



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master
académique en

Filière : Electronique
Spécialité : Instrumentation

Présenté par : FERNANE Mohamed

Thème

L'effet du dopage et du co-dopage (Al, Co) sur les propriétés des couches minces
de ZnO élaborées par spray pyrolyse ultrasonique

Soutenu le 30/06/2026.

Devant le jury :

MEHARRAR Aoued	Président	MCA	Univ-Tissemsilt
CHEBBAH Kheira	Encadrant	MCB	Univ-Tissemsilt
BESAHRAOUI Fatiha	Co-Encadrant	Prof	Univ-Tissemsilt
NEHAL Mohamed El Fatah	Examineur	MCB	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2025-2026

REMERCIEMENT



﴿ وَمَا تَوْفِيقِي إِلَّا بِاللَّهِ ۖ عَلَيْهِ تَوَكَّلْتُ وَإِلَيْهِ أُنِيبُ ﴾

En premier lieu, je remercie **Allah**, le Tout-Puissant, pour m'avoir doté de la force, du courage et de la patience nécessaires pour accomplir ce mémoire.

J'adresse mes sincères remerciements à mon encadrante, Madame le Docteur **CHEBBAH Kheira**, pour son accompagnement, son aide, ses conseils avisés et surtout sa grande disponibilité, notamment lors de la préparation des échantillons ainsi que dans l'interprétation des différentes analyses.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent également à ma co-encadrante, Madame la Professeure **BESAHRAOUI Fatima**, pour ses précieux conseils tout au long de l'élaboration de ce travail.

Je suis honoré que Monsieur le Docteur **MEHARRAR Aoued**, ait accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Que Monsieur le Docteur **NEHAL Mohamed El Fatah**, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel du **laboratoire des sciences de la matière de l'Université de Tissemsilt** pour leur accueil et les moyens techniques mis à ma disposition.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma famille, et tout particulièrement à mon épouse, pour leur soutien, leurs encouragements constants et leur patience tout au long de mes études.



DÉDICACE

الحمد لله العلي القدير
الذي مَنَّ عَلَيَّ بالصحة والعزيمة، وأنار لي درب العلم
لأتمكن من إنجاز هذا العمل المتواضع الذي أهديه إلى:

* أبي المحترم

* أُمي الموقرة

* عائلتي الصغيرة

* جميع من تلقيت منهم النصح والدعم والمساندة.

* ذكرى أخي الغالي "بن عوالي"

الذي رحل عنا مبكرًا، لكن نوره وذكرياته ستبقى محفورة في قلوبنا إلى
الأبد، فليكن هذا الإنجاز المتواضع تكريماً وتخليداً لذكراك الطيبة.



في هذا العمل، تم التركيز على دراسة تأثير التشويب بالألمنيوم و التشويب المزدوج (الألمنيوم والكوبالت) على الخصائص البلورية، البصرية والكهربائية للطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بطريقة الانحلال الحراري بالرش بالموجات فوق الصوتية (USP) عند درجة حرارة ركيزة قدرها 360 درجة مئوية ، والمُرسّبة على ركائز من الزجاج والسيليسيوم.

تم بتحضير شرائح رقيقة من أكسيد الزنك النقي و المُشابة بالألمنيوم بنسبة 1.5%، بالإضافة إلى ذلك، تم تحضير عينات بالتشويب المزدوج، حيث تم تثبيت نسبة الألمنيوم عند 1.5% مع إدخال الكوبالت بنسب ذرية متغيرة : 1%، 3%، 5%، 7%، و 9%. وقد استخدمنا عدة تقنيات توصيف لتحليل وتقييم خصائص هذه الأغشية، لا سيما تقنية البروفايلومتر (Profilomètre) لقياس السُمك، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) لتحديد أنماط الاهتزاز الذري، ومطيافية رامان (Raman) للتحليل الهيكلي وكشف الشوائب ، بالإضافة إلى مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية-القريبة من الأشعة تحت الحمراء (UV-Vis-NIR) لتحديد الخصائص البصرية. وأخيرًا، تم إجراء قياسات كهربائية (I-V) لتوصيف الموصلية والمقاومة. أظهرت نتائج القياس بالبروفايلومتري أن سُمك الطبقات يتغير تبعًا لتركيز الشوائب المضافة ويتراوح بين 220 و 780 نانومتر (nm). كما أظهرت نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ومطيافية رامان الحفاظ على البنية البلورية السداسية من نوع الورتزايت (wurtzite) لجميع العينات، مما يؤكد الإدماج الجيد لأيونات التشويب داخل الشبكة البلورية. أما دراسة الخصائص البصرية فقد بينت انخفاضًا تدريجيًا في نطاق الطاقة المحظور من 3.285 إلكترون-فولت لأكسيد الزنك النقي إلى 3.00 إلكترون-فولت عند النسبة 7% من الكوبالت، وذلك تحت تأثير تضيق فجوة النطاق المحظور (BGN) ومن الناحية الكهربائية، أظهرت القياسات (I-V) أن تركيزًا أمثل من الكوبالت (1%) يسهم في تحسين الناقلية الكهربائية، بينما تؤدي التركيزات العالية إلى زيادة العيوب البنيوية وتراجع الأداء الكهربائي. تؤكد هذه النتائج إمكانية ضبط خصائص هذه الأغشية لاستخدامها في تطبيقات الإلكترونيات الضوئية كالأخلايا الشمسية، المستشعرات البصرية و الإلكترونيات.

الكلمات المفتاحية : أكسيد الزنك، التشويب، التشويب المزدوج، الرش بالموجات فوق الصوتية، العيوب الهيكلية.

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude de l'effet du dopage à l'aluminium et du co-dopage au cobalt sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO élaborées par la technique de spray pyrolyse ultrasonique à 360 °C sur des substrats de verre et de silicium.

Des couches minces de ZnO non dopé et dopé à 1,5 % d'aluminium ont été préparées, ainsi qu'une série d'échantillons co-dopés (Al, Co) avec une teneur fixe en Al (1,5 %) et une concentration en cobalt variant de 1 % à 9 %. Les couches ont été caractérisées par profilométrie, la spectroscopie FTIR, la

spectroscopie Raman, la spectrophotométrie UV-Vis-NIR et les mesures I-V afin de déterminer respectivement l'épaisseur, les modes vibrationnels des liaisons chimiques, la structure cristalline, les propriétés optiques et les propriétés électriques. Les résultats obtenus montrent que tous les films conservent la structure hexagonale de type wurtzite, confirmant une bonne incorporation des dopants dans le réseau cristallin.

L'énergie de bande interdite diminue de 3,285 eV (ZnO pur) à 3,00 eV (7 % Co), attribuée au phénomène de rétrécissement de bande interdite (BGN). Les mesures I-V indiquent qu'un dopage à 1 % de Co améliore la conductivité électrique, tandis qu'une concentration plus élevée augmente la résistivité en raison des défauts de structure induits. Ces résultats mettent en évidence le potentiel des couches minces ZnO:(1,5 % Al, x % Co) avec $x = 1, 3, 5, 7, 9$ pour des applications optoélectroniques telles que les cellules photovoltaïques, les photodétecteurs UV et les capteurs optiques et électroniques.

Mots-clés : Oxyde de zinc, dopage, co-dopage, spray pyrolyse ultrasonique, défauts de structure.

Abstract:

This study investigates the effect of aluminum doping and cobalt co-doping on the structural, optical, and electrical properties of ZnO thin films prepared by the ultrasonic spray pyrolysis technique at 360 °C on glass and silicon substrates.

Undoped ZnO thin films and ZnO doped with 1.5% aluminum were prepared, as well as a series of (Al, Co) co-doped samples with a fixed Al concentration (1.5%) and a cobalt content varying from 1% to 9%. The films were characterized using profilometry, FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy, UV-Vis-NIR spectrophotometry, and I-V measurements in order to investigate respectively the thickness, chemical vibrations, crystal structure and vibrational modes of chemical bonds, as well as the optical and electrical properties. The results show that the hexagonal wurtzite structure is preserved for all samples, confirming the successful incorporation of dopants into the crystal lattice.

The optical band gap decreases from 3.285 eV (pure ZnO) to 3.00 eV (7% Co), which is attributed to the band gap narrowing (BGN) effect. I-V measurements indicate that 1% Co doping improves electrical conductivity, while higher concentrations increase resistivity due to induced structural defects. These results highlight the potential of ZnO:(1.5% Al, x% Co) thin films with $x = 1, 3, 5, 7, \text{ and } 9$ for optoelectronic applications such as photovoltaic cells, UV photodetectors, and optical and electronic sensors.

Keywords: Zinc oxide, doping, co-doping, ultrasonic spray pyrolysis, structural defects.

Liste des figures

Chapitre I : GENERALITES SUR L'OXYDE DE ZINC (ZnO)

Figure I.1 : Oxyde de zinc massif sous forme naturelle (zincite).....	6
Figure I.2 : Représentation des trois structures du ZnO	6
Figure I.3 : Le ZnO en structure cristalline wurtzite montrant la symétrie hexagonale	7
Figure I.4 : A) Structure cristalline de ZnO (wurtzite). B) Projection suivant la direction [0001]	7
Figure I.5 : Dopage de type n	11
Figure I.6 : Dopage de type p	11

Chapitre II : TECHNIQUES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES

Figure II.1 : Classification des méthodes de dépôt des couches minces	18
Figure II.2 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique	20
Figure II.3 : Principe de l'ablation laser pulsé	21
Figure II.4 : Dépôt sol-gel par dip-coating	22
Figure II.5 : Dépôt sol-gel par spin-coating	22
Figure II.6 : Schéma de la technique spray pyrolyse	23
Figure II.7 : Schéma de dépôt de couches minces par la méthode USP	24
Figure II.8 : Acétate de zinc dihydraté (Poudre cristalline blanchâtre)	27
Figure II.9 : Précurseurs d'aluminium et de cobalt	27
Figure II.10 : Solvants utilisés	28
Figure II.11 : Dispositif complet de spray pyrolyse ultrasonique	29
Figure II.12 : Substrats de verre et de silicium	30
Figure II.13 : Nettoyage de nos substrats (verre, Si) par bain à ultrasons	31
Figure II.14 : Agitation magnétique pour l'homogénéisation de la solution précurseur	31
Figure II.15 : Masse des précurseurs utilisés	32

Chapitre III : TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Figure III.1 : Principe de mesure d'épaisseur par profilométrie	37
Figure III.2 : Principe du dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge	38
Figure III.3 : Spectre FTIR de SnO ₂	39

Figure III.4 : Spectre Raman de SnO ₂ et SnO ₂ :CuO	41
Figure III.5 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV Visible-NIR	42
Figure III.6 : Spectre de transmission, des couches minces de SnO ₂ dopées et non-dopées.....	43
Figure III.7 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation pour les couches minces de ZnO non-dopées.....	44
Figure III.8 : Configuration des électrodes en circulation	45

Chapitre IV :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure IV.1 : Spectres FTIR de nos couches minces de ZnO pur, dopé(Al) et co-dopé (Al, Co)	51
Figure IV.2 : Spectres Raman de nos couches minces de ZnO pur, dopé Al et co-dopé (Al, Co)	53
Figure IV.3.1 : Spectres de transmission de nos couches minces de ZnO (avec en insert le spectre combiné de transmission et réflexion)	55
Figure IV.3.2 : Spectre de transmission de l'échantillon ZnO:(Al 1.5%, Co 5%).....	57
Figure IV.3.3 : Détermination graphique du gap optique (E _g) par extrapolation linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon (hν) pour l'échantillon ZnO (Al :1,5%, Co 9%)......	59
Figure IV.3.4 : Évolution du gap optique (E _g) induite par le co-dopage (Al, Co) du ZnO.	60
Figure IV.4.1 : Caractéristiques courant-tension (I-V) du film mince de ZnO:Al 1,5%, Co 1% mettant en évidence son comportement ohmique (avec en insert présente, à titre de comparaison, la réponse électrique linéaire obtenue sur l'échantillon témoin de ZnO:Al :1,5%).	62
Figure IV.4.2 : Évolution de la résistivité électrique en fonction de la concentration en co-dopant.	63

Liste des tableaux

Chapitre II : : TECHNIQUES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques principales de l'acétate de zinc dihydraté	27
Tableau II.2 : Caractéristiques des précurseurs pour les dopants (Al, Co)	28

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau IV.1 : Épaisseurs des couches minces de ZnO pur, dopé à (Al) et co-dopé (Al, Co), déposées sur des substrats de verre et de silicium, mesurées par le profilomètre.	50
Tableau IV.2 : Évolution des valeurs de la bande interdite optique (E_g) des films minces de ZnO en fonction des concentrations de dopage (Al) et de co-dopage (Al,Co).	60
Tableau IV.3 : Valeurs de la résistivité électrique en fonction de la concentration de cobalt de nos échantillons.	63

Liste des abréviations

- **Al** : Aluminium
- **BGN** : Rétrécissement de la bande interdite (Band Gap Narrowing)
- **Co** : Cobalt
- **CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)
- **DMS** : Semi-conducteurs magnétiques dilués (Diluted Magnetic Semiconductors)
- **E_g** : Énergie de la bande interdite optique (Optical Band Gap Energy)
- **eV** : Électron-volt
- **meV** : Milli-électronvolt
- **FTIR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- **IR** : Infrarouge
- **LED** : Diode électroluminescente (Light Emitting Diode)
- **MBE** : Épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy)
- **nm** : Nanomètre
- **O** : Oxygène
- **PL** : Photoluminescence
- **PLD** : Ablation laser pulsé
- **PVD** : Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)
- **Sol-gel** : solution-gélification
- **TCO** : Oxyde Transparent Conducteur
- **USP** : Spray pyrolyse ultrasonique
- **UV** : Ultraviolet
- **Zn** : Zinc
- **ZnO** : Oxyde de zinc
- **UV-Visible-NIR** : Ultraviolet-visible-proche infrarouge

Table des matières

Introduction générale	1
Références de l'introduction	4

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'OXYDE DE ZINC (ZnO)

I.1 Propriétés fondamentales du ZnO	6
I.1.1 Structure cristalline (wurtzite)	7
I.1.2 Propriétés électriques, optiques et magnétiques	8
I.1.2.1 Propriétés optiques	8
I.1.2.2 Propriétés magnétiques	9
I.1.3 Défauts intrinsèques	9
I.1.3.1 Lacunes d'oxygène (VO)	9
I.1.3.2 Lacunes de zinc (V_{Zn})	9
I.1.3.3 Interstitiels de zinc (Zn_i)	9
I.2 ZnO dopé et co-dopé (Al, Co)	10
I.2.1 Principe du dopage dans les semi-conducteurs	10
I.2.1.1 Dopage de type n	10
I.2.1.2 Dopage de type p	11
I.2.2 Dopage du ZnO par les métaux (Al, Co)	12
I.2.2.1 Dopage par l'aluminium (Al)	12
I.2.2.2 Dopage par le cobalt (Co)	12
I.2.3 Effets du co-dopage	12
I.2.4 Applications du ZnO dopé	13
I.2.4.1 Cellules solaires	13
I.2.4.2 Capteur de gaz	13
Références	14

CHAPITRE II : TECHNIQUES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES

II.1 Méthodes de dépôt des couches minces de ZnO	18
II.1.1 Méthodes physiques	19
II.1.1.1 Pulvérisation cathodique	19
II.1.1.2 Ablation laser pulsé (PLD)	20
II.1.2 Méthode chimique	21

II.1.2.1 Voie Sol-gel	21
II.1.2.2 Méthode Spray pyrolyse	23
II.2 Spray pyrolyse ultrasonique (USP)	23
II.2.1 Principe de fonctionnement	25
II.2.2 Avantages et limitations	25
II.2.2.1 Avantages	25
II.2.2.2 Limitations	25
II.2.3 Paramètres influençant la croissance	26
II.2.3.1 La température	26
II.2.3.2 La concentration	26
II.2.3.3 Le débit	26
II.2.3.4 La fréquence ultrasonique	26
II.3 Choix des précurseurs chimiques	27
II.3.1 Précurseurs du Zinc (Zn)	27
II.3.2 Sources de dopage Al et Co	27
II.3.3 Solvants utilisés	28
II.4 Élaboration des couches minces de ZnO dopées et co-dopées	29
II.4.1 Montage expérimental utilisé	29
II.4.1.1 Composants principaux du dispositif	29
II.4.2 Substrats utilisés	30
II.4.2.1 Nettoyage des substrats	30
II.4.3 Préparation des solutions	31
II.4.4 Paramètres de dépôt	32
II.4.5 Taux de dopage atomique (at %)	32
II.4.6 Taux de co-dopage atomique (at %)	32
II.4.7 Procédure de dépôt	33
Références.....	34
CHAPITRE III : TECHNIQUES DE CARACTERISATION	
III.1 Profilométrie	37
III.1.1 Définition	37
III.1.2 Principe de mesure	37

III.1.3 Détermination de l'Épaisseur	37
III.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	38
III.2.1 Généralités	38
III.2.2 Dispositif expérimental	38
III.2.3 Traitement des spectres infrarouge	38
III.3 Spectroscopie Raman	40
III.3.1 Généralités	40
III.3.2 Principe de la spectroscopie Raman	40
III.3.3 Principe d'un spectromètre Raman	41
III.4 Spectrophotométrie UV-Visible-NIR	41
III.4.1 Généralités	41
III.4.2 Principe	42
III.4.3 Transmission	43
III.4.4 Mesures de réflexion	43
III.4.5 Détermination de la bande interdite optique (Eg)	44
III.5 Mesures électriques (I-V)	44
Références.....	47

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Mesures de la profilométrie	50
IV.2 Mesures de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	51
IV.3 Mesures de la Spectroscopie Raman	53
IV.4 Mesures de la Spectrophotométrie UV-Visible-NIR	55
IV.4.1. Mesures de transmission et de réflexion	55
IV.4.2. Mesures de l'absorption	57
IV.4.3. Coefficient d'absorption et caractérisation du gap optique	58
IV.5 Mesures électriques (I-V).....	61
Références.....	65
Conclusion générale	68
Annexe	70

INTRODUCTION GENERALE

L'évolution de l'électronique dépend étroitement du développement et de l'optimisation de nouveaux matériaux. Parmi ceux-ci, les semi-conducteurs à large bande interdite suscitent un intérêt croissant en optoélectronique et en électronique de puissance en raison de leur capacité à fonctionner à des températures élevées, à des champs électriques très élevés, ainsi qu'à émettre ou à détecter le rayonnement dans l'ultraviolet (UV), ce qui leur confère un intérêt technologique majeur pour de nombreuses applications, telles que les capteurs, les cellules solaires [1-2].

Parmi ces matériaux, on trouve l'oxyde de zinc (ZnO) qui présente des propriétés physico-chimiques remarquables et un potentiel élevé. Le ZnO est un semi-conducteur binaire du groupe II-VI cristallisant principalement dans la structure hexagonale de type wurtzite à température ambiante. Il possède une bande interdite directe d'environ 3,37 eV ainsi qu'une énergie de liaison excitonique élevée de l'ordre de 60 meV, soit plus de deux fois supérieure à celle du nitrure de gallium (GaN : 25 meV) et du sélénure de zinc (ZnSe : 20 meV) [3-4]. Ces propriétés permettent une émission efficace dans l'ultraviolet à température ambiante, ce qui ouvre la voie au développement de dispositifs optoélectroniques à hautes performances.

De plus, le ZnO est un matériau non toxique, abondant dans la croûte terrestre et respectueux de l'environnement, chimiquement stable et transparent dans le visible, ce qui en fait un candidat de choix pour les oxydes transparents conducteurs (TCO), les capteurs de gaz, les cellules solaires ou encore les dispositifs piézoélectriques [5-6]. Cependant, ses performances peuvent être limitées par la présence de défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène ou interstitiels de zinc) affectant ses propriétés électriques et optiques [7].

Dans le but d'améliorer les propriétés du ZnO, il est courant de procéder à un dopage par des éléments appropriés. En effet, l'incorporation d'aluminium (Al), élément du groupe III, permet d'augmenter la concentration d'électrons libres et d'améliorer la conductivité électrique tout en maintenant une bonne transparence optique, ce qui est essentiel pour les applications photovoltaïques [8-9]. L'ajout de cobalt (Co), un métal de transition, à la structure du ZnO vise à introduire un caractère magnétique à ce dernier, et donc à ouvrir la voie à des applications en tant que semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) en spintronique [10-11]. Le co-dopage (Al, Co) combine les effets d'un dopant donneur (Al) et d'un ion magnétique (Co), permettant une modulation simultanée des propriétés électriques, optiques et magnétiques des couches minces de ZnO. Des études ont montré que le co-dopage peut modifier la largeur de la bande interdite, la transparence et la résistivité en fonction de la concentration en cobalt [12-13].

Parmi les différentes techniques physiques et chimiques de dépôt de couches minces de ZnO, nous avons choisi la méthode spray pyrolyse ultrasonique (USP) qui présente de nombreux avantages comme la simplicité du montage, le faible coût économique, la possibilité de travailler à pression atmosphérique, le contrôle aisé du degré de dopage et la capacité à produire des films de bonne qualité sur de larges surfaces [14-15]. De plus, l'utilisation d'ultrasons génère un aérosol constitué de gouttelettes très fines et homogènes, menant ainsi à une décomposition thermique totale et à une meilleure qualité structurale des dépôts.

Ce travail est dédié à l'étude de l'effet du dopage par l'aluminium et du co-dopage (Al, Co) sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées par la technique de spray pyrolyse ultrasonique à la température de 360 °C, et déposées sur des substrats en verre et en silicium. Les couches minces ont été élaborées au sein du laboratoire des sciences de la matière (Électrochimie), faculté des sciences et de la technologie de l'université de TISSEMSILT. Les caractérisations ont été réalisées au laboratoire de physique de la matière condensée (LPMC) de l'université de Picardie Jules Verne, Amiens, France. Nous avons préparé des couches minces de ZnO pur et dopé à 1,5 % d'aluminium, ainsi que des couches co-dopées (Al, Co) dans lesquelles le taux de cobalt varie de 1 % à 9 %. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser et évaluer les propriétés des films, notamment la profilométrie pour la mesure de l'épaisseur, la spectroscopie FTIR pour l'identification des modes vibrationnels des liaisons chimiques, la spectroscopie Raman pour l'analyse structurale et la détection d'impuretés, et la spectrophotométrie UV-Vis-NIR pour déterminer les propriétés optiques. Enfin, des mesures électriques (I-V) ont été effectuées pour l'estimation de la résistivité électrique à partir des caractéristiques courant-tension.

