République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

Thème :

Caractérisation et étude des films minces d'oxyde de zinc co-dopés au (Sn, Ni) préparés par la technique de spray pyrolyse.

Présenté par :

ZOGHBI INES

Devant le jury :

Mouna BOUHELAL	Pr	Président	Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi – Tébessa –
Mourad KHECHBA	MCA	Rapporteur	Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi – Tébessa –
Souheila ZOUAI	MCA	Examinateur	Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi – Tébessa –

Soutenue le : 17/06/2026

Scanné avec CamScanner

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa –

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

Thème :

Caractérisation et étude des films minces d'oxyde de zinc co-dopés au (Sn, Ni) préparés par la technique de spray pyrolyse.

Présenté par :

ZOGHBI INES

Devant le jury :

Mouna BOUHELAL	Pr	Président	Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi – Tébessa –
Mourad KHECHBA	MCA	Rapporteur	Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi – Tébessa –
Souheila ZOUAI	MCA	Examinateur	Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi – Tébessa –

Soutenue le : 17/06/2026

Remerciements

Je remercie avant tout Allah, de m'avoir donné la force, la santé, la patience et la volonté durant toutes ces longues années.

Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de mémoire, Monsieur le Docteur ***Dr. Mourad KHECHB***, Maître de conférences classe "A" au sein du département des Sciences de la Matière à l'Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa –, pour sa précieuse initiative d'avoir proposé le sujet de ce mémoire, ainsi que pour les efforts considérables qu'il a déployés dans notre encadrement, ses remarques scientifiques pertinentes et ses conseils judicieux qui ont grandement contribué à l'enrichissement et à la réussite de ce travail, son soutien constant a été une lumière qui nous a guidés avec confiance et rigueur dans notre parcours de recherche scientifique.

Je tiens à remercier le ***Pr. Mouna BOUHELAL***, professeur au sein du département des Sciences de la Matière à l'Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa –, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame ***Dr. Souheila ZOUAI***, Maître de conférences classe "A" au sein du département des Sciences de la Matière à l'Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa –, pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Messieurs le professeur ***Pr. Hichem FARH*** de l'université Larbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi, pour les mesures de L'effet de Hall. Je remercie en particulier toute l'équipe du ***Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique (LPAT)***. Je ne saurais oublier de remercier ***M^{elle} .Souraya MOUAKHER***.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues et amis qui m'ont accompagné, encouragé et soutenu durant la réalisation de ce mémoire.

Enfin, à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, je témoigne ma profonde gratitude.

إهـــداء

مهما كتبت مـن عبـارات لـن أجـد أصـدق مـــن قـــوله تعـالى:(يـرفع الله الـذين آمنـوا منكـم والـذين أوتـوا العلـم درجـات) .فالحمـد لله حمـدا كثيـرا طيبـا مبـاركا فيـه هـاقـد انطـوت صفحـة مـن صفحـات الحيـاة كـان فيـــها الجـد والاجتهـاد

إلى نفســي التي قـالـت انا لـــها سأنالـــها وأخيـــرا هـا أنا اليـوم أقـف على عتبـة تخـرجي أقطـف ثمـار تعبي وأرفـع قبعـتي بكـل فخـــر

إلى مـــن جعـل الله الجنـة تحـت أقـدامها ، واحتضني قلبـــها قبـل يـدها ، وسهلت لـي الشـدائد بدعـــائها .. إلى القلـب الحنـــون والشمعـة التـي أضـاءت لي ليـالي الظلمـات ، ســـر قـــوتي ونجـاحي ومصبـاح دربي.

(أمـــي الحـبيبة)

إلى السنـد والعـــزوة، إلى مـــن لـم يبخـل يومـاً بجهـد أو دعـاء ، إلى الرجـل الـذي أستنـد عليـه كالجبـل ولا يميـل ، من زرع في الطمـــوح وحصـدت اليـوم بفضلـــه النجـاح .كلمـات الشكـــر لا تكفيـك ، فأنت الفخـــر الـذي أتبـاهى بـه في كل خطـــوة.

(والـــدي الغـالي)

الى ضلعي الثـابت وأمـان أيـامي ، ملهمي نجـاحي ، إلى مـــن شـددت عضـدي بهـم فكانـوا لي ينابيع أرتـوي منهـا صفـو أيـامي قـــرة عيني.

(خطيبي أخـــواني أخـواتي)

عـائلتي التي اختـرتها وأحبتني إلى أســرة خطيبي الكـريمة شكـرًا لـوجودكم الصـادق لـحضوركم الـداعم. ولقلـوبكم الـــرحيمة التي كـانت دومـا قـريبة مني لكـم مـن القلب كل الامتنـان والوفـاء.

إلى أسـاتذتي الأفـاضل كل باسمـه ومقامـه شكـراً بحجـم السمـاء على كل مـا غـرستموه فينـا من علمٍ ومعـرفة، وعلى جهـدكم الـذي لا يقـدر بثمن. أنتم النـور الـذي أضـاء طـريقي، والقـدوة التي تعلمـت منهـا معـاني الجـد والاجتهـاد. عطـاؤكم سيبقى أثـراً خـالداً في حيـاتي، فلكـم مني كـل الامتنـان والتقديـر، وأسـأل الله أن يجـزيكم عنـا خيـر الجـزاء ويبـارك في جهـــودكم.

إلى جميـع أفـــراد عـائلتي، إلى صديقـاتي العـزيزات دون استثنـاء،(خاصـة زهـــرة وذكـــرى) وإلى كـل من سـاهم في إنجـاز هـذا العمـل من قـريب أو بعيـد، سـواء بكلمـة أو بدعـــوة صالحـة.

اهـديكم هـذا الإنجـاز وثمـرة نجـاحي الـذي طالمـا تمنيتـه ، هـا أنا اليـوم أتممت أول ثمـراته ، راجيـة من الله سبحانه وتعـالى أن ينفعني بمـا علمني، وأن يلهمني ما أجهـل، ويجعلـه حجـة لي لا علي.

زكـيي إينـاس



Table des matières

Table des matières

Liste des tableaux …… I
Liste des figures …….. II
Liste des symboles …….. IV
Abréviations……. V
Introduction générale…… 01

Chapitre I : Généralités et étude bibliographique

I.1.Généralités sur les couches minces …… 03
I.1.1.Définition des couches minces …….. 03
I.1.2.Procédure de dépôt des couches minces …… 03
I.1.3.les techniques d'élaborations des couches minces…….. 05
I.1.3.1.Méthodes physiques ……. 05
A. Ablation laser…… 05
B. Pulvérisation cathodique…… 06
C. Evaporation thermique sous vide ……. 07
I.1.3.2.Méthodes chimiques…….. 08
A. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ……. 08
B. Dépôt chimique en solution ……..… 09
I.2. Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) ……... 10
I.2.1. Définition d'un matériau TCO……..….. 10
I.2.2. Critère du choix de TCO……..…... 11
I.3.L'oxyde de zinc (ZnO) ……..…… 12
I.3.1.Histoire des recherches sur l'oxyde de zinc (ZnO) ……. 12
I.3.2.Propriétés de ZnO ……..…. 13
I.3.2.1.Propriétés structurales …… 13
I.3.2.2.Propriétés électriques du ZnO……..… 14
I.3.2.3.Propriétés optiques du ZnO ……... 15

I.3.3.Applications de couches minces ZnO …… 15
I.3.3.1.Application aux photopiles solaires…… 15
I.3.3.2.Capteurs piézoélectrique ……..……. 17
I.3.3.3.Capteurs de gaz ……..... 17

Chapitre II: Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation.

II.1.Spray pyrolyse …… 19
II.1.1.Principe général de spray pyrolyse …… 19
II.1.2.Solutions de départ (source) …….. 19
II.1.3.Génération des gouttelettes (transport) ……... 20
II.1.4.Réaction chimique sur le substrat (dépôt) ……. 21
II.1.5.Choix de la méthode spray pyrolyse ……... 21
II.2.Procédures expérimentales ……. 21
II.2.1.Choix du substrat du dépôt……... 21
II.2.2.Préparation des substrats……. 21
II.2.3.Préparation des solutions ……. 22
II.2.4.Conditions expérimentales ……. 23
II.2.5. Dépôt des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) ……..… 23
II.3.Techniques de caractérisation …… 25
II.3.1.Diffraction des rayons X…… 25
II.3.1.2.Principe général de la diffraction des rayons X…… 25
II.3.1.3.Détermination de la taille des cristallites…….. 26
II.3.2. Spectrophotométrie UV-Visible…… 27
II.3.2.1.Mesure de l'épaisseur des couches minces……..... 28
II.3.2.2.Détermination du coefficient d'absorption……... 29
II.3.2.3. Détermination du gap optique……..... 29
II.3.2.4. Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre)……. 30
II.3.3. Effet Hall…… 31

Chapitre III: Résultats et discussions.

III.1.Propriétés structurales……..….. 33
III.2.Propriétés optiques……. 36
III.2.1.Transmittance ……..... 36
III.2.2.Gap optique et désordre…….. 38
III.3. Propriétés électriques ……... 40
Conclusion……. 43
Références……. 45
Annexes……. 53

Liste des tableaux

N° Tableaux	Titre	Page
I.1	*Facteurs de qualité pour quelques TCO.*	12
I.2	*Propriétés optiques d'oxyde de zinc ZnO.*	15
II.1	*Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces de ZnO pur et co-dopées au Sn et Ni par spray pyrolyse.*	23
II.2	*Conditions expérimentales du dépôt des couches minces de ZnO : x at.% (Sn,Ni) où (x=0,3,5,7 et 10).*	26
III.1	*Valeurs de la taille moyenne des cristallites et de la microcontrainte des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) pour différents taux de co-dopage.*	35
III.2	*Valeurs du gap optique et de l'énergie d'Urbach des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) pour différents taux de co-dopage.*	38
III.3	*Paramètres électriques des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) pour différents taux de co-dopage.*	40

Liste des figures

N° Figure	Titre	Page
I.1	*(a) Matière à l'état massif (b) Films minces (c) Films minces commerciaux.*	03
I.2	*Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication des couches minces.*	04
I.3	*Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts.*	05
I.4	*a) Schéma illustrant le principe de l'ablation par laser b) Graphique.*	06
I.5	*Schéma illustrant le dépôt par pulvérisation cathodique.*	07
I.6	*Schéma simplifié du système de dépôt des couches minces par la technique d'évaporation thermique sous-vide.*	07
I.7	*Schéma de principe de dépôt (CVD).*	09
I.8	*Augmentation du nombre de publications sur l'oxyde de zinc selon la base de données bibliographiques SCOPUS.*	12
I.9	*Types de structures cristallines du composé ZnO (bleu : atomes de zinc, vert : atomes d'oxygène)*	13
I.10	*Schéma illustrant la cellule de la structure hexagonale du composé ZnO.*	14
I.11	*Coupe de la cellule $CuInSe_2$ (R_2/R_1)/CdS (mince)/ZnO/I.T.O/Pyrex.*	16
I.12	*Schéma d'un résonateur SAW de ZnO/SiO_2/Si.*	17
I.13	*Fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur.*	18
II.1	*Schéma de principe du dispositif de spray pyrolyse.*	20
II.2	*Lames de verre utilisées.*	22
II.3	*Protocole suivi pour déposer des films minces de ZnO :x (Sn,Ni) at.% (x=0,3,5,7 et 10) par spray pyrolyse.*	24
II.4	*Principe de la loi de Bragg.*	25

II.5	*Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.*	27
II.6	*Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.*	28
II.7	*Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur.*	29
II.8	*Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.*	30
II.9	*Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $(\ln \alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour une couche mince de ZnO.*	31
II.10	*Schéma descriptif de l'effet Hall.*	31
III.1	*Spectres de DRX des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) pour différents taux de co-dopage (0, 3, 5, 7 et 10 at.%).*	33
III.2	*Évolution de la taille des cristallites et de la microcontrainte des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) en fonction du taux de co-dopage.*	35
III.3	*Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) pour différents taux de co-dopage (0, 3, 5, 7 et 10 at.%).*	37
III.4	*Évolution du gap optique des couches minces de ZnO en fonction du taux de co-dopage en Sn et Ni.*	39
III.5	*Évolution du gap optique et du désordre structural des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) en fonction du taux de co-dopage.*	40
III.6	*Évolution de la conductivité électrique des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) en fonction du taux de co-dopage.*	41

Liste des symboles

Q :	*Facteur de qualité.*
σ :	*Conductivité électrique.*
α :	*Coefficient d'absorption.*
R_S :	*Résistance carrée.*
T :	*Transmission totale dans le visible.*
R :	*Réflectivité totale dans le visible.*
D :	*Taille moyenne des cristallites.*
θ :	*L'angle de diffraction en degré.*
λ :	*Longueur d'onde du faisceau de rayons X.*
d :	*Epaisseur de la couche mince.*
S :	*Indice de réfraction du substrat.*
T_M :	*Transmittance maximale.*
T_m :	*Transmittance minimale.*
E_{Opt} :	*Energie du gap optique.*
E_{00} :	*Energie d'Urbach (le désordre).*
ρ :	*Résistivité électrique.*
n :	*Concentration en porteurs de charges.*
μ:	*Mobilité.*
B :	*Champ magnétique.*
R_H :	*Constante de HALL.*
V_H :	*Tension de HALL.*

Abréviations

PVD :	*Dépôt physique en phase vapeur (en anglais : Physical Vapor Deposition).*
CVD:	*Dépôt chimique en phase vapeur (en anglais : Chemical Vapor Deposition).*
DC :	*Courant direct.*
RF :	*Radiofréquence.*
PECVD :	*Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (en anglais : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).*
MOCVD :	*Dépôt chimique en phase vapeur organométallique (en anglais : Metal Organical Chemical Vapor Deposition).*
TCO :	*Oxydes transparents et conducteurs (en anglais : Transparent Conductivité Oxide).*
CdO :	*Oxyde de cadmium.*
SnO_2 :	*Dioxyde d'étain.*
LED :	*Diodes électroluminescentes.*
ZnO :	*Oxyde de zinc.*
SAW :	*dispositifs à ondes acoustiques de surface (Surface Acoustic Wave).*
DRX :	*Diffraction des rayons X.*
Sol-Gel :	*Solution-Gélification.*
UV :	*Ultra-Violet.*
Vis :	*Visible.*



Introduction Générale

Introduction générale

Au cours des dernières années, les couches minces d'oxydes conducteurs transparents (TCOs) ont suscité un intérêt croissant grâce à leurs propriétés structurales, électriques et optiques remarquables. Parmi ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) occupe une place importante et fait partie des composés les plus utilisés dans les applications technologiques modernes. Ce matériau a attiré une grande attention scientifique et industrielle, notamment sous forme de couches minces, en raison de ses propriétés physiques intéressantes, telles que son caractère semi-conducteur de type n ainsi que sa forte transparence dans le domaine du visible. Ces caractéristiques font du ZnO un matériau prometteur pour diverses applications pratiques, notamment les capteurs de gaz, les cellules solaires, la photocatalyse et d'autres domaines technologiques avancés.

Les propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) sont fortement influencées par la méthode de préparation ainsi que par les conditions de dépôt adoptées lors de l'élaboration. Afin d'obtenir des couches minces de haute qualité, caractérisées par une grande transparence optique et de bonnes propriétés électriques tout en maintenant un faible coût de fabrication, une attention particulière est accordée au contrôle des paramètres d'élaboration, aux traitements thermiques, à la nature des substrats utilisés ainsi qu'à l'effet du dopage par différents éléments.

Plusieurs méthodes bien connues sont couramment utilisées pour la préparation des couches minces de ZnO telles que : l'évaporation thermique, la pulvérisation cathodique, Sol-Gel et spray pyrolyse. Parmi ces différentes techniques utilisées, nous avons choisi la méthode de spray pyrolyse dans le cadre de ce travail. Ce choix est justifié par les nombreux avantages qu'offre cette technique, notamment la disponibilité du système de dépôt, sa simplicité, son faible coût ainsi que la bonne homogénéité des films obtenus.

Dans ce contexte, ce travail porte essentiellement sur d'une part l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc ZnO à l'aide de la méthode de spray pyrolyse et, d'autre part, l'étude de l'influence de co-dopage atomique avec l'étain (Sn) et le nickel (Ni), comme paramètres physiques, sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches ZnO. Les techniques expérimentales d'analyse mises en œuvre sont la diffraction des rayons X pour

les caractérisations structurales, la spectrophotométrie UV-Vis et l'effet de Hall pour l'étude des propriétés optiques et électriques respectivement.

En plus de l'introduction, de la conclusion et des références bibliographiques, le contenu de ce mémoire est présenté en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les oxydes conducteurs transparents (TCOs) en général, et en particulier sur les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), en abordant leur structure cristalline, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs diverses applications.

Le deuxième chapitre porte sur la méthode de préparation adoptée, à savoir la technique de spray pyrolyse, où le principe de cette technique ainsi que les différents paramètres de dépôt influençant la qualité des couches minces sont présentés. Ce chapitre décrit également le processus d'élaboration des couches minces de ZnO, ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons étudiés.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus concernant les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO élaborées, en analysant l'effet du co-dopage.



CHAPITRE I:

Généralités et étude bibliographique.

Dans ce chapitre, nous passons en revue les concepts théoriques et les références bibliographiques essentielles pour la compréhension de l'étude. Nous commençons par présenter les définitions générales et les principes liés à la préparation et à la formation des couches minces, puis nous abordons l'étude des oxydes transparents conducteurs (TCO), en nous concentrant particulièrement sur l'oxyde de zinc (ZnO), en raison de ses propriétés physiques et chimiques qui en font un matériau prometteur pour de nombreuses applications technologiques.

I.1.Généralités sur les couches minces :

I.1.1.Définition des couches minces :

Le terme « couches minces » désigne une couche solide déposée, ou un empilement de plusieurs couches, dont l'épaisseur ne dépasse que quelques micromètres (µm) [1] ,Ces couches sont extrêmement fines par rapport au matériau à l'état massif (bulk), de sorte que l'effet de l'épaisseur (d) peut être négligé dans l'analyse géométrique et physique, par rapport aux dimensions en longueur (L) et en largeur (W). Cette relation s'exprime ainsi : (WL>>d), Comme illustré dans la figure I.1 [2]. La deuxième propriété essentielle des films minces réside dans leur étroite liaison avec le substrat sur lequel ils sont déposés, ce qui confère au substrat une influence importante sur la structure et les propriétés physiques du film. Selon le type de substrat, les propriétés d'un film mince de même matériau et de même épaisseur peuvent varier, et l'intérêt des films minces réside dans leur capacité à conférer des propriétés spécifiques et distinctives à la surface du substrat [3].

