celui de la transmittance, c'est-à-dire que l'absorption augmente dans un le domaine UV et diminue dans le domaine visible lorsque la proportion de ZnO dans le mélange augmente.

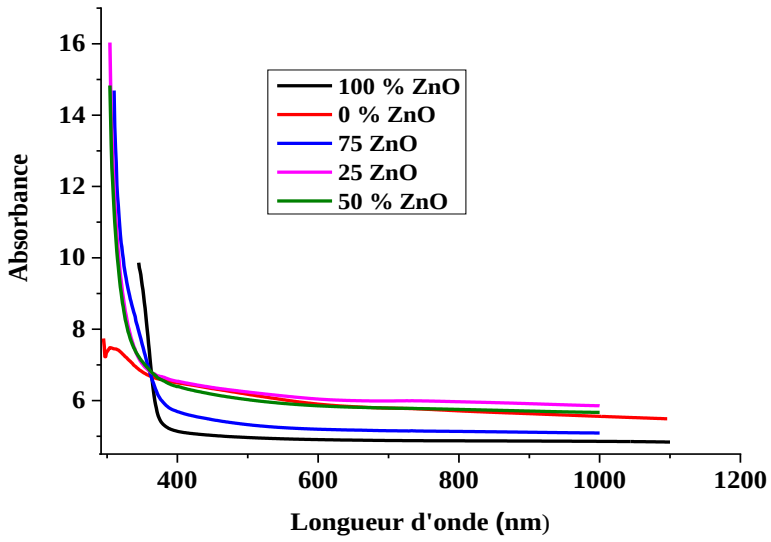


Figure III.9: L'absorbance en fonction de la longueur d'onde du mélange ZnO/NiO.

CamScanner

III.3.3 Gap optique

La bande interdite est l'une des propriétés fondamentales des matériaux photosensibles. La mesure de l'énergie de la bande interdite repose sur le modèle qui définit la moindre énergie nécessaire pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, en déterminant les valeurs du coefficient d'absorption.

La figure III.10 et la figure III.11 montrent une différence notable dans les valeurs de la bande interdite pour les couches minces du mélange NiO et ZnO. Cette différence peut être attribuée à la présence d'orbites pour les deux oxydes. Étant donné la nette disparité entre le nickel et le zinc en termes de propriétés physiques et chimiques, la présence majoritaire de l'un d'eux indique que l'autre joue un rôle de dopant, ce qui explique l'écart évident dans les valeurs de la band interdite, en particulier dans les échantillons où la proportion de ZnO augmente par rapport à NiO. La présence d'une variation de la bande interdite, appelée également décalage, constitue une indication claire de ce phénomène.