Le présent mémoire est structuré en quatre chapitres qui seront présentés comme suit :

Le premier chapitre, présente une étude bibliographique relative aux généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO) : structure cristalline, propriétés électriques, optiques et magnétiques, défauts intrinsèques, dopage et co-dopage.

Le deuxième chapitre comporte les techniques d'élaboration des couches minces : description des méthodes physiques et chimiques, présentation détaillée du dispositif de spray pyrolyse ultrasonique, préparation des solutions et paramètres de dépôt.

Le troisième chapitre contient les techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de notre travail : principes et mise en œuvre de la profilométrie, FTIR, Raman, UV-Vis-NIR et mesures I-V.

Introduction générale

Enfin, le quatrième chapitre regroupe les résultats des caractérisations des films : analyse des effets du dopage et du co-dopage sur l'épaisseur, la structure cristalline, les liaisons chimiques, les propriétés optiques (transmission, réflexion, bande interdite) et la résistivité électrique.

Une conclusion générale synthétise les principaux résultats et propose des perspectives pour de futurs travaux.

Références

- [1] U. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, J. Appl. Phys. 98, 041301 (2005).
- [2] H. Morkoç, Ü. Özgür, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH (2009).
- [3] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Rep. Prog. Phys, 72, 126501 (2009).
- [4] D. C. Look, Mater. Sci. Eng. B, 80, 383 (2001).
- [5] K. Ellmer, J. Phys. D: Appl. Phys, 33, R17 (2000).
- [6] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, Prog. Mater. Sci, 50, 293 (2005).
- [7] F. A. Selim, M. H. Weber, D. Solodovnikov, K. G. Lynn, Phys. Rev. B, 75, 092101 (2007).
- [8] T. Makino, Y. Segawa, S. Yoshida, A. Tsukazaki et al., Appl. Phys. Lett, 85, 759 (2004).
- [9] K. K. Kim, S. Niki, J. Y. Oh, J. O. Song et al, J. Appl. Phys, 97, 066103 (2005).
- [10] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science, 287, 1019 (2000).
- [11] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, Appl. Phys. Lett, 79, 988 (2001).
- [12] F. Ahmed, S. Kumar, N. Arshi, M. S. Anwar, B. H. Koo, C. G. Lee, Microelectron. Eng, 89, 129 (2012).
- [13] Y. Berkane, A. HANICHER, Élaboration et caractérisation de couches minces pour applications photovoltaïques, Mémoire de Master, Université de Tissemsilt, Algérie, 2024.
- [14] K. Chebbah, Étude des propriétés microstructurales et optoélectroniques des couches minces nanostructurées d'oxyde de zinc dopées Co et co-dopées N-Mn élaborées par voie chimique, Thèse de Doctorat, Université de Mascara, Algérie, 2019.
- [15] L. Znaidi, G. J. A. A. Soler-Illia, R. Le Guennic, A. Kanaev, C. Sanchez, J. Sol-Gel Sci. Technol, 26, 817 (2003).

CHAPITRE I :

Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés fondamentales du ZnO, sa structure cristalline, ses propriétés électriques, optiques et magnétiques, ainsi que les défauts intrinsèques, le dopage et le co-dopage essentiels pour moduler ses performances.

I.1 Propriétés fondamentales du ZnO :

L'oxyde de zinc (ZnO), semi-conducteur binaire du groupe II-VI, non toxique, est connu sous le nom de zincite à l'état naturel, comme illustré à la figure I.1.



Figure I.1 : Oxyde de zinc massif sous forme naturelle (zincite) [1].

Dans l'ingénierie électronique, ce matériau est largement utilisé dans diverses applications optoélectroniques, grâce à sa large bande interdite directe (E_g : 3,37 eV) [2]. De nombreux travaux visent à améliorer ses propriétés physiques via le dopage de couches minces, avec différents éléments dopants pour ajuster leurs caractéristiques électriques, optiques et magnétiques.

Sur le plan cristallographique, le ZnO se distingue par une grande polyvalence structurale. Il se cristallise sous trois phases distinctes (rocksalt, zinc-blende et wurtzite), illustrées à la figure I.2.

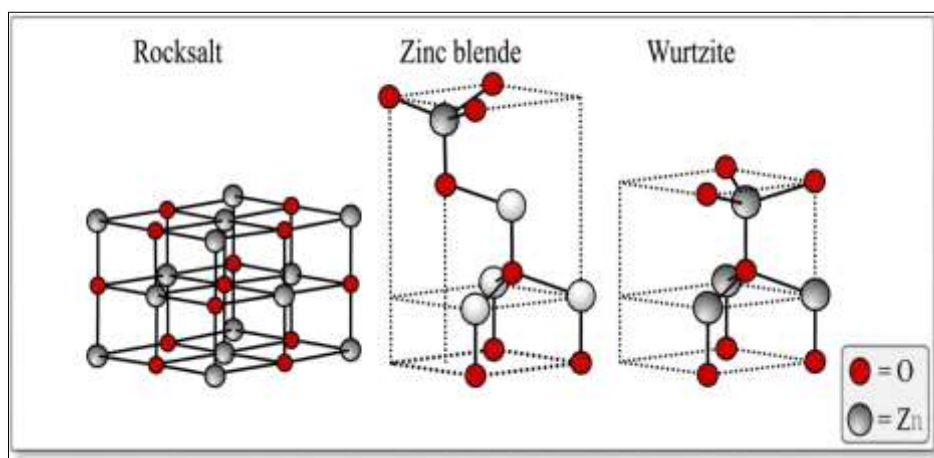


Figure I.2 : Représentation des trois structures du ZnO [3].

Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)

Dans des conditions thermodynamiques normales (à température ambiante), le ZnO cristallise dans le groupe d'espace de symétrie hexagonale wurtzite $P6_3mc$ [4].

Dans le cadre de cette étude, cette phase est la forme la plus stable thermodynamiquement dans les conditions standards [5].

I.1.1 Structure cristalline (wurtzite) :

Dans cette structure, chaque atome de zinc (**Zn**) est entouré de quatre atomes d'oxygène (**O**) formant une configuration tétraédrique. De même, chaque atome d'oxygène est coordonné à quatre atomes de zinc. Cette structure est représentée dans la figure I.3, avec les paramètres de maille suivants : $a = 3,25 \text{ \AA}$, $c = 5,12 \text{ \AA}$.

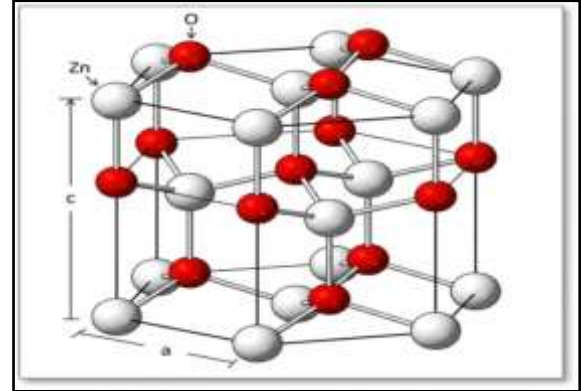


Figure I.3 : Le ZnO en structure cristalline wurtzite montrant la symétrie hexagonale [6].

L'atome de zinc est légèrement déplacé d'environ $0,11 \text{ \AA}$ par rapport au centre du tétraèdre formé par les atomes d'oxygène, selon une direction parallèle à l'axe c . En raison de ce léger déplacement des positions atomiques dans la maille cristalline, les liaisons Zn–O ne peuvent pas être considérées comme strictement ioniques, elles acquièrent un caractère partiellement covalent, ce qui leur permet de conserver une individualité chimique. Cette particularité traduit le caractère partiellement covalent des liaisons Zn–O [7] et confère au cristal une nature intermédiaire entre les modèles ionique et covalent.

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale et en paillettes.

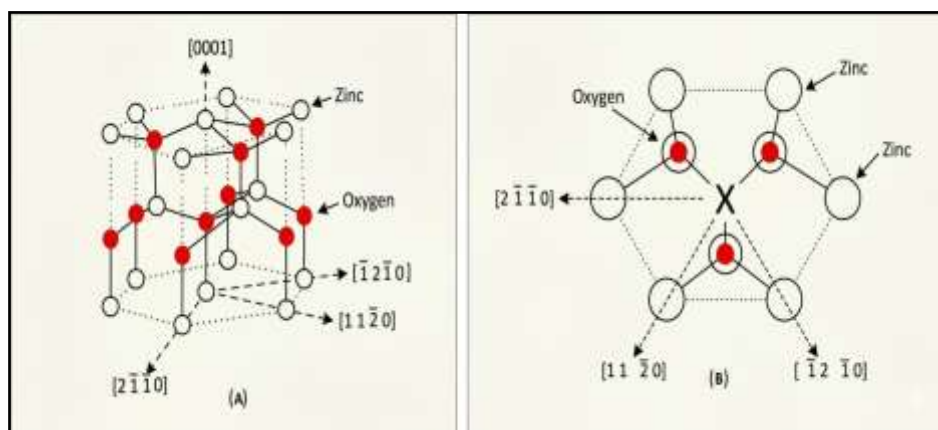


Figure I.4: [8]

(A) Structure cristalline de ZnO (wurtzite). (B) Projection suivant la direction [0001].

I.1.2 Propriétés électriques, optiques et magnétiques :

I.1.2.1 Propriétés électriques :

Les propriétés électriques du ZnO dépendent fortement des conditions d'élaboration, de la concentration en défauts natifs et de la présence éventuelle de dopants. Ces propriétés font du ZnO un matériau particulièrement prometteur pour les applications électroniques et optoélectroniques.

Parmi les avantages associés à une large bande interdite, on note des tensions de claquage élevées, la possibilité de supporter un fort champ électrique, la génération de un faible niveau de bruit électronique, le fonctionnement à haute température et à puissance élevée. Le transport électrique dans le semi-conducteur peut être considéré dans deux cas :

- 1. Champ faible :** l'énergie acquise par les électrons est dominée par l'énergie thermique, par conséquent, la distribution d'énergie est in affectée par le champ électrique, et la mobilité des électrons reste indépendante de ce champ. La loi d'Ohm reste vérifiée.
- 2. Champ élevé :** la distribution des électrons change par rapport à celle de l'état d'équilibre. Les électrons acquièrent une énergie élevée (électrons chauds), et l'apparition de phénomènes transitoires est possible (cas d'un transistor à effet de champ) [9].

I.1.2.2 Propriétés optiques et magnétiques :

I.1.2.2.1 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, de la qualité des couches, du traitement thermique appliqué, ainsi que du type et de la concentration du dopant.

Le ZnO dopé appartient à la famille des oxydes conducteurs transparents (TCO) et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets (UV). L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est d'environ 2[10]. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1,9 et 2,2 [11]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de luminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda = 350$ nm) au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda = 550$ nm). La luminescence visible est due aux défauts associés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et les impuretés introduites par dopage [11].

I.1.2.2.2 Propriétés magnétiques :

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés « semi-conducteurs magnétiques dilués » (DMS) [12].

L'objectif est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à la température ambiante. Les ions magnétiques doivent être insérés dans la matrice de ZnO avec des teneurs importantes (5 à 40 % selon l'ion à insérer) [13].

I.1.3 Défauts intrinsèques (lacunes, interstitiels) :

Les propriétés du ZnO sont fortement influencées par la présence de défauts structuraux, tels que les lacunes, les interstitiels et les impuretés. Ces défauts jouent un rôle essentiel dans les propriétés électriques et optiques du matériau, tels que les lacunes d'oxygène, les lacunes de zinc et les interstitiels de zinc.

I.1.3.1 Lacunes d'oxygène (V_O) :

Les lacunes d'oxygène sont les défauts les plus étudiés dans ZnO. Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité montrent que ces défauts introduisent des niveaux électroniques profonds dans la bande interdite mais ne contribuent pas efficacement à la conduction de type n [14]. Cependant, ce défaut électriquement et optiquement actif est responsable d'un signal de luminescence verte [15]. Ces donneurs profonds peuvent être comblés ou manipulés dans différentes atmosphères de recuit, telle que l'hydrogène, affectant par conséquent les propriétés optiques avec le changement de couleur du rouge au transparent [16].

I.1.3.2 Lacunes de zinc (V_{Zn}) :

Les lacunes de zinc peuvent être formées facilement comme accepteurs profonds dans ZnO de type n. En atmosphère riche en oxygène, un signal plus fort de photoluminescence est créé au pic correspondant à l'énergie 2.2 eV, signifiant une concentration importante de lacunes de zinc. L'atmosphère riche en hydrogène a également un effet sur ces lacunes de zinc. À cause de l'hydrogène comme donneur par nature, son incorporation dans la structure rend inactif l'état de charge des lacunes de zinc. Ceci, par contre, augmentera la conductivité de type n. Il a été montré que la luminescence verte disparaît quand le ZnO riche en oxygène est dopé avec l'hydrogène [17].

I.1.3.3 Interstitiels de zinc (Z_{ni}) :

Les interstitiels de zinc (Z_{ni}) sont généralement considérés comme des donneurs peu profonds en raison de leur faible énergie d'ionisation. En libérant deux électrons vers la bande de conduction, ils se stabilisent sous l'état de charge Zn_i^{2+} , contribuant ainsi à la conductivité naturelle de type n du ZnO [14]. Néanmoins, leur contribution exacte reste discutée car d'autres études les qualifient de donneurs profonds selon les conditions de synthèse [18]. De

plus, en raison de leur forte mobilité à température ambiante, les interstitiels de zinc peuvent s'associer à l'azote ambiant pour former des complexes stables. Ces derniers agissent comme des donneurs peu profonds, renforçant la conductivité électrique du matériau [19].

I.2 ZnO dopé et co-dopé (Al, Co) :

I.2.1 Principe du dopage dans les semi-conducteurs :

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières :

- **La bande de valence**, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ;
- **La bande de conduction**, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal [20].

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite optique (E_g) que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure. La bande interdite correspond à une barrière d'énergie.

Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant, celle-ci peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. Il y a deux types de semi-conducteur :

- **Un semi-conducteur intrinsèque**, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence.
- **Un semi-conducteur extrinsèque** est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, ...etc.) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière,...etc.).

Le dopage induit une conductivité de type n ou p :

I.2.1.1 Dopage de type n :

Le dopage de type n consiste à introduire des impuretés donneuses appartenant généralement au groupe V de la classification périodique. Sur la couche périphérique de ces impuretés, il y a 5 électrons. Ainsi ce semi-conducteur est dopé. Car le 5ème électron est facilement libérable, il suffit de lui fournir une très faible énergie pour qu'il soit libéré. Cela signifie que le niveau donneur introduit par l'impureté est situé très près de la bande de conduction. Ce niveau d'énergie correspondant au niveau d'énergie qu'il occupait avant de pouvoir s'échapper, bien que situé dans la bande interdite, est très proche de E_c . À température ambiante, tous les atomes étrangers sont pratiquement ionisés c'est-à-dire, qu'ils

ont perdu leur 5^{ème} électron. Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type n car ils sont caractérisés par un excédent d'électrons négativement chargés.

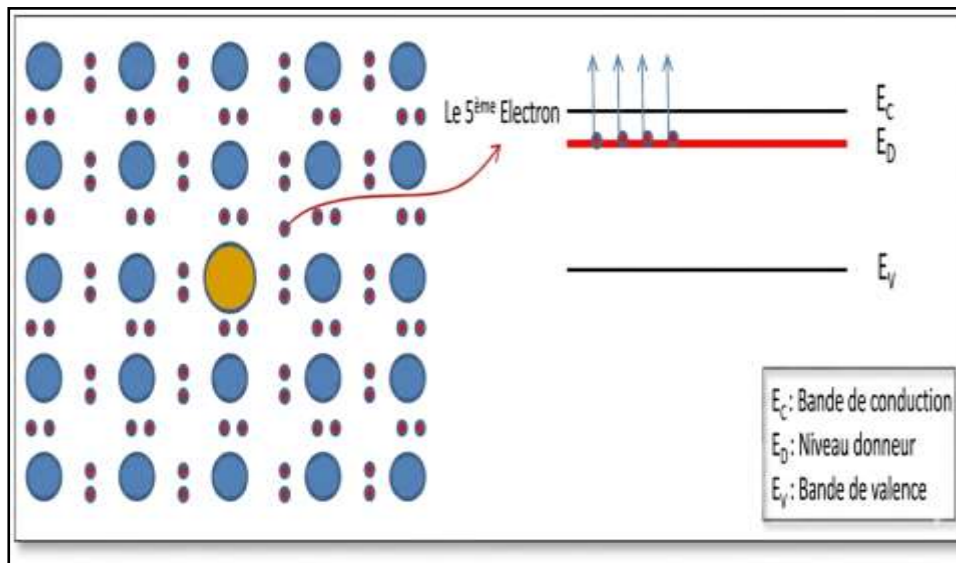


Figure I.5 : Dopage de type n [2].

I.2.1.2 Dopage de type p :

Il s'agit de semi-conducteurs dans lesquels nous avons délibérément introduit des impuretés de colonne III du tableau périodique. Ces derniers sont des éléments possédant 3 électrons sur leur couche périphérique. Ainsi le semi-conducteur est dit dopé. Ces impuretés peuvent évidemment capter un électron et saturer leur couche externe de sorte que le niveau occupé se rapproche de E_V . À température ambiante, tous ces atomes « étrangers » sont pratiquement ionisés, c'est-à-dire qu'ils ont incorporé un 4^{ème} électron. Dans les semi-conducteurs de type p, les trous sont dits majoritaires et les électrons minoritaires.

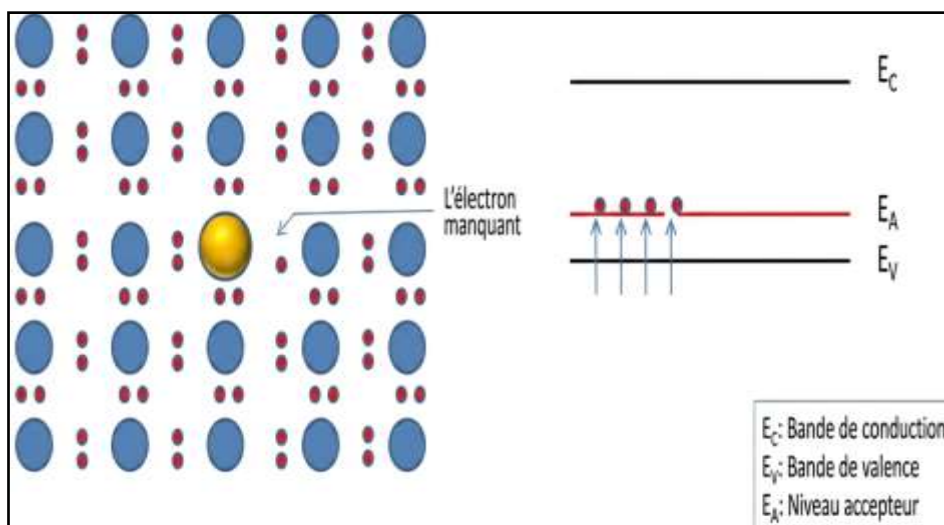


Figure I.6 : Dopage de type p [2].

I.2.2 Dopage du ZnO par les métaux (Al, Co) :

L'amélioration des propriétés des couches minces de ZnO s'effectue couramment par un dopage aux métaux. On utilise l'aluminium (Al) pour ses propriétés optoélectroniques ou le cobalt (Co) pour ses caractéristiques magnétiques.

I.2.2.1 Dopage par l'aluminium (Al) :

L'aluminium (Al), élément chimique du groupe III A (colonne 13) du tableau périodique, possédant un numéro atomique $Z = 13$ et une masse atomique de 26,98 u [21], est un excellent dopant pour l'oxyde de zinc (ZnO). Il permet d'atteindre une concentration de porteurs de charge de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} [22-23]. Ce type de ZnO dopé à l'aluminium fait partie des matériaux conducteurs transparents (TCO) les plus performants, alliant une haute transparence optique à une conductivité électrique très élevée.

Le dopage par Al permet d'obtenir des couches minces de ZnO avec des propriétés structurales et optiques adéquates pour être potentiellement appliquées en tant qu'électrodes conductrices et dans la fabrication de dispositif photovoltaïque [3-24].

I.2.2.2 Dopage par le cobalt (Co) :

Le cobalt (Co), élément chimique du groupe VIII B (colonne 9) du tableau périodique, caractérisé par un numéro atomique $Z = 27$ et une masse atomique de 58,93 u [21], a deux oxydes courants : CoO et Co₃O₄. En solution aqueuse, sa forme la plus stable en solution est l'ion Co²⁺.

Le dopage du ZnO avec des ions de métaux de transition tels que Co s'effectue par la substitution des ions Zn²⁺ par des ions Co²⁺ au sein du réseau cristallin. Ce processus induit des propriétés magnétiques en raison de ses applications possibles dans le domaine de la spintronique. De plus, les excellentes propriétés optiques du ZnO et la possibilité de moduler son énergie de bande interdite par dopage de la matrice par des ions de métaux de transition (TM = Mn, Ni, Co, ...) incitent fortement à l'exploration des propriétés magnéto-optiques de ces systèmes [3-25].

I.2.3 Effets du co-dopage :

Le co-dopage consiste à introduire simultanément deux types de dopants afin d'optimiser les propriétés électroniques, optiques et magnétiques du matériau [26].

Il permet de combiner les avantages de deux dopants pour obtenir un compromis plus favorable qu'avec le dopage unique.

Dans le ZnO, cela peut se traduire par une meilleure conductivité électrique (augmentation du nombre de porteurs de charge libres), un ajustement de la bande interdite optique (E_g) (modification des propriétés optiques, notamment de la transmission, de l'absorption et de la largeur de la bande interdite), une meilleure stabilité structurale (réduction des contraintes

internes de la maille wurtzite), selon le type de dopant, leurs concentrations et leurs états de valence [27].

I.2.4 Applications du ZnO dopé :

Les propriétés structurales, optiques et électriques du ZnO, citées précédemment, permettent d'envisager son emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter certaines applications de ce matériau.