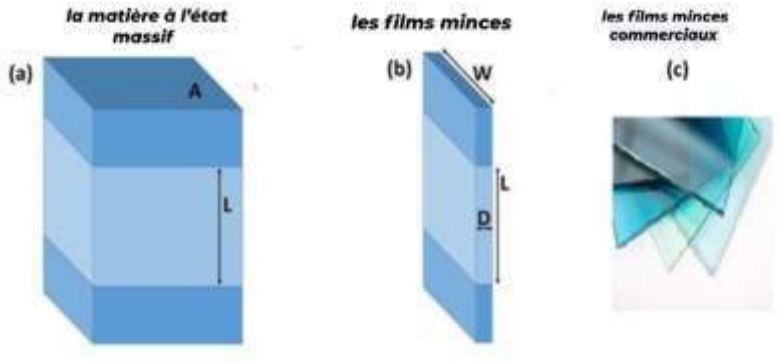


Figure I.1 **:** *(a) Matière à l'état massif (b) Films minces (c) Films minces commerciaux.*

I.1.2.Procédure de dépôt des couches minces :

L'élaboration des couches minces s'effectue selon une succession d'étapes comprenant la génération des espèces à partir de la source, leur transport vers le substrat, le dépôt du film et, en phase finale, sa caractérisation (Figure I.2). Le matériau source peut être à l'état solide,

liquide ou gazeux. Lorsque la source est solide, le transfert vers le substrat se fait par vaporisation à travers diverses techniques telles que l'évaporation thermique, le canon à électrons, l'ablation laser ou la pulvérisation ionique, regroupées sous l'appellation de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Lorsque le matériau est introduit sous forme de gaz ou obtenu par réactions chimiques en phase vapeur, le procédé relève alors du dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

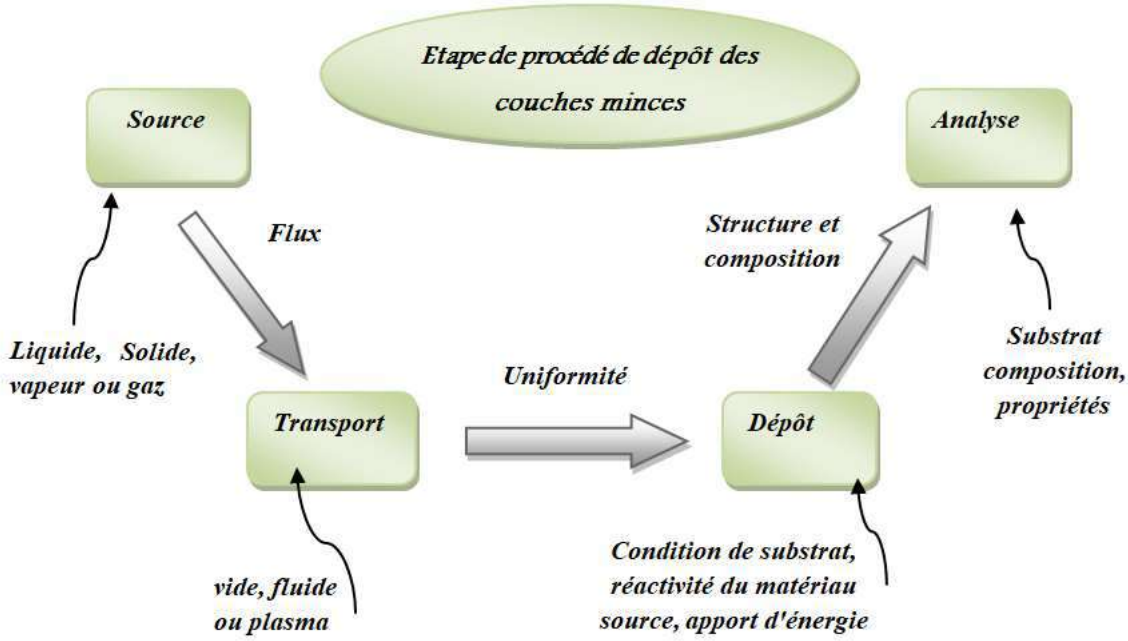


Figure I.2 : *Carte conceptuelle représente les étapes du procédé de fabrication des couches.*

L'homogénéité du flux des espèces atteignant la surface du substrat dépend fortement du milieu de transport. En conditions de vide, les particules se propagent suivant des trajectoires quasi rectilignes, tandis que dans les milieux gazeux elles subissent de nombreuses collisions, ce qui rend l'uniformité du flux tributaire des paramètres d'écoulement et de diffusion. Bien que les procédés sous vide soient généralement associés au PVD et ceux en milieu gazeux au CVD, cette distinction n'est pas absolue, certaines techniques de PVD opérant à des pressions élevées et certaines variantes du CVD, telles que l'épitaxie par faisceau chimique, étant réalisées sous vide [4].

Le recours à un plasma constitue une alternative permettant d'activer les mécanismes de formation des couches à basse température, que ce soit en régime de vide ou à pression modérée. Le dépôt proprement dit s'effectue par nucléation suivie de coalescence, conduisant à la formation d'un film continu. La morphologie et les propriétés du film dépendent des caractéristiques de la source, des conditions de transport et de l'état de surface du substrat, ainsi que de l'énergie fournie à la surface, notamment la température du substrat et

l'interaction avec les photons ou les ions. Enfin, le film élaboré fait l'objet d'une étape de caractérisation afin d'évaluer ses propriétés et la qualité du dépôt [4].

I.1.3. les techniques d'élaborations des couches mince :

En raison de leurs nombreuses applications, les couches minces ont suscité un grand intérêt chez les chercheurs, ce qui a conduit au développement de techniques de préparation plus précises et efficaces. Les progrès scientifiques ont permis de contrôler l'épaisseur, l'homogénéité et d'améliorer les propriétés des couches. En général, les méthodes de préparation se divisent en deux catégories principales (Figure I.3): physiques (PVD) et chimiques (CVD).

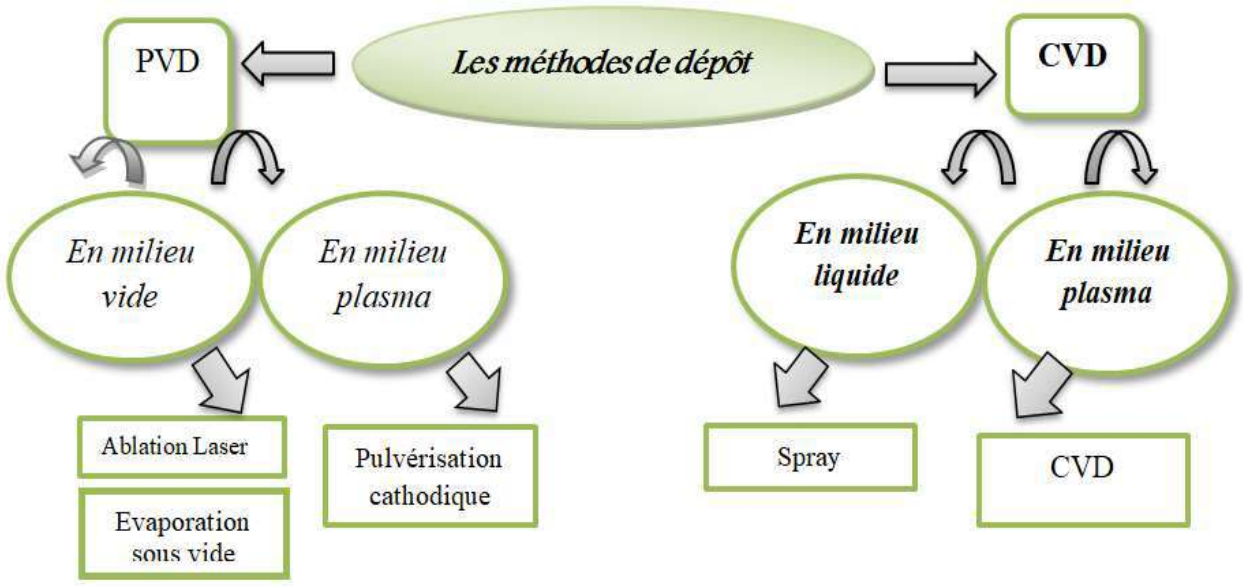


Figure I.3 : *Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts.*

I.1.3.1.Méthodes physiques :

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) présentent plusieurs avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Elles permettent d'obtenir des couches plus denses et plus compactes, tout en assurant un contrôle plus précis de l'épaisseur et de la composition du film.

A) <u>Ablation laser</u> :

Cette technique consiste à diriger un faisceau laser sur un matériau spécifique appelé cible, placé à l'intérieur d'une chambre sous vide secondaire [5]. Lorsque le laser frappe la surface de la cible, le matériau absorbe une partie de son énergie, ce qui entraîne l'éjection d'une quantité importante de matière (Figure I.4).

La matière éjectée se transforme en vapeur dense et lumineuse appelée plasma, qui constitue l'étape fondamentale du processus de dépôt. Le seuil de densité d'énergie nécessaire à la formation du plasma dépend de la nature et de la structure du matériau cible, ainsi que des caractéristiques de la source laser, telles que la longueur d'onde et la durée de l'impulsion [6].



Figure I.4 : *a) Schéma illustrant le principe de l'ablation par laser b) Graphique*

B) Pulvérisation cathodique :

Dans cette technique, le substrat est placé dans une enceinte contenant un gaz - généralement de l'argon- à basse pression, où une décharge électrique est générée dans le milieu gazeux (Figure I.5). Cette décharge provoque l'ionisation des atomes du gaz et la formation d'ions positifs. Ces ions sont ensuite accélérés sous l'effet de la différence de potentiel appliquée et se dirigent vers la cathode constituée du matériau à déposer, avec laquelle ils entrent en collision, déclenchant ainsi le processus de dépôt [7]. Sous l'effet du bombardement du cathode par des ions de haute énergie, des atomes sont éjectés de sa surface par transfert d'énergie, puis traversent l'enceinte pour se déposer sur le substrat en formant une couche mince. Dans certains cas, un gaz réactif est ajouté à l'argon dans l'enceinte afin de réagir avec les atomes pulvérisés pendant leur trajet ou au moment de leur dépôt, ce qui permet d'obtenir le composé souhaité. Ce procédé est appelé pulvérisation cathodique réactive.

Cette technique permet d'élaborer des couches présentant une faible résistivité électrique, une bonne précision chimique (stœchiométrie) ainsi que des propriétés optiques satisfaisantes dans le domaine du visible [8].

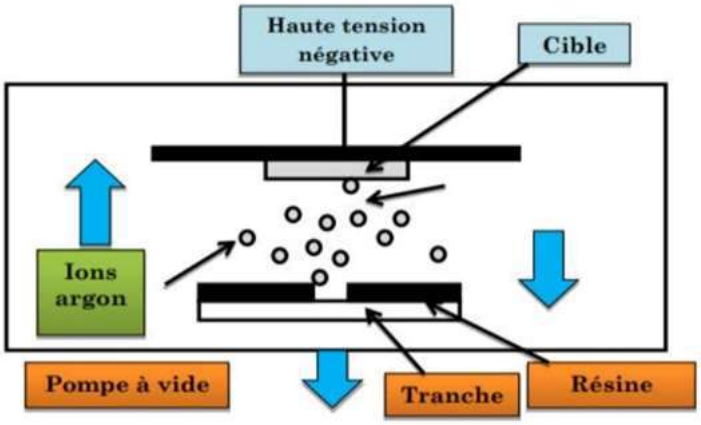


Figure I.5 : *Schéma illustrant le dépôt par pulvérisation cathodique* [8].

Il existe trois types de cette technique : Évaporation cathodique (DC), Évaporation par radiofréquence (RF), Évaporation assistée par magnétron.

C) <u>Evaporation thermique sous vide</u> :

Cette méthode repose sur la transformation du matériau à déposer en vapeur ou en état de sublimation en le chauffant à des températures élevées, et ce processus se déroule dans un milieu sous vide (Figure I.6) [9]**.** Les matériaux à déposer sont chauffés à l'aide de plusieurs techniques, telles que le chauffage par effet Joule pour les matériaux à faible point de fusion, ou le chauffage par un faisceau d'électrons concentré et de haute énergie pour les matériaux résistants à la chaleur. Afin d'obtenir un dépôt efficace, la surface du substrat doit être perpendiculaire à la direction du flux de vapeur [10].

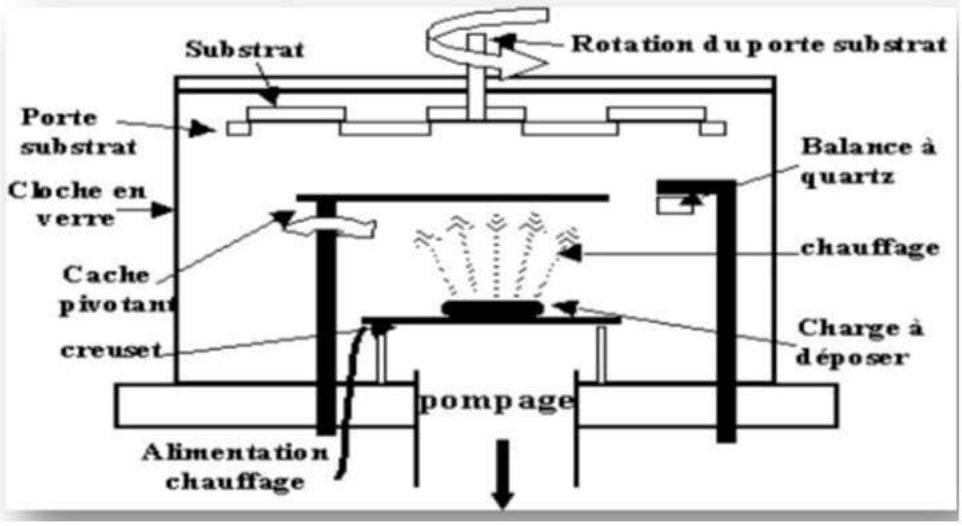


Figure I.6 : *Schéma simplifié du système de dépôt des couches minces par la technique d'évaporation thermique sous-vide* [11].

La méthode d'évaporation thermique est l'une des techniques les plus simples et les plus répandues pour le dépôt de couches minces, car elle permet d'obtenir des matériaux purs, en particulier lorsque la pression est faible, de l'ordre de 10^{-6} Torr. Cette méthode ne nécessite pas de milieu plasma, contrairement à la plupart des techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Cependant, elle présente des difficultés pour le dépôt de matériaux très résistants à la chaleur ou à faible pression de vapeur, le contrôle de la composition chimique des alliages reste limité, et les couches déposées peuvent être contaminées par des réactions avec le creuset, le filament ou par le dégazage des parois lors du chauffage [11].

I.1.3.2.Méthodes chimiques :

Les méthodes chimiques de dépôt des couches minces sont considérées comme des techniques qui reposent essentiellement sur des réactions chimiques pour transférer le matériau de la source vers le substrat. Ces méthodes comprennent plusieurs techniques, telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD Chemical Vapor Deposition)), le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), ainsi que le dépôt chimique en solution (CSD Chemical Solution Deposition).

Ces procédés reposent sur la réaction de précurseurs à l'état gazeux ou liquide, ce qui conduit à la formation d'un matériau solide qui se dépose sur la surface du substrat sous forme d'une couche mince. Ces méthodes permettent également un contrôle précis des propriétés des couches déposées, telles que la composition chimique et la structure cristalline.

A) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est largement utilisée pour préparer des couches minces grâce à sa rapidité et son faible coût. Toutefois, la qualité des couches peut être influencée par la pureté et les conditions expérimentales, mais les progrès récents ont permis d'améliorer leur qualité [12].

Les films minces sont formés sur un substrat chauffé afin d'obtenir des couches présentant une morphologie spécifique. Ce processus s'effectue généralement par des réactions chimiques hétérogènes à la surface ou à proximité du substrat, à l'aide d'un équipement comprenant plusieurs composants essentiels (Figure I.7) [13].

- Un système d'introduction des précurseurs, équipé d'un débitmètre pour contrôler avec précision le flux de gaz.
- Une chambre de réaction dédiée à la réalisation du dépôt de couches minces.
- Un système fournissant l'énergie nécessaire pour activer la réaction et chauffer le substrat à la température désirée.

- Un système de mélange et de distribution des gaz, adapté aux exigences du processus de dépôt.
- Un système d'évacuation des gaz produits par la réaction, généralement à l'aide d'une pompe à vide pour maintenir la pression adéquate.

Parmi les techniques de dépôt chimique en phase vapeur les plus couramment utilisées :

- **PECVD** (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), où le plasma est utilisé pour stimuler la réaction.
- **MOCVD** (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), qui repose sur l'utilisation de précurseurs organométallique [14].

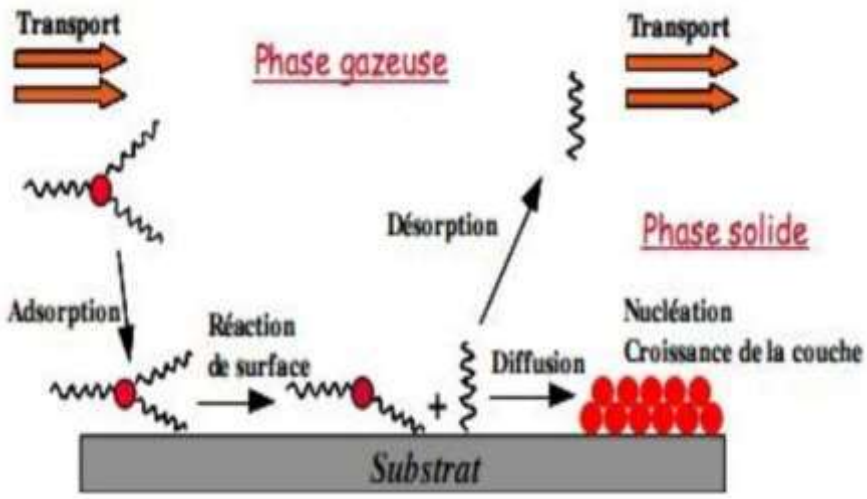


Figure I.7: *Schéma de principe de dépôt (CVD)* [14].

B) <u>Dépôt chimique en solution</u> :

- ***<u>Sol-Gel :</u>***

La technique Sol-Gel a été découverte grâce aux travaux du scientifique Ebelmen il y a plus de 150 ans [15]. Cette méthode a connu un développement important au cours des trois dernières décennies. Son principe fondamental repose sur la transformation d'une solution en un gel à travers une série de réactions chimiques, généralement à température ambiante. Pour déposer ce gel et former des couches minces, deux méthodes principales peuvent être utilisées : la méthode de trempage (immersion du substrat dans la solution) ou la méthode de centrifugation basée sur la rotation du substrat (Spin Coating) [16-17].

<u>Spin-Coating</u> : La technique Spin-Coating, ou dépôt par centrifugation, consiste à déposer une quantité de solution ou de gel sur un substrat qui tourne à grande vitesse à l'aide d'un appareil spécialisé. La rotation du substrat permet d'éjecter l'excédent de liquide sous l'effet de la force centrifuge [18], ce qui permet de former une couche mince d'épaisseur

uniforme. Ensuite, les solvants présents dans la solution s'évaporent, ces derniers étant généralement des solvants volatils à basse température [19].