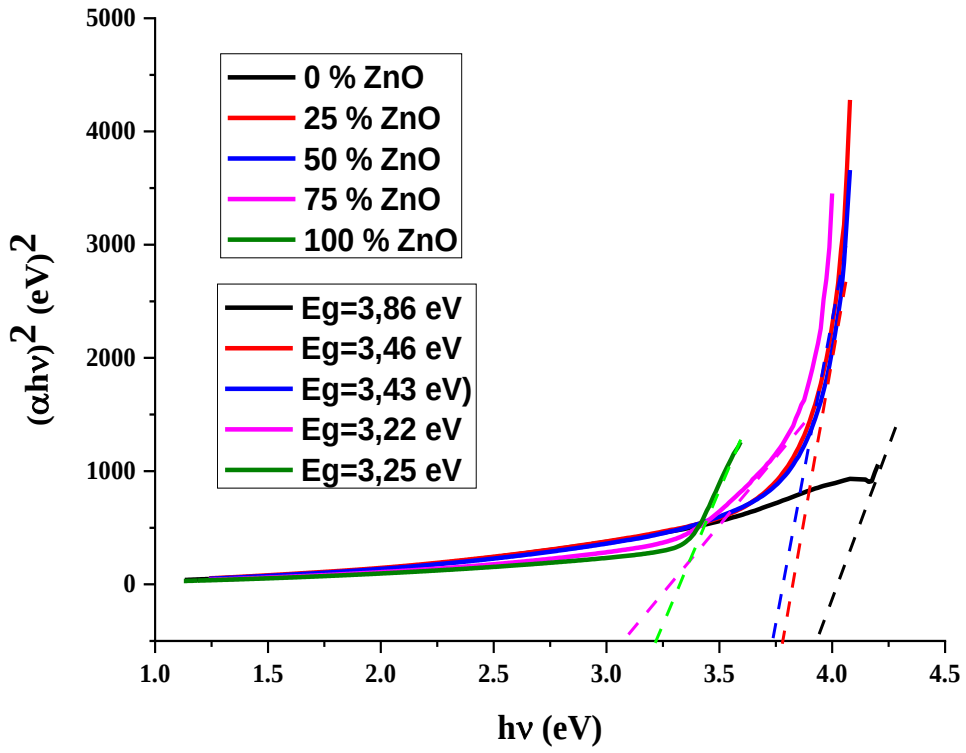


Figure III.10: Courbe $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de (hν) pour une variation du pourcentage ZnO.

CamScanner

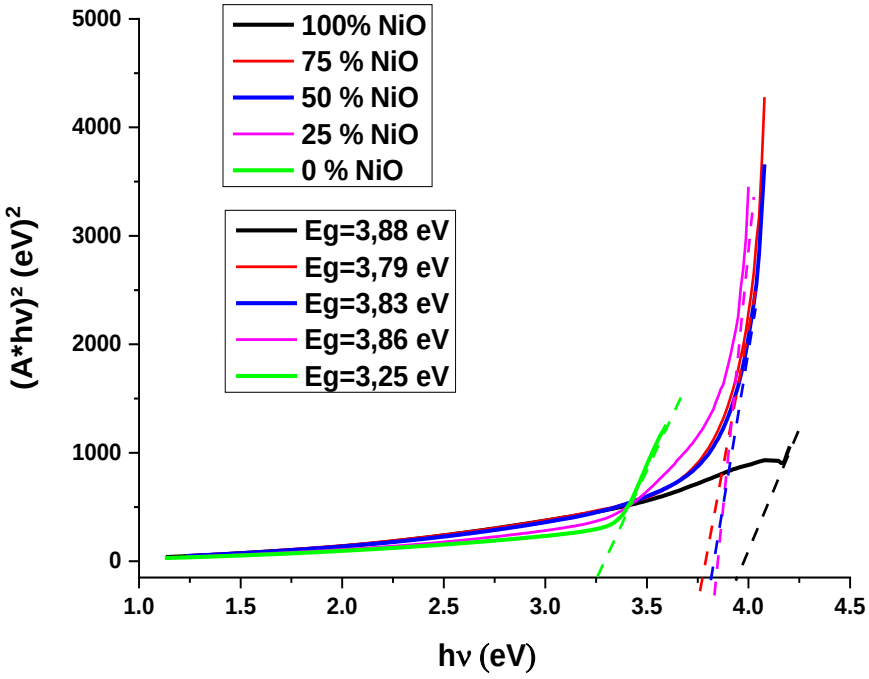


Figure III.11: Courbe $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une variation du pourcentage de NiO.

À partir du tableau III.3, nous observons que la bande interdite des couches minces d'oxyde de zinc et de nickel pur se situe dans une seule valeur, tandis que dans les mélanges présentant différentes proportions, il existe deux bandes interdites. Cela est dû à plusieurs raisons Notamment la possibilité d'un défaut dans la formation et la structure de l'échantillon préparé.

- Comme la présence d'une phase mixte ou d'un faible degré de cristallinité.
- Les interactions entre les atomes et l'effet des impuretés sur la structure et la composition.

Tableau III.3: Les valeurs du gap optique pour un mélange ZnO/NiO

Echantillons	**Pourcentage du mélange ZnO/NiO**	**Gap optique Eg (eV)**
e_1	100 % ZnO	3,25
e_2	75 % ZnO / 25% NiO	3,22 / 3,79
e_3	50 % ZnO / 50% NiO	3,43 / 3,81
e_4	25 % ZnO / 75% NiO	3,46 / 3,86
e_5	100 % NiO	3,88

CamScanner

On remarque dans la figure III.12, quand la proportion d'oxyde de zinc ZnO augmente, la valeur de la bande interdite diminue. Cela est dû à une amélioration de l'ordre structural et à une réduction des défauts cristallins. Cette situation favorise une distribution plus homogène des niveaux électroniques, ce qui facilite le transfert des électrons en réduisant l'énergie nécessaire pour passer d'un niveau à l'autre.