I.2.4.1 Cellules solaires :

Les cellules photovoltaïques constituent des systèmes de dispositifs semi-conducteurs ayant pour propriété de convertir l'énergie solaire en énergie électrique. Cette conversion fait appel à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé, et vise donc à capter l'énergie des photons incidents pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence vers la bande de conduction. Le rendement des cellules photovoltaïques peut être amélioré en intégrant dans les cellules, des couches minces de ZnO du type n, pour élargir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Le dopage de ces couches par des nanoparticules ou des colorants permettrait de les déplacer plutôt vers des spectres d'absorption plus larges augmentant du même coup le gain des cellules photovoltaïques [28].

I.2.4.2 Capteur de gaz :

La détection de différents gaz repose sur l'effet de l'interaction gaz-solide et en particulier sur l'adsorption à la surface de la couche ZnO des molécules de gaz : CO, CO₂, H₂, NO₂, NH₃ et H₂S. Cette interaction entraîne des réactions d'oxydoréduction en surface et donc une variation de la conductivité électrique (augmentation ou diminution) du détecteur. L'adsorption d'un gaz réducteur (CO, H₂, hydrocarbures,...etc.) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO, alors qu'un gaz oxydant induira plutôt une diminution de la conductivité. De nombreuses études ont montré que les couches minces ZnO constituent de très bons candidats à la détection de ces gaz, tel que le CO, l'éthanol et l'acétone [29-30], grâce à leurs propriétés.

Références :

- [1] A. Taabouche, Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, 2010.
- [2] F. Bensmain, Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, Algérie, 2015.
- [3] Ü. Özgür, I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho et H. Morkoç, Journal of Applied Physics, 98 (2005) 041301.
- [4] Fang-Guang Kuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang, Ming-Min Zhong et Xiao-Wei Sun, Materials Science in Semiconductor Processing, 31 (2015) 700-708.
- [5] L. Baghriche, Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, 2006.
- [6] L. Béaur, Propriétés excitoniques de puits quantiques ZnO / (Zn, Mg) O, Thèse de Doctorat, Université Montpellier, 2011.
- [7] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- [8] T. Steiner, Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications, Artech House, Boston • Londres, 2004.
- [9] X. M. Zhang, W. Mai, Y. Zhang, Y. Ding et Z. L. Wang, Solid State Communications, 149 (2009) 293.
- [10] T. F. Chung, L. B. Luo, Z. B. He, Y. H. Leung, I. Shafiq, Z. Q. Yao et S. T. Lee, Applied Physics Letters, 91 (2007) 233112.
- [11] L. Znaidi, G. J. A. A. Soler-Illia, R. Le Guennic, A. Kanaev et C. Sanchez, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 26 (2003) 817.
- [12] T. Ghosh, M. Dutta, S. Mridha et D. Basak, Journal of the Electrochemical Society, 156 (2009) H285.
- [13] M. H. Mamat, M. Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A. Z. Ahmed, S. Abdulah et M. Rusop, Optical Materials, 32 (2010) 696.
- [14] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Reports on Progress in Physics, 72 (2009) 126501.
- [15] X. L. Wu et al., Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films, Applied Physics Letters, 78 (2001) 2285.

- [16] F. A. Selim et al., Nature of native defects in ZnO, *Physical Review B*, 75 (2007) 092101.
- [17] T. Thao, C. L. Weston et M. R. Phillips, Characteristics of point defects in the green luminescence from Zn- and O-rich ZnO, *Physical Review B*, 86 (2012) 115204.
- [18] D. Winarski, Synthesis and characterization of transparent conductive zinc oxide thin films by sol-gel spin coating method, Thèse de Master of Science, College of Bowling Green State University, 2015.
- [19] D. C. Look et al., Evidence for Native-Defect Donors in N-Type ZnO, *Physical Review Letters*, 95 (2005) 225501.
- [20] J. L. Santaller, Croissance de monocristaux de ZnO : état de l'art, Journée thématique INP Grenoble - Minatec, 2007.
- [21] N. Zaabat, Chapitre IV du cours de chimie générale et organique (la classification périodique), L1 TCSNV 2024/2025, Université de Constantine, Algérie.
- [22] T. Makino, Y. Segawa, S. Yoshida, A. Tsukazaki et al., *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 759-761.
- [23] K. K. Kim, S. Niki, J. Y. Oh, J. O. Song et al., *Journal of Applied Physics*, 97 (2005) 066103.
- [24] A. Janotti et C. G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports on Progress in Physics*, 72 (2009) 126501.
- [25] F. Ahmed, S. Kumar, N. Arshi, M. S. Anwar, B. H. Koo et C. G. Lee, *Microelectronic Engineering*, 89 (2012) 129–132.
- [26] O. Ouadah, Étude comparative des effets de dopage et co-dopage (Al, Ga) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de ZnO, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, Algérie, 2017.
- [27] Y. Berkane, Élaboration et caractérisation de couches minces pour applications photovoltaïques, Mémoire de Master, Université de Tissemsilt, Algérie, 2024.
- [28] N. Bouhssira, Élaboration des films minces d'oxyde de Zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie, 2017.
- [29] H. Y. Bae et G. M. Choi, Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO–CuO thin films fabricated by spin coating method, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 55 (1999) 47-54.
- [30] F. Paraguay, M. M. Yoshida, J. Morales, J. Solis et W. Estrada, Doping effects on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour, *Superficies y vacío*, 9 (1999) 245-247.

CHAPITRE II :

Techniques d'élaboration des couches minces

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une description détaillée du procédé expérimental mis en œuvre pour l'élaboration de nos couches minces d'oxyde de zinc (ZnO). Après une présentation des différentes techniques de dépôt, nous mettrons particulièrement l'accent sur la technique de spray pyrolyse ultrasonique, retenue comme méthode d'élaboration dans ce travail.

II.1 Méthodes de dépôt des couches minces de ZnO :

Les méthodes de dépôt des couches minces peuvent être classées en deux grandes catégories : les méthodes physiques (PVD) et les méthodes chimiques (CVD), chacune étant adaptée à un type de matériau et d'application. Pour un matériau donné, plusieurs méthodes peuvent être valables, en fonction des contraintes de compatibilité, des coûts de dépôt et des performances souhaitées en termes de dérives dans le temps et en température [1]. La figure II.1 présente une classification générale de ces méthodes.

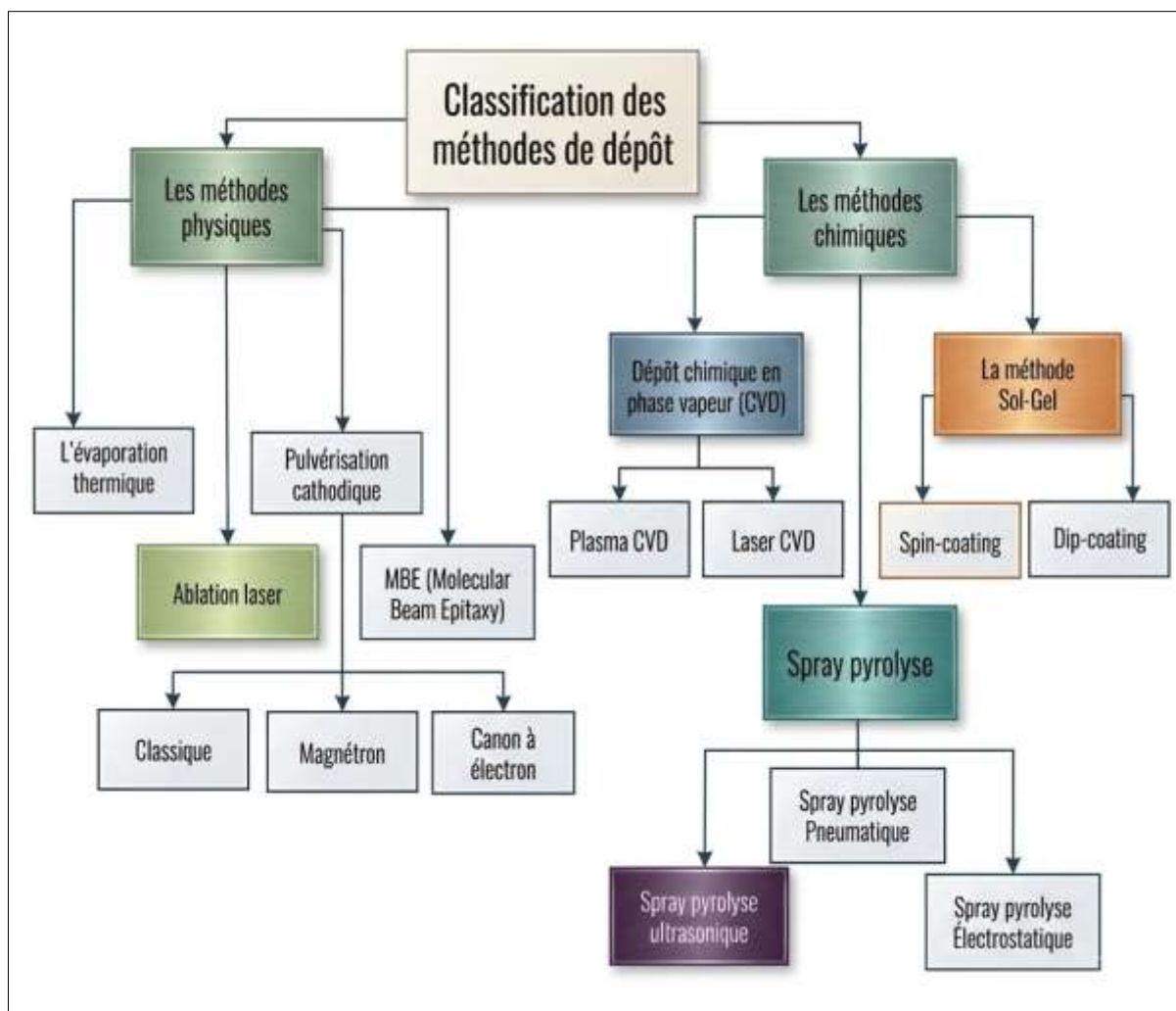


Figure II.1: Classification des méthodes de dépôt des couches minces [15].

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

Dans ce contexte, nous avons choisi différentes techniques de dépôt parmi elles : la pulvérisation cathodique, l'ablation laser pulsé, la méthode sol-gel, ainsi que le spray pyrolyse et le spray pyrolyse ultrasonique utilisés pour l'élaboration des échantillons en laboratoire.

II.1.1 Méthodes physiques (PVD) :

II.1.1.1 Pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt sous vide fonctionnant dans un plasma luminescent généré dans un gaz maintenu à basse pression. Cette technique permet le dépôt de tous les types de matériaux (simples ou composés, réfractaires, conducteurs ou diélectriques) sur tout type de substrat qui accepte une mise sous vide et un léger échauffement (60 à 70 °C).

Ce procédé repose sur l'éjection d'atomes superficiels d'une cible solide sous l'effet du bombardement d'ions d'un gaz neutre (généralement de l'argon). Le transfert de ces atomes éjectés jusqu'au substrat où ils vont se déposer permet l'obtention d'une couche mince.

Ce processus se déroule dans une enceinte à vide où sont placés la cible et le substrat [2], sous une pression comprise entre $1,33 \times 10^{-1}$ et $13,3 \times 10^{-1}$ Pa [3]. La cible se présente sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur, fixée sur une électrode refroidie (la cathode). Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à quelques millimètres de distance, et le substrat est généralement maintenu à la masse (figure II.2).

L'application d'une tension électrique variant de 500 à 5000 volts sur la cible produit une décharge électrique qui ionise un gaz rare (généralement Ar). Il se crée autour de la cathode, à cause de la faible mobilité des ions due à la différence d'inertie, un espace sombre appelé gaine cathodique, où règne un champ électrique important qui accélère les ions vers la cathode. Lorsqu'un ion frappe la cathode, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- réflexion (retour probable à l'état neutre),
- éjection d'un électron (émission d'électrons secondaires),
- arrachement d'un atome de la cible,
- Implantation ionique dans le réseau (si l'ion est suffisamment énergétique).

Ces électrons, qui sont les plus énergétiques dans le plasma, sont responsables de l'ionisation des neutres, ils sont donc vitaux pour le maintien du plasma.

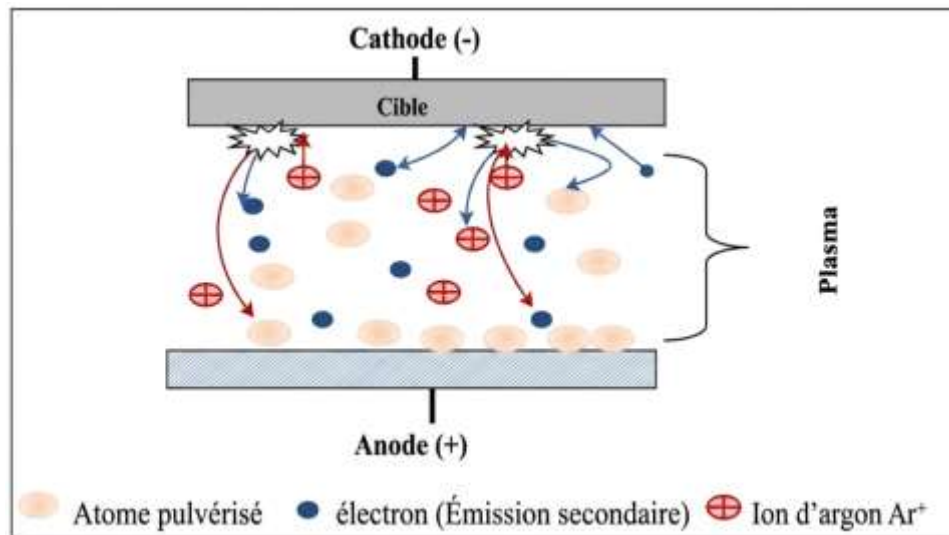


Figure II.2 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [4].

On distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive, ainsi que différents systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma (triode, magnétron, radiofréquence) et selon la nature de la cible (conductrice ou isolante) [5].

II.1.1.2 Ablation laser pulsé (PLD) :

Le PLD est une technique bien connue pour élaborer des matériaux en couches minces et des nanostructures. Elle nécessite un vide très poussé. Un avantage considérable de cette technique est de pouvoir utiliser des cibles de très petite taille, l'ablation se produit sur une surface de quelques mm² dans un gaz inerte ou réactif pour certains dépôts spécifiques.

Le processus est complexe, puisqu'il se forme localement une « plume » de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Un avantage majeur de cette méthode est l'absence de source thermique polluante dans l'enceinte, ce qui est crucial pour un environnement ultravide.

À partir d'une certaine densité de puissance sur la cible, une quantité significative de matière est arrachée sous la forme d'une vapeur lumineuse dense (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil d'ablation dépend du matériau, de sa morphologie, ainsi que des caractéristiques du laser (longueur d'onde, durée d'impulsion). Ce seuil d'ablation est typiquement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm² pour les lasers de type UV. Le substrat est placé à quelques centimètres face à la cible, et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion.

Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte pour modifier la plume ou la surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

espèces adsorbées et pour favoriser la cristallisation [6-7]. Des films de ZnO cristallin de qualité comparable à ceux obtenus par épitaxie par jets moléculaires (MBE) ont pu être obtenus par cette technique [8].

Le dopage est facilement contrôlable en utilisant des cibles contenant des compositions mixtes d'éléments [9-10]. Des nanostructures telles que des nanocolonnes (nanorods) peuvent également être synthétisées par PLD [11].

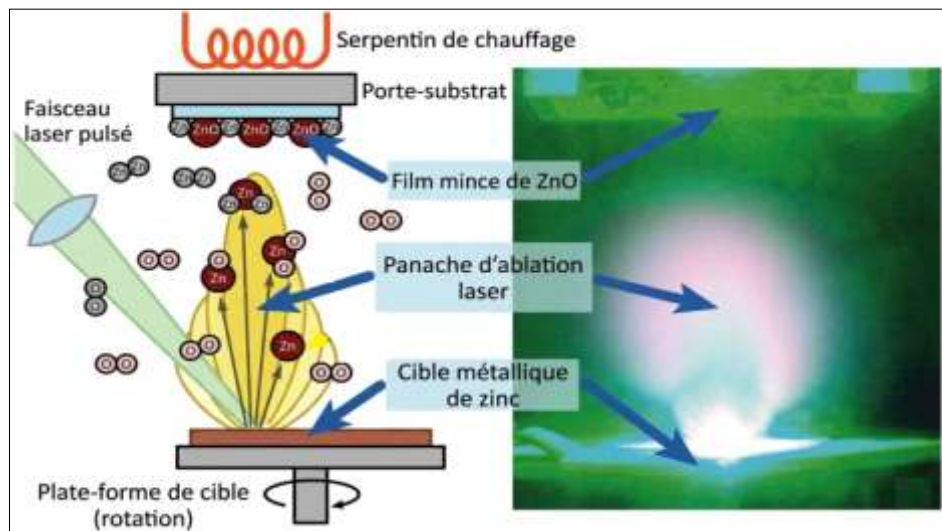


Figure II.3 : Principe de l'ablation laser pulsé [12].

Cependant, cette technique reste limitée par son coût élevé et la difficulté de dépôt sur de grandes surfaces.

II.1.2 Méthode chimique (CVD) :

II.1.2.1 Voie Sol-gel :

La voie sol-gel (solution-gélification) est une méthode d'élaboration simple et économique qui permet la synthèse chimique de verres. Elle repose sur une solution à base de précurseurs en phase liquide qui se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

La solution de départ contient un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé avec précision, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose donc le choix du précurseur. Le solvant et le catalyseur sont choisis en fonction des propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier représente le composé central de la solution [13]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé selon deux techniques principales:

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

- 1) **Dip-coating** : Cette technique consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. Elle offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées et le traitement thermique (figure II.4).

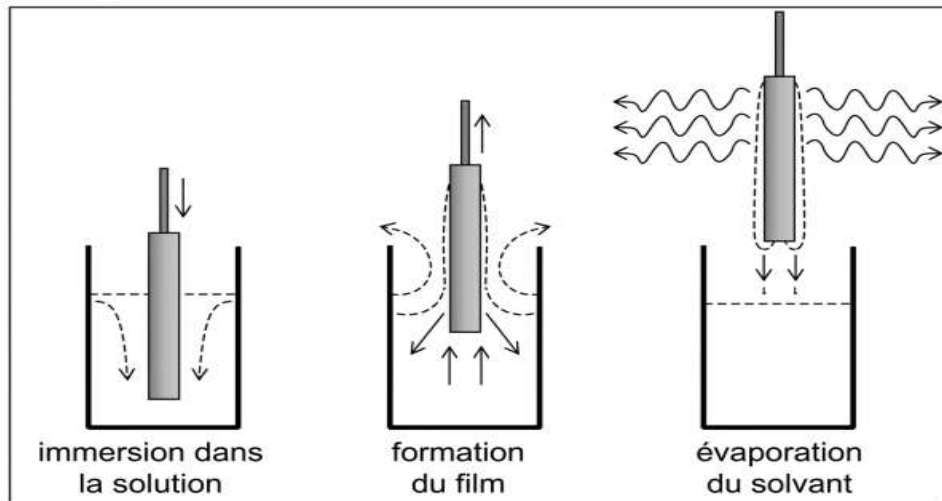


Figure II.4 : Dépôt sol-gel par dip-coating [14].

- 2) **Spin-coating** : Cette technique, quelques gouttes de la solution se répandent de façon uniforme sur la surface du substrat grâce à l'application d'une rotation. Lorsque la vitesse de rotation devient constante, l'excès de liquide est éjecté et la couche déposée devient homogène (fig II.5).

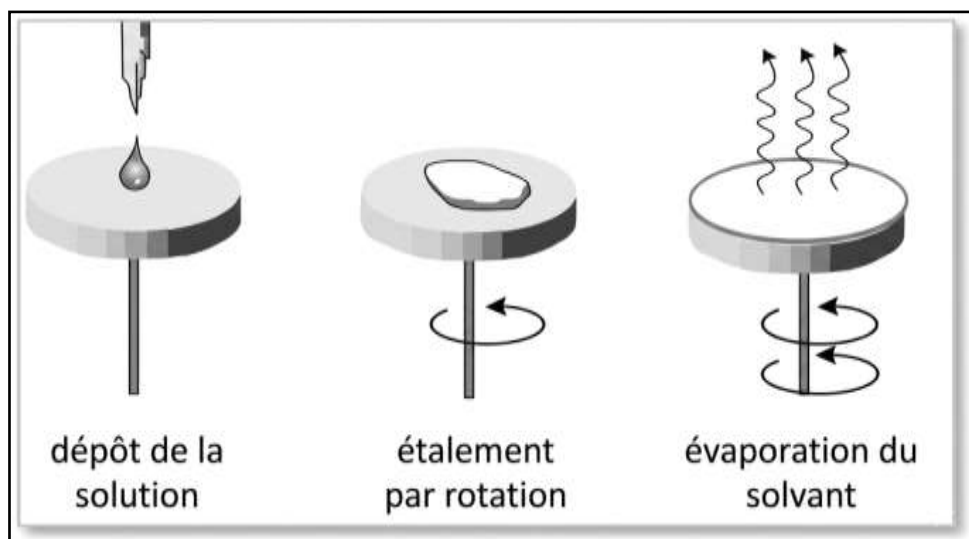


Figure II.5 : Dépôt sol-gel par spin-coating [14].

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

II.1.2.2 Méthode Spray pyrolyse :

Le terme "spray" indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, et le mot "pyrolyse" désigne la décomposition thermique des précurseurs au contact du substrat chauffé [15].

La technique de spray pyrolyse est un procédé très simple et économique de dépôt chimique en phase liquide. On pulvérise, sous forme de fines gouttelettes, une solution contenant les précurseurs chimiques sur un substrat chauffé à une température optimale. Ces gouttelettes subissent alors une décomposition thermique permettant l'élaboration de couches minces.

Avec la technique spray pyrolyse, le générateur d'aérosol (l'atomiseur) crée de fines gouttelettes à partir de la solution pulvérisée sous la pression d'un gaz (air comprimé) chassant la solution. Le jet sort de la buse avec une vitesse initiale qui dépend directement de la pression appliquée et du diamètre du bec [15]. La figure II.6 présente le dispositif typique pour faire croître des couches minces par la technique spray pyrolyse.

