

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Belhaj-Bouchaib D'ain-Temouchent

Faculté des Sciences et de Technologies

Département De Physique



Mémoire de fin D'étude

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en physique

OPTION : Physique des matériaux

Thème

Etude des propriétés de photoluminescence et morphologiques des couches minces de ZnO dopées aux métaux de transition (TM=Mn, Ni) : une étude comparative

Présenter par :

HADJ CHIKH MAHFOUD

Jury de Soutenance :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
ABDESSLAM Boucif	Pr	Président	U.B.B (Ain-Temouchent)
FEKIH Zakia	Dr	Examinatrice	U.B.B (Ain-Temouchent)
HAMAIDA Kheira	Dr	Encadrante	U.B.B (Ain-Temouchent)

Année universitaire : 2023-2024



Remerciement

Avant tout, je remercie « ALLAH » qui a aluminé mon chemin et qui m'arme de courage pour achever mes études.

Je tiens à remercier Dr. HAMAIDA. Kheira mon encadrante qui a contribué à L'élaboration de cette mémoire par ses précieux conseils, ses orientations et ses encouragements.

On tient à remercier Pr. ABDESSLAM Boucif d'avoir accepté de présider notre jury de ce mémoire. Merci également à Dr. FEKIH Zakia d'avoir accepté d'examiner notre travail.

sans Oublier le docteur de labo labmat Dr. GUEZZOUL M'hamed et collaborateurs.

Et j'exprime également tout le bonheur du monde à mes collègues de promotion

Du 2023 / 2024.

En fin, je remercie vivement les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.





Dédicaces

Je dédie ce travail

A ma famille.

A Tous mes amis.

A Toute la promotion master 2 Physique.



Résumé

Ce travail concerne à comparer les caractéristiques morphologiques et photo-luminescentes des films minces de ZnO non dopés et dopés par des métaux de transition (TM = Mn, Ni) cultivés sur des substrats de Si préparés par la technique de la pulvérisation chimique réactive "spray", en respectant les mêmes conditions de dépôt au cours de leur élaboration. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie de photoluminescence (PL) ont été utilisées pour étudier respectivement la composition chimique, la morphologie et les propriétés de luminescence.

Les résultats **XPS** indiquent que les ions Mn et Ni ont des états électroniques bivalents et trivalents Co-existants dans le réseau de ZnO, de plus, nous observons une augmentation considérable des lacunes en oxygène lors du dopage avec des TM.

Les images topographiques et de contraste de phase **AFM**, soutenues par leurs paramètres statistiques associés, révèlent que le dopage avec des TM augmente la tendance des grains cristallins à se coaliser en 3D, ce qui entraîne une surface plus rugueuse, des grains plus grands avec des frontières marquées, une porosité accrue et une distribution de hauteur inhomogène.

Les spectres **PL** des TM-ZnO montrent un élargissement de la bande interdite du ZnO accompagné d'un comportement de luminescence différent par rapport au ZnO pur en ce qui concerne les émissions UV et visibles. Le MnZnO est caractérisé par une luminescence rouge et le ZnO et le NiZnO par une luminescence visible large.

Le mécanisme possible de la luminescence des défauts dans chaque échantillon de TM-ZnO a été systématiquement étudié. Les résultats concernant la coexistence de deux états de valence du dopage avec TM, le niveau des lacunes en oxygène, le processus de coalescence des grains et les caractéristiques de luminescence sont soigneusement corrélés et discutés ici.

Mots clés: Dopage des métaux de transition ZnO, luminescence, coalescence des grains ; lacunes d'oxygène, élargissement d'écart de bande.



Abstract

In this work, thin films of undoped ZnO and ZnO doped with transition metals (TM = Mn, Ni) were grown on a Si substrate using the reactive chemical spray deposition technique, under the same deposition conditions to compare their morphological and photoluminescent characteristics. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM), and photoluminescence spectroscopy (PL) were used to study the chemical composition, morphology, and luminescence properties, respectively.

XPS results indicate that Mn and Ni ions have coexisting divalent and trivalent electronic states in the ZnO lattice. Additionally, a significant increase in oxygen vacancy levels is observed upon doping with TMs.

AFM topographic and phase contrast images, supported by their associated statistical parameters and average height distribution histograms, reveal that TM doping enhances the tendency of crystalline grains to coalesce in 3D, resulting in a rougher surface, larger grains with marked boundaries, increased porosity, and an inhomogeneous height distribution.

PL spectra of TM-ZnO show a widening of the ZnO band gap accompanied by different luminescence behavior compared to pure ZnO regarding UV and visible emissions. MnZnO is characterized by red luminescence, while ZnO and NiZnO exhibit broad visible luminescence. The possible mechanism of defect luminescence in each TM-ZnO sample has been systematically studied.

The results concerning the coexistence of two valence states of TM doping, the level of oxygen vacancies, the grain coalescence process, and luminescence characteristics are carefully correlated and discussed here.

Keywords: Transition metal doping ZnO, Luminescence, grain coalescence; Oxygen vacancies, Band gap broadening,

ملخص

في هذا العمل، تم زراعة أغشية رقيقة من ZnO غير المخدر والمطعم بالمعادن الانتقالية (TM = Mn, Ni) على ركيزة من Si باستخدام تقنية الرش الكيميائي التفاعلي، مع مراعاة نفس ظروف الترسيب لمقارنة خصائصها المورفولوجية والضوئية. تم استخدام التحليل الطيفي للإلكترونات الضوئية (XPS) والمجهر القوة الذرية (AFM) والتحليل الطيفي للضوء الضوئي (PL) لدراسة التركيب الكيميائي والمورفولوجي وخصائص اللمعان على التوالي.

تشير نتائج XPS إلى أن أيونات Mn و Ni تمتلك حالات إلكترونية ثنائية وثلاثية التكافؤ متعايشة في شبكة ZnO، بالإضافة إلى ملاحظة زيادة كبيرة في مستوى الفجوات الأكسوجينية عند التطعيم بالمعادن الانتقالية.

تكشف صور AFM الطبوغرافية وتباين الطور، مدعومة بمعاييرها الإحصائية المصاحبة ورسوم بيانية لتوزيع الارتفاع المتوسط، أن التطعيم بالمعادن الانتقالية يزيد من ميل الحبوب البلورية إلى التلاحم في شكل ثلاثي الأبعاد، مما يؤدي إلى سطح أكثر خشونة وحبوب أكبر ذات حدود واضحة، وزيادة في المسامية وتوزيع غير متجانس للارتفاع.

تظهر أطياف PL لأكسيد المعادن الانتقالية في TM-ZnO توسيع نطاق الفجوة المحظورة ل ZnO مصحوبًا بسلوك لمعان مختلف مقارنة ب ZnO النقي فيما يتعلق بالانبعاثات فوق البنفسجية والمرئية. يتميز MnZnO بلمعان أحمر و ZnO و NiZnO بلمعان مرئي واسع. تم دراسة الآلية المحتملة للمعان العيوب في كل عينة من TM-ZnO بشكل منهجي.