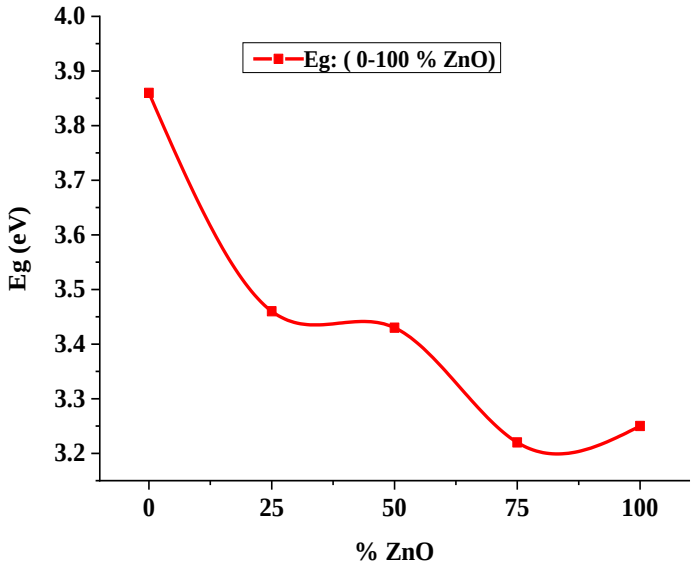


Figure III.12: l'énergie du gap optique en fonction de pourcentage de ZnO.

De la figure III.13, nous remarquons que l'augmentation de la proportion d'oxyde de nickel entraîne une hausse de la valeur de la bande interdite (gap), en raison des interactions structurales et électroniques qui conduisent à l'élargissement du gap.

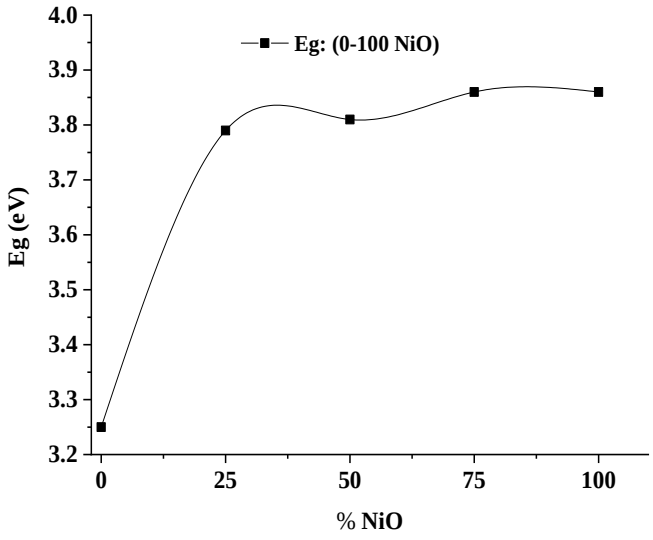


Figure III.13: L'énergie du gap optique en fonction de pourcentage de NiO.

CamScanner

La figure III.14, montre que lorsque le pourcentage du NiO augmente au détriment du pourcentage de ZnO, le gap optique augmente et vice versa. Cela est due principalement à la nature électronique des deux matériaux, ainsi que le NiO possède moins d'états de défauts dans la bande interdite naturelle que le ZnO.

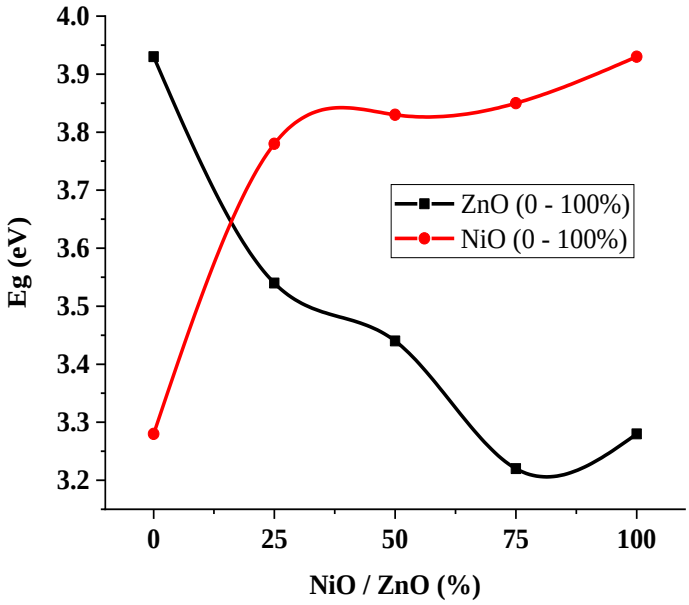


Figure III.14: L'énergie du gap optique en fonction de pourcentages de ZnO/NiO.