Dip-Coating : Cette méthode repose sur l'immersion du substrat dans la solution à déposer, puis sur son retrait lent à une vitesse constante. La vitesse de retrait détermine avec précision l'épaisseur de la couche déposée sur la surface du substrat [20]. Lors du retrait du substrat, le liquide s'écoule sur sa surface et, une fois l'écoulement terminé, une couche mince et uniforme recouvre entièrement le substrat [21].

- ***Spray pyrolyse :***

Cette méthode constitue l'une des techniques adoptées dans le présent travail. Il s'agit d'une méthode chimique qui a connu un développement important depuis les années soixante du siècle dernier, en raison du besoin de techniques à faible coût capables de préparer des couches minces sur de grandes surfaces, notamment dans le domaine des applications photovoltaïques. Cette technique repose sur la décomposition de certains composés inorganiques, tels que les sulfures et les cyanures, sur un substrat chauffé afin de former des couches minces. Elle a été utilisée pour la première fois en 1959 par les chercheurs Auger et Hotle, qui ont réussi à préparer un film de cuivre noir sur un substrat en aluminium en utilisant une surface sélective [22].

Une solution contenant différents composés réactifs est transformée en fines gouttelettes à l'aide d'un atomiseur, puis pulvérisée sur un substrat chauffé. La température élevée de ce dernier favorise l'activation des réactions chimiques entre les constituants [23]. Cette opération peut être réalisée à l'air libre lorsque les substances utilisées ne présentent pas de danger [24]. En revanche, si elles sont nocives, elle doit être effectuée dans une enceinte sous vide, avec une pression d'environ 50 Torr [25].

La formation des films par la technique de pulvérisation pyrolytique (« Spray Pyrolysis ») se déroule selon les étapes suivantes :

- ✓ Génération de fines gouttelettes à la sortie de la buse.
- ✓ Décomposition des précurseurs à la surface du substrat chauffé sous l'effet de la pyrolyse, conduisant à la formation du film mince.

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

I.2.1.Définition d'un matériau TCO :

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont des matériaux qui associent une bonne conductivité électrique à une grande transparence dans le domaine visible, grâce à leur faible

absorption du rayonnement électromagnétique. Leur première observation remonte à 1907, lors de l'étude des couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) [26]. Le véritable développement de ces matériaux n'a réellement émergé qu'au cours des années 1930 et 1940, marqué notamment par le dépôt de deux brevets relatifs à l'oxyde d'étain (SnO_2), à la fois sous sa forme non dopée et dopée, en 1931 et 1942 respectivement [27].

Ces matériaux sont utilisés dans de nombreux domaines d'application, tels que les écrans plats, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes (LED), les interfaces optoélectroniques ainsi que les écrans tactiles. Ils interviennent également dans les systèmes de dégivrage et de prévention de la formation de buée sur les vitres automobiles. À ce jour, les oxydes transparents conducteurs les plus répandus et les plus utilisés restent les composés binaires tels que : In_2O_3, ZnO et SnO_2, ainsi que leurs dérivés dopés comme In_2O_3:Sn, ZnO:Al et SnO_2:F, qui sont élaborés par diverses techniques physiques et chimiques [28].

I.2.2.Critère du choix de TCO :

Les critères essentiels pour sélectionner les oxydes transparents conducteurs (TCO) les plus adaptés à une application donnée sont ceux qui combinent une conductivité électrique élevée et une grande transparence, ainsi qu'une valeur élevée du facteur de qualité Q (également appelé facteur de mérite (F_m)). Ce facteur est définit comme le rapport entre la conductivité électrique ($\boldsymbol{\sigma}$) et l'absorbance optique (A) dans le domaine visible, mettant ainsi en évidence la corrélation entre les propriétés électriques et optiques de ces matériaux [29-30]. Il est donné par la relation suivante :

$$Q = \frac{\sigma}{\alpha} = \frac{1}{R_s.\ln(R+T)} \quad \text{.....(I.1)}$$

Où :

σ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$): est la conductivité électrique.

α (cm^{-1}): est le coefficient d'absorption.

R_s : la résistance carrée.

T(%) : la transmission totale dans le visible.

R (%) : la réflectivité totale dans le visible.

Tableau I.1 : *Facteurs de qualité pour quelques TCO* [31].

Matériau	Facteur de qualité Q (Ω^{-1})
ZnO : F	7
ZnO : Al	5
In_2O_3 : Sn	4
SnO_2 : F	3
SnO_2 : Sb	0.4
ZnO : In	0.2

I.3.L'oxyde de zinc (ZnO) :

I.3.1.Histoire des recherches sur l'oxyde de zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc (ZnO) n'est pas un semi-conducteur récent; ses techniques de croissance et ses propriétés matérielles ont été étudiées depuis longtemps, avec les premières recherches menées dès 1912. Avec le début de l'ère des semi-conducteurs après l'invention du transistor, les paramètres du réseau cristallin du ZnO ont été déterminés en 1935, tandis que les valeurs détaillées des propriétés optiques sont devenues disponibles au milieu des années 1950. En 1960, des études systématiques ont été réalisées sur le ZnO en tant que semi-conducteur composé**.**

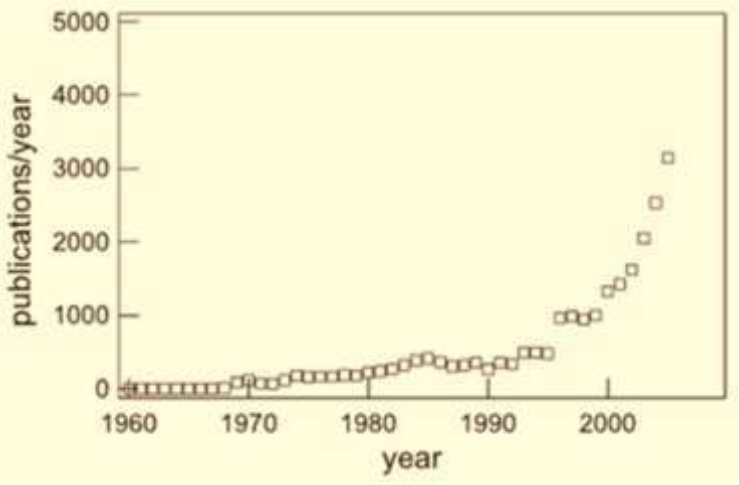


Figure I.8 : Augmentation du nombre de publications sur l'oxyde de zinc selon la base de données bibliographiques SCOPUS [32]**.**

La recherche sur l'oxyde de zinc (ZnO) en tant que matériau semi-conducteur connaît actuellement une renaissance, après des périodes d'études intensives dans les années 1950 et 1970. Bien que des films minces de haute qualité aient été préparés par dépôt chimique en

phase vapeur (CVD) dès 1970, ZnO n'a attiré un intérêt croissant que récemment. Depuis environ 1990, on observe une augmentation notable du nombre de publications sur le ZnO (Figure I.8), et des revues récentes ont également été publiées sur ses propriétés et applications [33-34].

I.3.2.Propriétés de ZnO :

I.3.2.1.Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc (ZnO) présent dans la nature est connu sous le nom de Zincite et se cristallise généralement dans la phase hexagonale compacte B4 (Würtzite) (Figure I.9,a). Cependant, il peut être synthétisé dans la phase cubique B3 (Blende) (Figure I.9,b) lorsqu'il est déposé sur certains substrats possédant une symétrie cubique. L'application d'une pression hydrostatique élevée, de l'ordre de 10 à 15 GPa, sur le ZnO de structure Würtzite entraîne sa transformation en phase B1 (Rocksalt) (Figure I.9,c), qui reste métastable [35].

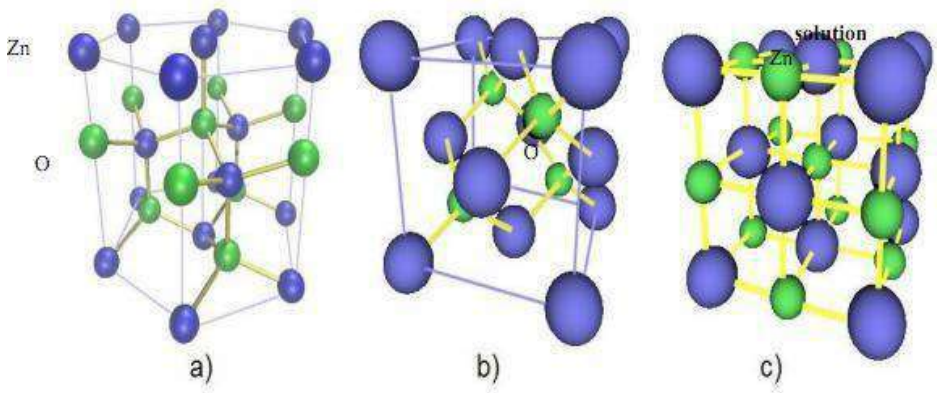


Figure I.9 **:** *Types de structures cristallines du composé ZnO (bleu : atomes de zinc, vert : atomes d'oxygène)* [37].

Le ZnO de structure hexagonale compacte Würtzite peut être décrit comme l'alternance de deux réseaux hexagonaux compacts : l'un constitué d'ions Zn^{2+}, l'autre d'ions O^{2-}, décalés l'un par rapport à l'autre d'un vecteur $\vec{u} = 0.379\vec{c}$ (Voir Figure I.10). Les paramètres de la maille primitive du ZnO, dans des conditions normales de température et de pression, sont a = 0,32498 nm et c = 0,52066 nm [36].

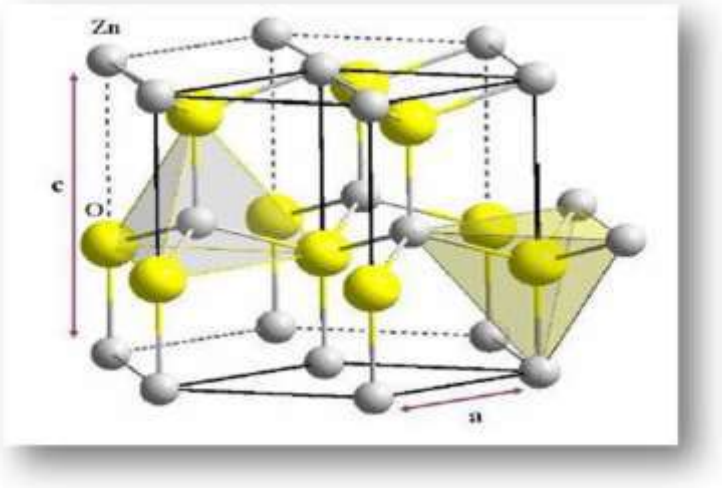


Figure I.10 : *Schéma illustrant la cellule de la structure hexagonale du composé ZnO* [37].

I.3.2.2.Propriétés électriques du ZnO :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un oxyde métallique possédant une bande interdite directe. Ses propriétés électriques dans l'état non dopé dépendent fortement de la technique de dépôt utilisée, la largeur de la bande interdite variant entre 3 et 3,4 eV selon le procédé de fabrication et le taux de dopage [38].

Le ZnO présente une conductivité naturelle de type n [39], due à la présence d'atomes de zinc dans les sites interstitiels. Les propriétés de transport électrique sont généralement étudiées à l'aide de la technique de Hall, qui permet de mesurer [39]:

- la concentration des porteurs libres (électrons ou trous),
- le type de conduction (n ou p),
- la résistivité électrique,
- la mobilité des porteurs.

Ces mesures sont réalisées sous l'application d'un champ électrique suffisamment faible pour ne pas perturber la distribution énergétique des électrons, dominée par l'agitation thermique. Ce faible champ permet de conserver l'indépendance de la mobilité des électrons, conformément à la loi d'Ohm [40]. Deux types de défauts dans le réseau cristallin du ZnO sont responsables de la conduction de type n :

a. Défauts intrinsèques :

- Atomes de zinc interstitiels (Zn) : Chaque atome de zinc interstitiel fournit deux électrons disponibles pour la conduction.
- Vacances d'oxygène (VO) : Ce sont des sites vides dans le sous-réseau d'oxygène, chaque vacance laissant deux électrons autour de l'atome de zinc pour la conduction.

La conductivité peut être augmentée en augmentant le nombre de vacances d'oxygène lors de la fabrication de la couche.

b. Défauts intentionnels :

L'introduction d'impuretés modifie la conductivité électrique. Outre les défauts naturels, des défauts ponctuels peuvent apparaître à cause des atomes étrangers. Le dopage le plus courant consiste à remplacer les ions métalliques par des cations de valence plus élevée, en veillant à ce que le rayon ionique du dopant soit égal ou inférieur à celui de l'ion remplacé [41-42].

I.3.2.3.Propriétés optiques du ZnO :

L'oxyde de zinc se distingue par sa transparence dans le domaine visible, en raison de la largeur importante de sa bande interdite, comprise entre 3 et 3,4 eV, ce qui lui permet d'être transparent dans les régions visible et infrarouge. À l'état massif, il possède un indice de réfraction statique de valeur caractéristique, tandis que ses propriétés optiques sous forme de couches minces varient en fonction des conditions de dépôt, pouvant atteindre une transparence d'environ 90 %. Il présente également une énergie de liaison excitonique élevée, de l'ordre de 60 meV. Enfin, la transmission, la réflexion et l'absorption constituent des propriétés fondamentales de ces couches, étroitement liées à leur composition chimique [43-44]. Le tableau I.2, présente quelques propriétés optiques d'oxyde de zinc (ZnO).

Tableau I.2 : *Propriétés optiques d'oxyde de zinc ZnO.*

Coefficient d'absorption (cm^{-1})	10^4
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de bande excitonique (meV)	60
Transmittance (%)	80-90

I.3.3.Applications de couches minces ZnO :

L'oxyde de zinc possède diverses propriétés physiques qui le rendent adapté à un large éventail d'applications dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique.

I.3.3.1.Application aux photopiles solaires :

Ces dernières années, des progrès significatifs ont été réalisés dans le développement des cellules solaires à couches minces à base d'oxyde de zinc (ZnO). La figure I.11, illustre la

structure de base de ces cellules. Cette cellule solaire est constituée de plusieurs couches empilées dans l'ordre suivant [45-46] :

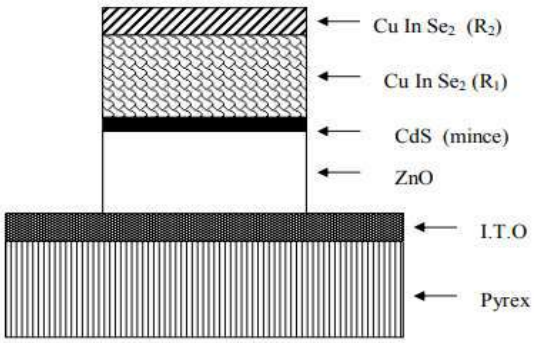


Figure I.11*: *Coupe de la cellule $CuInSe_2$ (R_2/R_1)/CdS (mince)/ZnO/I.T.O/Pyrex [45].

Tout d'abord, un électrode arrière transparente et conductrice en I.T.O (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur une plaque de verre Pyrex. Ensuite, une couche de ZnO, non dopée ou dopée à l'aluminium ou à l'indium, est déposée sur la couche d'I.T.O. Pour former la jonction, le $CuInSe_2$ est déposé en deux étapes :

- Première couche R_1 : à haute résistivité (ρ = 10 kΩ·cm, épaisseur de 1 à 1,5 µm) pour former l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.
- Deuxième couche : à faible résistivité (ρ = 0,1 Ω·cm, épaisseur de 0,8 à 1 µm) pour faciliter le contact électrique et jouer le rôle de miroir pour les porteurs minoritaires.

Comparée aux cellules solaires classiques de type $CdS/CuInSe_2$, l'introduction de ZnO permet d'élargir la fenêtre d'absorption, ce qui conduit à une augmentation du courant de court-circuit. Cette amélioration s'explique par :

- Le ZnO transmet les photons dont les longueurs d'onde sont comprises entre 380 et 520 nm vers le $CuInSe_2$, alors qu'ils seraient normalement absorbés dans la couche épaisse de CdS.
- Le ZnO réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible.

Cependant, plusieurs facteurs limitent le courant photoélectrique, notamment :

- Les réflexions optiques
- L'absorption optique non désirée dans la couche frontale
- Absorption optique incomplète dans la couche absorbante.
- Collecte insuffisante des porteurs minoritaires.

Pour remédier à ces problèmes, les mesures suivantes peuvent être envisagées :

- Améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO afin de réduire les pertes dues à la réflexion et à l'absorption plasmonique.
- Réduire l'épaisseur de la couche absorbante de $CuInSe_2$.
- Ajouter un réflecteur arrière pour favoriser l'absorption des photons dans la zone active de la cellule.

I.3.3.2.Capteurs piézoélectrique :

L'effet piézoélectrique dans les couches minces de ZnO provient de sa structure cristalline non centro-symétrique, ce qui entraîne une déformation lorsqu'il est soumis à des forces externes, en raison de la génération d'une différence de potentiel électrique entre les deux surfaces de la couche.

Par ailleurs, l'application d'un champ électrique externe provoque le déplacement des ions à l'intérieur des mailles cristallines sous l'effet des forces électrostatiques, ce qui engendre une déformation mécanique du cristal. Grâce à ces propriétés, les couches minces de ZnO sont bien adaptées à la fabrication de divers dispositifs électroniques, tels que les redresseurs, les filtres et les résonateurs utilisés dans les systèmes de communication et le traitement d'images.

En outre, ces couches sont également utilisées dans les dispositifs à ondes acoustiques de surface (Surface Acoustic Wave (SAW)) (Figure I.12). Un résonateur SAW en est un exemple, réalisé à partir d'un film mince de ZnO sur lequel sont déposées des électrodes interdigitées. L'onde acoustique est générée à la surface de la couche de ZnO lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre ces électrodes [47-48].

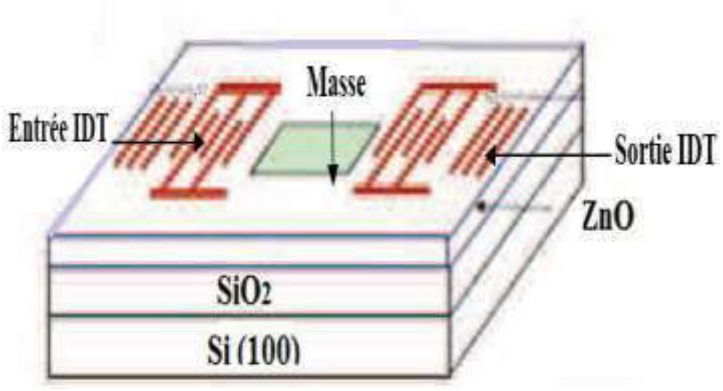


***Figure I.12**: Schéma d'un résonateur SAW de $ZnO/SiO_2/Si$* [47].

I.3.3.3.Capteurs de gaz :

Les préoccupations environnementales actuelles se concentrent sur l'adoption de nouvelles recommandations et normes de sécurité ainsi que sur la qualité de l'air dans les

installations industrielles. Avec le développement continu de l'industrie, les capteurs de gaz ont suscité un grand intérêt dans la recherche scientifique au cours des deux dernières décennies.