تم بعناية ربط ومناقشة النتائج المتعلقة بتعايش حالتها التكافؤ للتطعيم بالمعادن الانتقالية، ومستوى الفجوات الأكسوجينية، و عملية تلاحم الحبوب وخصائص اللمعان هنا .

الكلمات المفتاحية: المنشطات المعدنية الانتقالية للمعان اندماج الحبوب شواغر الأكسجين توسيع فجوة النطاق إحداثيات اللونية.



Liste des figures

Chapitre I : Généralité sur l'oxyde de Zinc (ZnO).

Figure I.1 : Structure de bandes d'énergie des matériaux : Isolant, Semi-conducteur et Conducteur.

Figure I.2 : Configuration électronique du Silicium pure.

Figure I.3 : Conduction dans les semi-conducteurs extrinsèque.

Figure I.4 : Les différentes familles des semi-conducteurs.

Figure I.5 : Diagramme énergétique d'un semi-conducteur de type *n* et *p*.

Figure I.6 : Applications des TCO.

Figure I.7 : Oxyde de Zinc massif sous forme naturelle (a) et sous la forme d'une poudre blanche appelée « zinc blanc » (b).

Figure I.8 : Structure Würtzite de l'oxyde de zinc.

Figure I.9 : Diagramme de bandes d'énergie de ZnO.

Figure I.10 : Diagramme de structure de bande pour ZnO.

Figure I.11 : Dopage du Silicium par du Bore (*p*) et par du Arsénique (*n*).

Chapitre II : Les techniques expérimentales.

Figure II.1 : Couche mince.

Figure II.2 : Les trois principaux modes de croissance des couches minces.

Figure II.3 : Techniques de dépôt des couches minces.

Figure II.4 : Schéma de principe de la méthode « spray ».

Figure II.5 : Instrument à élaboration de couches minces méthode « spray ».

Figure II.6 : Schéma de principe d'une analyse de surface.

Figure II.7 : Schéma de l'absorption d'un photon de RX avec éjection d'un électron de la couche électronique L d'un atome.

Figure II.8 : Principe de la spectroscopie ESCA.

Figure II.9 : Bâti expérimental (AES, EELS, XPS, UPS).

Figure II.10 : Schéma de principe de la luminescence.

Figure II.11 : Equipement de la PL.

Figure II.12 : Schéma de principe de la luminescence. Des transitions électroniques donnent lieu à des émissions optiques caractéristiques pour les différents défauts.

Figure II.13 : Schéma principe d'un Microscope à Force Atomique (AFM).

Figure II.14 : Schéma de principe de fonctionnement de l'AFM en mode dynamique.

Figure II.15 : Dispositif expérimentale d'AFM.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

Figure III.1 : Résultats XPS des échantillons de ZnO, NiZnO (Source d'excitation Al).

Figure III.2 : Pics de niveau de cœur de Zn 2p à haut résolution ZnO et NiZnO (Source d'excitation Al).

Figure III.3 : Résultats XPS des échantillons de ZnO, MnZnO (Source d'excitation Mg).

Figure III.4 : Pics de niveau de cœur de Zn 2p à haut résolution ZnO et MnZnO (Source d'excitation Mg).

Figure III.5 : Images AFM topographiques 2D et 3D enregistrées dans une zone de balayage de ($10 \times 10 \mu\text{m}$) et ($2 \times 2 \mu\text{m}$) accompagnées d'images à contraste de phase enregistrées dans une zone de balayage de ($10 \times 10 \mu\text{m}$).

Figure III.6 : Spectres PL à température ambiante correspondant aux films minces de ZnO, MnZnO, NiZnO.

Figure III.7 : Ajustement gaussien des spectres PL correspondant aux couches minces de ZnO et TMZnO.



Liste des tableaux

Chapitre I : Généralité sur l'oxyde de Zinc (ZnO).

Tableau I.1 : Choix des oxydes transparent.

Tableau I.2 : La largeur de la bande interdite des TCO.

Tableau I.3 : Principales caractéristiques cristallographiques du ZnO.

Tableau I.4 : Propriétés électriques de l'oxyde de zinc à « structure würtzite ».

Chapitre II : Les techniques expérimentales.

Tableau II.1 : Comparaison entre les deux modes (dynamique et statique) du microscope AFM.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

Tableau III.1 : Les quantités statistiques principales déterminées à partir des images d'AFM (10 × 10 μm) par le logiciel Gwyddion.

Tableau III.2 : Le mécanisme d'émissions de défauts correspondant au pic déconvolué dans les spectres PL de ZnO et TMZnO. Abréviations, CBM : bande de conduction minimale, VBM : bande de valence maximale, FX : excitons libres, DX : exciton lié au donneur neutre, AX : exciton lié à un accepteur neutre, Zni : interstitiels de zinc, VZn : lacunes de zinc, VO : lacunes d'oxygène, Oi : interstitiels oxygénés.



Sommaire

Introduction générale1

Chapitre I : Généralité sur l'oxyde de Zinc (ZnO).

I.Introduction.....5

I-1.Classifications des matériaux5

I-1-1.Les semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques.....6

a).Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur.....6

b).Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur.....6

I-1-2.Les différentes familles des semi-conducteurs.....7

I-1-3.Diagramme énergétique des semi-conducteurs de type N et de type P7

I-2.Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....8

I-2-1.Définition.....8

I-2-2.Qu'est-ce qu'un matériau d'oxyde transparent conducteur.....8

I-3.Critères de choix des oxydes transparents conducteurs.....8

I-4.Propriétés des TCO.....9

I-4-1.Propriétés optiques.....9

I-4-1-1.L'absorption ou le facteur d'absorption (A).....10

I-4-1-2.La transmission ou le facteur de transmission (T).....10

I-4-1-3.La réflexion ou le facteur de réflexion (R).....10

I-4-2.Propriétés électrique.....10

I-4-2-1.La largeur de la bande interdite des TCO.....	10
I-4-2-2.La conductivité électrique σ : $[\Omega .cm]^{-1}$	11
I-4-2-3.La résistance surfacique R_s : ($m^2.K.W^{-1}$).....	11
I-4-2-4.La mobilité électrique μ	11
I-5.Avantages des TCO.....	11
I-6.Applications des Oxydes transparent conducteurs.....	11
I-7.Oxyde de zinc.....	12
I-8.Choix de ZnO.....	13
I-9.Les propriétés de l'oxyde de zinc.....	13
I-9-1.Propriétés structural.....	13
I-9-2.Propriétés Electroniques.....	15
I-9-3.Propriétés optiques.....	16
I-9-4.Propriétés électriques.....	16
I-10.Le dopage.....	17
I-10-1.Le dopage de type n.....	17
I-10-2.Le dopage de type p.....	18
I-11.Le dopage de ZnO.....	19
I-11-1.Dopage de ZnO par Ni.....	19
I-11-2.Dopage de ZnO par Mn.....	19
I-12.Application de l'oxyde de zinc.....	19
I-13.Conclusion.....	21
Références bibliographiques.....	22

Chapitre II : Les techniques expérimentales.