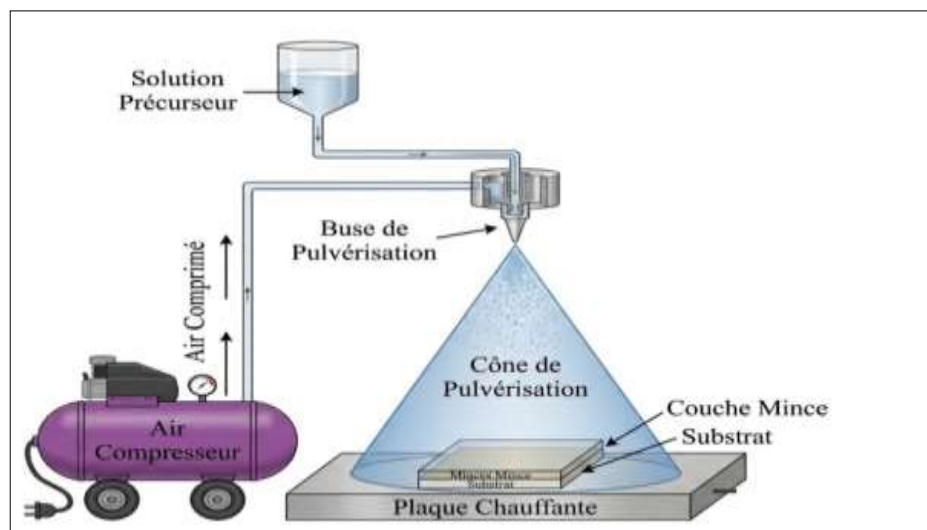


Figure II.6 : Schéma de la technique Spray pyrolyse [16].

Ce procédé est caractérisé par la simplicité de son fonctionnement et la viabilité économique de la conception de son réacteur, tout en permettant le dépôt de nombreux matériaux.

De plus, l'efficacité du transport de matière assure des taux de croissance élevés, et la régulation de la concentration molaire permet d'ajuster précisément la stœchiométrie chimique [17]. Enfin, la méthode est intéressante pour le dépôt de films d'uniformité moyenne et offre une adaptation possible à de grandes surfaces.

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

II.2 Spray pyrolyse ultrasonique (USP) :

La technique de spray pyrolyse ultrasonique (USP) est une variante avancée de la technique de spray pyrolyse classique. Ce procédé de dépôt chimique en phase liquide, utilisé pour préparer les films minces et épais, des revêtements céramiques, ainsi que pour la synthèse de poudres, repose sur l'utilisation d'ondes ultrasoniques pour générer un brouillard de gouttelettes très fines et uniformes.

Cette technique se distingue par sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût d'exploitation. Elle offre une flexibilité remarquable permettant la préparation de couches minces de toute composition.

Elle ne nécessite pas l'utilisation de substrats ou de précurseurs chimiques de très haute pureté pour obtenir des films de bonne qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films aux morphologies diverses (denses ou poreux), ainsi que pour la production de poudres. Des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés par cette technique. Cette méthode est éprouvée depuis plusieurs décennies dans l'industrie du verre [19] et dans la fabrication de cellules solaires [18].

La figure II.7 illustre l'équipement typique de l'USP, qui se compose d'un atomiseur, d'une solution de précurseur, d'un réchauffeur de substrat et d'un régulateur de température.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse:

- Jet d'air: le liquide est exposé à un jet d'air [20],
- Ultrasonique : les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine [21],
- Electrostatique : le liquide est exposé à un champ électrique élevé [22].

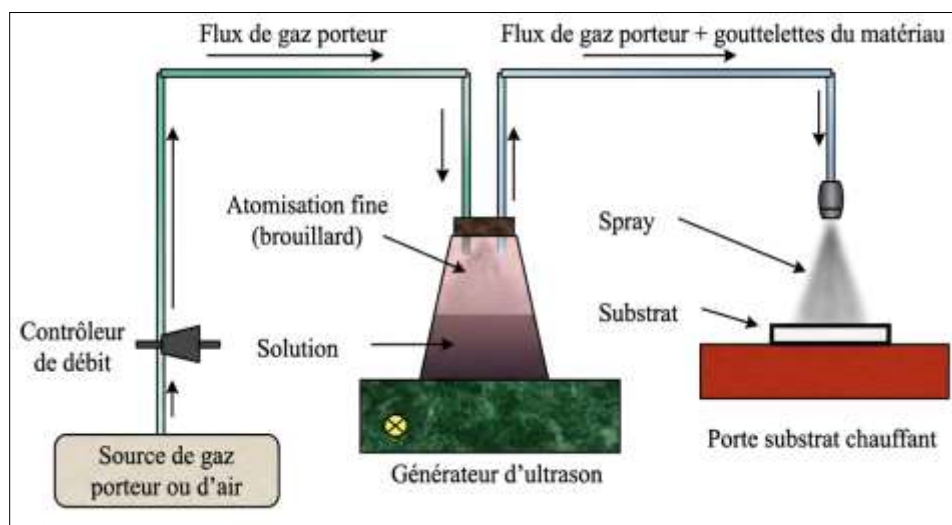


Figure II.7 : Schéma de dépôt de couches minces par la méthode USP [14].

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

Cette technique permet d'obtenir des films minces denses à partir de la pulvérisation d'un fin brouillard de solution précurseur afin de déposer des couches minces de haute densité. Cette caractéristique offre un fort potentiel pour des applications économiques, transparentes, flexibles et sur grandes surfaces, notamment dans le domaine des semi-conducteurs.

II.2.1 Principe de fonctionnement :

Le principe de cette technique consiste à pulvériser la solution contenant les composants, ce qui est assuré par un générateur d'ultrasons d'où son nom (spray ultrasonique). Par conséquent, la technique de pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (ultrasons ; dans notre étude, nous avons utilisé une fréquence de 1,7 MHz, considérée comme optimale par la recherche) pour fragmenter les films liquides en une multitude de très fines gouttelettes. La formation du spray se déroule en deux étapes :

1. Apparition d'ondes de surface instables sur le liquide,
2. Émission de gouttelettes dont la taille est proportionnelle à la longueur d'onde des ondes.

Ensuite, le jet arrive sur la surface des substrats qui sont chauffés à la température souhaitée, où la réaction chimique a lieu. À cette température, certains produits volatils sont éliminés, et il ne reste que le composé à former qui se dépose sur le substrat [23-24].

II.2.2 Avantages et limitations :

II.2.2.1 Avantages :

Le choix de cette technique de production a été motivé par divers avantages :

- **Large choix de précurseurs** : Possibilité de déposer de nombreux, tout composé soluble dans un solvant atomisable.
- **Méthode simple** : Accessibilité instrumentale, configuration expérimentale facile, montage simple.
- **Vitesse de croissance** : Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé (taux de dépôt).
- **Contrôlable** : Paramètres de dépôt facilement contrôlables, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.

II.2.2.2 Limitations :

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées [25]. En effet, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction indésirable des précurseurs, influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes,

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

si les gouttelettes atteignent la surface chauffée avant que l'évaporation ne soit complète, la réaction de décomposition thermique par pulvérisation supplante le mécanisme de pulvérisation attendu.

II.2.3 Paramètres influençant la croissance :

La qualité des couches minces déposées par spray pyrolyse ultrasonique dépend de plusieurs paramètres clés : température du substrat, concentration de la solution, débit de pulvérisation et fréquence ultrasonique.

II.2.3.1 La température :

La température du substrat règle l'énergie disponible pour la décomposition des précurseurs et la diffusion des espèces réactives à la surface [26].

- Une température très basse donne une structure mal cristallisée.
- Une température élevée favorise la croissance de cristallites plus grandes, une meilleure cristallinité et parfois une conductivité électrique améliorée, au risque d'une vaporisation excessive ou d'une forte rugosité.

II.2.3.2 La concentration :

La concentration de la solution (exprimée en molarité) détermine la quantité de matière déposée par cycle d'atomisation [27] :

- Une concentration trop faible donne des films minces, discontinus ou poreux,
- Une concentration trop élevée favorise une croissance rapide, une épaisseur importante et peut entraîner des dépôts non uniformes, des fissures ou des phases secondaires dues à une saturation locale.

II.2.3.3 Le débit :

Le débit de pulvérisation influence le temps de séjour des gouttelettes sur le substrat :

- Un débit trop élevé peut réduire le temps de pyrolyse et conduire à un mélange de solvant ou de précurseur non réagi,
- Un débit faible permet une décomposition plus complète mais allonge considérablement le temps de dépôt [28].

II.2.3.4 La fréquence ultrasonique :

La fréquence ultrasonique détermine la taille moyenne des gouttelettes produites : plus la fréquence est élevée, plus les gouttelettes sont fines.

Des gouttelettes plus petites facilitent une distribution plus homogène du précurseur sur le substrat, une pyrolyse plus uniforme et donc des couches plus fines, denses et mieux contrôlées morphologiquement.

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

II.3 Choix des précurseurs chimiques :

II.3.1 Précurseurs du Zinc (Zn) :

Dans le cadre de ce travail, l'acétate de zinc dihydraté a été sélectionné comme matériau source pour l'élaboration de la matrice d'oxyde de zinc. L'aspect physique de ce précurseur utilisé est illustré par la figure II.8.



Figure II.8 : Acétate de zinc dihydraté (Poudre cristalline blanchâtre).

Le **tableau II.1** regroupe les principales caractéristiques physicochimiques de ce précurseur :

Propriétés	Acétate de zinc dihydraté
Formule moléculaire	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire	219,5 g /mol
Densité	1.735 g/cm ³
Forme	Poudre cristalline
État physique	Solide
Couleur	Blanchâtre
Odeur	Légèrement perceptible
Point de fusion	237 °C

II.3.2 Sources de dopage : Nous avons utilisé deux précurseurs comme sources de dopants :

1. dopage à l'aluminium(Al) chlorure hexahydraté.
2. co-dopage à l'aluminium(Al) chlorure hexahydraté et au cobalt(Co) chlorure hexahydrate.

Ces deux composés, présentés sur la figure II.9, sont des sels cristallins hydratés couramment employés en synthèse de matériaux dopés.

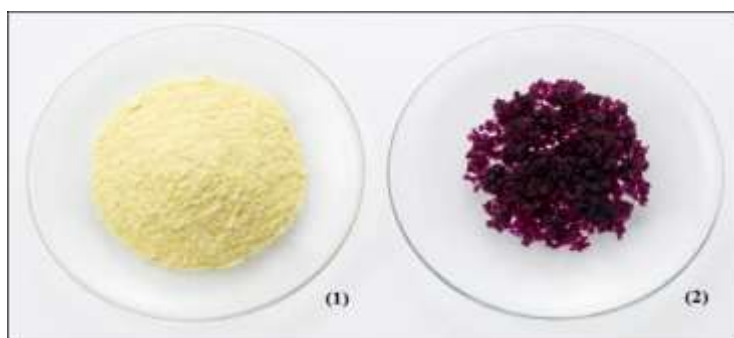


Figure II.9 : Précurseurs d'aluminium (1) et de cobalt (2).

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

Tableau II.2 : Caractéristiques des précurseurs pour les dopants (Al, Co) [30-31].

Propriétés	(Al) chlorure hexahydraté	(Co) chlorure hexahydrate
Formule moléculaire	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire	241,43 g/mol	237,93 g/mol
Densité	2,40 g/cm ³	1,92 g/cm ³
État physique	Solide	Solide
Forme	Cristalline	Cristalline
Couleur	Blanc à jaune pâle	Rose
Odeur	Légère	Inodore
Point de fusion	100 °C	86 °C

II.3.3 Solvants utilisés :

Nous présentons dans cette section les différents solvants sélectionnés pour la préparation de la solution de précurseur ainsi que pour le nettoyage des substrats (méthanol, acétone et éthanol), comme illustré sur la figure II.10. Leurs rôles respectifs dans le cycle d'élaboration des couches minces sont définis ci-dessous:

1. **Méthanol CH_3OH** : principalement utilisé comme solvant pour dissoudre l'acétate de zinc.
2. **Acétone $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$** : utilisée pour le nettoyage rigoureux des substrats avant le dépôt.
3. **Éthanol (96%) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$** : utilisé pour le nettoyage rigoureux des substrats avant le dépôt.
4. **Eau distillée** : utilisée pour le rinçage final des substrats.



Figure II.10 : Solvants utilisés.

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

II.4 Élaboration des couches minces de ZnO dopées et co-dopées :

II.4.1 Montage expérimental utilisé :

Les dépôts des couches minces ont été réalisés au sein du laboratoire des sciences de la matière (faculté des sciences et de la technologie, Université de TISSEMSILT).

Le principe du dispositif de spray pyrolyse ultrasonique, utilisé pour l'élaboration de nos films de ZnO pur, dopé (Al) et co-dopé (Al, Co), est schématisé sur la figure II.11 ci-dessous.

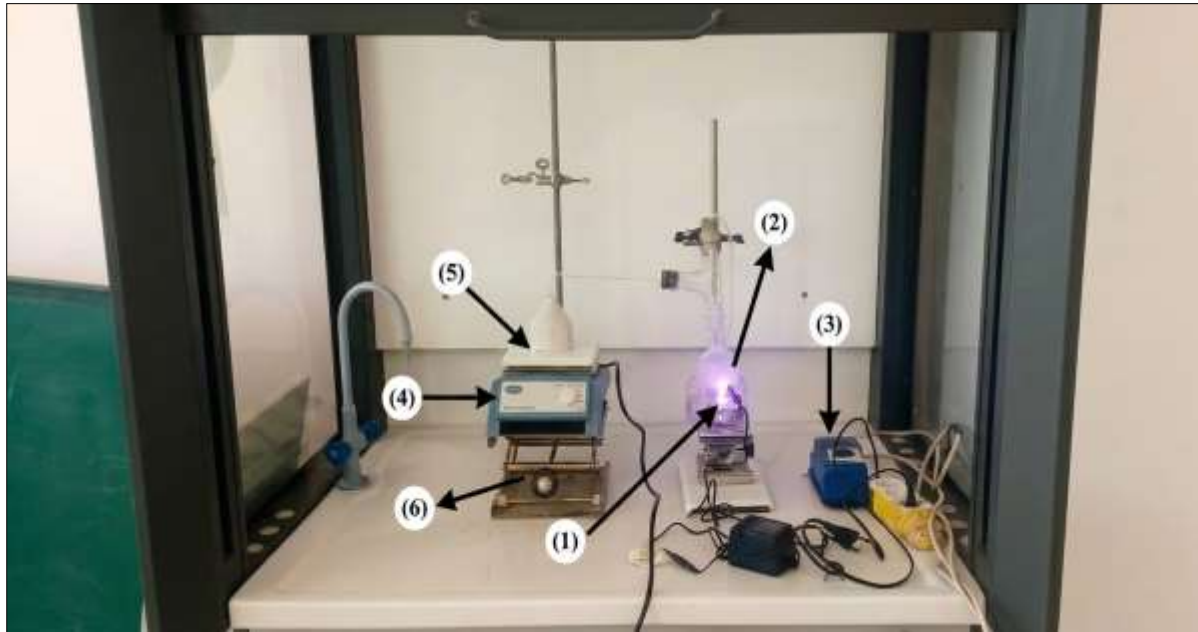


Figure II.11 : Dispositif complet de spray pyrolyse ultrasonique.

II.4.1.1 Composants principaux du dispositif :

1. **Générateur ultrasonique (1.7MHz)** : C'est l'élément central situé dans le flacon en verre. Il vibre à haute fréquence pour transformer la solution liquide en un brouillard de fines gouttelettes.
2. **Flacon porte-solution (atomiseur)** : Réservoir en verre qui contient notre solution. Il sert à canaliser le jet de gouttelettes (spray) sous forme conique vers le substrat.
3. **Débit d'air**: Fournit le flux d'air nécessaire pour transporter le spray de l'atomiseur vers les substrats.
4. **Plaque chauffante (porte-substrat)** : Réglée à 360°C, elle assure le chauffage des substrats par effet Joule.
5. **Substrats** : substrats en verre et en Si (posés sur la plaque chauffante) sur lesquels le film mince va se former par décomposition thermique des gouttelettes.
6. **Support à hauteur réglable (élévateur)** : Il permet d'ajuster précisément la distance bec-substrat (5.5cm), un paramètre optimisé pour l'homogénéité de nos couches.

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

II.4.2 Substrats utilisés :

Dans cette étude, nous avons utilisé deux types de substrats différents, le verre et le silicium poli unilatéral (100). Leurs rôles et caractéristiques sont résumés ci-dessous :



Figure II.12 : Substrats de verre (1) et de silicium (2).

- 1) Les substrats de verre ont été utilisés pour les caractérisations optique, spectroscopie Raman et les mesures électriques. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [14], afin de minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible, et aussi pour des raisons économiques.
- 2) Les substrats de silicium(Si) ont été utilisés pour les caractérisations optiques.

II.4.2.1 Nettoyage des substrats :

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de la propreté du substrat. Par conséquent, le nettoyage des substrats est une étape essentielle pour éliminer toute trace de contamination (poussières, graisses) et s'assurer que la surface ne présente pas de défauts structuraux (planéité ou rayures). Ces conditions préalables sont indispensables pour garantir une bonne adhérence ainsi qu'une uniformité optimale du dépôt et obtenir de bons résultats.

Pour couper les substrats, nous utilisons un stylo à pointe diamant. Ensuite, nous suivons un protocole de nettoyage rigoureux. Voici les étapes que nous suivons :

1. Nous commençons par immerger les substrats dans un bain d'acétone sous agitation ultrasonique pendant 15 min. Cela nous permet de dissoudre les contaminants gras.
2. Ensuite, nous les transférons dans un bain d'éthanol pur et les soumettons aux ultrasons pendant 15 min. Cela nous permet de parfaire le dégraissage et d'éliminer les résidus d'acétone.

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

3. Nous effectuons ensuite un rinçage final en immergeant les substrats dans un bain d'eau distillée sous ultrasons pendant 15 min. Cela nous permet d'éliminer toute trace d'impuretés ioniques ou de solvants résiduels.

Une fois le cycle de nettoyage terminé, nous retirons les substrats à l'aide d'une pince de précision afin d'éviter toute contamination manuelle. Nous les séchons soigneusement par tamponnage au moyen de papier absorbant non pelucheux (papier Joseph), avant de les introduire dans l'enceinte de dépôt.



Figure II.13 : Nettoyage de nos substrats (Verre, Si) par bain à ultrasons.

II.4.3 Préparation des solutions :

Dans un premier temps, l'acétate de zinc dihydraté a été utilisé comme précurseur. Ce dernier a été dissous dans du méthanol afin d'obtenir une solution de concentration 0,3 mol/L. La préparation a été réalisée dans un bécher de 50 ml, équipé d'un barreau magnétique, le tout soumis à une agitation constante jusqu'à dissolution complète. Afin d'avoir une solution homogène et claire, nous l'avons chauffée sous agitation à 60°C durant 2 heures.



Figure II.14 : Agitation magnétique pour l'homogénéisation de la solution précurseur.

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

II.4.4 Paramètres de dépôt :

Pour obtenir des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), il existe un ensemble de conditions de préparation de la solution et de paramètres de dépôt à contrôler. Les conditions initiales de formulation de notre solution précurseur sont résumées comme suit :

- ❖ Précurseur : Acétate de zinc dihydraté $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
masse du précurseur: 1,6462 g,
- ❖ Solvant : Méthanol CH_3OH , volume du solvant: 25 ml.

II.4. 5 Taux de dopage atomique (at %) :

La masse du précurseur de dopage nécessaire pour obtenir ce taux est calculée par la relation suivante :

$$M_{(\text{Al})} = \frac{\text{at \%} \times \text{Masse molaire (Al)} \times \text{Masse du précurseur (Acétate de zinc)}}{\text{Masse molaire (Acétate de zinc)}} \dots\dots\dots \text{II.1}$$

► Pour l'aluminium (1,5 at%) :

$$M_{(\text{Al } 1,5\%)} = \frac{0.015 \times 241.43 \times 1.6462}{219.5} = 0.0271\text{g}$$

II.4. 6 Taux de co-dopage atomique (at %) :

La masse du précurseur de co-dopage nécessaire pour obtenir ce taux est calculée par la relation suivante :

$$M_{\text{Co}} = \frac{\text{at \%} \times \text{Masse molaire (Co)} \times \text{Masse du précurseur (Acétate de zinc)}}{\text{Masse molaire (Acétate de zinc)}} \dots\dots\dots \text{II.2}$$

► Pour le cobalt (exemple à 1 at%) :

$$M_{(\text{Co } 1\%)} = \frac{0.01 \times 237.93 \times 1.6462}{219.5} = 0,0178\text{g}$$

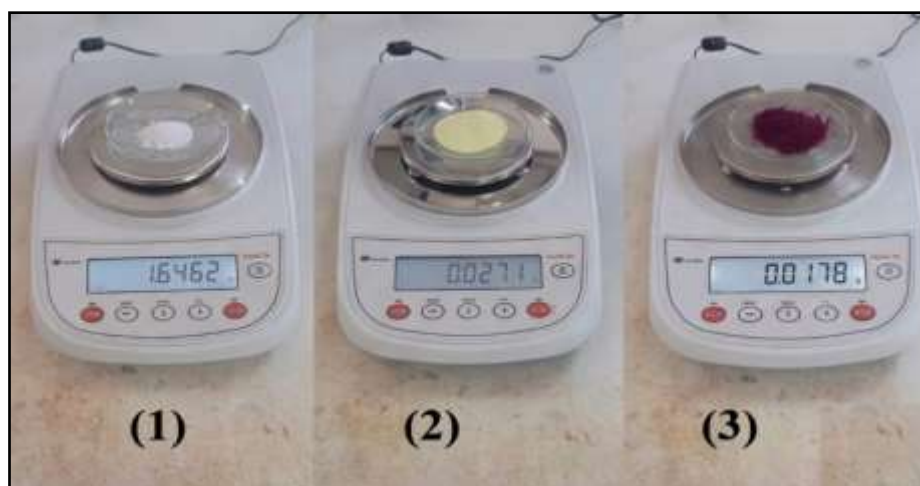


Figure II.15 : Masse des précurseurs utilisés : Zn(1), Al(2) et Co(3).

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

II.4.7 Procédure de dépôt :

Nous avons préparé trois séries de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique du spray pyrolyse ultrasonique sur nos substrats :

- 1) **Première série :** Couches minces de ZnO pur,
- 2) **Deuxième série :** Couches minces de ZnO dopées à l'aluminium avec un taux fixe de 1,5 %,
- 3) **Troisième série :** Couches minces de ZnO co-dopées à l'aluminium et au cobalt, où le taux d'aluminium est maintenu constant à 1,5 % tandis que le taux de cobalt varie selon les proportions atomiques suivantes : 1 %, 3 %, 5 %, 7 %, 9 %.