III.3.4 Energie d'Urbach

L'énergie d'Urbach est une valeur physique qui caractérise le degré de désordre dans la matière, et elle constitue une constante importante déterminant les propriétés optiques des couches minces. En traçant ln(α) en fonction de l'énergie du photon hν (figure III.15), il est possible de déterminer les valeurs de l'énergie d'Urbach (EU) pour les couches d'oxyde de zinc, d'oxyde de nickel pur et leurs mélanges. La figure III.15, présente l'énergie d'Urbach en fonction de la concentration, atteignant une valeur minimale de 0,22 eV et une valeur maximale de l'ordre de 0,35 eV. Des fluctuations dans l'énergie sont également observées pour les autres proportions.

CamScanner

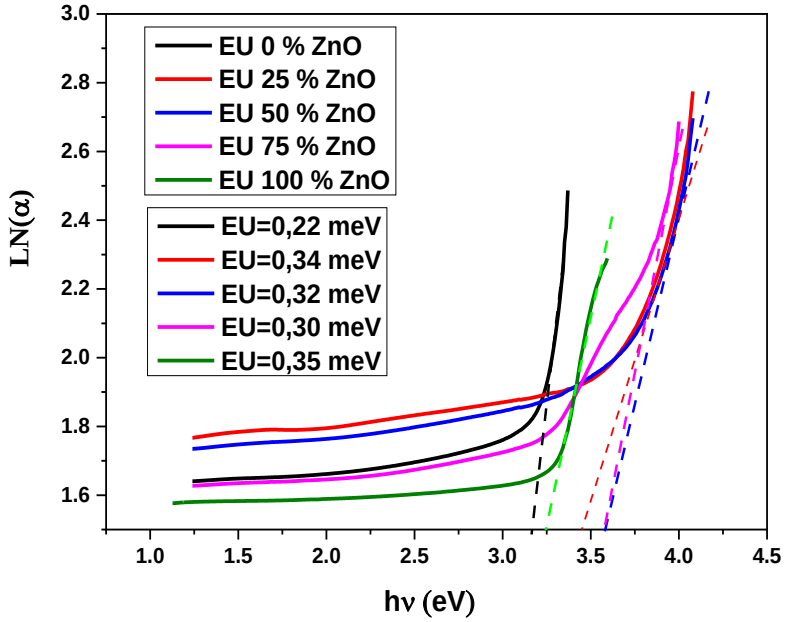


Figure III.15: ln(α) en fonction de hν pour les couches minces du ZnO / NiO.

On observe dans la figure III.16, une fluctuation de la valeur d'Urbach, avec une diminution dans les échantillons contenant une proportion élevée d'oxyde de nickel, par rapport aux autres proportions qui contiennent une quantité importante d'oxyde de zinc. Cela est dû aux variations dans le degré de désordre (désorganisation), ce qui influence leurs propriétés optiques.

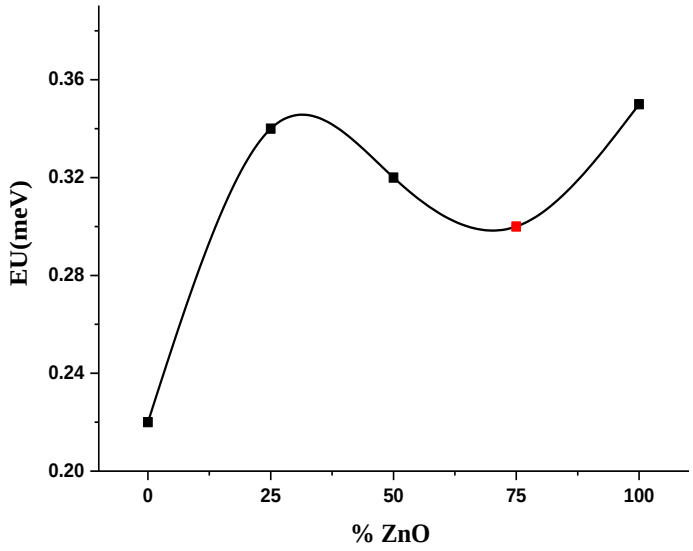


Figure III.16: L'énergie d'Urbach en fonction de pourcentage de ZnO.