II-1.	Introduction.....	27
II-2.	Couche mince.....	27
II-3.	Mécanisme de formation d'une couche mince.....	27
II-4.	Applications des couches minces.....	28
1.	Domaine optique.....	28
2.	Domaine électrique.....	28
3.	Domaine mécanique.....	29
4.	Domaine chimique.....	29
II-5.	Les techniques de dépôt des couches minces.....	29
II-5-1.	Techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	29
II-5-2.	Techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	30
II-6.	Technique de dépôt par pulvérisation chimique réactive "spray".....	30
II-6-1.	Définition.....	31
II-6-2.	Equipement de la technique.....	31
II-6-3.	Mécanismes de la formation de la couche.....	32
II-7.	Techniques de Caractérisation des surfaces.....	33
II-8.	Principe de la photoémission.....	33
II-9.	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	34
II-10.	Caractérisation par spectroscopie XPS.....	35
II-10-1.	Les spectres obtenus.....	36
II-10-2.	Performance de source X-ray.....	36
II-10-3.	Analyse qualitative.....	36
II-10-4.	Analyse quantitative.....	36

II-10-5. Instrumentations.....	36
II-11- La Spectroscopie de photoluminescence (PL).....	37
II-11-1. Principe de fonctionnement.....	37
II-11-2. Instrumentation.....	37
II-11-3. Les spectres de PL.....	38
II-12. Microscope à force atomique (AFM).....	39
II-12-1. La technique de microscopie de force atomique.....	40
II-12-2. Principe de fonctionnement.....	40
II-12-3. Modes de scan.....	40
II-12-4. Equipement AFM.....	41
II-13. Conclusion.....	44
Références bibliographiques.....	45

Chapitre III : Résultats et Discussions

III-1. Introduction.....	48
III-2. Section expérimentale.....	48
III-2-1. Processus de dépôt.....	48
III-2-2. Détails de la caractérisation.....	48
III-3. Étude de composition chimique.....	49
III-4. Étude morphologique.....	53
III-5. Étude de photoluminescence.....	56
III-6. Conclusion.....	62
Références bibliographiques.....	64
Conclusion générale.....	65

Introduction générale

Introduction générale :

Un intérêt considérable est porté par les chercheurs l'étude des nanomatériaux qui ont suscité un engouement croissant ces dernières décennies. Dont l'oxyde de zinc se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés physiques et chimiques comparé aux autres matériaux [1,2], et ceci est grâce à son vaste potentiel d'application en optique, en biologie, médecine et etc.

L'étude de ce matériau pris en considération en raison de ces propriétés fondamentales attractives tels que : ces progrès réalisés en matière de techniques de synthèse et ces premiers résultats indiquent la possibilité de convertir de la conductivité de type n en type p. On outre, les caractéristiques structurales ainsi que les propriétés électriques et optiques de ces films ont été largement étudiées, tandis que l'effet du dopage sur ses propriétés est toujours en cours d'investigation [3-5].

Bien que L'oxyde de zinc de formule chimique « ZnO » est un composé ionique et un matériau binaire de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n, piézoélectrique et semi-conducteur, il n'absorbe pas de la lumière dans le visible et dans le proche infrarouge, insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools.

Et aussi ZnO est un composé inorganique qui existe dans l'écorce terrestre sous la forme minérale « zencite » [6], portant une large bande interdite (3.37 eV) et une importante énergie de liaison d'exciton (60 MeV) à température ambiante [7,8]. Sa non toxicité (contrairement par exemple à l'indium dans l'ITO), son faible coût et son abondance [9] sont des caractéristiques qui lui ouvrent un large éventail d'applications et notamment comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces [10].

Par conséquent le ZnO présente plusieurs avantages très attrayants pour la recherche [12,13], tels que sa stabilité mécanique et thermique [11], sa transparence, sa large conductivité, sa facilité de fabrication et d'élaboration, ainsi son activité électro catalytique.

Pendant plusieurs années les principales applications de ZnO se sont limitées à l'industrie chimique et pharmaceutique, mais actuellement il occupe une place de choix dans l'industrie électronique, optoélectronique et dans les dispositifs photovoltaïques.

D'où différents procédés technologiques peuvent être utilisés pour déposer le ZnO en couches minces. On peut citer les méthodes physiques et chimiques, dont les propriétés physiques du matériau sont fortement liées aux méthodes de préparation. Parmi ces méthodes, la technique, Spray. Elle présente des facilités pour l'industriel.

Sachant que l'importance des propriétés électriques et optiques de ZnO, en particulier le dopage avec les métaux de transition dans ZnO.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre regroupe une recherche bibliographique mettant en évidence les principales propriétés de TCO. Ainsi, que ceux de ZnO et leurs applications. Puis nous montrons la nature du dopage n et p de ZnO par les éléments de transition : (TM= Mn, Ni).

Le deuxième chapitre présente les méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces de ZnO et en mettant particulièrement l'accent sur la méthode de dépôt par pulvérisation chimique "spray". Ainsi que les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation de ces couches (XPS, AFM et PL).

Le troisième chapitre est consacré aux résultats de la caractérisation par XPS, AFM et PL du dopage de l'oxyde de zinc avec le nickel (Ni) et le manganèse (Mn).

En dernier, une conclusion générale est donnée pour le manuscrit.

Références

- [1] D. G. Baik, S. M. Cho, Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si Junction solar cells. *Thin Solid Films*, 354(1-2), (1999), 227-231
- [2] L. X. Shao, K. H. Chang, T. H. Chang, B. H. Tseng, H. L. Hwang, Steps toward industrialization of Cu-III-VI₂ thin-film solar cells: a novel full in-line concept. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 64(9-10), (2003), 1505-1509
- [3] F. Yakuphanoglu, Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, The effects of fluorine on the structural, surface morphology and optical properties of ZnO thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 394(1), (2007), 86-92
- [4] S Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol-gel process. *Applied Surface Science*, 255(5), (2008), 2353-2359
- [5] S. Venkatachalam, Y. Lida, Yoshinori Kano, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD. *Superlattices and Microstructures*, 44(1), (2008), 127-135
- [6] S. Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, thèse de doctorat, Université de Grenoble, France (2012)
- [7] S. Baruah, J. Dutta, Effect of seeded substrates on hydrothermally grown ZnO nanorods. *Journal of sol-gel science and technology*, 50(3), (2009), 456
- [8] S. Benramache, O. Belahssen, A. Arif, A. Guettaf, A correlation for crystallite size of undoped ZnO thin film with the band gap energy-precursor molarity-substrate temperature. *Optik*, 125(3), (2014), 1303-1306
- [9] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. A. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4), (2005), 11
- [10] M. Krunks, A. Katerski, T. Dedova, I. Oja Acik, A. Mere, "Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 (9), (2008), 1016-1019
- [11] R. C. Wang, C. P. Liu, J. L. Huang, S. J. Chen, Y. K. Tseng, ZnO nanopencils: Efficient field emitters. *Applied Physics Letters*, 87(1), (2005), 013110

[12] G. E. Jellison, L. A. Boatner, Optical functions of uniaxial ZnO determined by generalized ellipsometry. *Physical Review B*, 58(7), (1998), 3586

[13] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, Optical and structural Investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD). *Thin Solid Films*, 403, (2002), 485-488

*Chapitre I : Généralité
sur l'oxyde de Zinc
(ZnO)*

I. Introduction :

Ce premier chapitre est consacré à une description générale des semi-conducteurs. Nous présenterons ensuite les principales propriétés (structurales, électriques et optiques) des oxydes transparents conducteurs (TCO) et ZnO.