❖ Paramètres fixes :

- Température de la plaque : 360 °C
- Distance bec–substrat : 5,5 cm
- Débit du gaz porteur : 0,26 L/min
- Fréquence ultrasonique : 1,7 MHz

Les couches minces de ZnO co-dopées (Al, Co) ont été élaborées par la technique de spray pyrolyse ultrasonique à pression atmosphérique. Les solutions précurseurs ont été préparées à partir d'une solution de concentration molaire 0.3 mol/L d'acétate de zinc dissous dans le méthanol, et comme source de co-dopage des films en utilisant le chlorure d'aluminium hexahydraté et le cobalt chlorure hexahydrate.

Nous avons fixé le taux de dopage en aluminium à 1,5 at % et fait varier le taux de co- dopage en cobalt (chlorure de cobalt) comme suit: 1, 3, 5, 7, et 9 at %, afin d'étudier l'influence du co-dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches déposées.

La solution est pulvérisée par intermittence pendant 10 s, avec un temps de repos de 2 min. La durée totale du procédé de dépôt a été fixée à 5 min.

Ce système intermittent permet au substrat de retrouver son équilibre thermique et assure la décomposition complète des précurseurs chimiques.

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

Références :

- [1] L. Benazzedine, Effet du dopage par l'étain sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO, Mémoire de Master, Université de Tiaret, Algérie, 2013.
- [2] G. Ferblantier et A. Foucaran, CEM2-CNRS, Université Montpellier II, France, 2002.
- [3] D. Vaufrey, Thèse de Doctorat, UMR CNRS 5512, 2003.
- [4] B. Trari, Élaboration et caractérisation des couches minces ZnO codopé (N, Mn) pour les applications optoélectroniques déposées par Spray pyrolyse ultrasonique, Mémoire de Master, Université de Tissemsilt, Algérie, 2021.
- [5] J. Marty et S. Andrieu, Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, 6 (1996).
- [6] A. Bouras, Caractérisation des matériaux organiques pour la réalisation des cellules solaires, Thèse de Magister, Université Souk-Ahras, Algérie, 2012.
- [7] W. S. Hu, Z. G. Liu, J. Sun, S. N. Zhu et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 58 (1997) 853-857.
- [8] D. Bchisey et G. K. Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Wiley, 1994.
- [9] T. Nakamura, H. Minoura et H. Muto, Thin Solid Films, 405 (2002) 109-116.
- [10] T. Ohshima, T. Ikegami, K. Ebihara, J. Asmussen et al., Thin Solid Films, 435 (2003) 49-55.
- [11] G. H. Kim, B. D. Ahn, D. L. Kim, K. H. Jung et al., In Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, (2007).
- [12] Y. Sun, G. M. Fuge et M. N. R. Ashfold, Chemical Physics Letters, 396 (2004) 21-26.
- [13] S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, 2010.
- [14] K. Chebbah, Étude des propriétés microstructurales et optoélectroniques des couches minces nanostructurées d'oxyde de zinc dopées Co et co-dopées N-Mn élaborées par voie chimique, Thèse de Doctorat, Université de Mascara, Algérie, 2019.
- [15] Y. Aboura et M. Khamer, Élaboration et caractérisations des couches minces d'oxyde en vue de les utiliser comme filtre optique passe-haut, Mémoire de Master, Université de Jijel, Algérie, 2024.
- [16] A. Andriamasinady, R. Belakhmima, R. Mamiarijaona et R. Rabevala, Journal of Innovative Research and Applied Sciences, 9 (2019) 64-79.
- [17] A. Khelfane Kesri, Élaboration de films minces de ZnO non dopé et dopé au cuivre par la technique spray et détermination de sa structure de bandes d'énergie, Thèse de Doctorat, Université d'Alger, Algérie, 2012.

Chapitre II : Techniques d'élaboration des couches minces

- [18] J. M. Mochel, Brevet US 2,564,707, 1951.
- [19] J. E. Hill et R. R. Chamberlin, Brevet US 3,143,84, 1964.
- [20] A. R. Belkenende, A. Bogaerts, J. J. Scholtz et al., Philips Journal of Research, 50 (1996) 365.
- [21] S. P. S. Arya et H. E. Hitermman, Thin Solid Films, 193 (1990) 841.
- [22] C. H. Chen, E. M. Kelder et al., Journal of Materials Chemistry, 6 (1996) 765.
- [23] A. Derbali, L'effet de la distance de la buse et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), Thèse de Magister, Université de Biskra, Algérie, 2011.
- [24] M. Othmane, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique, Thèse de Magister, Université de Biskra, Algérie, 2010.
- [25] J. Garnier, Élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [26] 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, Thèse de Magister, Université de Biskra, Algérie, 2013.
- [27] A. Ababsa, Élaboration par spray pyrolyse et caractérisations optique et électrique de couches minces d'oxydes métalliques : effet de la molarité et du recuit, Mémoire de Master, Université d'Oum El Bouaghi, Algérie, 2017.
- [28] M. Maache, Dépôt et caractérisation de couches minces de ZnO par spray pyrolyse, Thèse de Magister, Université de Biskra, Algérie, 2005.
- [29] Fiche de données de sécurité, Acétate de zinc dihydraté, Carl Roth, 2024.
- [30] Fiche de données de sécurité, Aluminium chlorure hexahydraté (version 1.2), Sordalab, 2018.
- [31] Fiche de données de sécurité, Chlorure de cobalt (Version 9.0), Carl Roth, 2025.

CHAPITRE III :

Techniques de caractérisation

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques de caractérisation utilisées pour caractériser les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pur, dopé à l'aluminium (Al) et co-dopé (Al, Co). Les techniques mises en œuvre sont les suivantes :

1. **Profilométrie** : Mesure de l'épaisseur des films,
2. **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)** : identification des modes de vibrationnels des liaisons chimiques,
3. **Spectroscopie Raman** : analyse structurale, des défauts cristallins et des phases secondaires éventuelles
4. **Spectrophotométrie UV-Vis-NIR** : détermination des propriétés optiques (transmission, réflexion, bande interdite optique (E_g)),
5. **Mesures électriques (I-V)** : estimation de la résistivité électrique à partir des caractéristiques courant-tension

III.1. PROFILOMETRIE :

III.1.1 Définition : La profilométrie est une technique de métrologie de surface pour la caractérisation physique des matériaux, permettant de mesurer facilement l'épaisseur de couches minces [1], y compris à l'échelle nanométrique.

III.1.2 Principe de mesure : La profilométrie repose sur un contact mécanique direct avec l'échantillon :

- Un cylindre métallique dont l'extrémité prend la forme d'un (cône ou pyramide), est mis en contact avec la surface.
- L'échantillon est positionné sur un plateau motorisé mobile assurant son déplacement.
- Lors du déplacement, la pointe en diamant, en contact permanent avec la surface de l'échantillon, se déplace verticalement en fonction de la topologie de la couche [2].

III.1.3 Détermination de l'épaisseur : Pour déduire l'épaisseur de la couche (marche), ce processus est structuré comme suit :

- Mise en place d'un niveau zéro de référence sur le substrat.
- Mesure de la hauteur lorsque la pointe franchit la transition entre le substrat et la couche.

Cette différence de niveau détermine directement l'épaisseur de l'échantillon.

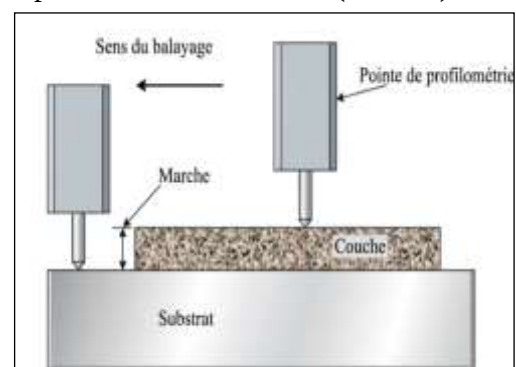


Figure III.1 : Principe de mesure d'épaisseur par profilométrie [2].

III.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

III.2.1 Généralités :

La FTIR se définit comme une méthode d'analyse physico-chimique qui analyse les liaisons entre les atomes et leurs arrangements. Cette technique offre un accès direct à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés. Sous l'influence du rayonnement infrarouge (IR), les molécules de l'échantillon analysé vibrent à des fréquences caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructive, qualitative et peut également être quantitative.

Les spectrophotomètres mesurent les modes de vibration en unités de nombre d'onde (cm^{-1}) et l'absorption de l'énergie du rayonnement absorbé par l'échantillon, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration [3].

III.2.2 Dispositif expérimental :

Les spectres d'absorption ont été enregistrés avec un spectrophotomètre à transformée de Fourier, le Bruker Vector 33, dans la gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} (figure III.2).

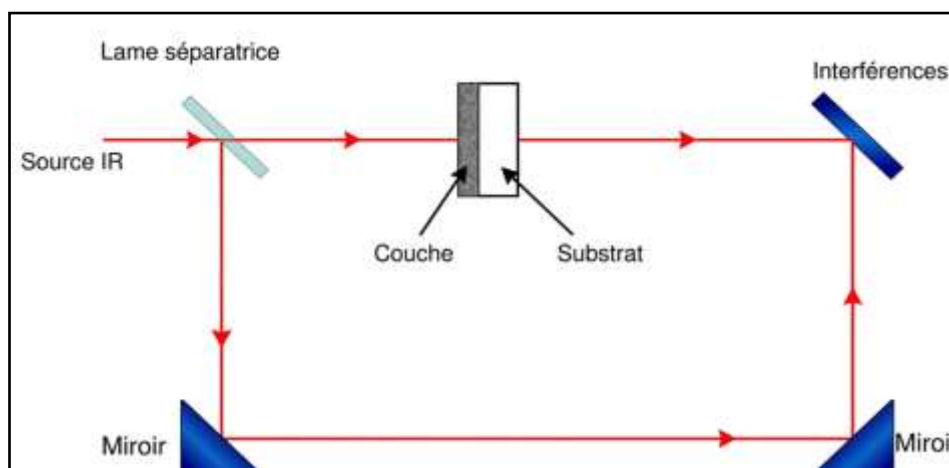


Figure III.2 : Principe du dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge [4].

III.2.3 Traitement des spectres infrarouge :

Dans les faibles absorptions, la transmission mesurée est définie par (T_0) représentant le produit d'absorption de la couche, s'écrit : $T_{mes} = T_0 e^{-\alpha d}$,

Où, T_0 est de la forme : $T_0 = \frac{1}{A + B \cos\left(\frac{4\pi n d}{\lambda}\right)}$ III.1

Correspondant à $\alpha = 0$.

Les constantes A et B représentent respectivement la valeur moyenne et l'amplitude des oscillations et ne dépendent que des indices du substrat et de la couche.

Ces oscillations sont dues à des franges d'interférences résultant des réflexions internes multiples au sein du substrat, mais également des réflexions à l'interface substrat/film.

Le spectre de transmission infrarouge de la couche permet d'accéder au coefficient d'absorption. La précision du calcul du coefficient d'absorption [13], est liée à la détermination de (T_0).

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{T_{mes}}{T_0} \right) \dots\dots\dots \text{III.2}$$

Avec :

α : coefficient d'absorption (cm^{-1}),

d : Epaisseur de l'échantillon (nm),

T_{mes} : Transmission mesurée du film,

T_0 : Transmission de la ligne de base.

La détermination de T_0 est cruciale, car on peut commettre des erreurs allant jusqu'à 30 % sur la valeur de α si T_0 n'est pas correctement déterminé [5].

À cet effet, on repère sur le spectre une zone d'absorption. Ensuite, on sélectionne autour de cette zone les parties du spectre ne correspondant à aucune absorption. Enfin, un ajustement mathématique est réalisé en appliquant un développement limité d'ordre 3 de la fonction :

$$T_0 = A_1 + A_2x + A_3x^2 + A_4x^3 \dots\dots\dots \text{III.3}$$

Après l'obtention du T_0 (ligne de base), nous procédons au calcul du spectre d'absorption IR.

Un exemple typique est donné en figure III.3.

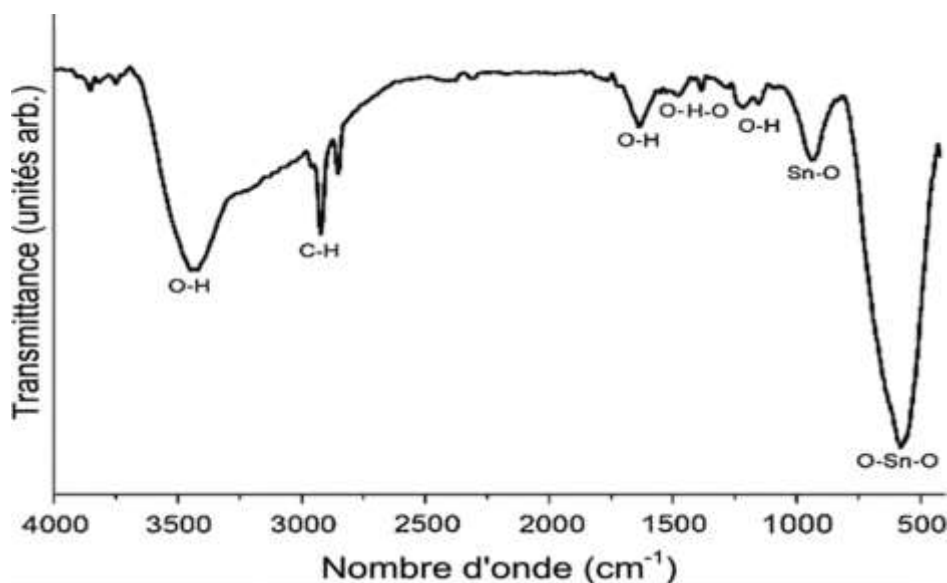


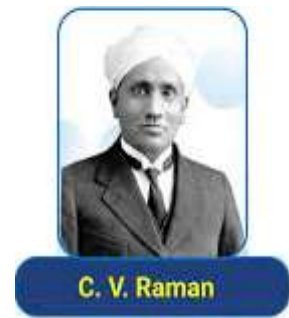
Figure III.3 : Spectre FTIR de SnO_2 [6].

III.3 Spectroscopie Raman :

III.3.1 Généralités :

La découverte de l'effet Raman en 1928 [7], fruit des recherches menées par Raman et Krishnan, a mis en évidence ce phénomène en observant la diffusion de la lumière au sein de milieux liquides, tandis que Landsberg [8] et Mandelstam [9] parvenaient aux mêmes conclusions sur les solides.

Cette avancée scientifique majeure a valu à C.V. Raman le prix Nobel de physique en 1930.



La spectroscopie Raman se définit comme une méthode d'analyse des matériaux à la fois rapide et non destructive. Elle est particulièrement sensible à l'ordre à courte distance, ce qui lui permet de fournir des informations structurales différentes et complémentaires de celles issues des techniques de diffraction. Grâce à sa capacité à détecter de très faibles variations structurales en fonction d'un paramètre externe (variations de température, de pression ou contraintes mécaniques), cette technique constitue un outil de choix pour identifier les transitions de phase. Elle se distingue par plusieurs atouts majeurs :

- Permet de détecter des impuretés (seuil 0,5%) et d'identifier les transitions de phase [10].
- Son champ d'application est vaste, couvrant aussi bien des matériaux cristallisés qu'amorphes, tels que les verres, catalyseurs, semi-conducteurs, polymères...etc.
- Les spectres obtenus sont caractéristiques de la composition chimique du matériau, de sa structure cristalline ainsi que de ses propriétés électroniques.
- Il s'agit de l'une des rares méthodes permettant d'obtenir une caractérisation vibrationnelle ou chimique complète d'un échantillon en opérant simplement à température ambiante.

III.3.2 Principe de la spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, lequel correspond à une diffusion dite « inélastique » de la lumière. Lorsqu'une onde électromagnétique de fréquence ν_0 (faisceau lumineux) entre en interaction avec une molécule, celle-ci produit différents types de rayonnements :

- À la même fréquence : c'est la diffusion élastique appelée diffusion Rayleigh,
- À une fréquence différente : c'est la diffusion Raman. On distingue alors deux scénarios :
 - Si $\nu_{\text{diff}} < \nu_0$, on observe une diffusion Raman Stokes,
 - Si $\nu_{\text{diff}} > \nu_0$, on observe une diffusion Raman anti-Stokes, dont l'intensité est plus faible [10].

Comme la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman sollicite les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule. Elle fournit des renseignements précieux sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force, ou encore structures cristallines. Le spectre se présente sous la forme d'un ensemble de raies d'intensités variables, dont les positions correspondent aux fréquences de vibration propres à la molécule et dont l'observation est régie par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

III.3.3 Principe d'un spectromètre Raman :

Il repose sur plusieurs composants essentiels :

- **Source lumineuse** : Un laser puissant émettant un rayonnement monochromatique intense.
- **Zone d'analyse** : Un compartiment à échantillon permettant des études en mode macroscopique ou microscopique.
- **Séparateur de fréquences** : Un monochromateur à haute résolution pour l'isolement des fréquences Raman.
- **Système de détection** : Un dispositif monocanal (photomultiplicateur) ou multicanal.
- **Unité de contrôle** : Un ordinateur dédié au pilotage du système et au traitement des données.

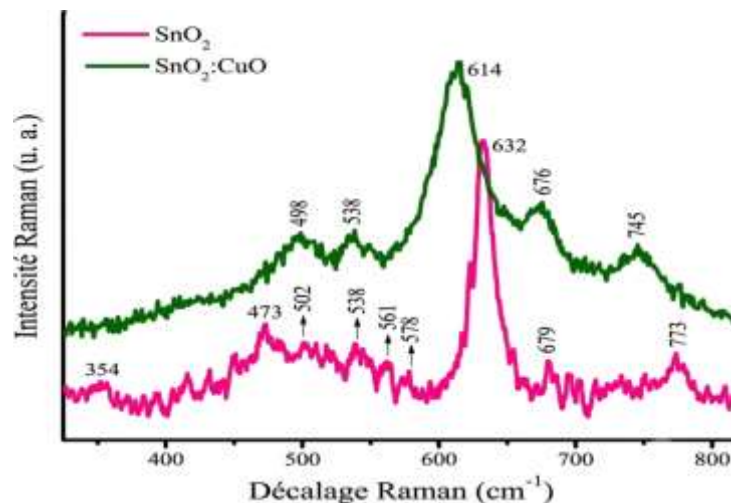


Figure III.4 : Spectre Raman de SnO₂ et SnO₂:CuO [11].

III.4 Spectrophotométrie UV-Visible-NIR :

III.4.1 Généralités :

La spectrophotométrie d'absorption et de transmission dans la gamme couvrant l'ultraviolet (UV), le visible et le proche infrarouge (UV-Visible-NIR) est l'une des techniques les plus utilisées pour l'étude des propriétés optiques des semi-conducteurs transparents.

Plus précisément, l'analyse quantitative des spectres de transmittance permet notamment de déterminer plusieurs grandeurs macroscopiques fondamentales [12-13] :

- L'épaisseur optique (géométrique) du film (d),
- La transmittance,
- Le coefficient d'absorption(α),
- L'indice de réfraction réel (n),
- Bande interdite optique (E_g).

III.4.2 Principe :

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau lumineux émis et l'échantillon à analyser. Lors de la traversée de la couche mince, une partie du faisceau incident (I_0) sera absorbée par le matériau ou transmise(I_t) par l'échantillon.

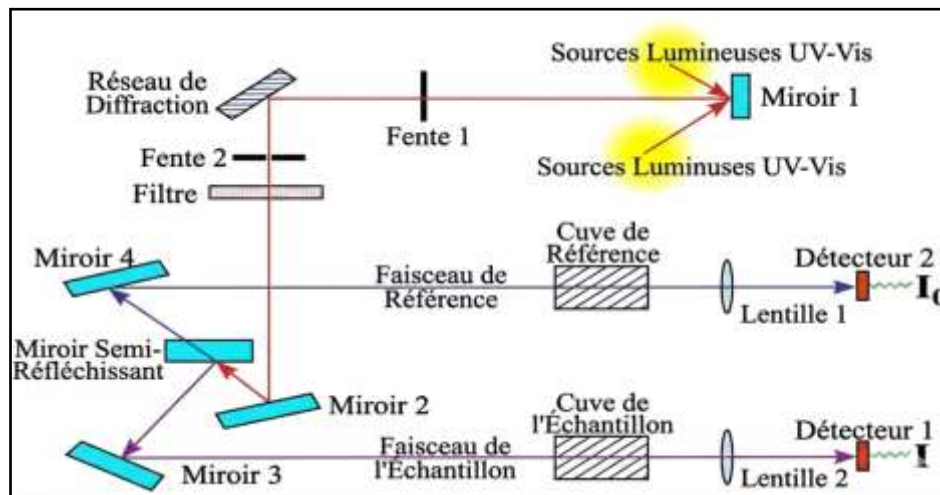


Figure III.5 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV Visible-NIR [14].

Dans les spectres ultraviolet (UV) et visible, ce phénomène d'absorption de la lumière déclenche des perturbations au sein de la structure électronique de la matière (atomes, ions ou molécules). En effet, les électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie vers un niveau de plus haute énergie.

Afin d'interpréter ces données, divers modèles théoriques ont été proposés et améliorés pour s'approcher le plus possible des spectres mesurés. Notamment, le modèle classique de Swanepoel [12, 15] demeure une référence pour l'étude de la transmission d'une onde électromagnétique à travers un dispositif optique composé de plusieurs couches.

En conséquence, La géométrie du dépôt influe directement sur la modélisation mathématique du spectre de transmittance. Par exemple, notre méthode de synthèse par l'USP permet d'obtenir un film sur une unique face du substrat de verre. À l'inverse, le procédé Sol-Gel

(dip-coating) recouvre les deux faces de ce dernier, ce qui nécessiterait des équations de correction optique différentes pour s'ajuster aux spectres expérimentaux.

III.4.3 Transmission :

Le coefficient de transmission ou transmittance $T(\lambda)$ est défini par le rapport entre l'intensité lumineuse transmise (I_t) et l'intensité incidente (I_0) pour toutes les longueurs d'onde du spectre :

$$T(\lambda) = I_{\text{transmise}(\lambda)} / I_{\text{incidente}(\lambda)} \dots \dots \dots \text{III.4}$$

Pour mesurer cette transmittance, nous avons déposé nos couches sur du verre complètement propre et transparent servant de référence (100 % de transmission). Un ordinateur relié au spectrophotomètre permet de tracer les spectres $T(\lambda)$.