Les capteurs semi-conducteurs sont constitués d'une couche sensible au gaz à détecter, et la variation de leur résistance électrique, qui dépend de la composition de l'atmosphère environnante, est généralement mesurée [49]. Selon la méthode de préparation, l'oxyde de zinc peut former différentes nanostructures, offrant une surface adaptée à l'interaction avec le gaz, ce qui en fait un excellent candidat pour les applications de détection.

Les matériaux à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs sont largement utilisés dans les dispositifs de détection de gaz, car les réactions chimiques entre les molécules d'oxygène et les gaz entraînent une variation de la résistance électrique du matériau. La détection d'un gaz s'effectue par son interaction avec le matériau sensible, ce qui modifie une ou plusieurs propriétés physico-chimiques, telles que la masse, la conductivité électrique ou les propriétés optiques.

De nombreuses études se sont concentrées sur le développement de matériaux à base d'oxydes métalliques pour les capteurs chimiques afin de détecter divers gaz, notamment : l'hydrogène (H_2), le dioxyde de carbone (CO_2), l'ozone (O_3), le monoxyde de carbone (CO), l'ammoniac (NH_3), l'éthanol (C_2H_5OH), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le gaz de pétrole liquéfié (LPG), le dichlore (Cl_2) et le dioxyde d'azote (NO_2) [50]. Le schéma fonctionnel d'un capteur gaz semi-conducteur est rappelé sur Ia figure I.13 ci-dessous :

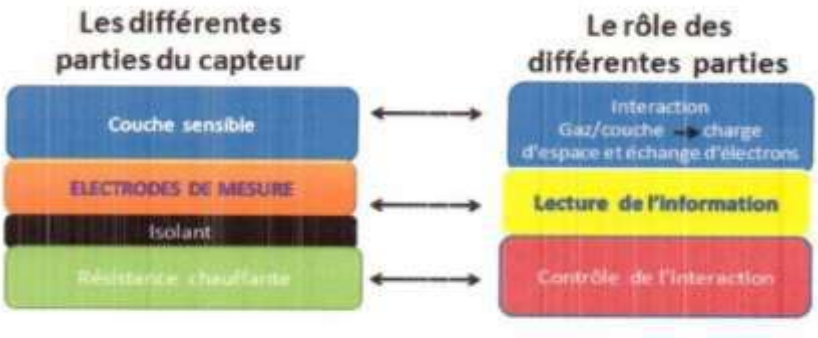


Figure I.13: *Fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur* [50].



CHAPITRE II:

Procédures expérimentales et techniques de caractérisation



Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes étapes du procédé d'élaboration des échantillons ainsi que les différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour leur caractérisation.

II.1.Spray pyrolyse :

Le terme Spray Pyrolyse est le plus couramment utilisé pour désigner cette technique, et il est composé de deux mots : Spray et Pyrolyse.

- ***Spray:*** un mot anglais qui désigne la répartition uniforme d'une solution sous forme de fines gouttelettes à l'aide d'un dispositif de pulvérisation [51].
- ***Pyrolyse:*** La pyrolyse est définie de plusieurs manières, et la définition qui les regroupe est la suivante : « un processus par lequel un solide ou un liquide est soumis à la chaleur, sans interaction avec l'oxygène ou tout autre oxydant, entraînant la décomposition de ses composés chimiques en molécules plus petites et volatiles ». Cette définition correspond à celle de la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé [52-53].

II.1.1.Principe général de spray pyrolyse :

Cette méthode repose sur une solution contenant deux ou plusieurs composés réactifs. Celle-ci est pulvérisée en fines gouttelettes à l'aide d'un atomiseur, puis projetée sur un substrat chauffé. Sous l'effet de la température élevée du substrat, les réactions chimiques entre les constituants de la solution sont activées [54-55]. Lorsque les gouttelettes de l'aérosol s'approchent de la surface du substrat (dans une plage de 200 à 600 °C), une enveloppe de vapeur se forme autour d'elles dans des conditions appropriées, empêchant ainsi le contact direct du liquide avec la surface. Ce phénomène se produit lorsque la température dépasse une valeur critique appelée « température de Leidenfrost ».

L'évaporation des gouttelettes entraîne un renouvellement continu de la vapeur environnante, ce qui favorise leur décomposition thermique. Il en résulte le dépôt d'une couche mince homogène, cohérente et bien adhérente [54], après l'évaporation des produits volatils de la réaction [56] (Figure II.1). Ce procédé peut être réalisé soit à l'air libre, soit dans une chambre de réaction sous conditions contrôlées [57].

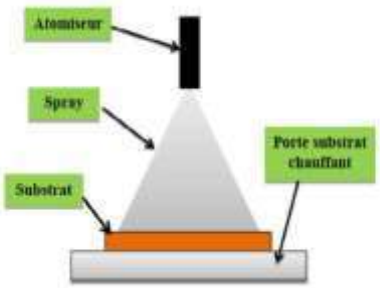


Figure II.1: *Schéma de principe du dispositif de spray pyrolyse* [58].

II.1.2.Solutions de départ (source) :

La composition finale des particules est déterminée à partir des substances dissoutes ou des réactifs présents dans la solution initiale, conformément aux rapports stœchiométriques prédéfinis. On utilise généralement comme précurseurs des composés facilement disponibles, peu coûteux et facilement solubles dans l'eau ou l'alcool, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates, qui sont classés dans la catégorie des réactifs [59-60].

Dans la solution de base, il est important de traiter les problèmes de solubilité et de séparation des phases, car les différents composants peuvent précipiter à des moments différents. Pour assurer l'homogénéité de la solution, il est conseillé d'ajouter de petites quantités d'acide lors de la préparation, en notant que cela influence la taille moyenne des particules liquides produites. La composition finale des particules est déterminée en fonction des réactifs dissous dans le solvant (solution de départ), conformément aux rapports stœchiométriques prédéfinis [54].

II.1.3.Génération des gouttelettes (transport) :

Le type de buse, ses performances ainsi que son mode de fonctionnement constituent des facteurs essentiels dans la technique de spray pyrolyse, car ils influencent directement la structure de la couche déposée. La taille des particules et le degré d'homogénéité du matériau déposé dépendent à la fois de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution. De même, les caractéristiques morphologiques sont influencées par la concentration de la solution et la vitesse des gouttelettes générées par les dispositifs de pulvérisation [61].

Par ailleurs, la pression du gaz permet d'acheminer la solution vers la surface du substrat, offrant ainsi la possibilité de contrôler le débit. Elle permet également d'introduire le gaz comme élément réactif dans le processus de dépôt, comme l'oxygène (O_2) dans le cas de l'oxyde de zinc (ZnO) [62].

II.1.4.Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Il s'agit d'un procédé au cours duquel une substance est déposée sur la surface de substrats chauffés dans des conditions expérimentales contrôlées. Plusieurs facteurs, tels que la concentration des précurseurs et la température du substrat, influencent la qualité et les propriétés morphologiques des films fins obtenus. Lors de l'approche des gouttelettes de l'aérosol vers la surface du substrat, une enveloppe de vapeur se forme autour de chaque goutte, empêchant le contact direct entre le liquide et la surface. Cette évaporation continue permet un renouvellement permanent de la vapeur, entraînant la décomposition thermique des gouttelettes dans la phase gazeuse. Ce processus, endothermique, nécessite des températures relativement élevées et favorise la croissance de la couche, conduisant à la formation de films fins homogènes et fortement adhérents [63-65].

II.1.5.Choix de la méthode spray pyrolyse :

Cette technique a été retenue en raison de ses nombreux avantages significatifs, parmi lesquels [66-67]:

- Spray pyrolyse est une technique relativement simple qui repose sur des moyens peu coûteux et permet le dépôt d'une large variété de matériaux. Elle permet également d'obtenir des couches minces de TCO avec une vitesse de croissance élevée et une bonne adhérence.
- Une large gamme de précurseurs peut être utilisée, à condition que le composé soit soluble dans un solvant, ce qui permet d'atomiser la solution.
- Une méthode simple d'introduction des précurseurs par pulvérisation.
- La possibilité de contrôler facilement l'environnement de la réaction, soit sous gaz neutre, soit à l'air à pression atmosphérique.
- La facilité de conception et de réalisation des réacteurs de ce type.

II.2.Procédures expérimentales :

II.2.1.Choix du substrat du dépôt :

Dans ce travail, on a utilisé des plaques de verre comme substrats pour le dépôt, avec des dimensions de (2,5 × 7,6) cm^2 et une épaisseur de 1 mm (Figure II.2). Ces substrats présentent plusieurs propriétés qui les rendent appropriés à cette application [68-69], notamment ***:***

- Elle présente une grande résistance aux températures élevées.
- Elle possède une forte transparence dans le domaine visible.

- Elle se caractérise par un faible coût et une disponibilité facile en laboratoire.
- Vu également la bonne compatibilité entre le coefficient de dilatation thermique du verre et celui de l'oxyde de zinc ($\alpha_{ZnO}=4\times10^{-6}\ K^{-1}$, $\alpha_{verre}=9\times10^{-6}\ K^{-1}$).



Figure II.2: *Lames de verre utilisé.*

II.2.2.Préparation des substrats :

La qualité du dépôt, et par conséquent celle de l'échantillon, dépend fortement de l'état de surface du substrat. Ainsi, le nettoyage du substrat constitue une étape essentielle : il est nécessaire d'éliminer toute trace de graisse et de poussière, tout en vérifiant visuellement que la surface ne présente ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables pour assurer une bonne adhérence de la couche déposée ainsi qu'une bonne homogénéité (épaisseur uniforme). Le nettoyage des surfaces des substrats s'effectue selon les étapes suivantes :

- Un rinçage initial à l'eau distillée,
- Puis un nettoyage à température ambiante, en plongeant le substrat dans un bain d'acétone pendant 15 minutes, suivi d'un bain de méthanol pendant 15 minutes afin d'éliminer les graisses et les impuretés adhérant à la surface,
- Enfin, un lavage dans un bain d'eau distillée.

II.2.3.Préparation des solutions :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du co-dopage atomique avec l'étain (Sn) et le nickel (Ni) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces d'oxyde de zinc ZnO déposés par la méthode de spray pyrolyse. Pour cela, nous avons utilisé les réactifs mentionnés dans le tableau II.1.

Tableau II.1: *Différents réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces de ZnO pur et co-dopées au Sn et Ni par Spray pyrolyse.*

Produit	***Formule chimique***
Acétate de zinc dihydraté	$C_4H_6O_4Zn.\ 2H_2O$
Méthanol	CH_3OH
Nitrate de nickel hexahydraté	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$
Chlorure d'étain dihydraté	$SnCl_2.2H_2O$

II.2.4.Conditions expérimentales :

Les couches minces de ZnO ont été déposées par la technique de spray pyrolyse sur des substrats en verre. Les conditions expérimentales de dépôt sont résumées dans le tableau II.2 : la température du substrat a été fixée à 450 °C, la concentration de la solution à 0,1 mol/L, le volume pulvérisé à 10 mL, et la distance bec-substrat a été maintenue constante à 20 cm pour tous les dépôts. Mais à chaque fois changé le taux de co-dopage au Sn et Ni selon les valeurs suivantes : 0, 3, 5, 7 et 10 at.%. Pour tous les échantillons co-dopés, le rapport molaire Sn/Ni a été maintenu constant et égal à 1. Par conséquent, la teneur totale en dopants a été répartie de manière équimolaire entre les deux éléments.

Tableau II.2: *Les conditions expérimentales du dépôt des couches minces de ZnO : x at.% (Sn,Ni) où (x=0, 3, 5, 7 et 10)*

Taux de co-dopage (at.%)	0, 3, 5, 7 et 10
Volume pulvérisé (ml)	10
Concentration (mol/L)	0.1
Température de Substrat (°C)	450
Distance bec – Substrat (cm)	20

II.2.5.Dépôt des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) :

Après la préparation du substrat et de la solution, le processus de dépôt des films minces a été directement entrepris en utilisant la technique de spray pyrolyse, selon les étapes suivantes :

- Le substrat a été placé sur son support et chauffé jusqu'à une température de 450 °C.
- Une fois la température atteinte, le précurseur a été pulvérisé sous forme de fines gouttelettes sur le substrat chauffé, en maintenant une distance bec–substrat de 20 cm. Cela permet l'activation de la réaction chimique entre les composants de la solution, le solvant s'évaporant progressivement sous l'effet de la chaleur, et une couche de ZnO co-dopé (Sn, Ni) se formant à la surface du substrat.
- À la fin du dépôt, le chauffage a été arrêté et les substrats ont été laissés à refroidir progressivement sur le support jusqu'à atteindre la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques susceptibles de fissurer le verre. Les échantillons ont ensuite été récupérés.
- Le processus de dépôt a été répété avec différentes teneurs en dopants, selon les valeurs suivantes : 3, 5, et 10 at.% , tout en maintenant constantes les autres conditions de dépôt. Le protocole suivi pour déposer les films minces de ZnO non dopés et co-dopés au Sn et Ni par spray pyrolyse est illustré dans la figure II.3.

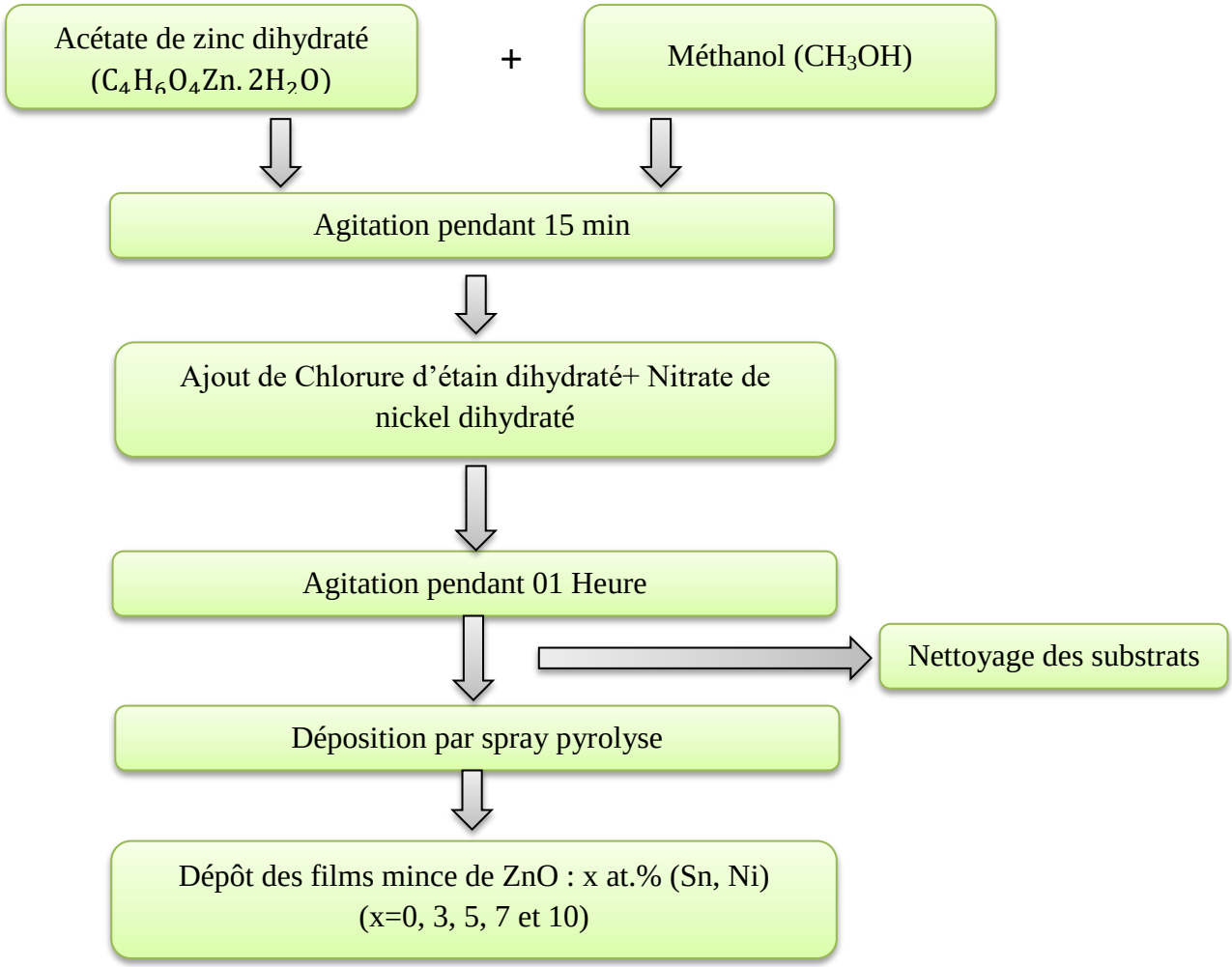


Figure II.3: *Protocole suivi pour déposer des films mince de ZnO : x at.% (Sn, Ni) (x=0, 3, 5, 7 et 10) par spray pyrolyse.*

II.3.Techniques de caractérisation :

II.3.1.Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour étudier la structure cristallographique des échantillons, permettant ainsi d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans les couches minces. Elle est également employée pour suivre les changements structuraux et les transformations de phases pouvant survenir lors des différents traitements, notamment les recuits. Par ailleurs, la diffraction des rayons X permet de comprendre l'organisation des atomes au sein de la matière, ce qui rend possible la distinction entre des matériaux ayant la même composition chimique mais des structures cristallines différentes. Elle fournit également des informations importantes sur les propriétés physiques des cristaux, telles que leur taille et leur orientation. Il convient de noter que cette technique est principalement applicable aux matériaux cristallins, tels que les roches, les métaux, les céramiques et certains composés organiques [70].

II.3.1.1.Principe général de la diffraction des rayons X :

L'arrangement des atomes dans un réseau cristallin se caractérise par une structure régulière et périodique, où la distance entre les plans cristallographiques de type (hkl) est appelée distance interréticulaire (Figure II.4). Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ est dirigé vers un matériau cristallin, une partie de ce faisceau est réfléchie suite à son interaction avec les plans atomiques [71].

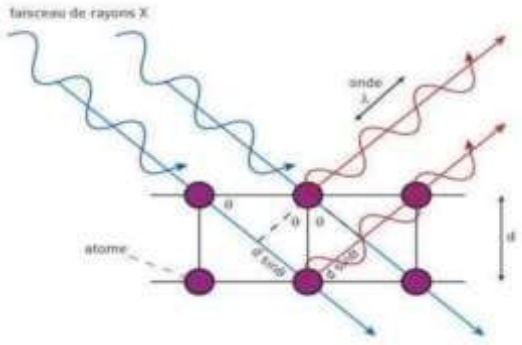


Figure II.4 **:** *Principe de la loi de Bragg* [71].