Enfin puis nous terminerons ce chapitre par des généralités sur le dopage et le dopage de ZnO et les principales applications de ZnO.

I-1. Classifications des matériaux :

Les matériaux sont classés en trois catégories, conducteurs, isolants et semi-conducteurs (voir *Figure I.1*).

- **Les conducteurs** : permettent le passage du courant électrique et sont souvent également de bons conducteurs de chaleur [1].
- **Les isolants** : ont une résistivité supérieure à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, les rendant incapables de conduire le courant électrique. Exemples : verre, mica, silice (SiO_2), carbone (diamant), avec une conductivité très faible ($\sigma=1/\rho$).
- **Les semi-conducteurs** : se situent entre les métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs), avec une résistivité variant de 10^{-3} à $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$.

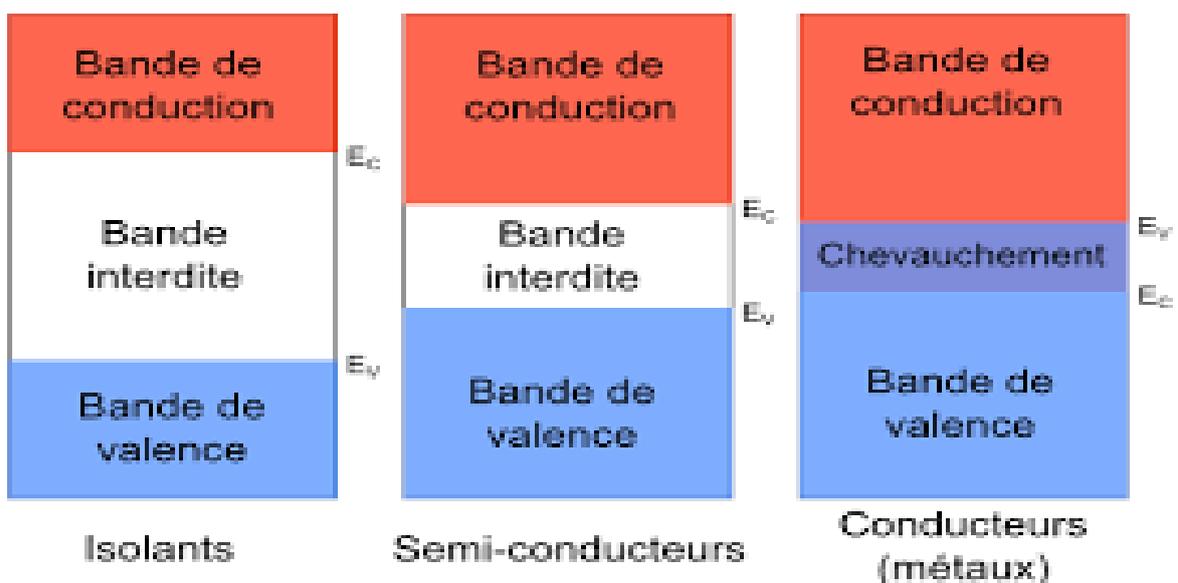


Figure I.1 : Structure de bandes d'énergie des matériaux : Isolant, Semi-conducteur et Conducteur.

I-1-1. Les semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques :

a). Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur :

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau semi-conducteur dont les propriétés électriques sont déterminées uniquement par sa structure, sans nécessiter l'ajout d'impuretés tel que dans le processus de dopage [2], ceci est expliqué dans la (Figure I.2).

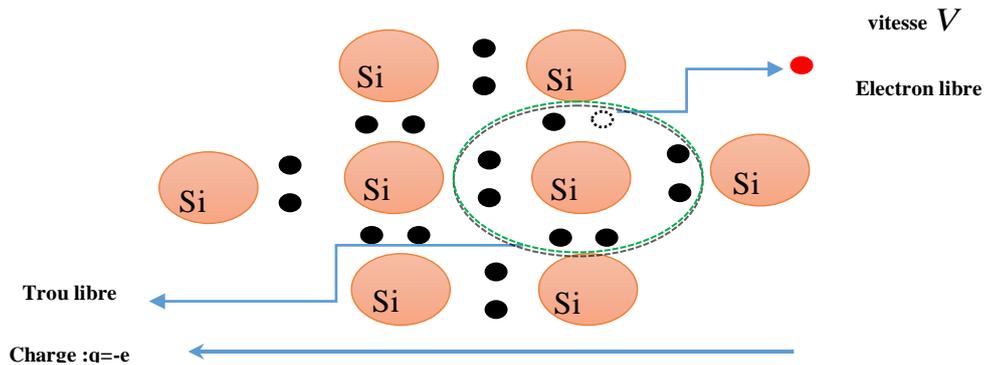


Figure I.2 : Configuration électronique du Silicium pure.



b). Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur :

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque qui a été dopé avec des impuretés spécifiques (voir Figure I.3), modifiant ainsi ses propriétés électriques pour les adapter aux applications électroniques et optoélectroniques [3].

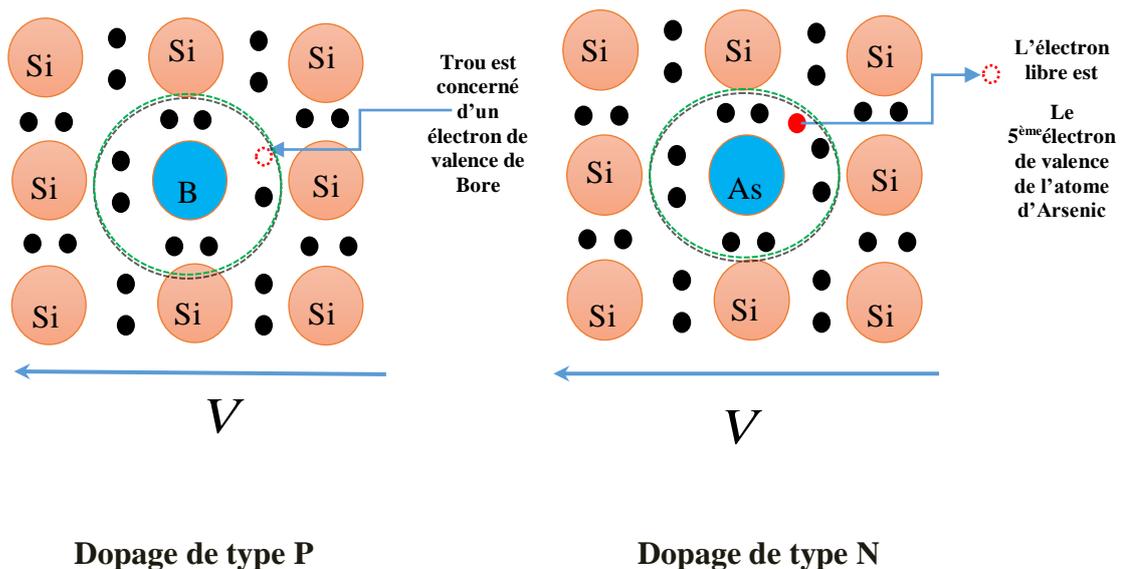


Figure I.3 : Conduction dans les semi-conducteurs extrinsèque.