CamScanner

La figure III.17, présente la variation du gap optique et celle du désordre pour les films du ZnO préparés à différents mélanges de NiO, le gap optique et le désordre varient de manière inverse. Cette variation inverse est logique parce qu'avec une diminution du désordre l'énergie de gap généralement augmente proportionnellement ave la variation du pourcentage de ZnO.

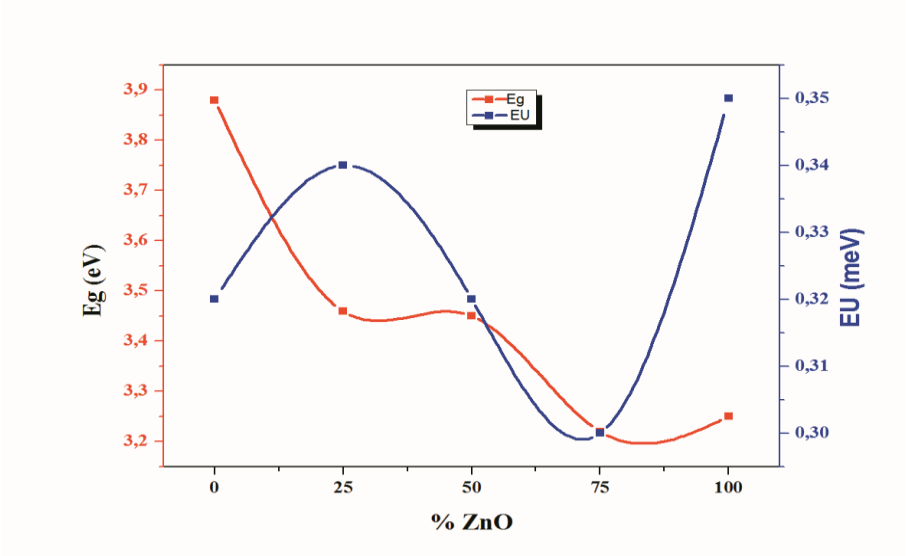


Figure III.17: L'énergie de gap et du désordre (queue d'Urbach) en fonction du pourcentage de ZnO.

III.3.5 Gap optique et désordre

À partir de la figure III.18, on remarque que les valeurs des énergies du gap et de l'énergie d'Urbach sont inversement proportionnelles. Cette variation est logique car elle reflète le degré de perturbation de la matière, tandis que le gap optique dépend de la différence d'énergie entre les deux bandes. Lorsque la perturbation (c'est-à-dire l'agitation de la matière) augmente, les queues des bandes s'élargissent, ce qui réduit le gap optique. Par conséquent, une augmentation de la perturbation s'accompagne d'une diminution du gap.

CamScanner

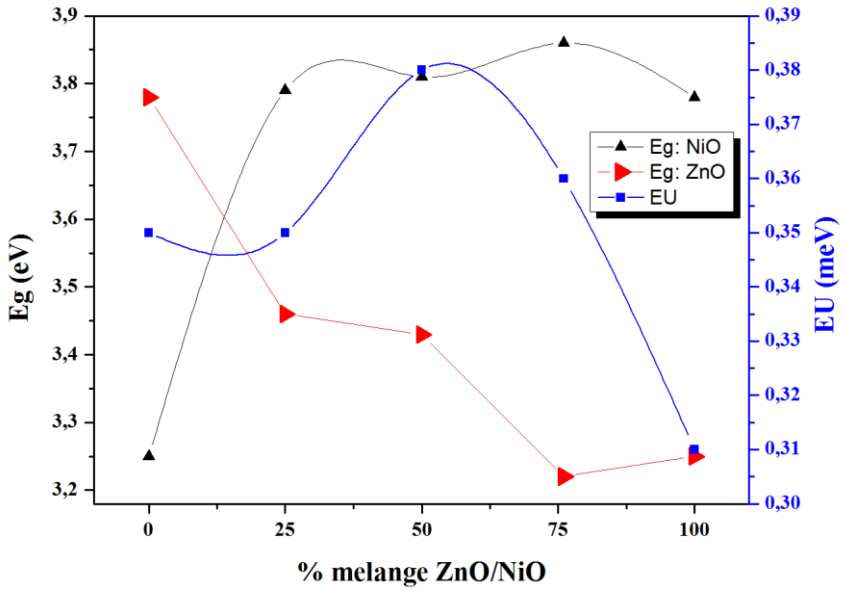


Figure III.18: L'énergie de gap et du désordre (queue d'Urbach) en fonction du pourcentage de ZnO.