La diffraction ne se produit que lorsque l'angle d'incidence des rayons X est approprié par rapport à ces plans, de sorte que les ondes réfléchies soient en phase, ce qui entraîne une interférence constructive augmentant l'intensité du signal obtenu. Dans ce cas, un faisceau diffracté est formé et peut être détecté et mesuré par un détecteur.

La loi de Bragg définit la condition nécessaire pour qu'une interférence constructive se produise [72].

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

Ou : d_{hkl}: Distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h,k,l consécutifs,

θ : Angle entre les rayons X incidents ou diffractés et le plan réticulaire,

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

n : Ordre de diffraction (nombre entier).

Les spectres de diffraction, c'est-à-dire l'intensité diffractée I en fonction de l'angle 2θ par rapport à la surface de l'échantillon, sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de *type Rigaku MiniFlex 600 XRD***,** fonctionnant en géométrie Bragg–Brentano. L'analyse de ce diagramme permet d'obtenir un ensemble d'informations concernant les propriétés structurales et microstructurales de l'échantillon, telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, le niveau des défauts cristallins, les contraintes macro- et microstructurales [73].

II.3.1.2.Détermination de la taille des cristallites :

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [74] donnée par la relation II.2. Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions d'élaboration optimisées, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés [75].

$$D = \frac{0{,}9\,\lambda}{\beta.cos\theta} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (II.2)$$

Où :

β :est la largeur, exprimée en radian, à mi-hauteur de la raie diffractée d'angle 2θ (Figure II.5) ; en anglais FWHM (Full Width Half Maximum).

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

θ : est l'angle de diffraction en degré.

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

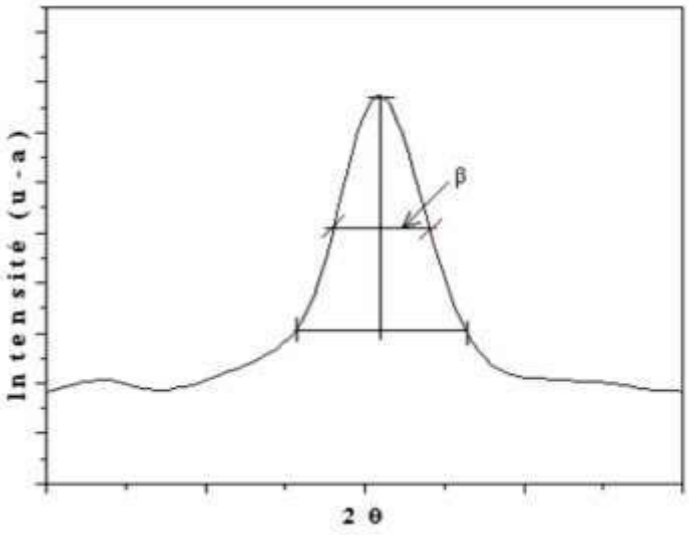


Figure II.5: *Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.*

II.3.2.Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectroscopie UV-Visible est une technique analytique non destructive basée sur le passage des électrons de l'état fondamental à un état excité au sein des atomes ou des molécules, sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique approprié. Le spectrophotomètre est constitué d'une source lumineuse double (deux lampes) fournissant un spectre d'émission continu couvrant l'ensemble du domaine ultraviolet et visible. un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'onde précises grâce à son mouvement, ce qui assure un balayage spectral complet. Le faisceau lumineux de longueur d'onde choisie passe ensuite par un miroir assurant la synchronisation du mouvement du monochromateur, puis traverse l'échantillon ainsi que la référence. Enfin, un amplificateur est utilisé pour comparer l'intensité du faisceau transmis à celle du faisceau incident [76].

Les courbes de transmission des films minces étudiés sont obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau de type UV-730 PC (JASCO) (Figure II.6) dont le principe de fonctionnement est illustré à la figure II.8. Cet appareil, contrôlé par ordinateur, permet d'effectuer un balayage spectral sur la plage de longueurs d'onde allant de 300 à 1100 nm.

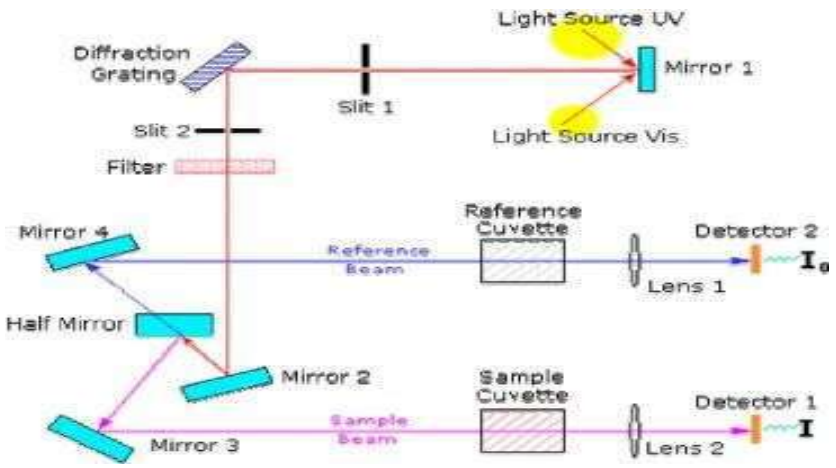


Figure II.6 **:** *Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible* [77].

Les données spectrales permet de tracer des courbes montrant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans les domaines ultraviolet et visible. L'analyse de ces courbes permet de déterminer les propriétés optiques de l'échantillon, telles que le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, l'énergie de la bande interdite, ainsi que l'indice de réfraction [78].

II.3.2.1.Mesure de l'épaisseur des couches minces :

L'épaisseur des couches minces est essentielle car elle influence leurs propriétés ; elle peut être déterminée grâce aux franges d'interférence dans le spectre de transmission. Des franges d'interférences, comme nous l'avons déjà indiqué, se manifestant par des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soient λ_1 et λ_2 les longueurs d'onde correspondant à deux maxima consécutifs, notés T_{M1} et T_{M2}. Les transmissions correspondantes, ainsi que T_m représentant la transmission du minimum situé entre ces deux maxima (Figure II.7). On détermine l'épaisseur de la couche à partir de la relation [79].

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \text{.....(II.3)}$$

Les indices de réfraction n_1 et n_2 de la couche aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont déterminés à partir de la relation suivante :

$$n_{1,2} = \left[N + (N^2 - S^2)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}} \text{.....(II.4)}$$

Où : S : L'indice de réfraction du substrat et et $N_{1,2}$ calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S.\left[\frac{T_M - T_m}{T_M.T_m}\right] + \left(\frac{S^2+1}{2}\right) \text{.....(II.5)}$$

Où T_M : La transmittance maximale et T_m : La transmittance minimale.

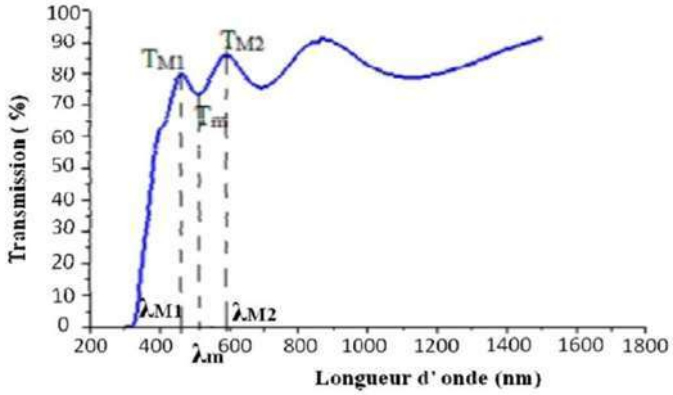


Figure II.7: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [80].

II.3.2.2.Détermination du coefficient d'absorption :

À partir du spectre de transmission d'une couche donnée, il est possible de déterminer le coefficient d'absorption (α) ainsi que le coefficient d'extinction (k) du matériau qui la constitue, en se basant sur la loi de Bouguer–Lambert–Beer, plus connue sous le nom de loi de Beer **[81].** Lorsque la transmittance (T) est exprimée en pourcentage (%), le coefficient d'absorption (α) et le coefficient d'extinction (k) sont déterminés par les relations suivantes :

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

Où : d est l'épaisseur du revêtement et **T** la transmittance.

$$\alpha = \frac{1}{d} ln(\frac{100}{T(\%)}) \text{ .....(II.7)}$$

Il est important de noter que ce calcul suppose implicitement que ((1 - T)) représente l'absorption de la couche, alors qu'en réalité, une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée ni transmise, mais est réfléchie à la surface. Cette approximation devient de moins en moins valable lorsque l'épaisseur de la couche diminue. Par conséquent, il convient d'être très prudent lors de la comparaison du coefficient d'absorption (α) entre des couches d'épaisseurs très différentes [82].

II.3.2.3.Détermination du gap optique :

La détermination de la bande interdite optique (E_{Opt}) repose sur le modèle proposé par Tauc, où cette énergie est liée au coefficient d'absorption (α) selon la relation suivante [83]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(hV - E_{\text{Opt}}) \text{.....(II.8)}$$

Où : A : Constante dépendante de la mobilité électron-trou,

E_{Opt} : Énergie du gap optique (en eV).

La détermination de l'énergie de la bande interdite optique repose sur le modèle de Tauc. Elle s'effectue à partir d'un balayage spectral complet de l'échantillon, permettant de tracer la relation entre $((\alpha h\nu)^2)$ et l'énergie du photon (hv) (Figure II.8). Le tracé obtenu présente généralement une zone linéaire correspondant au comportement d'absorption près du bord optique. Cette partie linéaire est ensuite extrapolée jusqu'à son intersection avec l'axe des abscisses, pour $(\alpha hv)^2 = 0$. L'abscisse du point d'intersection fournit directement la valeur de l'énergie du gap optique (E_{Opt}), conformément à la relation II.8 .

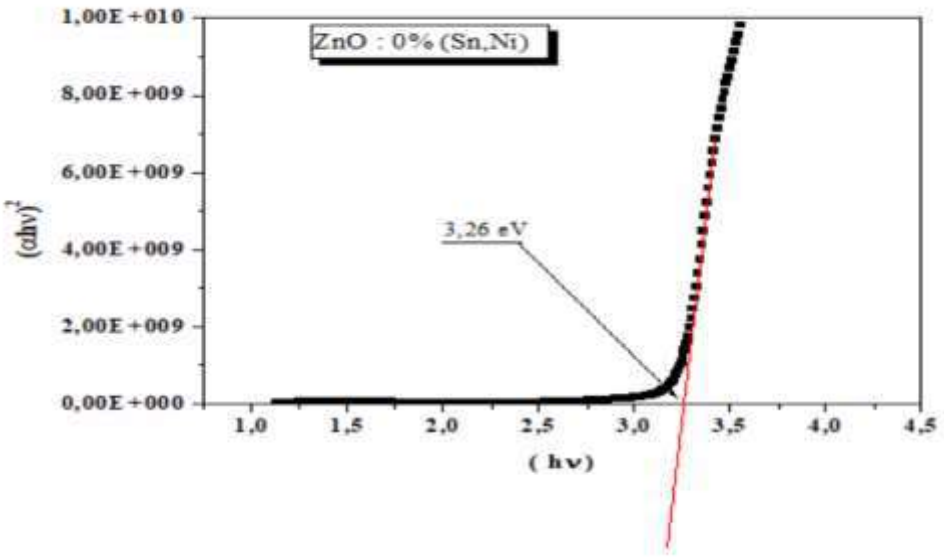


Figure II.8: *Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO.*

II.3.2.4.Détermination de l'énergie d'Urbach (le désordre) :

L'énergie d'Urbach est l'un des paramètres les plus importants dans l'étude des propriétés optiques. Elle permet au chercheur d'obtenir plusieurs informations sur l'échantillon préparé, notamment l'évaluation de sa stabilité structurelle **[84].** La valeur de l'énergie d'Urbach (E_{00}) est déterminée en traçant la relation entre (ln α) et (hv), puis en ajustant une tangente à la partie linéaire de la courbe. La figure II.9 présente un exemple illustrant cette méthode [85].

$$Ln\ \alpha = Ln\ \alpha_0 + \frac{\mathrm{hv}}{E_{00}} \quad \text{.....(II.9)}$$

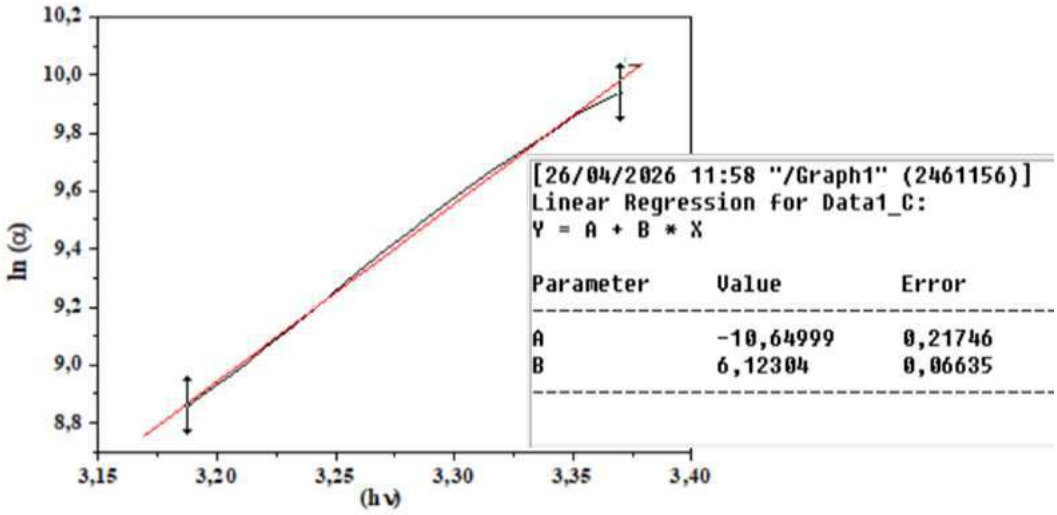


***Figure II.9**: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de ln (α) en fonction de (hν) pour une couche mince de ZnO.*

II.3.3.Effet Hall :

Cette technique permet de mesurer directement la concentration des porteurs de charge N_H ainsi que leur mobilité. Le principe physique de l'effet Hall [Putley 1960] repose sur la force de Lorentz Force [86]. Lorsqu'un électron se déplace sous l'action d'un champ électrique dans un champ magnétique appliqué B, perpendiculaire à sa direction de déplacement, il subit une force perpendiculaire à la fois au mouvement et au champ magnétique.

Dans les semi-conducteurs de *type n*, les électrons constituent les principaux porteurs de charge avec une densité n. Considérons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré sur la figure II.10.

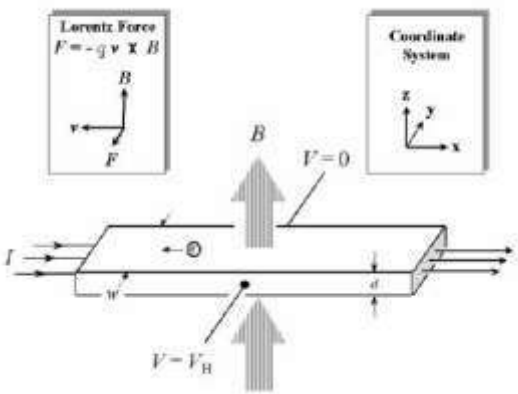


***Figure II.10** : Schéma descriptif de l'effet Hall* [87].

La tension de HALL est donnée par :

$$V_H = \frac{I.B}{(e.n.d)} \text{.....(II.10)}$$

Où : e est la charge de l'électron, d est l'épaisseur de l'échantillon.

En mesurant V_H et en connaissant les valeurs de I et B, on peut ainsi déterminer n. Ensuite, connaissant ρ on peut déduire μ à l'aide de l'équation II.11.

$$\rho = \frac{1}{e.\mu.n} \text{.....(II.11)}$$

L'un des paramètres les plus importants mesurés à l'aide de la technique de l'effet Hall est le coefficient de Hall. Ce paramètre fournit des informations essentielles sur les propriétés électriques des matériaux semi-conducteurs, notamment la nature des porteurs de charge majoritaires (électrons ou trous), leur concentration ainsi que leur mobilité. La détermination du coefficient de Hall permet également d'identifier le type de conduction du matériau (type n ou type p) [88].

Le coefficient de Hall est défini par :

$$R_H = \frac{E_H}{I.B} \text{.....(II.12)}$$

Où : R_H : est le coefficient de Hall; E_H : est le champ électrique de Hall; I : est la densité de courant et B : est le champ magnétique appliqué.

Les mesures électriques ont été effectuées au sein du Laboratoire des Composants Actifs et des Matériaux (LCAM) de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi. Elles ont été réalisées à l'aide d'un système de mesure de l'effet Hall *de type ECOPIA HMS-3000*.



CHAPITRE III:

Résultats et discussions

Ce chapitre présente les principaux résultats expérimentaux obtenus sur les couches minces de ZnO : (Sn, Ni) à x at.% (x = 0, 3, 5, 7 et 10), élaborées par la technique de spray pyrolyse et déposées sur des substrats en verre. Il est consacré à l'analyse et à la discussion de l'influence du co-dopage à l'étain (Sn) et au nickel (Ni) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces obtenues.

III.1.Propriétés structurales :

À partir des spectres de diffraction des rayons X (DRX), il est possible de déterminer l'état structural des couches minces de ZnO pur et co-dopées à l'étain (Sn) et au nickel (Ni). Selon les conditions expérimentales d'élaboration, ces couches peuvent présenter une structure cristalline, polycristalline ou amorphe. Afin d'étudier et de comparer l'influence des différents taux de co-dopage sur la structure cristalline des films, des analyses DRX ont été réalisées sur les couches minces de ZnO : (Sn,Ni) à x at.% (x = 0, 3, 5, 7 et 10).

Les résultats d'analyse par DRX des films minces d'oxyde de zinc non dopés et co-dopés à l'étain (Sn) et au nickel (Ni), déposés par la technique spray pyrolyse sur des substrats en verre sont présentés sur la figure III.1. Il est facile de constater que tous les spectres de diffraction des rayons X des couches minces ZnO : (Sn, Ni) à x at.% (x = 0, 3, 5, 7 et 10) possèdent une structure Würtzite (hexagonale), conformément à la fiche standard [Annexes].