I-1-2. Les différentes familles des semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs binaires de la classe (II-VI) sont formés par la combinaison d'un élément de la colonne II et d'un élément de la colonne VI de la classification périodique. De même, les semi-conducteurs de la classe (III-V) sont constitués d'un élément de la colonne III et d'un élément de la colonne V. Les semi-conducteurs de la classe (IV-VI) sont composés d'un élément de la colonne IV et d'un élément de la colonne VI [4]. est la (Figure I.4) elle explique Les différentes familles des semi-conducteurs.

Exemples :

- **Semi-conducteurs binaires de la classe (II-VI) :** Sulfure de zinc (ZnS), Séléniure de zinc (ZnSe), Tellurure de zinc (ZnTe), Sulfure de cadmium (CdS), Séléniure de cadmium (CdSe), Tellurure de cadmium (CdTe), Oxyde de zinc (ZnO)...

- **Semi-conducteurs binaires de la classe (III-V) :** Arséniure de gallium (GaAs), Phosphure de gallium (GaP), Antimoniure de gallium (GaSb), Phosphure d'indium (InP), Arséniure d'indium (InAs), Antimoniure d'indium (InSb), Phosphure d'aluminium (AlP), Arséniure d'aluminium (AlAs), Antimoniure d'aluminium (AlSb).

- **Semi-conducteurs binaires de la classe (IV-VI) :** Sulfure de plomb(II) (PbS), Séléniure de plomb (PbSe), Tellurure de plomb (PbTe), Tellurure d'étain (SnTe), Sulfure de germanium (GeS), Séléniure de germanium (GeSe), Sulfure d'étain(II) (SnS) et Tellurure de germanium (GeTe).

		III	IV	V	VI	VII
		B	C	N	O	F
		Al	Si	P	S	Cl
I	II	Ga	Ge	As	Se	Br
Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I
Ag	Cd	Tl	Pb	Pb	Po	At
Au	Hg					

Figure I.4 : Les différentes familles des semi-conducteurs.

I-1-3. Diagramme énergétique des semi-conducteurs de type N et de type P :

Dans un semi-conducteur de type N, les atomes dopants remplacent les atomes du réseau et contribuent à la bande de conduction en fournissant un électron, comme illustré dans la (Figure I.5) ci-dessous [5].

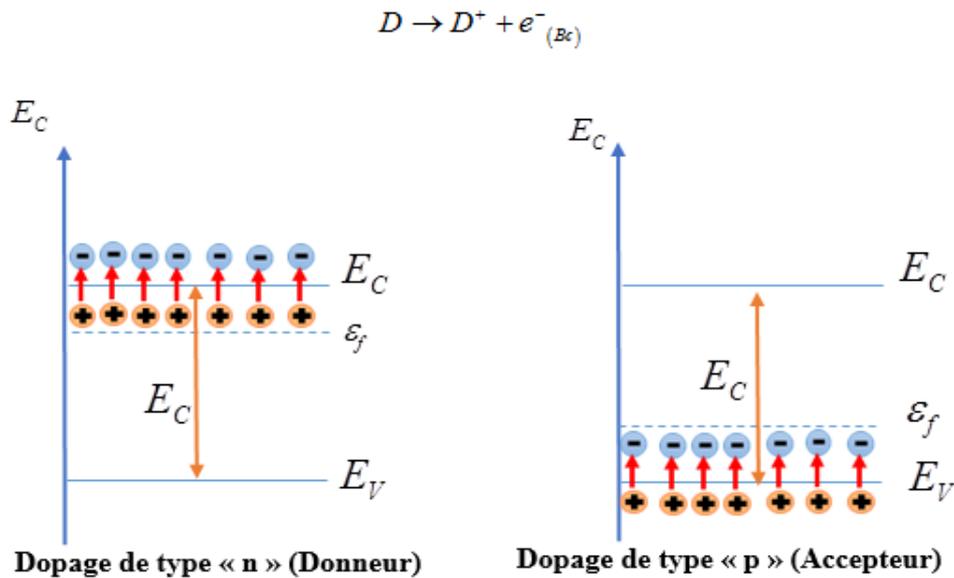


Figure I.5 : Diagramme énergétique d'un semi-conducteur de type n et p.

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

I-2-1. Définition :

Depuis leur découverte au début du siècle, les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux très prometteurs, possédant le double caractère de la conductivité électrique et de la transparence dans le domaine visible [6].

I-2-2. Qu'est-ce qu'un matériau d'oxyde transparent conducteur ?

Pour qu'un matériau soit transparent dans le domaine du spectre visible, il ne doit pas absorber la lumière dans l'intervalle de longueur d'onde allant de 380 à 750 nm; autrement dit, il doit posséder un gap optique supérieur à 3,1 eV (exemple, le verre). La plupart de ces matériaux présentent donc un caractère isolant [7].

I-3. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs :

Le choix du matériau a été guidé par ses caractéristiques remarquables, notamment une grande transparence à la lumière visible, une excellente adhérence au substrat, une bonne stabilité chimique, une conductivité électrique élevée et une large bande interdite directe de 3,55 à 3,75 eV [8]. Il est adapté à diverses applications dans des domaines variés tels que les cellules solaires, les panneaux d'affichage, les diodes luminescentes, les photo-catalyseurs et les vitrages architecturaux

Propriétés	Matériaux
Haute transparence	ZnO : F ; Cd ₂ SnO ₄
Haute conductivité	In ₂ O ₃ : Sn
Faible fréquence de plasma	SnO ₂ : F ; ZnO : F
Haute fréquence de plasma	In ₂ O ₃ : Sn
Travail de sortie important	SnO ₂ : F ; ZnSnO ₃
Faible travail de sortie, bon contact avec n-Si	ZnO : F
Très bonne stabilité thermique	SnO ₂ : F ; Cd ₂ SnO ₂
Très bonne dureté mécanique	SnO ₂ : F
Très bonne dureté chimique	ZnO : F
Très bonne résistance au plasma d'hydrogène	ZnO : F
Faible température de déposition	In ₂ O ₃ : Sn ; ZnO : B : AG
faible toxicité	ZnO : F ; SnO ₂ : F
faible coût	SnO ₂ : F

Tableau I.1 : Choix des oxydes transparent.

I-4. Propriétés des TCO :

I-4-1. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des matériaux sont déterminées par trois phénomènes principaux : l'absorption (exprimée en absorbance ou facteur d'absorption), la transmission (exprimée en transmittance ou facteur de transmission) et la réflexion (exprimée en réflectance ou facteur de réflexion) [9].