La figure III.6, montre le spectre de transmission et réflexion de notre couche de ZnO co-dopée (Al 1,5%, Co 1%), déposé par l'USP.

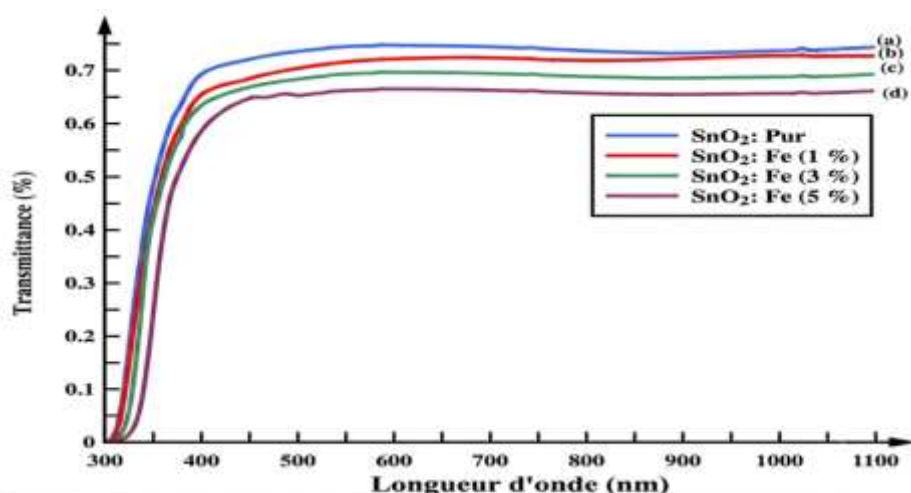


Figure III.6 : Spectre de transmission, des couches minces de SnO₂ dopées et non-dopées [16].

III.4.4 Mesures de réflexion

Les mesures de réflexion (R) ont été menées sous incidence quasi-normale (angle d'incidence de 8°) afin de minimiser les effets de polarisation de la lumière à l'aide d'une configuration géométrique dite en **V-W** dans le compartiment de mesure du spectrophotomètre. Afin de s'affranchir des propriétés spectrales des miroirs, la mesure se déroule en deux étapes :

- **Configuration en V** (Ligne de base) : Le faisceau suit un trajet de référence uniquement sur les miroirs de l'appareil.
- **Configuration en W** : le trajet optique restant égal. Le faisceau est réfléchi deux fois (les pointes de base du **W**), d'abord sur un miroir calibré, puis sur l'échantillon.

La mesure donne donc $R_{\text{miroir}} \cdot R_{\text{éch}}$. Un dispositif identique en configuration incidente lors de la réflexion sur les miroirs s'applique à toute longueur d'onde du spectre.

Cette configuration permet d'enregistrer le carré de la réflectance relative du système, fournissant après extraction mathématique la valeur absolue de $R(\lambda)$.

III.4.5 Détermination de la bande interdite optique (Eg):

La bande interdite optique (Eg) direct des films de ZnO est extrait à partir des données de transmittance et de réflectance de la zone de forte absorption inter-bande. En associant le coefficient d'absorption (α) calculé à l'énergie des photons incidents ($h\nu$), on utilise le modèle de Tauc [14] décrit par la relation suivante : $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m$ III.5

- α : Le coefficient d'absorption mesuré en (cm^{-1}),
- $h\nu$ (Énergie du photon incident) : Exprimée en (eV),
- h : est la constante de Planck,
- $m = 2$: Pour les transitions directes permises (figure III.7).
- ν : la fréquence de la lumière définie par $h\nu \text{ (eV)} = \frac{12400}{\lambda \text{ (nm)}}$,
- A : Constante de Tauc,
- E_g (Bande interdite) : La valeur à déterminer, exprimée en (eV).

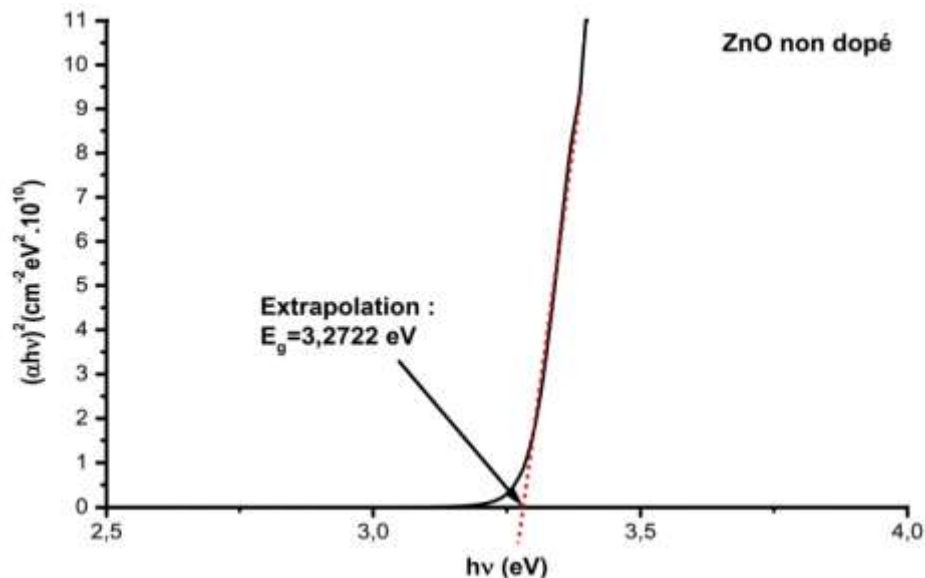


Figure III.7 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation pour les couches minces de ZnO non-dopées [17].

III.5 Mesures électriques (I-V) :

Les mesures de conductivité consistent à évaluer le nombre de porteurs (électrons) ainsi que leur mobilité dans un matériau sous l'influence d'un champ électrique. Selon le mode d'excitation, le champ appliqué peut être alternatif (conductivité alternative σ_{ac}) ou continu (conductivité continue σ_{dc}).

Chapitre III : Techniques de caractérisation

Pour mesurer la conductivité continue, on applique une tension V via une source stabilisée et on mesure l'intensité du courant I produit à l'aide d'un ampèremètre. Pour des champs électriques modérés, le matériau soumis à une différence de potentiel ΔV réagit par un courant d'électrons I respectant, dans la limite des faibles champs électriques, la loi d'Ohm : $V = R \times I$.

La valeur de la résistance R mesurée ainsi que la géométrie de l'échantillon permettent de déterminer la conductivité du matériau par la relation suivante :

$$R = \frac{\rho L}{S}, \text{ avec } \rho = \frac{1}{\sigma}, \text{ Où :}$$

- ρ : résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$),
- L : longueur d'épaisseur de l'échantillon (cm),
- S : surface (cm^2).

Pour les couches minces, la configuration des électrodes permettant d'appliquer le potentiel et de mesurer le courant influence de manière déterminante la précision des mesures. Trois paramètres sont à contrôler :

1. Le bruit associé à la détection du courant (il doit demeurer négligeable par rapport à l'intensité mesurée),
2. La contribution seule de la couche (pour ne pas mesurer de courants de fuite),
3. La qualité des contacts électriques (pour ne pas mesurer de résistance supplémentaire à celle de l'échantillon).

Les contacts électriques ont été élaborés par pulvérisation d'une cible de platine à travers un masque mécanique en configuration circulaire (figure III.8)

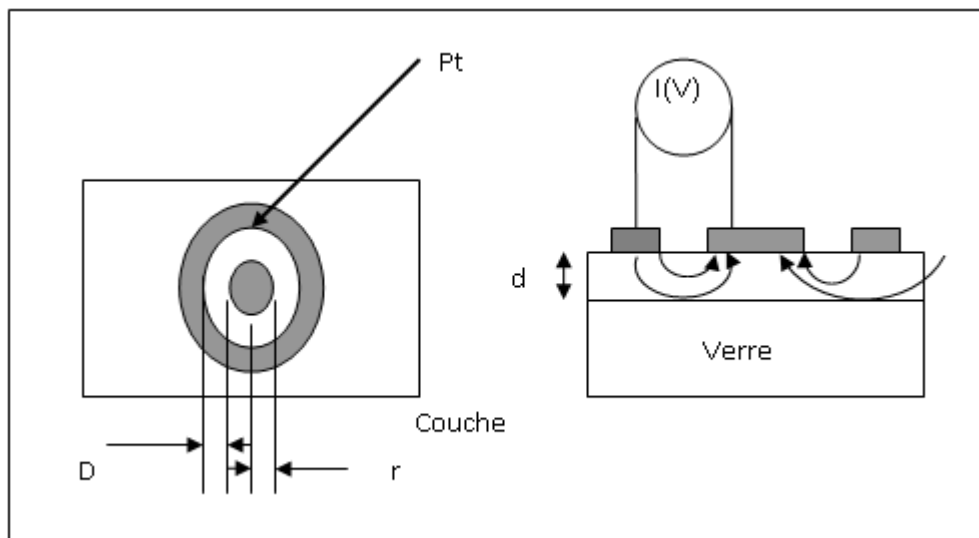


Figure III.8 : Configuration des électrodes en circulation [18].

Ce choix technique vise à réduire les courants de fuite lors des mesures coplanaires effectuées avec deux électrodes parallèles. Enfin, des substrats de verre ont été sélectionnés pour leur conductivité négligeable devant celle de notre matériau [3].

$$\rho_v = \frac{d.R}{K}$$

$$\text{et, } K = \frac{D}{2\pi r}$$

Où :

- d : épaisseur du film (cm),
- r = rayon électrode centrale,
- D = distance entre électrodes.

Dans notre cas, nous avons :

$$\rho_v = 2\pi \frac{d.r.R}{D} = \frac{2\pi.d.r}{D} . R$$

Et nous avons : $U = R \times I \Rightarrow R = U / I$.

Référence :

- [1] Communication science et technologie N°21, Janvier 2019.
- [2] M. A. Bouzekri, Effet du taux de dopage du manganèse sur les propriétés microstructurales et optiques du ZnO déposé par spray pyrolyse ultrasonique pour son utilisation comme fenêtre pour les cellules solaires, mémoire de Master, Université de Tiaret, Algérie, 2012.
- [3] L. Benazzedine, Effet du dopage par l'étain sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO, mémoire de Master, Université de Tiaret, Algérie, 2013.
- [4] K. Chebbah, Étude des propriétés microstructurales et optoélectroniques des couches minces nanostructurées d'oxyde de zinc dopées Co et co-dopées N-Mn élaborées par voie chimique, Thèse de Doctorat, Université de Mascara, Algérie, 2019.
- [5] D. M. Bagnall, Y. Chen, Z. Zhu, T. Tao, S. Koyama, M. T. Shen et T. Goto, Applied Physics Letters, 70 (1997) 2230–2232.
- [6] A. Elci, O. Demirtas, I. M. Ozturk, A. Bek, E. N. Esenturk. Journal of Materials Science, 53 (2018) 16345–16356.
- [7] G. Landsberg, Zeitschrift für Physik, 43 (1927) 773 ; 45 (1927) 442.
- [8] G. Landsberg et L. Mandelstam, Naturwissenschaften, 13 juillet 1928.
- [9] C. V. Raman et K. S. Krishnan, Nature, 121 (1928) 501.
- [10] A. A. Demidenko, A. A. Dunaev, S. N. Kolesnikova et I. A. Mironov, Vysokochisty Veshchestva, 1 (1991) 103-109.
- [11] R. N. Mariammal, K. Ramachandran, B. Renganathan, D. Sastikumar. Sensors and Actuators B: Chemical, 169 (2012) 199–207.
- [12] M. Maache, Dépôt et caractérisation de couches minces de ZnO par spray pyrolyse, Thèse de Magister, Université de Biskra, Algérie, 2005.
- [13] G. Huertas, Étude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des micro-batteries au lithium, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, France, 2006.
- [14] B. Trari, Élaboration et caractérisation des couches minces ZnO codopé (N, Mn) pour les applications optoélectroniques déposées par Spray pyrolyse ultrasonique, Mémoire de Master, Université de Tissemsilt, Algérie, 2021.
- [15] R. Swanepoel, Journal of Physics E: Scientific Instruments, 16 (1983) 1214–1222.
- [16] R. A. Mahmoud et J. F. Mohammad, International Journal of Health Sciences, vol. 6, n° S5, 2022.

[17] Rahal Achour, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Thèse de Doctorat, Université El oued, Algérie, 2013.

[18] N. Kiomarsipour et R. Shoja Razavi, Ceramics International, 40 (2014) 11261-11268.

CHAPITRE IV :

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour nos couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pur, dopé à l'aluminium (Al) et co-dopé à l'aluminium et au cobalt (Al, Co), élaborées par la technique de spray pyrolyse ultrasonique. Ensuite, nous discutons de l'évolution de l'influence du dopage et du co-dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films déposés.

IV.1 Mesures de la profilométrie :

Les mesures de l'épaisseur des couches minces de ZnO pur, dopé à (Al) et co-dopé (Al, Co), déposées sur des substrats de verre et de silicium, ont été effectuées à l'aide d'un profilomètre en fonction de la composition de la solution précurseur, indiqué dans le tableau ci-dessous.

Échantillon en couche mince	Épaisseur (nm)	
	Verre	Si
ZnO pur	300,633	250
ZnO (Al 1.5%)	318,333	398
ZnO (Al 1.5% + Co 1%)	585,000	568
ZnO (Al 1.5% + Co 3%)	374,667	682
ZnO (Al 1.5% + Co 5%)	371,667	780
ZnO (Al 1.5% + Co 7%)	341,000	485
ZnO (Al 1.5% + Co 9%)	175,000	220

Tableau IV.1 : Épaisseurs des couches minces de ZnO pur, dopé à (Al) et co-dopé (Al, Co), déposées sur des substrats de verre et de silicium, mesurées par le profilomètre.

D'après le tableau, les épaisseurs des couches élaborées présentent une dépendance à la fois vis-à-vis du substrat et de la teneur en aluminium et en cobalt. En effet, pour le ZnO non dopé, l'épaisseur de la couche déposée sur le substrat de verre est supérieure à celle obtenue sur le substrat de silicium. En revanche, après un dopage à 1,5 % d'aluminium, la tendance s'inverse : l'épaisseur devient plus importante sur le silicium que sur le verre (318,333 nm). Cette différence est encore plus marquée pour les couches co-dopées (Al, Co), où l'épaisseur atteint un maximum de 682 nm sur silicium pour une teneur en cobalt de 3 %, contre 374,667 nm sur verre. Une augmentation supplémentaire de la concentration en cobalt à 7 % entraîne une diminution de l'épaisseur sur les deux substrats (341 nm sur verre et 485 nm sur silicium), tout en conservant des valeurs supérieures sur le silicium. Ce comportement peut être expliqué comme suit :

- Pour le ZnO pur, la croissance est principalement contrôlée par les propriétés intrinsèques du substrat (énergie de surface et les mécanismes de nucléation et de mouillage).
- L'introduction d'Al modifie la cinétique de décomposition du précurseur, la mobilité des espèces adsorbées et la densification du film. Ces effets semblent favoriser davantage la croissance sur le silicium [1].
- L'ajout de 3 % de Co accentue encore cette amélioration, conduisant à une augmentation importante de l'épaisseur.
- En revanche, à 7 % de Co, l'excès de dopant introduit davantage de défauts et de contraintes internes, ce qui réduit la vitesse de croissance et diminue l'épaisseur des couches.

IV. 2 Mesures de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La figure IV.1 illustre les spectres FTIR des couches minces de ZnO non dopé, dopées en Al et co-dopées en (Al, Co). L'analyse des bandes d'absorption permet d'identifier les différentes vibrations moléculaires de mettre en évidence les liaisons chimiques caractéristiques du ZnO et d'étudier l'influence du dopage sur la structure du matériau.

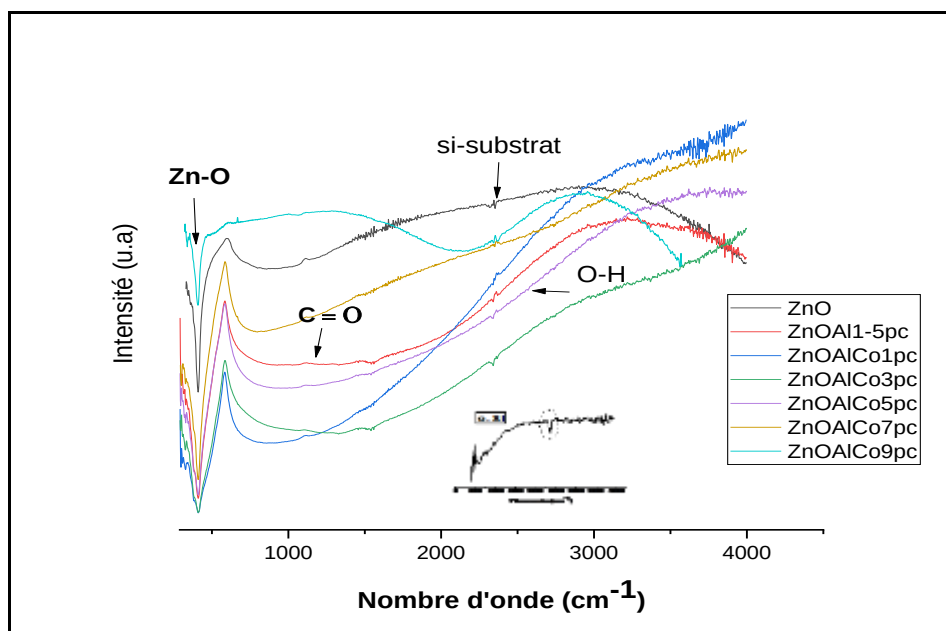


Figure IV.1 : Spectres FTIR de nos couches minces de ZnO pur, dopé à l'aluminium (Al) et co-dopé (Al, Co)

La bande d'absorption située dans la région 300–550 cm^{-1} incluant une bande intense observée à environ 411 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Zn–O. Cette bande, caractéristique de l'oxyde de zinc, confirme la formation de la phase ZnO. Cette bande

est présente dans tous les échantillons, ce qui indique que le dopage à l'aluminium ainsi que le co-dopage (Al-Co) ne modifient pas la structure fondamentale du matériau. En plus, une légère variation de l'intensité et de la largeur de cette bande est observée avec l'augmentation de la concentration en cobalt. Ce comportement peut être associé aux distorsions locales du réseau cristallin provoquées par la substitution des ions Zn^{2+} par des ions Al^{3+} et Co^{2+} et l'apparition de la liaison Zn-Co, dont les rayons ioniques sont différents de celui du zinc. Ces substitutions modifient les longueurs de liaison et les constantes de force des liaisons Zn-O, entraînant un élargissement ou un léger déplacement de cette bande en conservant la phase wurtzite de ZnO [2-3].

Dans la zone intermédiaire des spectres, de 1200 à 1700 cm^{-1} , nous remarquons des bandes de faible intensité qui sont attribuées, probablement, aux groupes carbonyle C=O, liés à des résidus organiques. Leur faible intensité indique leur présence en quantité très limitée, ce qui prouve la bonne qualité structurale des couches déposées et l'efficacité satisfaisante du processus de synthèse ultrasonique [4- 5- 6].

Une faible bande apparaît aux environs de 1600–1650 cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation des molécules d'eau adsorbées (H–O–H). Sa présence est généralement liée à l'humidité résiduelle adsorbée à la surface des couches minces après leur élaboration ou leur exposition à l'air ambiant.

Un pic est observé vers 2889 cm^{-1} , attribué aux modes de vibration C–H, indique la présence de traces organiques résiduelles, issues d'une décomposition incomplète du précurseur (acétate de zinc) lors du processus de pyrolyse ultrasonique [7].

La large bande observée entre 3200 et 3600 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles (O–H). Ces groupements proviennent principalement de l'eau adsorbée après exposition à l'air ambiant [8] et des liaisons Zn–OH présentes à la surface des films. Notant que les variations de cette bande avec le dopage traduisent une modification de la densité des groupes hydroxyles et des défauts de surface. Une diminution de son intensité est généralement associée à une amélioration de la cristallinité et à une réduction des défauts structuraux, tandis qu'une augmentation peut révéler une plus forte adsorption d'humidité ou une concentration plus importante de défauts induits par le dopage.

Dans l'ensemble, les résultats FTIR confirment la formation des couches minces de ZnO et montrent que le dopage à l'aluminium ainsi que le co-dopage en (Al, Co) influencent essentiellement l'environnement local des liaisons Zn–O et la densité des défauts de surface, sans modifier la structure cristalline de base du matériau.

IV.3 Mesures de la Spectroscopie Raman :

La figure suivante présente les spectres Raman des couches minces de ZnO pur, de ZnO dopé à 1,5 % d'aluminium (ZnO:Al) et de ZnO co-dopé à 1,5 % d'aluminium et à différentes concentrations de cobalt (1 à 9 at %). Ces spectres permettent d'évaluer l'influence du dopage à l'aluminium et du co-dopage au cobalt sur l'ordre local et les propriétés vibrationnelles du réseau cristallin du ZnO.

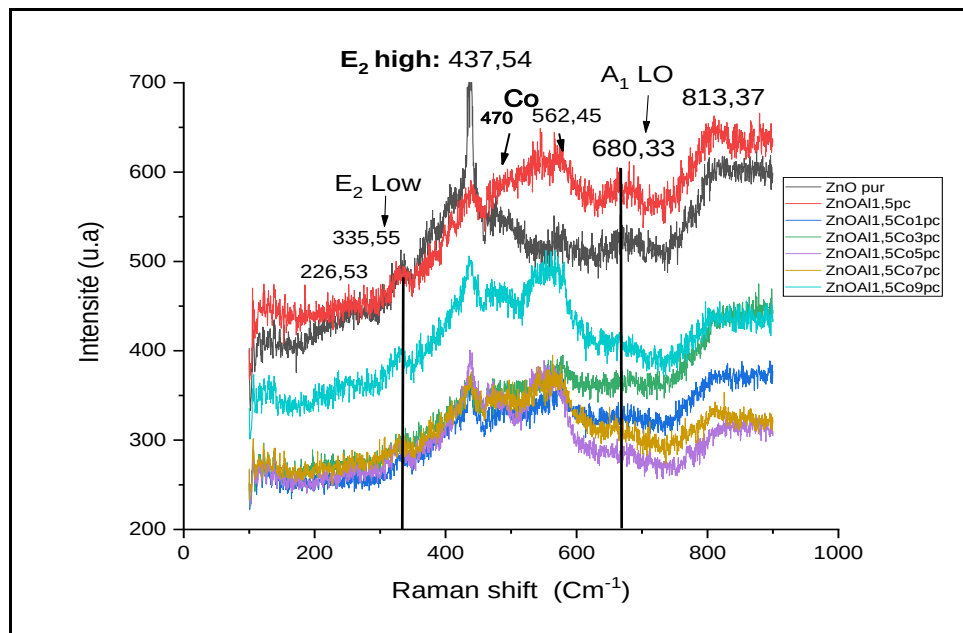


Figure IV.2 : Spectres Raman de nos couches minces de ZnO pur, dopé à l'aluminium (Al) et co-dopé (Al, Co).