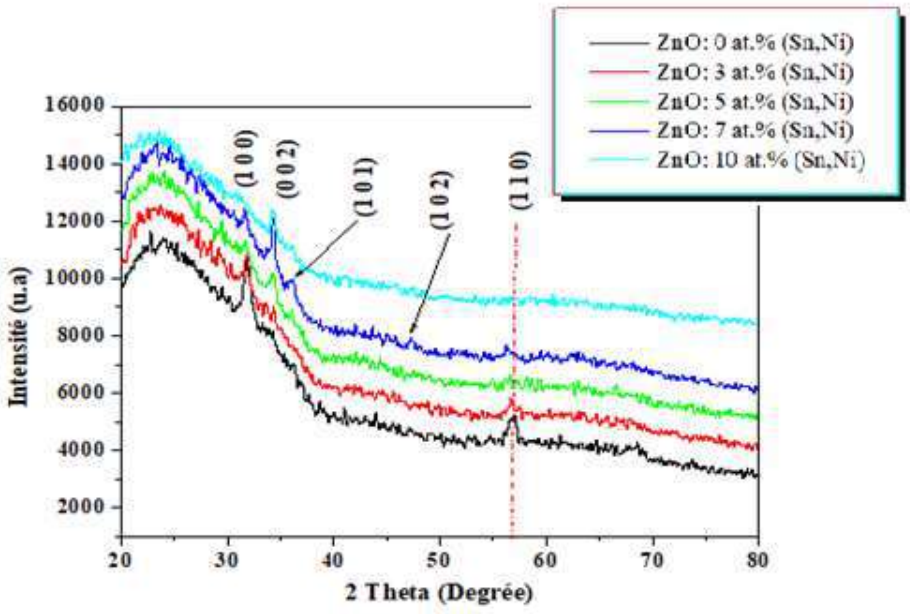


Figure III.1: *Spectres de DRX des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) pour différents taux de co-dopage (0, 3, 5, 7 et 10 at.%).*

L'analyse de spectre de DRX des échantillons non dopé et co-dopé à 3 at.% (Sn, Ni) montre la présence de deux pics situés à 31,84° et 57,01°, correspondant aux plans (100) et (110) respectivement. En revanche, le spectre DRX de l'échantillon dopé à 7 at.% met en évidence l'existence de quatre pics de diffraction localisés à 31,60°, 34,31°, 36,25° et 56,18°, attribués respectivement aux plans cristallographiques (100), (002), (101) et (110). En ce qui concerne les couches minces d'oxyde de zinc dopées 10at.%, le spectre montre l'apparition d'un seul pic localisé à 34,23°, et il est caractéristique au plan (002).

À partir de la figure III.1, l'échantillon non dopé présente un pic de diffraction dominant associé au plan cristallographique (100), indiquant une croissance préférentielle des cristallites selon cette direction. Par contre, avec l'augmentation du taux de co-dopage en Sn et Ni, une évolution notable de la texture cristalline est observée. En effet, l'intensité du pic correspondant au plan (002) augmente progressivement, traduisant ainsi une réorientation du mode de croissance des cristallites. Ce comportement met en évidence l'établissement d'une orientation préférentielle suivant l'axe c de la structure hexagonale du ZnO [89]. Cette transition peut être attribuée à l'incorporation des ions dopants dans le réseau cristallin du ZnO, entraînant des contraintes internes ainsi qu'une réorganisation structurale qui favorise la croissance orientée selon le plan (002) [90].

De plus, aucun pic secondaire correspondant à d'autres phases telles que NiO, SnO_2 n'a été détecté, ce qui suggère que les ions Ni^{2+} et Sn^{4+} sont bien incorporés dans le réseau cristallin du ZnO sans modifier sa structure principale [91].

En conclusion, les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) confirment que le co-dopage par l'étain (Sn) et le nickel (Ni) influence les propriétés structurales des couches minces de ZnO, tout en conservant la structure hexagonale de type wurtzite.

La taille des cristallites et la déformation du réseau cristallin sont les principales caractéristiques extraites de la largeur, de l'intensité et du décalage de la position du pic en 2θ dans la DRX. La taille de cristallite *D* est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM), en utilisant l'expression de la formule de Scherrer donnée par l'équation (II.2) du chapitre II.

La déformation du réseau cristallin, ou micro-contrainte est définie par les variations de la distance interréticulaire (*d*) à travers les domaines cristallins, lesquelles dépendent des constantes élastiques du matériau ainsi que de la nature des contraintes internes. La micro-contrainte moyenne (ε) des couches minces peut être exprimée par la relation suivante [92] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad \text{..... III.1}$$

Où : β représente la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et θ l'angle de Bragg.

Les conditions expérimentales associées au processus de dépôt, telles que les énergies thermiques et cinétiques des molécules à la surface du substrat, entraînent une croissance cristalline aléatoire. Cela conduit à l'apparition de contraintes résiduelles internes (traction ou compression), responsables de déformations au cours de la cristallisation du film. L'origine de la micro contrainte (ε) est liée au désaccord et à la distorsion du réseau cristallin [93]. Les valeurs estimées de la taille des cristallites et de micro-contrainte sont représentés dans le tableau III.2.

Tableau III.1 : *Valeurs de la taille moyenne des cristallites et de la microcontrainte des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) pour différents taux de co-dopage.*

Taux de co-dopage (at.%)	Taille des cristallites (nm)	Microcontrainte (ε) × 10^{-3}
0%	14.41	2.40
3%	32.74	1.05
7%	30.79	1.13
10%	21.32	1.60

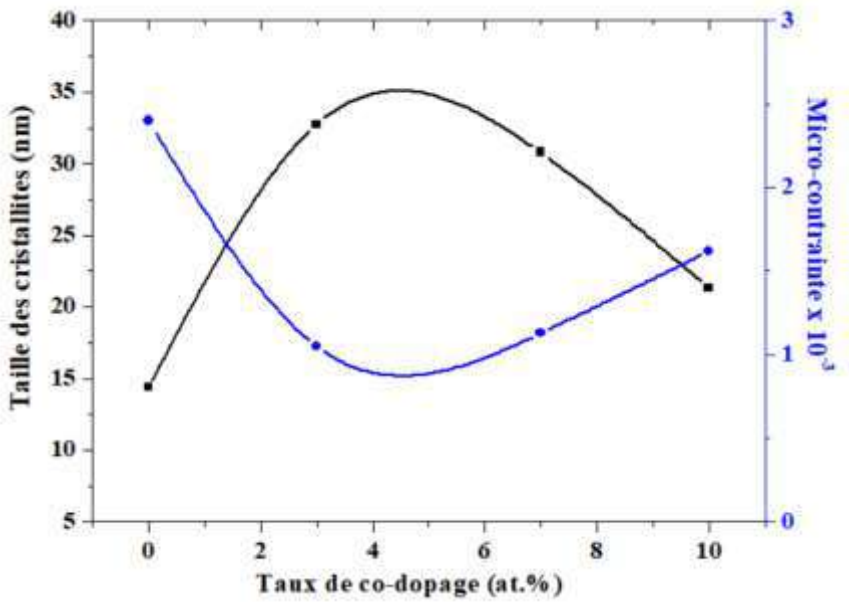


Figure III.2: *Évolution de la taille moyenne des cristallites et de la microcontrainte des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) en fonction du taux de co-dopage.*

La figure III.2 illustre l'évolution de la taille des cristallites et de la micro-contrainte des films minces de ZnO en fonction de différents taux de co-dopage. La taille des cristallites du film mince de ZnO non dopé a été estimée à 14,41 nm. Toutefois, L'introduction de faibles teneurs en dopants entraîne une augmentation progressive de cette taille, atteignant un maximum d'environ 32.74 nm pour une concentration de 3 at.%. Tandis que la micro-contraintes évolue de manière inverse. Ce comportement indique une amélioration de la croissance cristalline et à la coalescence des grains induites par l'incorporation contrôlée des ions dopants dans le réseau cristallin du ZnO [94]. En revanche, pour des concentrations plus élevées (≥ 7 at.%), une diminution notable de la taille des cristallites est observée, atteignant environ 21.32 nm à 10 at.%, avec une augmentation de la microc-ontraintes. Ceci est généralement expliqué par l'introduction excessive de dopants, qui engendre des contraintes internes, une augmentation des défauts structuraux et une distorsion du réseau, limitant ainsi la croissance cristalline [95].

III.2.Propriétés optiques :

III.2.1.Transmittance :

La spectrométrie UV-Visible est une méthode de caractérisation optique particulièrement bien adaptée à l'étude de matériaux déposés en couches minces. Nous avons choisi d'utiliser cette méthode pour caractériser les propriétés optiques de nos dépôts de ZnO : (Sn, Ni) à x at.% (x = 0, 3, 5, 7 et 10). Les spectres de transmission des couches minces étudiées ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau. Comme indiqué dans le chapitre précédent, l'analyse de ces spectres permet de déterminer les principales caractéristiques optiques des films, notamment la largeur de la bande interdite (gap optique).

La figure III.3 présente les spectres de transmission optique des couches minces de ZnO enregistrés dans la gamme spectrale comprise entre 300 et 1100 nm. Ces spectres ont été obtenus pour différentes taux de co-dopage en étain (Sn) et nickel (Ni) (0, 3, 5, 7 et 10 at.%). Bien que les courbes présentent une allure générale similaire, elles se distinguent par deux régions caractéristiques :

- ✓ Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale (λ<380nm) dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap.

- ✓ Une région de forte transparence située entre 380 et 1100 nm, où les valeurs de transmission sont comprises entre 60 et 80 %. Ces valeurs sont comparables à celles rapportées [96]. Cette transmission élevée confère aux couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni), pour différentes concentrations de co-dopage (0, 3, 5, 7 et 10 at.%), un caractère transparent dans le domaine visible.

À partir de la figure III.3, on constate que les films minces d'oxyde de zinc sont transparents dans les visibles et opaques dans l'ultraviolet. On remarque également que l'échantillon d'oxyde de zinc non dopé présente la transmission moyenne la plus élevée (~80 %) dans le domaine visible. Après l'incorporation des ions Sn et Ni, une diminution de la transmission est observée, les valeurs variant approximativement entre 63 % et 70 % selon le taux de co-dopage. Cette réduction peut être attribuée à l'accroissement de la concentration des porteurs libres induit par le co-dopage, et aux phénomènes de diffusion de la lumière [95]. Par ailleurs, un léger déplacement du seuil d'absorption vers les faibles longueurs d'onde est observé avec l'augmentation de la concentration des dopants (voir inséré sur la figure III.3)

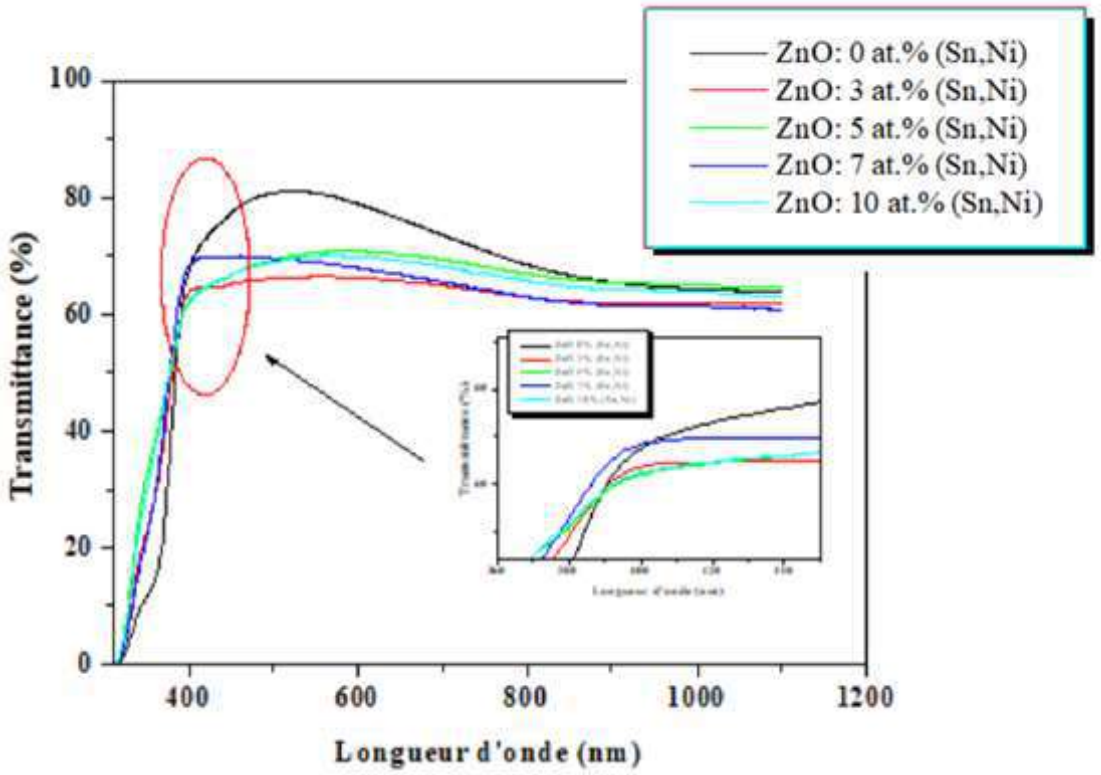


Figure III.3 : *Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) pour différents taux de co-dopage (0, 3, 5, 7 et 10 at.%).*

Malgré la diminution relative de la transmission après co-dopage, l'ensemble des couches minces conserve une transparence élevée dans le domaine du visible, ce qui confère à ces matériaux un potentiel prometteur pour des applications optoélectroniques, notamment dans les cellules photovoltaïques, les photodétecteurs et les électrodes transparentes conductrices [97].

III.2.2.Gap optique et désordre :

La représentation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) permet de déterminer la valeur de la bande interdite optique (E_{opt}) par extrapolation de la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'axe des énergies, conformément à la méthode décrite dans le chapitre précédent. Le tableau III.2 regroupe les valeurs du gap optique ainsi que celles de l'énergie d'Urbach (désordre), pour les différentes concentrations de co-dopage étudiées. Les valeurs du gap optique obtenues sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature [98].

Tableau III.2 : *Valeurs du gap optique et de l'énergie d'Urbach des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) pour différents taux de co-dopage.*

Taux de co-dopage (at.%)	Molarité (mol/l)	Température de substrat (°C)	Volume pulvérisé (ml)	Distance bec-substrat (cm)	Gap optique E_{opt} (eV)	Energie d'Urbach E_{00} (meV)
0	0.1	450	10	25	3.26	163.31
3					3,30	279.92
5					3,38	487.08
7					3,32	249.85
10					3.77	428.64

La Figure III.4 illustre l'évolution du gap optique des couches minces de ZnO en fonction du taux de co-dopage en Sn et Ni. Les résultats obtenus montrent une augmentation progressive de la largeur de la bande interdite optique avec l'accroissement de la concentration des dopants. En effet, la valeur du gap optique passe de 3,26 eV pour l'échantillon non dopé (0 %) à 3,77 eV pour l'échantillon co-dopé à 10 %. Cette augmentation peut être expliquée par l'effet Burstein–Moss, résultant de l'augmentation de la concentration des porteurs libres qui occupent les états inférieurs de la bande de conduction, élargissant ainsi le gap optique apparent [99]. Ce résultat met en évidence l'influence directe du co-dopage sur les propriétés électroniques et optiques des couches minces de ZnO [100].

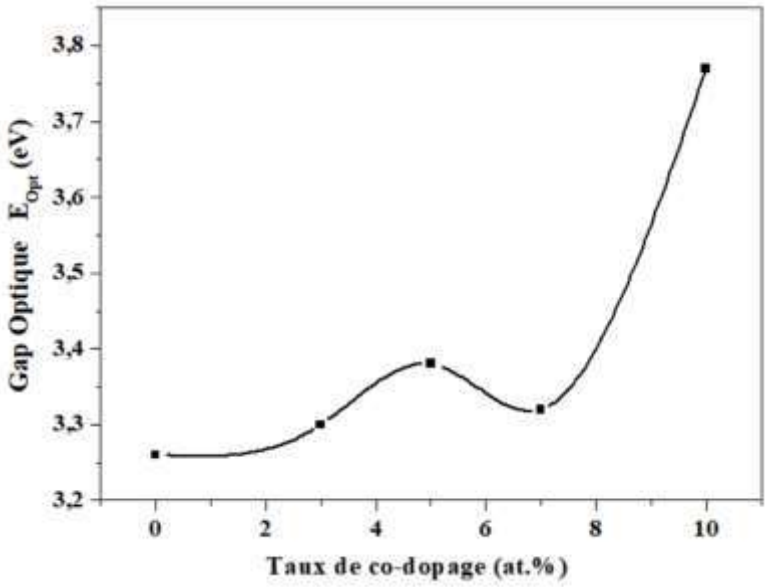


Figure III.4: *Évolution du gap optique des couches minces de ZnO en fonction du taux de co-dopage en Sn et Ni.*

La figure III.5 présente l'évolution du gap optique ainsi que le désordre structural des films de ZnO en fonction du taux de co-dopage en Sn et Ni. Les deux courbes présentent une tendance globalement similaire, mettant en évidence une corrélation entre les propriétés structurales et optiques des couches minces élaborées.

Les résultats montrent que le désordre structural augmente progressivement jusqu'à une concentration de 5 at.%, puis diminue légèrement à 7 at.%, avant de subir une augmentation à 10 at.%. L'évolution concomitante du gap optique et du désordre structural indique que les modifications structurales influencent directement la structure électronique du matériau. En effet, l'augmentation du désordre peut favoriser l'apparition d'états localisés dans les bandes interdites (queues de bande), modifiant les transitions optiques et contribuant à la variation de l'énergie du gap optique [101].