I-4-1-1.L'absorption ou le facteur d'absorption (A) :

Il est défini comme le rapport entre l'intensité lumineuse absorbé (I_A) et l'intensité lumineuse incidente (I_0)

$$A = I_A / I_0 \quad \text{et} \quad A\% = A * 100$$

I-4-1-2.La transmission ou le facteur de transmission (T) :

Le rapport entre l'intensité de la lumière transmise(I_T) à travers un matériau et l'intensité de la lumière incidente à sa surface (I_0) est donné par :

$$T = I_T / I_0 \quad \text{et} \quad T\% = T.100$$

I-4-1-3.La réflexion ou le facteur de réflexion (R) :

Il est décrit comme le rapport entre l'intensité lumineuse réfléchie à sa surface (I_R) et L'intensité lumineuse incidente (I_0).

$$R = I_R / I_0 \quad \text{et} \quad R\% = R. 100$$

I-4-2.Propriétés électrique :**I-4-2-1) La largeur de la bande interdite des TCO :**

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap (*Tableau I.2*) qui varie entre 3 et 4,6 eV [10].

TCO	Gap (eV)
SnO2	(3.6-4,2)
ZnO	(3.2-3,3)
ITO	4,2
ZTO	> 3

Tableau I.2 : La largeur de la bande interdite des TCO.

I-4-2-2. La conductivité électrique σ : $[\Omega \cdot cm]^{-1}$:

La conductivité électrique représente la capacité d'un matériau ou d'une solution à permettre le déplacement libre des charges électriques et à faciliter le passage du courant électrique. Elle est l'inverse de la résistivité et s'exprime par la formule :

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

I-4-2-3. La résistance surfacique R_s ($m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$) :

La résistance thermique surfacique, également connue sous le nom de coefficient d'isolation thermique surfacique, représente la résistance thermique (en mode conductif, convectif ou par rayonnement) par surface unitaire.

I-4-2-4. La mobilité électrique μ :

La mobilité des porteurs de charge est un concept en physique qui permet de décrire la capacité des milieux conducteurs à véhiculer le courant électrique.

I-5. Avantages des TCO :

1. La corrélation entre les propriétés électriques et optiques des TCO est bénéfique pour leurs diverses applications.
2. Les TCO maintiendront leur importance croissante dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques à venir [11].

I-6. Applications des Oxydes transparent conducteurs :

- Applications Photovoltaïques : Cellules Photovoltaïques
- Applications optoélectroniques : Diodes électroluminescentes
- Protection UV
- Capteurs de gaz
- Protection électromagnétique
- Photo catalyseur
- Capteur piézoélectrique
- Varistances

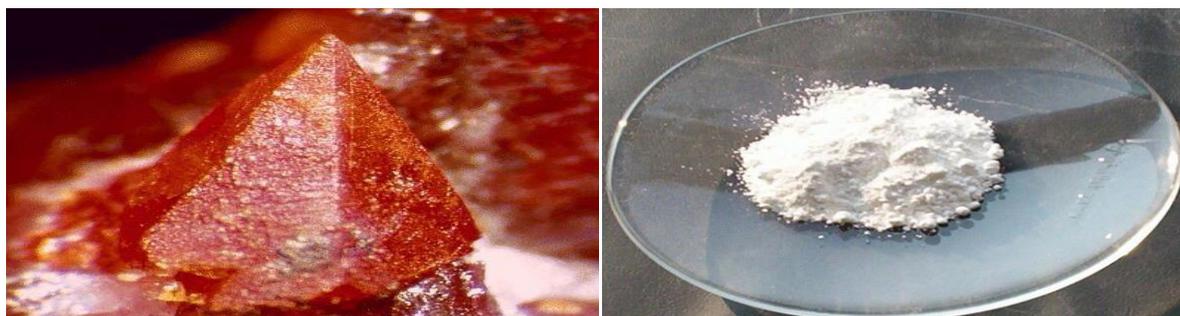


Figure 1.6 : Applications des TCO.

I-7.Oxyde de zinc :

L'oxyde de Zinc est un composé chimique de formule ZnO réalisé à partir de 80.36% de zinc et 9.66% d'oxygène. Sa masse molaire 81.38g/mol [12], sa température de fusion 1975°C [13], sa masse volumique 5.6g/cm³.

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de "Zincite" dans sa forme naturelle, peut également être produit artificiellement en grande quantité, comme illustré dans (Figure 1.7). Sous forme solide, il se présente sous la forme d'une poudre inodore allant du blanc cassé au jaune pâle. En tant qu'oxyde, il offre des avantages tels que son caractère non combustible et non explosif en cas d'incendie, ainsi que sa relative inertie vis-à-vis du corps humain.



(a)

(b)

Figure 1.7 : Oxyde de Zinc massif sous forme naturelle (a) et sous la forme d'une poudre blanche appelée « zinc blanc » (b).

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite directe, transparent dans le visible et dans le proche infrarouge, avec une énergie de liaison d'exciton de 60 MeV. Ce matériau suscite l'intérêt des chercheurs en raison de ses excellentes propriétés et de son efficacité avérée dans divers domaines d'application, tels que les capteurs de gaz [14, 15,16], les cellules solaires à hétérojonction [17,18], les systèmes utilisant le processus photocatalytique [19,20], les diodes électroluminescentes (LED)[21], les systèmes à laser[22], et les électrodes transparentes[23]. Il peut être élaboré sous forme de films minces ou de nanocristaux de poudres par diverses techniques telles que la pulvérisation magnétron RF[24,25], l'évaporation par faisceau d'électrons[26], l'évaporation réactive[27], le dépôt par laser pulsé (PLD)[28], le sol-gel[29,30], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)[31], la pyrolyse par pulvérisation[32] et la méthode hydrothermale[33,34].

I-8.Choix de ZnO :

Le ZnO présente l'avantage majeur d'être composé de matériaux non toxiques et très répandus sur terre, contrairement, par exemple, à l'indium utilisé dans l'ITO. Cette caractéristique est essentielle pour réduire les coûts de production [35]. De plus, le ZnO se montre bien plus stable que le SnO₂ et l'ITO lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène [36], qui dégrade la transmission optique de ces derniers.

I-9.Les propriétés de l'oxyde de zinc :

I-9-1.Propriétés structural :

L'oxyde de zinc se cristallise en un réseau hexagonal de type Würtzite [15,16] ; La structure Würtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont: O^{2-} : $(0; 0; 0)$; $(2/3; 1/3; 1/2)$; et Zn^{2+} : $(0; 0; 3/8)$; $(2/3; 1/3; 7/8)$, dans lequel les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir *Figure I.8*) [37].

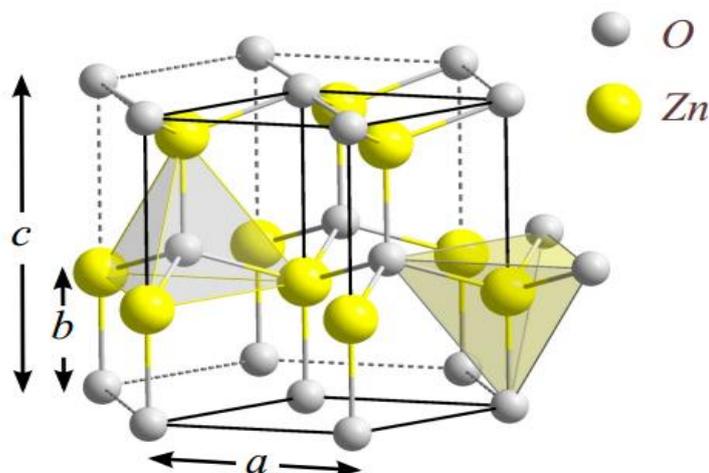


Figure I.8 : Structure Würtzite de l'oxyde de zinc.