L'analyse de cette figure nécessite, dans un premier temps, la mise en évidence des différents modes de vibration caractéristiques du ZnO pur. Par la suite, il conviendra de suivre l'évolution de ces modes en fonction du dopage en Al, puis du co-dopage en (Al,Co).

À ce titre, le spectre du ZnO pur révèle la structure hexagonale classique de type wurtzite. Les pics observés correspondent aux modes de vibration phononiques attendus :

- Le mode de premier ordre à 101 cm^{-1} qui correspond au pic de $E_2(\text{low})$ qui caractérise la vibration collective des atomes lourds de Zinc dans leur sous-réseau.
- Le mode de second ordre à 335.55 cm^{-1} qui résulte d'une combinaison de deux phonons $E_2(\text{high}) - E_2(\text{low})$ [9].
- Le mode $E_2(\text{high})$ à 437.54 cm^{-1} , le pic le plus intense pour le ZnO pur. Il est associé à la vibration collective des atomes légers de l'oxygène dans leur sous-réseau. Ce pic témoigne d'une excellente qualité cristalline et d'une bonne cristallinité de la phase wurtzite[10-11].

- Le mode $A_1(\text{LO})$ à 562.45 cm^{-1} , le pic associé aux défauts ponctuels (comme les lacunes d'oxygène ou les sites interstitiels de zinc).

Lorsque l'on introduit 1.5% d'aluminium : (ZnO: Al 1,5%), l'intensité globale du pic principal $E_2(\text{high})$ diminue légèrement et le pic s'élargit. La zone autour de $560 - 580 \text{ cm}^{-1}$ devient plus large et plus intense. Ce comportement est lié à l'introduction des ions Al^{3+} de rayon ionique plus petit que celui de Zn^{2+} provoque des distorsions locales du réseau cristallin ou des variations de contraintes (stress mécanique), ce qui altère l'ordre à court terme.

Lorsque l'on introduit le Co, lors du co-dopage : (ZnO:Al 1.5%, Co de 1 à 9 at %) :

- L'intensité de pic du mode principal $E_2(\text{high})$ à 437.54 cm^{-1} chute drastiquement par rapport au ZnO pur (dès l'introduction de 1% de Co). Cela indique que le co-dopage détériore progressivement la périodicité du réseau cristallin et augmente le désordre structural local, à cause de la substitution des ions de la matrice par Al et Co. Nos résultats sont similaires à ceux d'études précédentes sur le ZnO dopé et co-dopé [12-13].
- Un épaulement ou signal apparaît autour de 470 cm^{-1} . Ce mode est souvent attribué à un mode localisé lié aux vibrations des liaisons induites par l'incorporation substitutionnelle des ions Co^{2+} dans les sites du Zn^{2+} . Cela prouve que le cobalt s'intègre bien dans le réseau du ZnO.
- Une bande large évolue de $562 - 580 \text{ cm}^{-1}$ qui englobe les modes $A_1(\text{LO})$ et $E_1(\text{LO})$ qui est sensible aux porteurs de charge libres (Dopage n de l'Al et l'état de charge du Cobalt). Cela confirme une forte concentration de défauts ponctuels (lacunes d'oxygène induites pour compenser les charges) et un fort couplage électron-phonon.
- Le mode observé à environ $680,33 \text{ cm}^{-1}$ est attribué au Mode d'Impureté Localisé (LVM), créé par l'introduction de Al et du Co. Ce mode se manifeste parce que le réseau cristallin du ZnO est perturbé et déformé par l'accumulation de défauts ponctuels (comme les lacunes d'oxygène) provoqués par le dopage et le co-dopage [14-15].
- Le mode observé à environ $813,37 \text{ cm}^{-1}$ est un mode de haute fréquence induit de la combinaison des modes $E_2(\text{high})$ et $B_1(\text{high})$. $B_1(\text{high})$ traduit une rupture locale de la périodicité du réseau de ZnO en raison du co-dopage qui fait introduire des d'ions de tailles et de charges différentes (Al^{3+} et Co^{2+}) à la place du Zn^{2+} et la création de défauts ponctuels (lacunes d'oxygène) [15].

IV.4 Mesures de la Spectrophotométrie UV-Visible-NIR :

IV.4.1. Mesures de transmission et de réflexion

Cette section est dédiée à l'analyse des spectres de transmittance et de réflectance UV-Visible-NIR. Ces mesures permettent d'évaluer l'influence du dopage et du co-dopage sur les propriétés optiques des films, notamment leur transparence, leur coefficient d'absorption et leur épaisseur ainsi que leur gap optique.

Les spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde (λ) pour les films minces de ZnO pur, dopé à l'aluminium (Al) et co-dopé (Al, Co) sont regroupés sur la Figure IV.3.1.

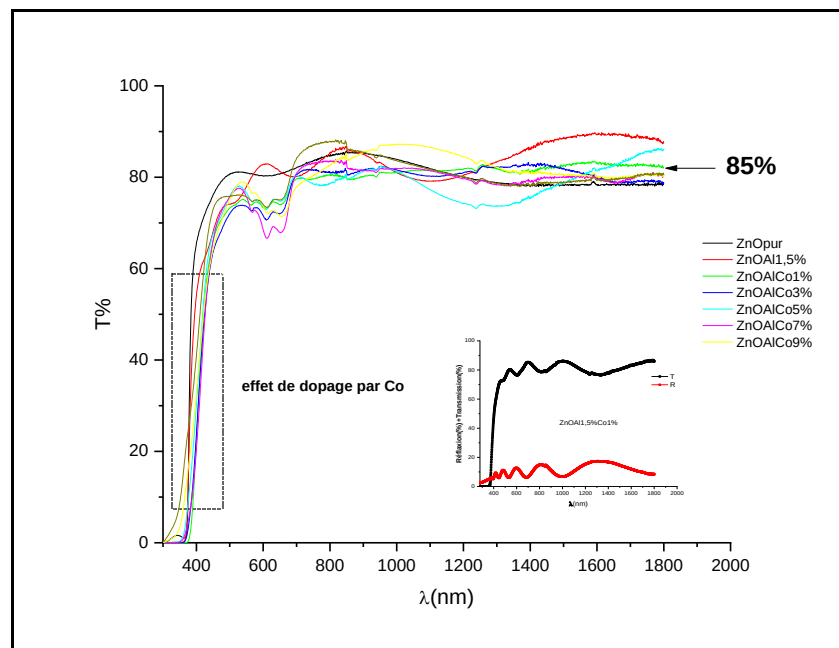


Figure IV.3.1 : Spectres de transmission de nos couches minces de ZnO pur, dopé à l'aluminium (Al) et co-dopé (Al, Co).

Insert : Le spectre de transmission et de réflexion de l'échantillon ZnO_(Al 1.5%, Co 1%).

Tous les films minces présentent une transmittance élevée, oscillant globalement autour de 85% dans la région du visible et du proche infrarouge (Visible-NIR : 400 nm – 1800 nm), ce qui confirme la bonne qualité optique des films élaborés.

- Dans le domaine de visible (550 nm à 700 nm) et lorsque le taux de Co augmente (notamment pour 5%, 7% et 9%), on observe des chutes locales de la transmittance entre Des vallées d'absorption apparaissent de manière de plus en plus prononcée vers 527 nm, 573 nm et 630 nm (très visibles sur les courbes de Co 7% et de Co 9%). Ces zones d'absorption n'altèrent pas la transparence globale du matériau et elles sont caractéristiques de l'ion de cobalt Co^{2+} substitué au zinc. Cela prouve l'intégration réussie du Cobalt dans les sites cationiques du réseau cristallin du ZnO.

- Dans le domaine de l'ultraviolet (en dessous de 400 nm), la transmittance est pratiquement nulle vers 350 nm- 370 nm. Ce phénomène correspond à l'absorption fondamentale du matériau (seuil d'absorption : absorption edge), où l'énergie de gap du semiconducteur peut être évaluée. On remarque un léger décalage du seuil d'absorption vers les basses énergies (redshifting) en augmentant le taux de co-dopage en Co. L'ajout progressif de Co tend à modifier le gap de ZnO (effet de rétrécissement de bande dû aux interactions d'échange entre les électrons des bandes de conduction/valence du ZnO et les électrons localisés des ions Co^{2+}).

En examinant l'insert de la figure IV.3.1, qui représente le spectre de transmittance (T) et réflectance (R) en fonction de la longueur d'onde (λ) de l'échantillon ZnO (Al 1.5%, Co 1%), nous pouvons évaluer le comportement optique de nos films. En effet :

- Dans le domaine du visible et du proche infrarouge (Visible-NIR : 400 nm – 1800 nm), On observe une parfaite symétrie miroir (opposition de phase) entre la courbe de transmittance (T) et la courbe de réflectance (R). Lorsqu'un pic de transmission apparaît, il correspond précisément à un minimum de réflexion, et inversement. En plus, une somme totale de transmittance et de réflectance (T+R) est proche de 95% à 100% dans la majeure partie de cette gamme, indiquant une absorbance (A) quasi nulle et une excellente transparence intrinsèque dans le visible. Les oscillations régulières observées sur les deux courbes constituent des franges d'interférence: résultant des réflexions multiples de la lumière aux interfaces air/film et film/substrat. Ceci confirme que le film mince de ZnO (Al 1.5%, Co 1%) est homogène et possède une surface hautement plane (faible rugosité) et une épaisseur uniforme.
- Dans le domaine de l'ultraviolet (en dessous de 400 nm), une chute de transmittance et de réflectance (T est nulle : 0%) couplée à une valeur de réflexion minimale ($R < 5\%$) traduisant l'avènement de l'absorption fondamentale (seuil d'absorption) inter bande où l'absorbance (A) du film devient maximale ($A \approx 100\%$).

L'effet du co-dopage par le Cobalt se superpose à ce comportement en ajustant la position du seuil d'absorption UV par rapport au film dopé à l'aluminium seul.

En résumé, l'incorporation de dopant (Al) et co-dopant (Al, Co) dans ZnO ne détruit pas les propriétés de transparence macroscopique du ZnO, en maintenant adapté aux applications optoélectroniques.

IV.4.2. Mesures de l'absorption

Afin d'analyser plus finement les mécanismes d'absorption induits par l'incorporation du cobalt, la figure IV.3.2 détaille le spectre de l'échantillon ZnO (Al 1.5%, Co 5%) mettant clairement en évidence les positions énergétiques des transitions électroniques caractéristiques de l'ion Co^{2+} .

Dans un premier temps, on remarque que l'échantillon ZnO (Al 1.5%, Co 5%) conserve une transmittance globale élevée, oscillant entre 75% et 85% dans la gamme 400 nm – 1800 nm.

L'élément le plus remarquable de ce spectre est l'apparition de structures d'absorption fines (pentes de transmission) bien résolues dans le visible et le proche IR. Elles signent l'insertion réussie du Cobalt sous forme d'ions d'oxydation Co^{2+} se substituant au Zn^{2+} dans les sites tétraédriques.

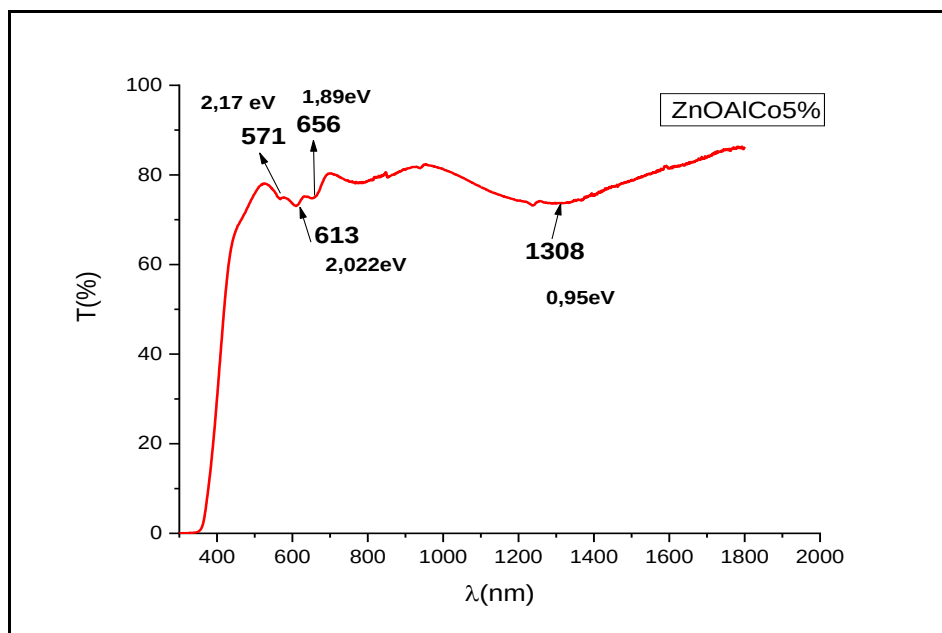


Figure IV.3.2 : Spectres de transmission de l'échantillon ZnO (Al 1.5%, Co 5%).

Dans la région du Visible 550 nm – 670 nm, on observe trois pics d'absorption bien individualisés : 571 nm, 613 nm et 656 nm. Ce triplet correspond aux transitions électroniques internes dans l'ion Co^{2+} .

Dans la région de Proche Infrarouge (NIR), un large creux d'absorption est centré autour de 1308 nm. Elle correspond à la transition électronique de plus basse énergie entre les états électroniques internes dans l'ion Co^{2+} .

La présence conjointe de la signature de l'ion Co^{2+} , dans le visible et l'infrarouge atteste l'absence d'oxydation secondaire (comme des clusters de Co_3O_4 ou de CoO métallique) et valide la stabilité de la substitution atomique.

Dans la région de l'ultra-violet (UV) ($\lambda < 400$ nm), région de seuil d'absorption, on observe une chute brutale et linéaire de la transmittance jusqu'à 0%. Cette coupure optique nette correspond à l'excitation d'électrons à travers la bande interdite directe du ZnO co-dopé (transition de la bande de valence vers la bande de conduction. La raideur de cette pente indique une bonne homogénéité cristalline de la couche mince, même à un taux de co-dopage de 5%.

IV.4.3. Coefficient d'absorption et caractérisation du gap optique

Afin de quantifier l'absorption fondamentale observée sous $\lambda < 400$ nm lors de la transition inter-bande, le coefficient d'absorption (α) est calculé à partir des données du spectre de transmission via la relation classique [16] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \dots\dots\dots (IV.1)$$

Avec :

d : l'épaisseur du film mince,

T_{mes} : Transmittance mesurée.

À partir de ce coefficient, la valeur de l'énergie de la bande interdite (E_g) est extraite en appliquant le modèle de Tauc-Mott [18]. Cette approche s'appuie sur la relation :

$$(\alpha h\nu)^{1/m} = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots (IV.2)$$

Avec :

α : Coefficient d'absorption (cm^{-1}),

$h\nu$: Énergie du photon incident (eV),

A : Constante de Tauc,

E_g : bande interdite optique (eV),

m : Un facteur qui dépend de la nature de la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction.

- $m = 2$ pour indirectes permises (cas du Si),
- $m = 1/2$ pour les transitions directes permises (cas du ZnO).

En fixant $m = 1/2$ (dérivant d'une transition directe permise), la représentation graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) permet d'accéder à la valeur de E_g . La valeur de E_g est obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à son intersection avec l'axe des abscisses (axe des énergies).

En application directe de cette méthode graphique, la figure. IV.3.3 illustre la détermination de la bande interdite optique (E_g) pour l'échantillon le plus fortement co-dopé, ZnO (Al 1.5%, Co 9%). Comme détaillé précédemment, la courbe est construite en représentant la quantité $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$). L'intersection du prolongement linéaire de la zone d'absorption avec l'axe des abscisses permet d'estimer la valeur de E_g avec une grande fiabilité, confirmant la validité de cette approche pour les semi-conducteurs à transition directe [17].

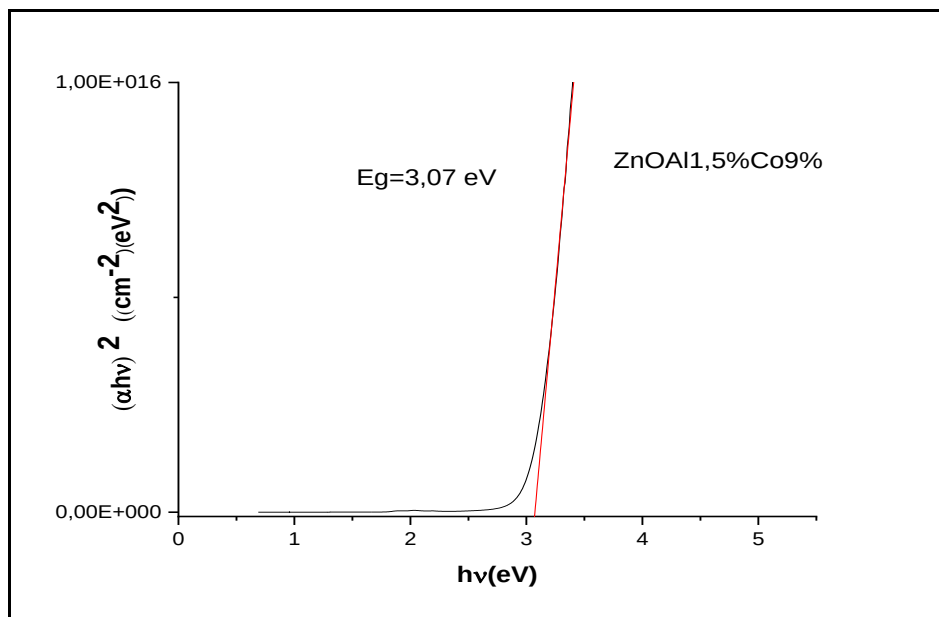


Figure IV.3.3 : Détermination graphique du gap optique (E_g) par extrapolation linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) pour l'échantillon ZnO (Al : 1,5% Co 9%).

Pour l'échantillon de ZnO (Al 1,5%, Co9%), l'extrapolation donne une valeur $E_g = 3,07 \text{ eV}$. Bien que ce gap soit légèrement inférieur à celui du ZnO pur (3,285 eV), il confirme que la maille conserve sa nature de semi-conducteur à large bande interdite, en dépit du co-dopage à l'Al et au Co. L'évaluation de ces spectres met en évidence la restructuration des bandes d'énergie induite par l'introduction du cobalt. Elle traduit un ajustement local de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi, gouverné par la compétition entre l'effet Burstein-Moss [18] induit par l'aluminium et les interactions d'échange liées au métal de transition Co.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Le tableau. IV.2 représente les valeurs de l'énergie de la bande interdite optique (E_g) en fonction de la concentration de dopage (Al) et de co-dopage (Al, Co), obtenues à partir des spectres de réflexion et de transmission.

Taux de dopage (Al) et co-dopage (Al, Co) (at %)	E_g (eV)
ZnO pur	3,285
ZnO (Al 1.5%)	3,225
ZnO (Al 1.5% + Co 1%)	3,190
ZnO (Al 1.5% + Co 3%)	3,100
ZnO (Al 1.5% + Co 5%)	3,140
ZnO (Al 1.5% + Co 7%)	3,000
ZnO (Al 1.5% + Co 9%)	3,070

Tableau IV.2 : Évolution des valeurs de la bande interdite optique (E_g) des films minces de ZnO en fonction des concentrations de dopage (Al) et de co-dopage (Al,Co).

Ces résultats sont également transposés graphiquement sur la figure IV.3.4.

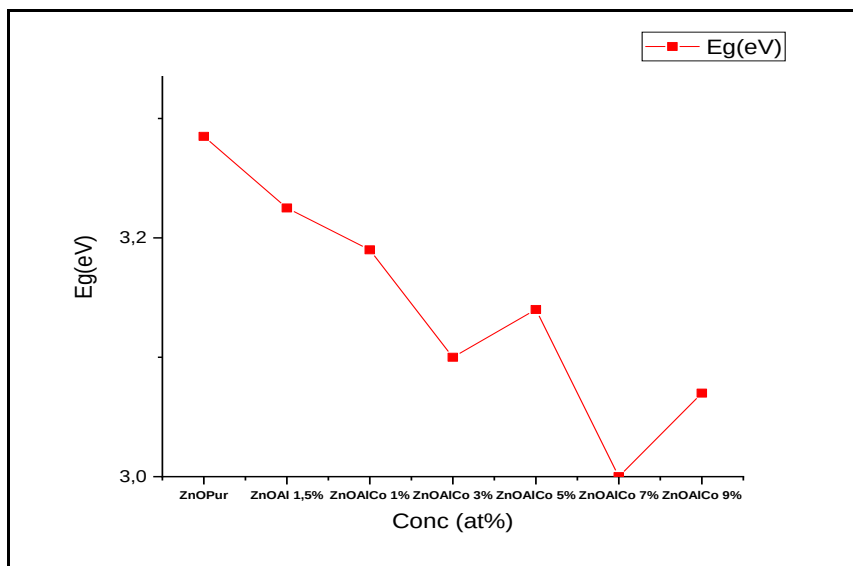


Figure IV.3.4 : Évolution du gap optique (E_g) induite par le co-dopage (Al, Co) du ZnO.

Nous constatons une diminution progressive de la bande interdite optique (E_g), qui passe de 3,285 eV pour le ZnO pur à 3,225 eV lorsque nous ajoutons 1,5 % d'aluminium, puis

chute vers des énergies plus basses à 3,00 eV pour un taux de co-dopage de 7%. Cette diminution présente l'avantage de ZnO dopé à l'aluminium d'agir comme un donneur d'électrons qui enrichit le matériau en porteurs de charge libres (dopage de type n), car l'ion Al^{3+} remplace l'ion Zn^{2+} dans la matrice cristalline. Cette tendance est en parfaite corrélation avec plusieurs études antérieures [19-20].