III.4 Les propriétés électriques

La figure III.19 et le tableau III.4 montrent l'évolution de la conductivité du mélange l'oxyde de zinc et de l'oxyde de nickel, cette courbe indique que la conductivité des échantillons augmente avec l'augmentation de la proportion de zinc, atteignant une valeur maximale de 0,022 $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ à 50 % de zinc (50 % nickel). Cette augmentation de la conductivité avec la concentration de zinc peut être expliquée par plusieurs raisons, notamment l'augmentation du nombre de porteurs de charge (électrons). Cependant, une diminution de la conductivité est observée dans les plages (0 % à 25 %). Cette baisse peut probablement s'expliquer par une diminution du mouvement des porteurs de charge en raison de l'orientation du cristal de zinc et présence élevé du pourcentage d'oxyde de nickel allant jusqu'à 75 %, ainsi que par la réduction de la taille des grains, ce qui augmente la diffusion des porteurs de charge à travers les joints entre grains.

CamScanner

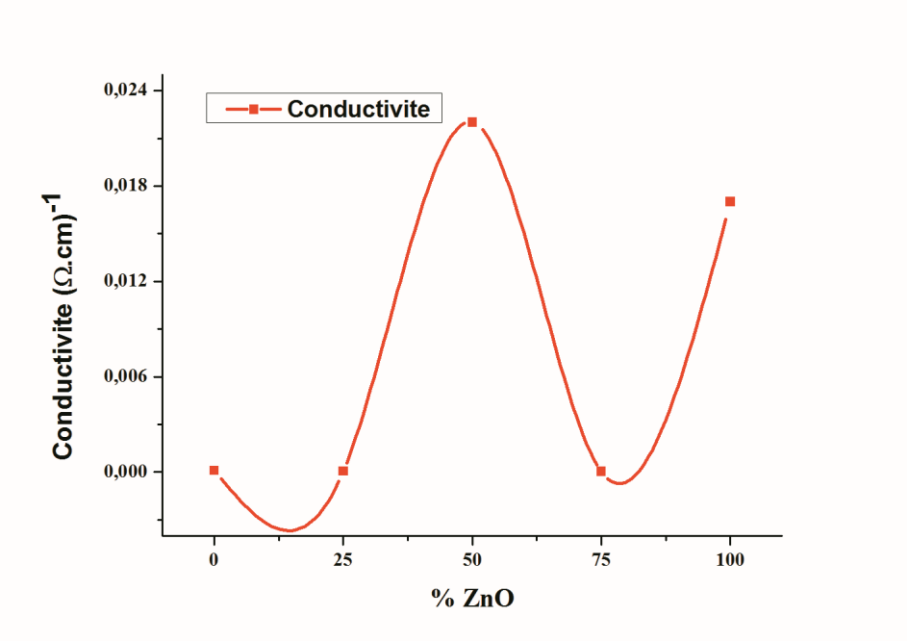


Figure III.19: Conductivité en fonction du pourcentage de ZnO.

Tableau III.4: Valeurs de la conductivité électrique du mélange ZnO/NiO.

Echantillons	**% Mélange ZnO/NiO**	**Conductivité (σ) (Ω.cm) $^{-1}$**
e_1	0 % ZnO 100 % NiO	$9,16x10^{-5}$
e_2	25 % ZnO 75 % NiO	$4,45x10^{-5}$
e_3	50 % ZnO 50 % NiO	0,022
e_4	75 % ZnO 25 % NiO	$3,38\ x10^{-5}$
e_5	100 % ZnO 0 % NiO	0,017

CamScanner

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de l'analyse des caractéristiques optiques et électrique des échantillons préparés. L'évolution de ces propriétés physiques en fonction du type de substrats utilisé a été étudiée et analysée. Nous avons constaté que les résultats obtenus sont d'une manière générale acceptable et sont en accord avec des résultats d'autres auteurs.