En réalité, l'environnement de chaque ion n'a pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins, ce qui est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Dans le tableau **I.1**, les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc sont résumées. En observant les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion dans le tableau, on remarque que la structure est relativement ouverte. Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [38], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est envisageable que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, telles que la semi-conductivité, la photoconductivité, la luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [39,40].

Réseau		Hexagonal Würtzite
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour Une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$ $O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0,06 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination Tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

Tableau I.3 : Principales caractéristiques cristallographiques du ZnO.

I-9-2. Propriétés Electroniques :

L'oxyde de zinc se présente comme un semi-conducteur possédant une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. Diverses études théoriques récentes se sont concentrées sur la structure de bande énergétique du ZnO, notamment par le biais de calculs ab initio fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [41,42].

Un exemple de cette structure électronique est illustré dans la (**Figure I.9**). Cette analyse révèle l'existence de six bandes Γ résultant des états 2p de l'oxygène dans la bande de valence, et des états 4s du zinc dans la bande de conduction. Le point Γ , correspondant à $k=0$, dénote un minimum d'énergie dans la bande de conduction et un maximum dans celle de valence, conférant ainsi au ZnO son caractère de semi-conducteur à bande interdite directe. Ce trait revêt une importance capitale en optoélectronique, car il implique qu'un électron excité dans la bande de conduction peut se relaxer de manière radiative en émettant un photon UV, et réciproquement [43].

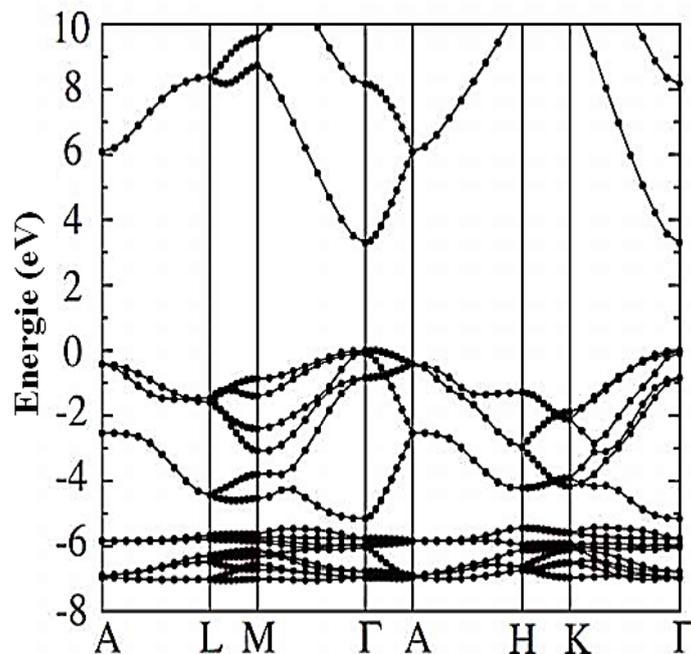


Figure I.9 : Diagramme de bandes d'énergie de ZnO.

Dans le cas du ZnO, les liaisons π liantes et π^* anti liantes résultent de la combinaison des orbitales **2p** de l'oxygène et des orbitales **3d** du zinc. Les orbitales 2p de l'oxygène dominant, contribuant principalement à la formation de la bande de valence. De même, les liaisons σ liantes et σ^* antiliantes sont formées par les orbitales 2s de l'oxygène et les orbitales 4s du zinc, avec l'orbitale 4s du zinc prédominante dans la formation de σ^* . Cette interaction crée un écart entre σ^* et π , formant ainsi la bande interdite (E_g). Par conséquent, la bande de valence est principalement constituée des orbitales 2p de l'oxygène, tandis que la bande de conduction est principalement composée de l'orbitale 4s du zinc. Un exemple de cette interaction est illustré dans la (**Figure I.10**) pour la formation de ZnO.

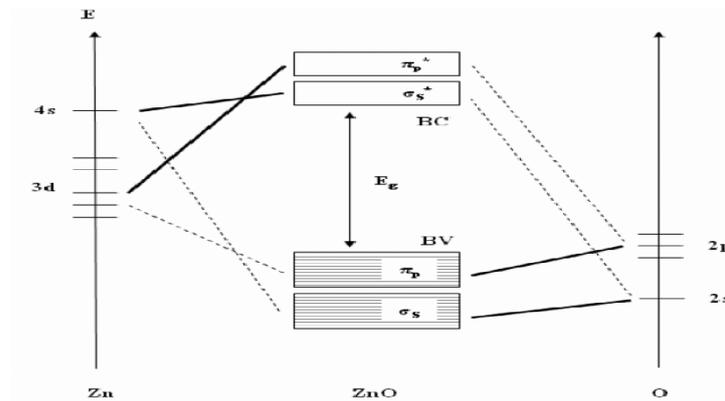


Figure I.10 : Diagramme de structure de bande pour ZnO.

I-9-3. Propriétés optiques :

Le ZnO fait partie des oxydes transparents dont le domaine visible est important grâce à son large intervalle énergétique, le classant ainsi meilleur parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO) lorsqu'il est dopé. Il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. Son indice de réfraction de l'ordre 2 [30].

En forme de couche mince, cet indice et le coefficient d'absorption varient selon les conditions de fabrication, avec un indice de réfraction variant entre 1,90 et 2,20[45]. Sous l'effet d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, il émet des photons. Les propriétés optiques des couches minces dépendent largement de la méthode de fabrication, de la qualité des couches, du traitement thermique appliqué, ainsi que du type et de la concentration du dopant.

I-9-4. Propriétés électriques :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de conduction de type n en raison de la présence élevée de lacunes d'oxygène (VO). Ces lacunes permettent aux atomes métalliques de zinc d'avoir deux électrons facilement excitables pour la conduction. De plus, les cations interstitiels de zinc (Zni) libèrent également deux électrons par atome pour la conduction [46].

L'oxyde de zinc présente une conductivité électrique élevée, supérieure à $5.10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, et une énergie excitonique importante d'environ 60 MeV. Cette énergie excitonique favorise la recombinaison radiative de la paire électron-trou et réduit le seuil d'excitation pour l'émission stimulée [47].

Les propriétés électriques de l'oxyde de zinc synthétisé par la méthode spray peuvent varier considérablement. Elles sont influencées par plusieurs facteurs tels que la méthode de synthèse[48], les paramètres de dépôt[49], les traitements thermiques[50], l'épaisseur des couches[51], le type et la concentration du précurseur, ainsi que les dopants utilisés et leurs concentrations[52].