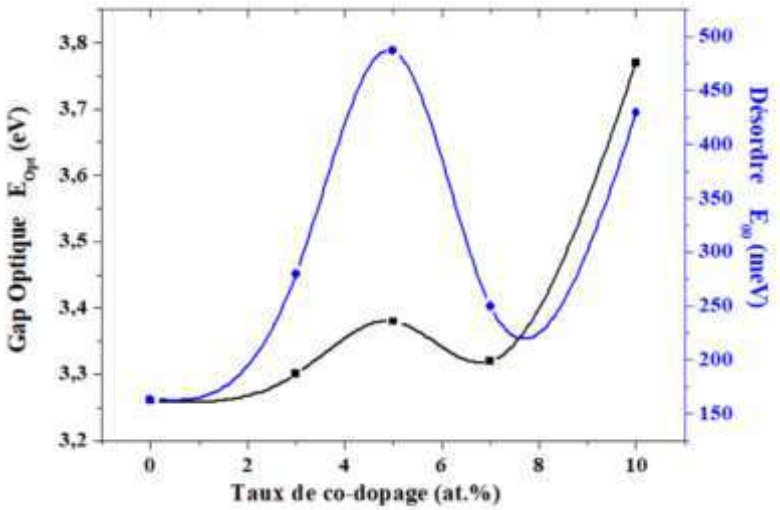


Figure III 5 : *Évolution du gap optique et du désordre structural des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) en fonction du taux de co-dopage.*

III.3.Propriétés électriques :

Les propriétés électriques des couches minces élaborées ont été caractérisées à température ambiante par la technique de l'effet Hall. Cette méthode a permis de déterminer les principaux paramètres électriques des films, notamment la résistivité électrique (ρ), conductivité électrique (ϭ), la concentration des porteurs de charge (n), coefficient de Hall (R_H) et la mobilité (μ). Les paramètres électriques des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) en fonction du taux de co-dopage sont présentés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : *Paramètres électriques des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) pour différents taux de co-dopage.*

Taux de co-dopage (at.%)	Concentration des porteurs de charge (cm-3)	Mobilité (μ) ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Conductivité (ϭ) $(Ohm.cm)^{-1}$	Resistivité (ρ) (Ohm.cm)	Coefficient de Hall (R_H) ($cm^3.C^{-1}$)
0	$-1.811 \times 10^{+10}$	$1.502 \times 10^{+3}$	4.358×10^{-6}	$2.295 \times 10^{+5}$	$-3.447 \times 10^{+8}$
3	$-5.295 \times 10^{+10}$	$2.318 \times 10^{+2}$	1.966×10^{-6}	$5.086\times 10^{+5}$	$-1.179 \times 10^{+8}$
5	$2.083 \times 10^{+11}$	$9.095 \times 10^{+1}$	3.035×10^{-6}	$3.295\times 10^{+5}$	$2.996 \times 10^{+7}$
7	$1.224 \times 10^{+11}$	$1.936 \times 10^{+2}$	3.798×10^{-6}	$2.633\times 10^{+5}$	$5.099 \times 10^{+7}$
10	$1.358 \times 10^{+11}$	$2.476 \times 10^{+2}$	5.387×10^{-6}	$1.856\times 10^{+5}$	$4.596 \times 10^{+7}$

Les résultats obtenus montrent que le coefficient de Hall est négatif pour les échantillons non dopé et co-dopé à 3 at.%, avec des valeurs respectives de $-3{,}447 \times 10^8$ et $-1{,}179 \times 10^8$ cm^3/C. Ce comportement indique que la conduction électrique est dominée par les électrons, confirmant ainsi le caractère semi-conducteur de type *n* des couches minces de

ZnO. En revanche, à partir d'un taux de co-dopage de 5 at.%, le coefficient de Hall devient positif, ce qui suggère une modification du mécanisme de transport des charges et une possible contribution majoritaire des trous à la conduction. Cette inversion du signe du coefficient de Hall peut être attribuée à l'incorporation simultanée des ions Sn et Ni, susceptible d'engendrer des défauts accepteurs ou de modifier les mécanismes de compensation des défauts intrinsèques du ZnO. Ces résultats mettent ainsi en évidence la forte influence du co-dopage sur la structure électronique et les propriétés de transport des couches minces étudiées [102].

Par ailleurs, la concentration des porteurs de charge augmente globalement avec l'élévation du taux de co-dopage, passant de $1{,}811 \times 10^{10}$ cm^{-3} pour la couche mince de ZnO non dopée à $1{,}358 \times 10^{11}$ cm^{-3} pour l'échantillon co-dopé à 10 at.%. Cette augmentation traduit l'influence significative du co-dopage sur les propriétés électroniques du matériau, en favorisant la création de niveaux énergétiques associés aux dopants et la génération de porteurs de charge supplémentaires. L'incorporation des ions dopants dans le réseau cristallin du ZnO est ainsi susceptible de modifier l'équilibre des défauts intrinsèques et d'accroître la densité des porteurs libres [102].

En conséquence, la résistivité électrique présente une diminution globale avec l'augmentation du taux de co-dopage, tandis que la conductivité électrique évolue dans le sens inverse. Cette amélioration des propriétés de transport électrique est attribuée à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge, qui compense l'effet éventuel des mécanismes de diffusion liés aux défauts structuraux induits par le co-dopage. Ces résultats sont en accord avec la relation fondamentale reliant la conductivité électrique à la concentration et à la mobilité des porteurs de charge [103].

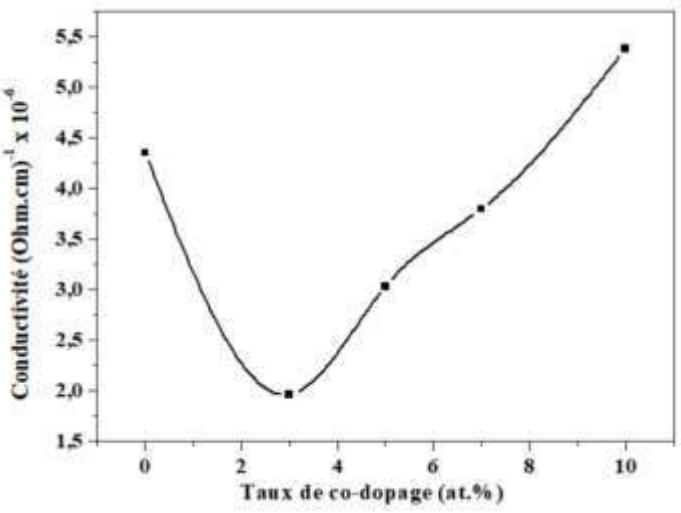


Figure III.6: *Évolution de la conductivité électrique des couches minces de ZnO co-dopées au (Sn, Ni) en fonction du taux de co-dopage.*

La figure III.6 illustre l'évolution de la conductivité électrique des couches minces de ZnO en fonction du taux de co-dopage en Sn et Ni. Une diminution initiale de la conductivité est observée à 3 at.%, où elle atteint une valeur minimale de 1,966 × 10^{-6} $(\Omega \cdot cm)^{-1}$. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la diffusion des porteurs de charge, résultant de la création de défauts ponctuels, de distorsions locales du réseau cristallin et de centres de diffusion ionisés associés à l'incorporation des dopants, entraînant une réduction temporaire de la mobilité électronique [104]. Au-delà de 3 at.%, la conductivité augmente progressivement pour atteindre une valeur maximale de 5,387 × 10^{-6} $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ à 10 at.%. Cette amélioration est corrélée à l'augmentation de la densité de porteurs libres, laquelle compense progressivement les effets de diffusion induits par le désordre structural [105]. L'augmentation de la conductivité et la diminution de la résistivité confirment une amélioration globale des propriétés de transport électrique dans le régime de fort co-dopage.



Conclusion



Conclusion générale

Ce travail de mémoire a pour objectif d'analyser l'effet du co-dopage avec l'étain (Sn) et le nickel (Ni), sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de zinc ZnO déposées par la méthode spray pyrolyse sur des substrats en verre.

Pour ce faire, nous avons préparé une série d'échantillons. Nous avons fixé la concentration des solutions pulvérisées à 0.1 mol/l, la température du substrat à 450°C, le volume de la solution pulvérisée à 10 ml et changé à chaque fois le taux du co-dopage avec l'étain et le nickel de 3, 5, 7 et 10 at.%. Pour caractériser les couches minces d'oxyde de zinc ZnO : x (Sn et Ni) at.% (x=0, 3, 5, 7 et 10) obtenues, nous avons utilisé un panel de méthodes expérimentales d'investigation complémentaires : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie de transmission optique (UV–Vis) et l'effet de Hall.

Les analyses DRX ont confirmé que les couches minces de ZnO et de ZnO co-dopées au (Sn et Ni), présentent une structure cristalline hexagonale de type Würtzite. L'absence de pics de diffraction associés à des phases secondaires telles que SnO_2, NiO ou d'autres composés indique une bonne incorporation des ions dopants dans le réseau cristallin du ZnO.

Pour l'analyse optique, les spectres Uv-Vis montrent que les films minces obtenus sont caractérisés par une forte transmittance de l'ordre de 60 à 80 % dans le visible et ils sont opaques dans l'UV. Les valeurs du gap optique se situent entre 3,26 et 3,77 eV. Elles sont augmentées avec l'élévation de la concentration de co-dopage.

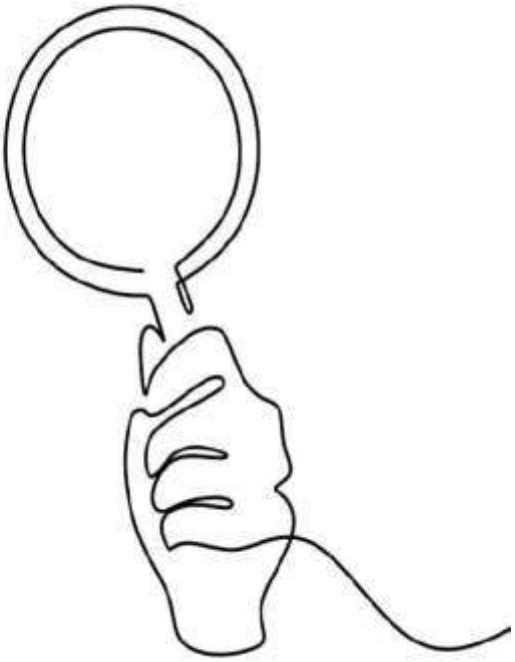
Les mesures électriques effectuées par effet Hall ont révélé que les couches minces d'oxyde de zinc non dopées ainsi que celles co-dopées à une concentration de 3 at.% en (Sn, Ni) présentent une conductivité de type *n*. En revanche, lorsque la concentration de co-dopage dépasse 3 at. %, un changement du mécanisme de conduction est observé, se traduisant par une transition de la conductivité de type *n* vers une conductivité de type *p*. Cette évolution suggère une modification de la nature et de la concentration des porteurs de charge sous l'effet de l'augmentation du taux de co-dopage. En plus, la résistivité électrique minimale de l'ordre $1.856 \times 10^5 \Omega.cm$.

En conclusion, nous pensons que le travail accompli dans ce mémoire a montré que les films minces ZnO élaborés par Spray pyrolyse sont de bonne qualité et possèdent des caractéristiques physiques remarquables. L'étude a permis de démontrer que le co-dopage

au Sn et au Ni constitue une voie efficace pour contrôler et modifier les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc, ouvrant ainsi des perspectives intéressantes pour leur intégration dans diverses applications optoélectroniques.



Références



Références

[1] A. R. Barron, "Physical Methods in Chemistry and Nano Science: Thin Films", Rice University, Houston, USA, 2012.

[2] S. Alagha, A. Shik, H. E. Ruda, I. Saveliev, K. L. Kavanagh, S. P. Watkins, *J. Appl. Phys*, Vol. 121, N° 17, (2017), 1-10.

[3] M. Ghougali , "Elaboration and Characterization of Nanostructuring NiO Thin Films for Gas Sensing Applications", Doctoral Thesis, Mohamed Khider University ,Algeria, 2019.

[4] M. Aouaichia, I. Boussaha, O. Fares, "Fabrication des Substrats transparents et conducteurs à faible coût", Mémoire de Master ,Université Echahid cheikh Larbi Tebessi –Tébessa –, Algérie, 2024.

[5] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)", Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, Algérie, 2010.

[6] مهدي عبد القادر، "دراسة الخصائص الفيزيائية لألكاسيد الشفافة ذات البنى النانوية"، جامعة محمد بوضياف المسيلة، الجزائر، 2021.

[7] M. Henry, F. Hervé, "Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques",*Cours et exercices corrigés* '', 6éme édition, Dunod, 2009.

[8] M .Nasrallah, "Dépôt et caractérisation des couches minces de ZnO élaborée par spray pyrolyse", Mémoire de Master, Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi – Tébessa –, Algérie, 2023.

[9] C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan, J.G. Lunney, L.S. Dorneles, J.M.D. Coey, *Applied Surface Science*, Vol. 247, (2005), 493-496.

[10] A. Benzagouta, "Effet De La Stoechiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire" ,Thèse De Doctorat, Université De Constantine, Algérie, 2004.

[11] I. Missoum, "Réalisation de dispositifs microélectroniques à base de films organiques", Thèse de Doctorat LMD, Université des Frères Mentouri Constantine -1-, Algérie, 2016.

[12] L. Herissi, "Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt", Thèse de Magister, Université Larbi Ben M'hidi d'Oum el boughi, Algérie, 2008.

[13] A. Cheikh, "Études des hétérostructures à bases d'oxydes complexes pour de potentielles utilisations en cellules solaires", Ph.D. dissertation, Normandie Université France, 2020.

[14] A. Moustaghfir, "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate", Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.

[15] W. Hamd, "Elaboration par voie sol-gel et etude microstructurale de gels et de couches minces de SnO_2", Thése de Doctorat, Université De Limoges, 2009.

[16] J. Garnier, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour application photovoltaïque", Thése de Doctorat, l'école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.

[17] ع. ج الدين، أ. حسان، س. س. سعد، "توصيف الخصائص التركيبية لألكاسيد موصلة شفافة محضرة بطريقة محلول هلالمي"،جامعة الهندسة والتكنولوجيا ، الجزء 34 العدد6 العراق 2012

[18] M. Sabz, S. H. Mousavi Anijdan, M. Shamsodin, M. Farzam, A. Hojjati-Najafabadi P. Fen, N. Park and U. Lee, Coatings, Vol.13, N°1, (2023), Art. 188,

[19] M. Ayachi, "Elaboration par la méthode sol gel spin coating et caractérisations des couches minces de ZnO". Mémoire de Magister, Universite de Jijel, Algérie, 2012.

[20] C. Desfours, "Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie solgel Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage", Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 2009.

[21] S. Muthukrishnan, V. Subramaniam, T. Mahalingam, S. J. Helen, and P. Sumathi, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol.28, N°.5 (2017), 3738–3745.

[22] Y. Bouznit, Y. Beggah, F. Ynineb, *Applied Surface Science*, Vol. 258, No. 7, (2012), 2967–2971.

[23] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, *Thammasat International Journal of Science and Technology*, Vol. 3, No. 2, (1998), 10–18.

[24] S. Zerkout, "Etude des propriétés des couches de TiN_x et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive", Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie, 2004.

[25] G. K. Wehner, *Physical Review*, Vol. 102, No. 3, (1956), 690–704.

[26] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine, *MRS Bulletin*, Vol. 32, No. 3, (2007), 242–247.

[27] Warda Darenfad, Noubeil Guermat, Kamel Mirouh, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 13, (2021), 6-16.

[28] Noubeil Guermat, Warda Daranfed, Kamel Mirouh, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 44, (2020), 347–352.

[29] A. Hafdhallah, "Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique", Thèse de Magister, Université des frères Mentouri, Constantine, Algérie, 2007.

[30] K. Ellmer, *Nature Photonics*, Vol. 6, N^{o} 12, 2012, pp. 809–817,

[31] Suntola, *Thin Solid Films*, Vol. 216, No. 1, (1992), pp. 84–89.

[32] K. Ellmer, A. Klein, K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, "Transparent Conductive Zinc Oxide Basics and Applications in Thin Film Solar Cells", *book published by Springer*, 2008.

[33] B. El Zein, "Growth And Characterization Of Zno Nanostructures For Photovoltaic Applications", Doctoral Thesis, University of Lille- 1- Sciences Et Technologies, 2012.

[34] A. Tomaszewska-Grzeda, W. Lojkowski, M. Godlewski, S. Yatsunenko, K. Drozdowicz-Tomsia, E. M. Goldys, M. R. Phillips, *Acta Physica Polonica A*, 108, (2005), 897-902.

[35] F.Q. Shafer, G.R. Buetner, *Free Radical Biology & Medicine*, Vol. 30, N°. 11, (2001),1191–1212

[36] C. Jagadish, S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk , Thin Films and Nanostructures*, Elsevier (2006).

[37] N. Boukhenoufa, "Contribution à l'étude des propriétés des films minces à base de ZnO", Thèse de Doctorat, Université de Batna 2, Algérie, 2017.

[38] V. Srikant, D. R. Clarke, *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, N°:10, (1998), 5447–5451.

[39] Janotti, A. & Van de Walle, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor Reports on Progress in Physics, 72(12), 2009.

[40] S. Menakh, "Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO", Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Algérie, 2010.

[41] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., Wiley, 2005.

[42] Stéphane Brochen, "Propriétés électriques du ZnO Monocristallin", Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2012.

[43] P.X. Gao, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, *Adc. Mater*., 19, (2007), 67-72.

[44] Y. Aoun, B. Benhaoua, B. Gasmi, & S. Benramache, *Journal of Semiconductors*, Vol. 36, N°. 2, (2015), Art. 023001.

[45] A.Bouhalouane, "Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques d'oxyde de zinc obtenues par pulvérisation cathodique pour les applications SAW", Thèse de Magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran, Algérie, 2003.

[46] S. ABED, "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc obtenues par spray pyrolyse" , Thèse de Magister , Universite Mentouri-Constantine, Algérie, 2005.

[47] L. Yang, "Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu",Thèse de Doctorat, Université Littoral côte d'opale, 2012.

[48] P. Nunes, E. Fortunato and Tonello, F. Braz Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, *Vacuum*, Vol. 64, (2002), 281–285.

[49] N. Yamazoe, , *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 108, N°1–2, 2005, 2–14.

[50] L. A. Patil, A. R. Bari, M. D. Shinde, V. V. Deo , *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 149, no. 1, (2010), 79–86.

[51] H. Benamra," L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique", Mémoire de Magister, Université de Mohamed khider –Biskra–,Algérie, 2013.

[52] S. Rahmane, "Elaboration et caracterisation de couches minces par spray pyrolyse et pulverisation magnetron",Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider –Biskra– ,Algérie, 2008.

[53] S. Guitouni, "Correlation entre les proprietes thermophysiques des gouttelettes et les proprietes des couches minces deposees par le procede spray", Mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie, 2010.

[54] S. Benhamida , "Caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) élaborées par pray pyrolyse", Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie, 2018.

[55] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *Applied Physics Letters*, Vol. 80, N°: 18, (2002), 3518–3520.

[56] A. Mokhtari, "Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxydes métalliques par spray pyrolyse", Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2020.

[57] M.Attallah, "Elaboration et caracterisation des couches minces d'oxyde de silicium obtenues par voie sol-gel", Mémoire de Magister, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine,Constantine, Algérie, 2010.

[58] M. Maache, "Dépot et caracterisation de couches minces de zno par spray pyrolyse ", Ph.D. dissertation, Département des Sciences de la Matière, Université Mohamed Khider – Biskra–, Algérie, 2005.

[59] A. Taabouche, "Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, Algerie, 2010.

[60] Abdellatif Bouras, "Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium obtenues par voie sol-gel", Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messadia, Souk Ahrase, Algérie, 2013.

[61] A. B. Djurišić, A. M. C. Ng and X. Y. Chen, *Progress in Quantum Electronics*, Vol. 34, N°. 4, 2010, 191–259.

[62] Boudjellal, S.**,** " Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par spray pyrolyse", Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2017.

[63] N. Bouasla, "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques pour des applications optoélectroniques", Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2019.

[64] O. Daranfed, "Élaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 ", Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine -1-,Algérie, 2013.