CamScanner

Conclusion générale

CamScanner

Conclusion générale

Ce travail porte sur l'étude des propriétés structurales et optiques de mélanges de couches minces de ZnO et NiO préparés à différents pourcentages. Les films ont été déposés sur des substrats en verre en utilisant la technique de décomposition par pulvérisation thermique chimique (SPT) à une température de 450°C. Ce choix de procédé est motivé par sa simplicité, son coût réduit, ainsi que par la possibilité de moduler de nombreux paramètres pour contrôler la procédure de dépôt selon les besoins de l'étude. De plus, cette technique permet également de déposer de grandes surfaces de films minces.

Dans le premier chapitre, nous avons effectué une étude théorique sur les couches minces, en commençant par un aperçu historique des réalisations des chercheurs dans ce domaine afin de les développer et d'obtenir des informations importantes pour déterminer leurs domaines d'application, en particulier dans le domaine de l'électronique optique. Ensuite, nous avons défini le concept de couches minces, passé en revue les différentes méthodes de dépôt, et choisi la technique de pulvérisation thermique chimique pour notre étude en raison de ses avantages. Après cela, nous avons abordé la manière dont les couches se forment sur les substrats en verre, et enfin, nous avons présenté les techniques de caractérisation utilisées pour analyser les échantillons, notamment, la spectroscopie par rayons ultraviolets, en expliquant le principe de fonctionnement de chaque appareil et d'éventuelles caractérisations électriques.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté la définition des oxydes transparents liés à notre étude, ainsi que l'examen de leurs propriétés structurelles, morphologiques, optiques, électroniques et électriques, en abordant également leurs différents champs d'application.

Dans le troisième chapitre, nous avons eu l'opportunité de préparer des mélanges avec différentes proportions d'échantillons d'oxyde de zinc et d'oxyde de nickel. Ces derniers ont été déposés sous forme de couches minces sur des substrats en verre en utilisant la technique de pulvérisation par spray pyrolyse à une température de 450°C. Dans les mêmes conditions, et en utilisant plusieurs techniques de caractérisation, nous avons obtenu des résultats résumés en plusieurs points.

L'étude a porté sur la composition des mélanges préparés, ainsi que sur l'analyse des spectres d'absorption et de transmission dans les domaines des rayons ultraviolets, visibles et

CamScanner

infrarouges. Les résultats ont révélé des caractéristiques distinctives de ces échantillons dans différents spectres.

- Les propriétés optiques des couches minces de mélanges d'oxyde de zinc et d'oxyde de nickel varient :

- La transmission des couches minces d'oxyde de zinc varie entre 35 % et 79 %, tandis que celle de l'oxyde de nickel se situe entre (27 % et 47 %).
- La largeur de la bande interdiction optique varie entre (3,22 eV et 3,86 eV) pour l'oxyde de zinc, et entre (3,25 eV et 3,88 eV) pour l'oxyde de nickel, avec une énergie d'Urbach comprise entre (0,22 meV et 0,35 meV). La valeur maximale de 3,88 eV du gap optique est atteinte pour l'échantillon (e_1) à 100 % NiO, tandis que la valeur minimale apparaît à 75 % ZnO 25 % NiO. Alors que la valeur maximale de désordre (Énergie d'Urbach) est de 0,35 meV enregistré pour 100 % NiO, tandis que la valeur minimale de 0,22 meV est obtenu pour 100 % ZnO ce qui est en accord avec la littérature.

- Les propriétés électriques des couches minces d'alliages d'oxyde de zinc et d'oxyde de nickel montrent que la conductivité augmente avec la proportion de zinc, en particulier à 50 % ZnO 50 % NiO, ce qui est attribué à une augmentation du nombre de porteurs de charge. Une baisse de la conductivité a également été observée à certain pourcentage, ce qui est considéré comme lié à une diminution de la concentration des impuretés. De plus, la réduction de la taille des grains contribue également à augmenter la diffusion des porteurs de charge à travers les joints entre les grains.

En fin, la technique de pulvérisation par pyrolyse thermique (application) est une méthode efficace pour la fabrication de couches minces de mélanges d'oxyde de zinc et de nickel de haute qualité pour éventuelle application telle qu'optoélectronique.

Perspective :

Comme perspective, nous pouvons envisager l'utilisation :

- Caractérisation par rayon X (DRX) et MEB
- Dopage par d'autre matériau comme (Cuivre, aluminium, Indium…)

CamScanner