L'évolution non monotone de la bande interdite optique (E_g) résulte d'une compétition entre l'effet Burstein-Moss [18] (augmentation de la bande interdite optique (E_g)) et le désordre cristallin et les interactions électron-électron et électron-impuretés provoquent un rétrécissement de la bande interdite (BGN).

De plus, des queues de bande sont créées, la baisse nette d'environ 60 meV de la bande optique interdite, de 3,285 à 3,225 eV, suggère que le BGN domine à ce niveau de dopage. Cela est dû, probablement à la substitution aléatoire de Zn^{2+} par Co^{2+} augmente le désordre cristallin et élargit les queues de bande. À faible concentration en Co (1 à 3 %), la forte diminution de E_g entre 3,190 et 3,100 eV s'explique par la domination des effets de localisation de la charge sur les niveaux. Cependant à 5 % Co ($E_g = 3,140$ eV), une légère augmentation de la bande interdite pourrait indiquer un effet Burstein-Moss local, le cobalt modifiant l'équilibre des défauts, ou un effet de concentration de porteurs permettant un relèvement du gap apparent. À 7 % de cobalt, la forte chute vers 3 eV marque un maximum de désordre correspondant à une instabilité des phases et/ou aux micro-clusters de CoO . Enfin, à 9 % de cobalt, la remontée vers $E_g = 3,070$ eV provient, probablement, d'une réorganisation structurale. En effet, le cobalt excédentaire pourrait entraîner la précipitation d'une phase secondaire spinelle de type ZnCo_2O_4 (gap $\sim 2,6$ eV) ou la formation de clusters ordonnés. Ce phénomène permettrait, du moins localement, d'atténuer l'impact du désordre structural à courte distance, ce qui expliquerait la légère augmentation de la bande interdite optique (E_g) observée expérimentalement.

IV.5 Mesures électriques (I-V) :

La figure IV.4.1 présente les mesures courant-tension (I-V) réalisées sur l'échantillon ZnO (Al : 1.5, Co 1%), qui montre une réponse électrique linéaire et symétrique par rapport à l'origine. Cette linéarité indique que l'échantillon déposé a un comportement électrique exploitable, avec une conduction de type ohmique. Ceci confirme la présence de contacts électriques déposés sur la couche mince de bonne qualité sans phénomène de redressement aux interfaces [21].

La pente stable de cette droite permet de déduire directement la conductance électrique globale du film. Ce caractère ohmique important atteste d'un transport de charges régulé par les porteurs libres (principalement induits par le dopage à l'aluminium), sans barrière de potentiel majeure aux interfaces.

Le co-dopage à 1 at %, ne modifie pas la forme de la courbe mais il modifie sa pente (conductivité électrique). Cela signifie que le co-dopage agit davantage sur la conductivité du matériau que sur la nature même du contact électrique.

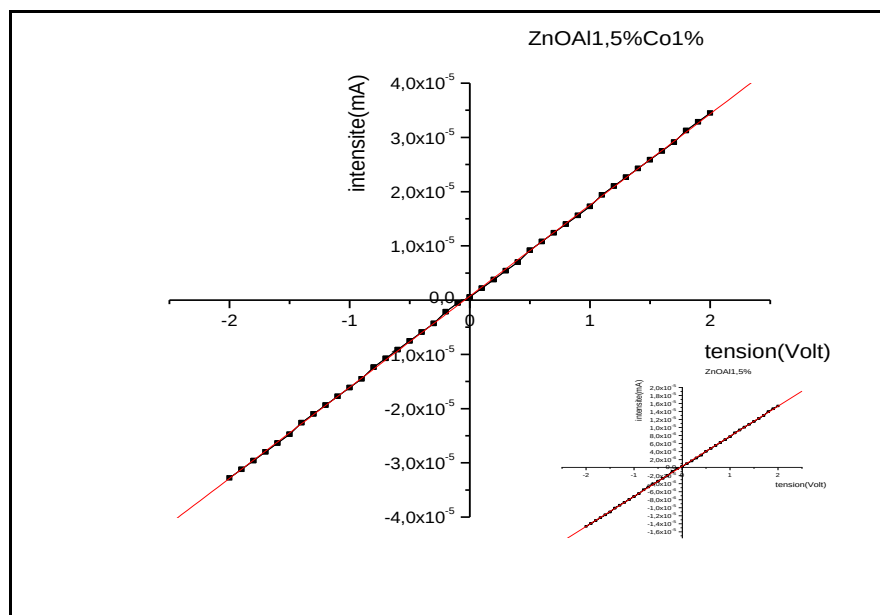


Figure IV.4.1 :

Caractéristiques courant-tension (I-V) du film mince de ZnO (Al _{1,5}%, Co ₁%) mettant en évidence son comportement ohmique.

L'insert présente, à titre de comparaison, la réponse électrique linéaire obtenue sur l'échantillon témoin de ZnO(Al _{1,5}%).

L'analyse de l'insert de cette même figure, dédié aux mesures courant-tension de l'échantillon témoin de ZnO (Al _{1,5}%), révèle également une réponse électrique linéaire et symétrique par rapport à l'origine. Ce profil rectiligne indique que le dopage à l'aluminium seul, sous nos conditions de croissance, n'induit pas l'amélioration attendue de la conduction électrique. Ce comportement s'explique potentiellement par une insertion incomplète de l'aluminium en site substitutionnel dans le réseau de ZnO, favorisant à l'inverse la formation de défauts compensateurs [22-23].

Chapitre IV : Résultats et discussions

La figure IV.4.2 ainsi que le tableau IV.3 mettent en évidence l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la teneur en Co au sein de nos différents échantillons. Ces données permettent de comparer le comportement de l'échantillon de ZnO dopé à l'aluminium et des échantillons ZnO (Al_{1.5%}) ayant subi le co-dopage (Al, Co).

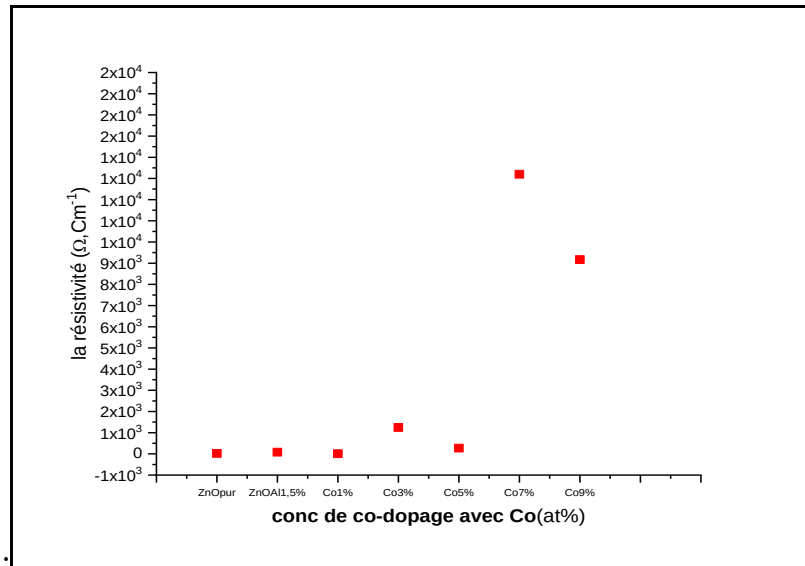


Figure IV.4.2 Évolution de la résistivité électrique en fonction de la concentration en co-dopant.

Concentration (%)	Résistivité (Ω.cm)
ZnO pur	24,85
ZnO (Al _{1.5%})	81,049
ZnO (Al _{1.5%} + Co _{1%})	9,477
ZnO (Al _{1.5%} + Co _{3%})	1247,253
ZnO (Al _{1.5%} + Co _{5%})	271,852
ZnO (Al _{1.5%} + Co _{7%})	13200,457
ZnO (Al _{1.5%} + Co _{9%})	9170,263

Tableau IV.3 : Valeurs de la résistivité électrique en fonction de la concentration de cobalt de nos échantillons.

L'évolution de la résistivité en fonction du dopage se divise en trois phases distinctes :

- Pour l'échantillon de ZnO (Al_{1.5%}), la résistivité augmente. Cela peut être attribué à un effet de compensation lié à des ions Al³⁺ qui ne s'intègre pas de manière correcte et génère des défauts natifs compensateurs qui bloquent la conduction.

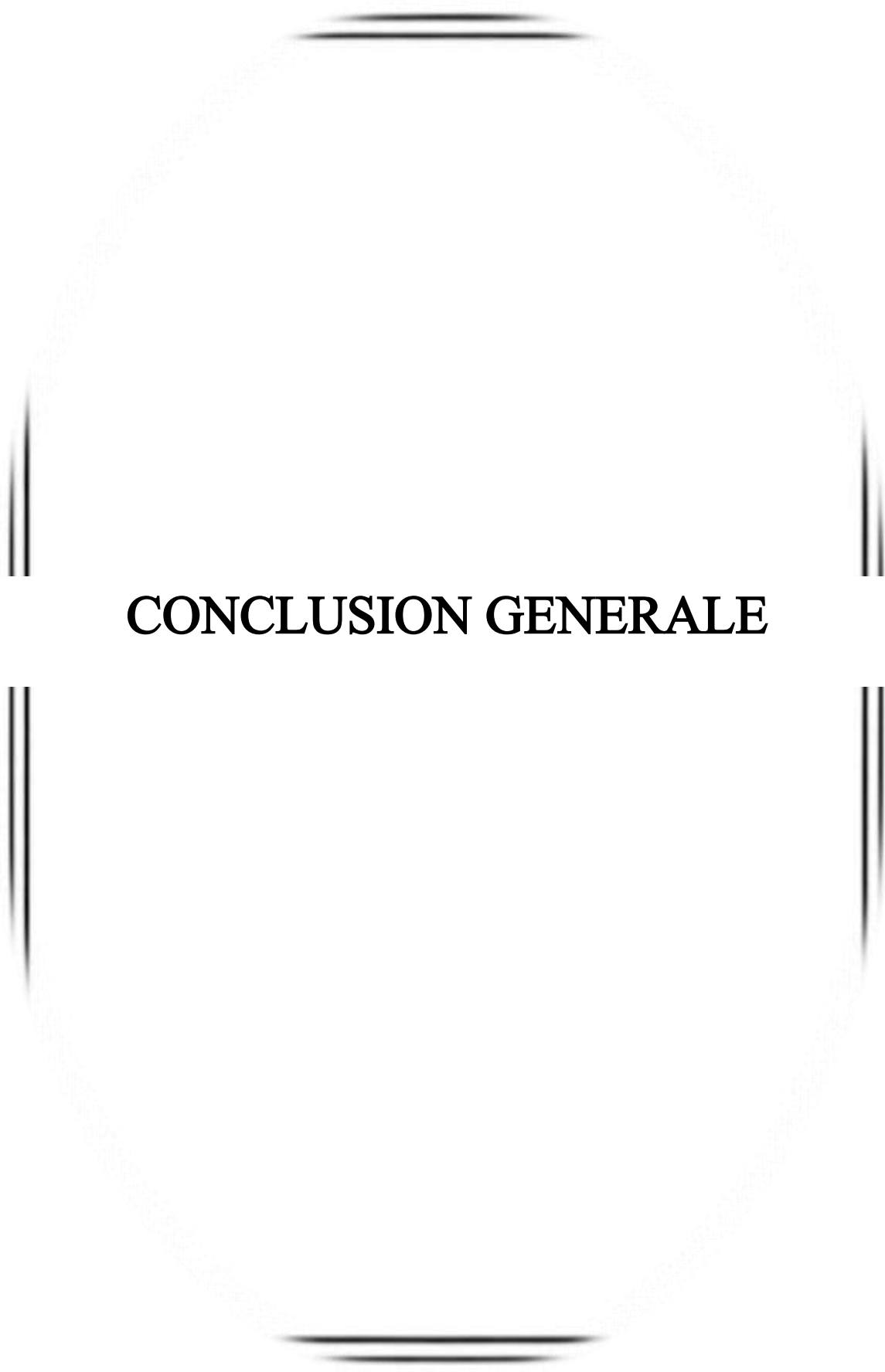
- Pour l'échantillon co-dopé ZnO ($\text{Al}_{1.5\%}$, $\text{Co}_{1\%}$), on observe une chute drastique de la résistivité à son minimum. À ce faible taux, le cobalt améliore temporairement le transport de charge sans altérer le contact ohmique. Ce qui confirme l'effet bénéfique du co-dopage.
- Pour les échantillons co-dopés ZnO ($\text{Al}_{1.5\%}$, $\text{Co}_{3,5,7,9\%}$), la résistivité atteignant une valeur maximale ($13200 \Omega \cdot \text{cm}$ pour 7 %). Cet effondrement de la conduction est lié au désordre structural à courte distance, à l'apparition de barrières de potentiel aux joints de grains et à la précipitation probable de la phase spinelle isolante ZnCo_2O_4 (gap $\sim 2,6 \text{ eV}$)

En résumé, le co-dopage module fortement la résistance interne du matériau (la conductivité) mais préserve la nature ohmique et symétrique des contacts électriques.

Références :

- [1] G. Comina, J. Rodriguez, J. L. Solis et W. Estrada, In situ laser reflectometry measurements of pyrolytic ZnO film growth, *Measurement Science and Technology*, 16 (2005) 685-690.
- [2] A. Franco Jr et H. V. S. Pessoni, *Physica B*, 476 (2015) 12-18.
- [3] R. Ellarassi et G. Chandrasekaran, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 14 (2011) 179-183.
- [4] G. Golan, A. Axelevitch, B. Gorenstein et V. Manevych, *Microelectronics Journal*, 37 (2006) 910-915.
- [5] T. Dedova, M. Krunk, M. Grossberg, O. Volobujeva et I. Oja Acik, *Superlattices and Microstructures*, 42 (2007) 444-450.
- [6] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho et H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 041301.
- [7] F. Ahmed, S. Kumar, N. Arshi, M. S. Anwar, B. H. Koo et C. G. Lee, *Microelectronic Engineering*, 89 (2012) 129-132.
- [8] M. Arshad, A. Azam, A. S. Ahmed, S. Mollah et A. H. Naqvi, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 8378-8381.
- [9] J. M. Calleja et M. Cardona, *Physical Review B*, 16 (1977) 3753.
- [10] J. B. Wang, G. J. Huang, X. L. Zhong, L. Z. Sun, Y. C. Zhou et E. H. Liu, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 252502.
- [11] C. X. Xu, X. W. Sun, X. H. Zhang et al., *Nanotechnology*, 15 (2004) 856.
- [12] X. F. Wang, J. B. Xu, X. J. Yu, K. Xue, J. G. Yu et X. J. Zhao, *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 031908.
- [13] T. L. Phan, R. Vincent, D. Cherns, X. N. Nghia et V. V. Ursaki, *Nanotechnology*, 19 (2008) 475702.
- [14] K. Samanta, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, W. Iwamoto, P. G. Pagliuso et C. Rettori, *Physical Review B*, 73 (2006) 245213.
- [15] C. A. Arguello, D. L. Rousseau et S. P. S. Porto, *Physical Review*, 181 (1969) 1351.
- [16] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, 1971.
- [17] J. Tauc, R. Grigorovici et A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, *Physica Status Solidi B*, 15 (1966) 627-637.
- [18] E. Burstein, *Physical Review*, 93 (1954) 632.

- [19] S. Joshi et S. Leela, Études sur les propriétés structurelles et optiques de films minces de ZnO dopés au cobalt préparés par la technique de revêtement par centrifugation sol-gel, *Materials Today: Proceedings*, 43 (2021) 3166-3168.
- [20] H. Djaaboube, A. Mammeri, Y. Bouachiba, A. Taabouche, A. Bouabellou, H. Serrar et B. Rahal, Propriétés optiques et indice de réfraction complexe de films minces de guide d'onde en ZnO dopé au cobalt élaborés par pyrolyse par pulvérisation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33 (2022) 16056-16065.
- [21] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3e éd., John Wiley & Sons, 2006.
- [22] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A. H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui et M. Zerdali, *Physica B*, 403 (2008) 3326-3330.
- [23] A. Bedia, F. Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, S. Ould Saad Hamady, O. Perroud et B. Benyoucef, *Optical Materials*, 36 (2014) 1123-1130.



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pur, dopé à l'aluminium (Al) et co-dopé (Al, Co), par la technique de spray pyrolyse ultrasonique (USP) sur des substrats en verre et en silicium à pression atmosphérique normale, à une température optimisée de 360 °C.

L'objectif principal était d'étudier l'effet du dopage et du co-dopage sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films. L'analyse des propriétés de ces échantillons de ce travail a été effectuée par différentes méthodes de caractérisation. Dans ce contexte, nous avons mesuré l'épaisseur par profilométrie, identifié les modes de vibration atomiques par spectroscopie FTIR, analysé la structure et identifié les impuretés par spectroscopie Raman, et déterminé les propriétés optiques par spectrophotométrie UV-Vis-NIR et, enfin, les propriétés électriques par les mesures I-V, pour caractériser la conductivité et la résistivité.

Les résultats de profilométrie indiquent une variation entre (220 - 780nm) de l'épaisseur de nos films. Les analyses FTIR et Raman montrent que la phase cristalline hexagonale de type wurtzite est bien conservée pour tous les échantillons, confirmant une bonne insertion des ions dopants dans la matrice. Les caractérisations optiques par spectrophotométrie UV-Visible-NIR montrent une diminution progressive de la bande interdite optique (E_g), de 3,285 eV pour le ZnO pur à 3,00 eV pour le film co-dopé à 7 % de cobalt, sous l'effet du rétrécissement de la bande interdite (BGN). D'un point de vue électrique, les mesures courant-tension (I-V) montrent qu'une concentration optimale en cobalt de 1 % favorise la conduction électrique, alors que des concentrations plus élevées augmentent la résistivité en raison de l'augmentation de la concentration des défauts lacunaires. Il semble que ces films pourraient avoir un grand potentiel pour des applications optoélectroniques telles que les cellules photovoltaïques.

Dans ce travail, les résultats obtenus valident l'efficacité de la technique de spray pyrolyse ultrasonique dans la synthèse de couches minces de ZnO dopé et co-dopé. Le bon contrôle de la stœchiométrie et de la cristallinité des films déposés est un avantage intéressant. L'étude montre enfin que le co-dopage (Al, Co) du ZnO par spray pyrolyse ultrasonique est une approche pertinente pour concevoir des matériaux transparents et conducteurs. Par ailleurs, les films co-dopés (Al, Co) sont à la fois transparents ($T > 85\%$) et leur résistivité est modulable.

Ce travail ouvre la voie à plusieurs perspectives de recherche. Il serait tout d'abord intéressant de réaliser une étude systématique avec des concentrations en cobalt inférieures à

1 % (par exemple 0,2 %, 0,5 %, 0,8 %) afin de déterminer le compromis entre conductivité électrique et transparence optique. Par ailleurs, l'intégration de ces films dans des dispositifs réels, comme des cellules solaires ou des capteurs de gaz, constituerait une étape indispensable pour valider leurs performances en conditions d'utilisation pratique.

En résumé, on peut conclure que la concentration en cobalt est primordiale pour l'amélioration des propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de ZnO.

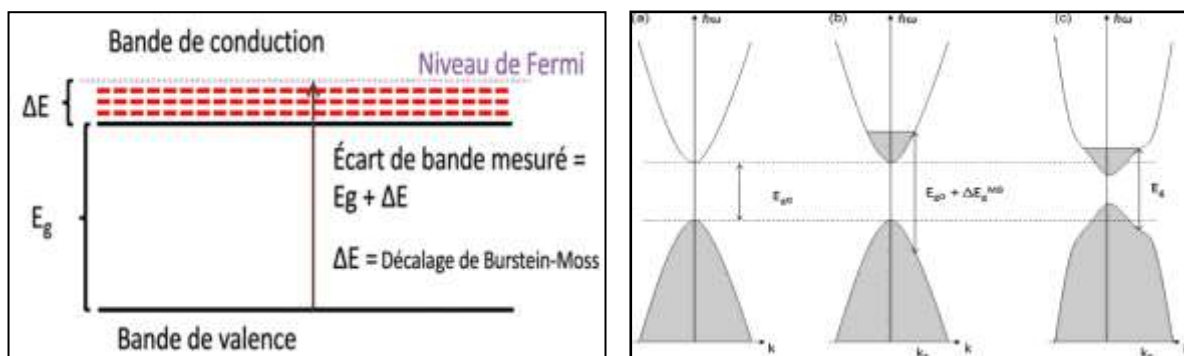
Annexe :

L'effet Burstein-Moss

Lorsqu'un semi-conducteur présente sa bande interdite apparente décalée vers des énergies plus élevées, car tous les états proches de la bande de conduction sont occupés, ce qui permet de déplacer le seuil d'absorption vers des énergies plus élevées. Ce phénomène se rencontre couramment le cas de distribution dégénérée d'électrons, comme celle que l'on peut trouver par exemple dans certains semi-conducteurs dégénérés, et est alors couramment nommé décalage de Burstein-Moss [1-2].

Cet effet se produit lorsque la concentration des porteurs d'électrons se trouve supérieure à la densité d'état qui existe à la limite de la bande de conduction, ce qui correspond à un dopage dégénéré en semi-conducteur. Pour le semi-conducteur dopé nominalement, le niveau de Fermi se trouve entre la bande de valence et la bande de conduction. Lors du dopage, les électrons vont occuper, selon la concentration de dopage, les états de la bande de conduction, ce qui va faire monter le niveau de Fermi (vers des énergies plus élevées), mais pour un niveau de dopage dégénéré, il fait partie des électrons se trouvant dans la bande de conduction. Les propriétés de la bande interdite d'un semi-conducteur peuvent s'observer dans les résultats expérimentaux exprimés par la méthode de spectroscopie de la transmission/réflexion. Pour un semi-conducteur dégénéré, un électron en haut de la bande de valence ne peut être excité vers la bande de conduction que si celle-ci se trouve au-dessus du niveau de Fermi, situé à l'intérieur de la bande de conduction, puisque tout état sous le niveau de Fermi est occupé. Le principe d'exclusion de Pauli s'oppose à l'excitation vers ces états occupés. On observe donc une augmentation de la bande interdite apparente :

Bande interdite apparente = bande interdite réelle + décalage de Burstein- Moss.



Référence:

- [1] I. Hamberg, C.G. Granqvist, Phys. Rev. B 30 (1984) 3240.
- [2] S.C. Jain, J.M. McGregor, D.J. Roulston, J. Appl. Phys. 68 (1990) 3747.