[65] S.Yahiaoui, " L'effet de molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couche minces d'oxyde d'étain SnO_2 élaborées par spray ultrasonique ", Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider –Biskra–,Algérie, 2014.

[66] C. Benouis, "Étude des couches minces de ZnO élaborées par spray pyrolyse : propriétés structurales et optiques", Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie, 2019.

[67] F. Hanini, "Etude des propriétés physiques de couches minces TiO_2 élaborées par différentes techniques", Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine -1- ,Algérie, 2014.

[68] A. Taabouche , "Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1, Algérie, 2015.

[69] E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Ozcelik, M. Karakiz et M. Altunbas, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 466, N°: 1–2, (2008), 447–450,

[70] A. Zarefy, "Nanostructure et couplage magnétique dans des couches minces $(Pt/Co)_3$/IrMn à anisotropie d'échange perpendiculaire", Thèse de Doctorat, Université de Rouen, Rouen, France, 2011.

[71] Y. Benlatreche, "Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe", Thèse de Doctorat, Institut des Sciences et Technologies, Paris, 2011.

[72] A.KADRI**,** "Caractérisation structurale des matériaux par diffraction des rayons X", Thèse Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2017.

[73] Y**.** BOUAZZA, "Étude des propriétés structurales et optiques des couches minces ", élaborées par spray pyrolyse", Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, 2021.

[74] A. L. Patterson , *Physical Review*, Vol. 56, No. 10, pp. 978–982, 1939

[75] B. D. Cullity, S. R. Stock, "Elements of X-Ray Diffraction", 3rd ed., Prentice-Hall, New Jersey, 2001, p. 388.

[76] A. S. FRANK, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry", Prentice Hall, USA, 1997.

[77] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry, 18 (4), (1988), 259 – 341.

[78] H. Benelmadjat, "Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes pures et dopés", Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie, 2011.

[79] R. Ayouchi, F. Martin, D. Lienen, J. R. Ramos-Barrado, *Journal of Cristal Growth*, 247, (2003), 497–504.

[80] R. Swanepoel, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, Vol. 16, (1983), 1214–1222.

[81] S. Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) ", Thèse de magister, Université Mentouri de Constantine,Algérie, 2009.

[82] J. I. Pankove, "*Optical Processes in Semiconductors*", Dover Publications, 2010.

[83] Tauc, J, *Materials Research Bulletin*, Vol. 3, (1968), 37–4.

[84] L. Herissi, L. Hadjeris, H. Moualkia, N. Abdelmalek, N Attaf, M. S. Aida, J. Bougdira, *Journal of New Technology and Materials 1*, Vol. 1, (2011), 39-43.

[85] S. Sagadevan and J. Podder, Soft Nanosci. Lett., Vol. 5, (2015), 55-64.

[86] Sylvie Fay, "l'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires", Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2003.

[87] S. M. Sze, K. K. Ng**,** *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd Edition, Wiley, 2007.

[88] B. G. Streetman et S. K. Banerjee, *Solid State Electronic Devices*, 7th Edition, Pearson, Boston, 2015.

[89] A. Tiwari, P. P. Sahay, *Optical Materials*, Vol. 134, (2022), 113098.

[90] Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 67, (2007), 1113–1119.

[91] S. S. Kale, V. S. Sangawar, R. S. Patil ,*Materials Chemistry and Physics*, Vol N^0 110, 2008, pp. 401–405.

[92] H.S. Akkera, P. Sivakumar, Y. Bitla, V. Ganesh, N. Kambhala, C.S. Naveen, T.R.K. Reddy, G.S. Reddy, , *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 638, Art,413839, 2022.

[93] S. HADJAR, "Étude des contraintes résiduelles et des propriétés structurales des couches minces d'oxydes *élaborées par spray pyrolyse*", Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2020.

[94] A. M. Alsaad, A. A. Ahmad, I. A. Qattan**,** *Crystals*, Vol. 10, N^o 4, Art, 252, 2020.

[95] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, Vol. 98, N°. 4, 2005 .

[96] M. Alsaad, A. A. Ahmad, I. A. Qattan, Q. M. Al-Bataineh and Z. Albataineh, *Crystals*, Vol. 10, N^o 4, Article 252, 2020.

[97] S. Major, A. Banerjee, K. L. Chopra, *Thin Solid Films*, Vol. 102, (1983), pp. 1–46,

[98] C. Klingshirn, *Physica Status Solidi (b)*, Vol. 244, N°. 9, (2007), 3027–3073.

[99] E. Burstein, *Physical Review*, Vol. 93, (1954), 632–633.

[100] O. Makuku, F. Mbaiwa, T. S. Sathiaraj, *Ceramics International*, Vol. 42, Issue 13, (2016), 14581–14586.

[101] S. Schönau, F. Ruske, S. Neubert, B. Rech, *Applied Physics Letters*, Vol. 103, (2013), 192108.

[102] A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Reports on Progress in Physics*, Vol. 72, (2009), 126501.

[103] K. Ellmer , *Nature Photonics*, Vol. 6, (2012), 809–817.

[104] B. Mahapatra, S. Sarkar, *Heliyon*, Vol. 8, N°10, 2022.

[105] I. Bellili, M. Mahtali, W. Darenfad, N. Guermat , *Optical Materials*, Vol. 154, (2024), 115785.

Annexe 01

Name and formula

Reference code:	01-080-0075
ICSD name:	Zinc Oxide
Empirical formula:	OZn
Chemical formula:	ZnO

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63mc
Space group number:	186
a (Å):	3,2539
b (Å):	3,2539
c (Å):	5,2098
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm^3):	5,66
Volume of cell (10^6 pm^3):	47,77
Z:	2,00
RIR:	5,43

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic
	Alloy, metal or intermetalic
	Corrosion
	Modelled additional pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	067849

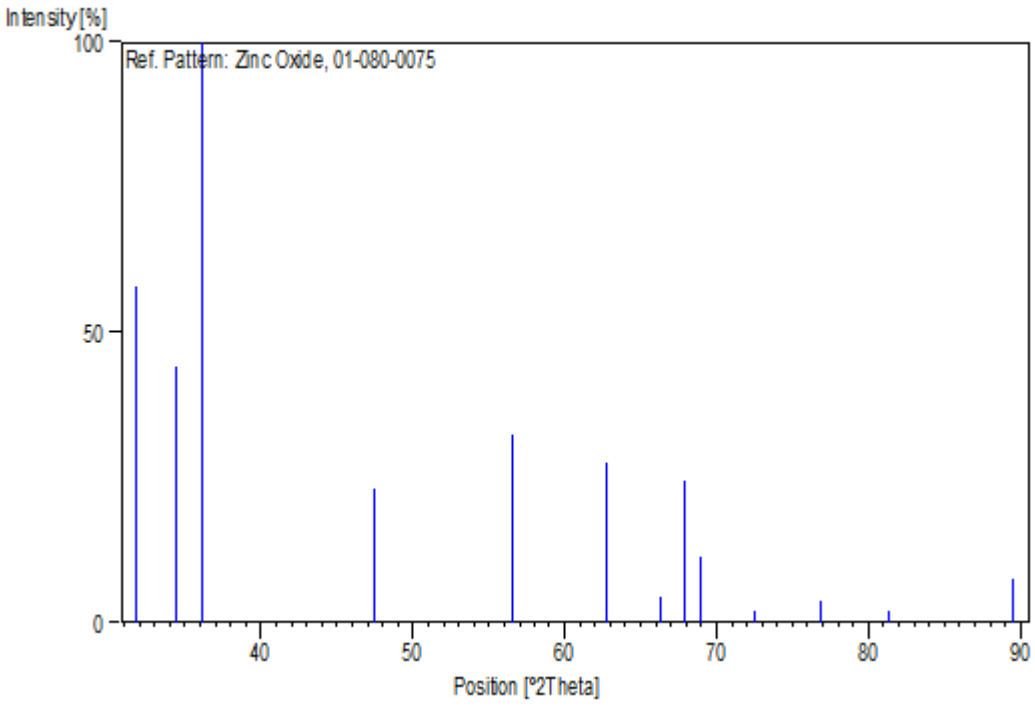
References

Primary reference:	*Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure:	Garcia-Martinez, O., Rojas, R.M., Vila, E., Martin de Vidales, J.L., *Solid State Ionics*, **63**, 442, (1993)

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,81796	31,728	57,9
2	0	0	2	2,60490	34,400	44,2
3	1	0	1	2,47861	36,212	100,0
4	1	0	2	1,91284	47,494	22,9
5	1	1	0	1,62695	56,519	32,4
6	1	0	3	1,47841	62,803	27,6
7	2	0	0	1,40898	66,283	4,4
8	1	1	2	1,37992	67,866	24,3
9	2	0	1	1,36012	68,992	11,4
10	0	0	4	1,30245	72,516	1,9
11	2	0	2	1,23930	76,860	3,8
12	1	0	4	1,18228	81,315	1,9
13	2	0	3	1,09415	89,500	7,4

Stick Pattern



Annexe 02

Name and formula

Reference code:	00-005-0664
Mineral name:	Zincite, syn
Common name:	zinc white
PDF index name:	Zinc Oxide
Empirical formula:	OZn
Chemical formula:	ZnO

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63mc
Space group number:	186
a (Å):	3,2490
b (Å):	3,2490
c (Å):	5,2050
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm^3):	5,68
Measured density (g/cm^3):	5,66
Volume of cell (10^6 pm^3):	47,58
Z:	2,00
RIR:	4,50

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic
	Mineral
	Alloy, metal or intermetalic
	Common Phase
	Forensic
	NBS pattern
Quality:	Indexed (I)

Comments

Deleted by:	Deleted by 36-1451.
Color:	Orange-yellow, dark red

General comments: Opaque mineral optical data on specimen from Sterling Hill, New Jersey, USA: R_3R%=11.8, Disp.=Std., VHN_{100}=190-219, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF.

Sample source: Sample from New Jersey Zinc Company, Sterling Hill, New Jersey, USA.

Analysis: Spectroscopic analysis: <0.001% each of Mg, Si and Ca.

Optical data: B=2.013, Q=2.029, Sign=+

Melting point: 1670(10)°

Temperature: X-ray pattern at 26 C.

References

Primary reference: Swanson, Fuyat., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, **2**, 25, (1953)

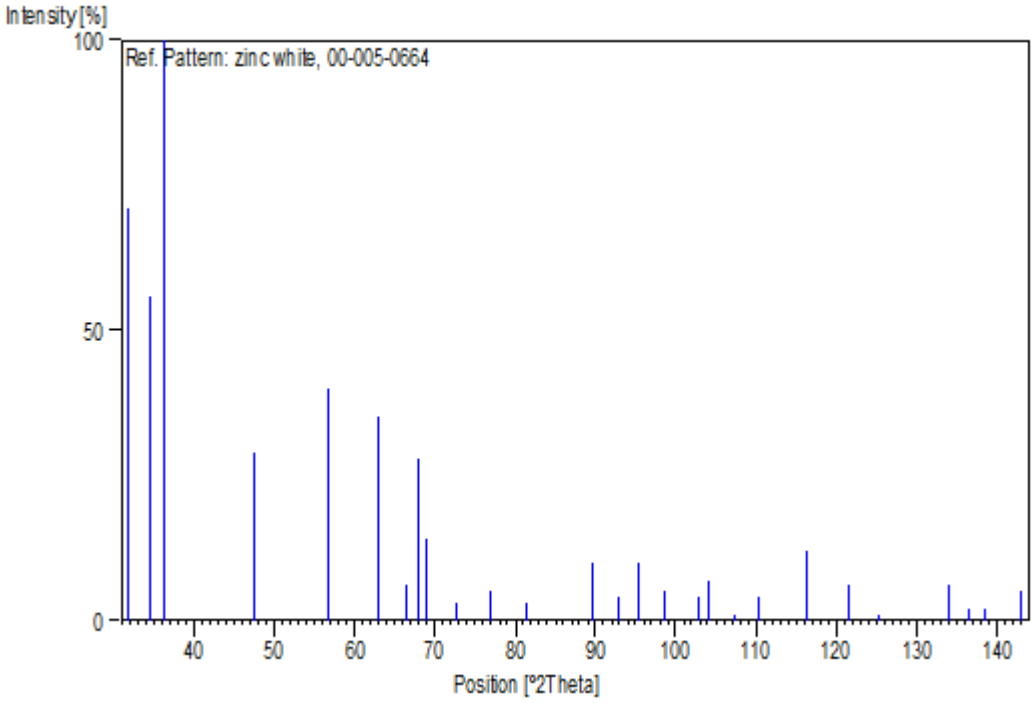
Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, **1**, 504

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,81600	31,751	71,0
2	0	0	2	2,60200	34,440	56,0
3	1	0	1	2,47600	36,252	100,0
4	1	0	2	1,91100	47,543	29,0
5	1	1	0	1,62600	56,555	40,0
6	1	0	3	1,47700	62,870	35,0
7	2	0	0	1,40700	66,388	6,0
8	1	1	2	1,37900	67,917	28,0
9	2	0	1	1,35900	69,057	14,0
10	0	0	4	1,30100	72,610	3,0
11	2	0	2	1,23800	76,956	5,0
12	1	0	4	1,18120	81,405	3,0
13	2	0	3	1,09290	89,630	10,0
14	2	1	0	1,06390	92,777	4,0
15	2	1	1	1,04220	95,311	10,0
16	1	1	4	1,01580	98,632	5,0
17	2	1	2	0,98480	102,923	4,0
18	1	0	5	0,97640	104,169	7,0
19	2	0	4	0,95550	107,448	1,0
20	3	0	0	0,93820	110,378	4,0
21	2	1	3	0,90690	116,288	12,0
22	3	0	2	0,88260	121,562	6,0
23	0	0	6	0,86750	125,234	1,0
24	2	0	5	0,83690	133,975	6,0
25	1	0	6	0,82900	136,618	2,0

26	2	1	4	0,82370	138,511	2,0
27	2	2	0	0,81250	142,905	5,0

Stick Pattern



توصيف ودراسة الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المطعّمة تطعيماً مزدوجاً بالقصدير والنيكل والمحضّرة بتقنية التحلل الحراري بالرش.

يـركز هـذا العمـل على تطويـر أغشيـة رقيقـة مـن أكسيـد الـزنك باستخـدام تقنيـة التحلل الحـراري بالـرش .وقـد تـم دراسـة تأثيـر التطعيـم المـزدوج بالقصدير (Sn) والنيـكل (Ni) على الخصـائص البنيـوية، البصـرية والكهـربائية للأغشيـة المحضـرة. تمـت دراسـة الخصـائص البنيـوية، البصـرية والكـهربائية بـاستخـدام حيـود الأشعـة السينية ، التحـليل الطيـفي للأشعـة فـوق البنفسجيـة–المـرئية وقياسات تأثيـر هـول على التـوالي. أظهـرت نتـائج حيـود الأشعـة السينيـة أن الأغشية الـرقيقة لأكسيـد الـزنك تتبلـور في بنيـة سـداسية من نـوع وورتزيت (Würzite) ، كمـا أن حجـم البلـورات يتـراوح بيـن 14.41 و32.74 نانـومتر.كمـا بينـت نتـائج التحليـل الطيـفي للأشعـة فـوق البنفسجيـة–المـرئية أن الأغشيـة المحضـرة تتميـز بشفـافية جيـدة في المجـال المرئي، إذ تتـراوح نسبـة النفـاذية بيـن 60 % و80 %. ويتغيـر فجـوة الطـاقة البصـرية بيـن 3.26 و3.77 إلكتـرون فولت. وتشيـر قيـاسـات تـأثيـر هـول إلى حـدوث تغييـر في آليـة التوصيـل الكهـربائي، يتمثـل في إنتقـال من النـوع n إلى النـوع p نتيجـة التطعيـم المـزدوج بـ (Sn, Ni) عـلاوة على ذلك، تـزداد الموصليـة الكهـربائية مـع زيـادة مستـوى التطعيـم المـزدوج ، حيث تتـراوح قيمها بين 1.966×10^{-6} و5.387×10^{-6} (أوم.سم)$^{-1}$

الكلمات المفتاحية : الأغشية الـرقيقة، أكسيـد الـزنك، التطعيـم المـزدوج، التحلل الحـراري بالـرش، حيـود الأشعـة السينيـة، التحـليل الطيـفي للأشعـة فـوق البنفسجيـة–المـرئية وقياسات تأثيـر هـول

Characterization and study of (Sn, Ni) co-doping zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique.

This work is devoted to the elaboration of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by the spray pyrolysis technique. The effect of Sn and Ni co-doping on the structural, optical, and electrical properties of the obtained films has been investigated. Structural, optical, and electrical characterizations were carried out using X-ray diffraction (XRD), UV–Visible spectroscopy, and Hall Effect measurements, respectively. XRD results reveal that ZnO thin films crystallize in a hexagonal wurtzite structure. The crystallite size ranges from 14.41 to 32.74 nm. UV–Visible spectroscopy analysis shows that the prepared films exhibit good transparency in the visible region, with a transmittance ranging from 60% to 80%. The optical band gap varies between 3.26 eV and 3.77 eV. Hall effect measurements indicate a change in the conduction mechanism, showing a transition from n-type to p-type conductivity induced by (Sn, Ni) co-doping. Furthermore, the electrical conductivity increases with increasing of the co-doping level, ranging from 1.966×10^{-6} $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ to 5.387×10^{-6} $(\Omega \cdot cm)^{-1}$.

Key words: Thin films, ZnO, co-doping, spray pyrolysis, XRD, UV-Visible, Hall effect.

Caractérisation et étude des films minces d'oxyde de zinc co-dopés au (Sn, Ni) préparés par la technique de spray pyrolyse.

Ce travail est consacré à l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique de spray pyrolyse. L'influence du co-dopage par l'étain (Sn) et le nickel (Ni) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films obtenus a été étudiée. Les caractérisations structurales, optiques et électriques ont été réalisées respectivement par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-Visible et effet de Hall, respectivement. Les résultats de DRX montrent que les couches minces de ZnO cristallisent dans une structure hexagonale de type wurtzite. La taille des cristallites varie entre 14.41 et 32.74 nm. L'analyse par spectroscopie UV-Visible indique que les films élaborés présentent une bonne transparence dans le domaine visible, avec une transmittance comprise entre 60 % et 80 %, et le gap optique déterminé varie entre 3,26 eV et 3,77 eV. Les mesures électriques réalisées par effet de Hall mettent en évidence une modification du mécanisme de conduction, se traduisant par une transition du type n vers le type p sous l'effet du co-dopage avec (Sn, Ni). Par ailleurs, la conductivité électrique augmente avec l'augmentation du taux de co-dopage, avec des valeurs comprises entre $1{,}966 \times 10^{-6}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$et $5{,}387 \times 10^{-6}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$.

Mots clés : Couche mince, ZnO, co-dopage, spray pyrolyse, DRX, UV-Visible, Effet de Hall.