Les propriétés électriques de ZnO intrinsèque sont regroupées dans le **Tableau I.4** :

Energie de la bande interdite	3,4 eV (direct)
Concentration des porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaisons des excitons	60 MeV
Affinité électronique	4,6 eV
Constante de Richardson	$8,6 \cdot 10^{-9} \text{ A.K}^{-2}.\text{cm}^{-2}$
Masse effective de l'électron	0,24 m_0
Masse effective du trou	0,59 m_0
Mobilité Hall de l'électron à 300°K pour une conductivité de type n	$200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Mobilité Hall du trou à 300°K pour une conductivité de type P	$5 - 50 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Tableau I.4 : Propriétés électriques de l'oxyde de zinc à « structure Würtzite ».

I-10.Le dopage :

Le dopage est l'introduction d'une impureté en petites quantités à un matériau pur afin de modifier ses propriétés de conductivité. Le semi-conducteur est intrinsèque ou pur quand il n'y a aucun atome dopant.

I-10-1.Le dopage de type n :

La conductivité d'un oxyde transparent dopé dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau cristallin de l'oxyde conducteur transparent. En dopant le matériau avec des donneurs d'électrons, on crée un excès d'électrons porteurs qui sont chargés négativement près de la bande de conduction du semi-conducteur [53].

Par exemple, en remplaçant un atome de silicium (Si) par un atome pentavalent comme l'arsenic (As), les quatre électrons de l'arsenic se lient aux atomes voisins de Si et le cinquième électron devient libre. Cet atome d'arsenic, considéré comme une impureté, libère un électron vers la bande de conduction sous l'effet d'une excitation thermique. Ainsi, des électrons libres sont présents dans la bande de conduction sans la présence de trous dans la bande de valence.

L'oxyde de zinc est couramment dopé avec de l'aluminium (Al) [54, 55], du gallium (Ga) [56, 57] et de l'indium (In) [58, 59] pour améliorer ses propriétés de conductivité.

I-10-2. Le dopage de type p :

Il s'agit de l'inverse du dopage de type n, où les atomes donneurs sont remplacés par des atomes accepteurs qui sont également substitués dans le réseau. L'objectif de ce dopage est de générer un excès de trous chargés positivement, qui deviennent les porteurs majoritaires, tandis que les électrons deviennent les porteurs minoritaires [53]. Pour cela, des atomes trivalents comme le bore (B) sont introduits. Les trois électrons de ces atomes établissent des liaisons covalentes et un quatrième électron est libéré, créant ainsi un trou. Ce trou se déplace à travers le cristal, générant un courant.

L'oxyde de zinc dopé de type p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu en substituant l'oxygène [60] par de l'aluminium-azote (Al-N) [60, 61], souvent appelé co-dopage, et par l'azote (N) [62]. La Figure I.11 donne une représentation générale de dopage.

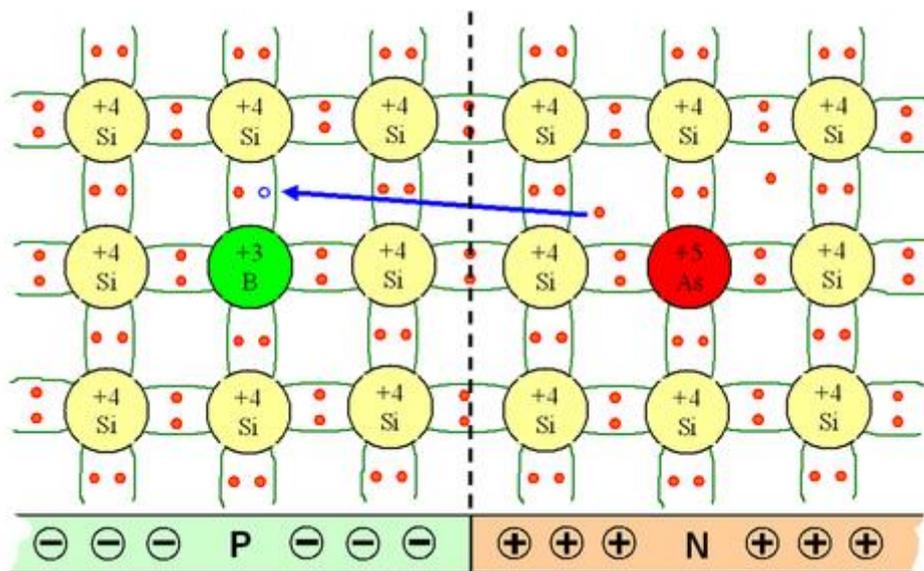


Figure I.11 : Dopage du Silicium par du Bore (p) et par du Arsénique (n).

I-11. Le dopage de ZnO :

Le dopage du ZnO est effectivement une technique couramment utilisée pour améliorer ses propriétés dans diverses applications optoélectroniques et optiques. Voici quelques éléments sur le dopage avec le nickel (Ni) et le manganèse (Mn) :

I-11-1. Dopage de ZnO par Ni :

Le Ni est un dopant potentiel pour le ZnO en raison de sa solubilité élevée, de sa relative stabilité dans le réseau cristallin et de son faible potentiel d'ionisation.

Le dopage au Ni peut modifier les propriétés magnétiques du ZnO, rendant le matériau ferromagnétique à température ambiante. Cela ouvre la voie à des applications combinant les propriétés optiques et magnétiques du ZnO.

I-11-2. Dopage de ZnO par Mn :

Le dopage au Mn peut améliorer les propriétés optiques et magnétiques du ZnO, ce qui le rend utile pour les applications optoélectroniques et magnétiques.

Le Mn est un autre dopant couramment utilisé pour le ZnO.

Il est important de noter que le choix du dopant dépend des propriétés spécifiques souhaitées pour le ZnO dans une application donnée. Les études et les résultats dans la littérature fournissent des informations précieuses pour guider le choix du dopant et les conditions de dopage pour optimiser les propriétés du ZnO en fonction des besoins spécifiques de chaque application.

I-12. Application de l'oxyde de zinc :

Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables), mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique. Dans ce qui suit, nous citons quelques-unes de ces principales applications :

- ❖ En raison de leurs propriétés piézoélectriques, les films minces de ZnO peuvent être utilisés comme détecteur de pression [63], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [64].
- ❖ Leurs propriétés chimiques leur confèrent la particularité de détection de gaz [65,66], qui est basé sur des réactions d'oxydations et de réductions entre les molécules d'oxygène et de gaz conduisant à la variation de la résistance électrique du matériau. Les gaz à détecter peuvent être H₂, CO₂, NH₃, C₂H₅OH, Cl₂, O₃... [67-71]. Nous citons aussi l'exemple du gaz de

Méthane [72], ce dernier est très volatil lorsqu'il est mélangé à l'air, il peut même exploser suite à son inflammabilité. Il est 20 fois plus néfaste que le CO₂.

- ❖ Les couches minces de ZnO peuvent servir d'électrode transparente dans les cellules solaires et des photopiles [73,74], ces cellules sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Une récente étude a montré que l'utilisation de ZnO en surface et sous certaines conditions peut également améliorer l'efficacité de la cellule [75].

- ❖ ZnO trouve sa place dans le domaine d'optoélectronique, dans la réalisation de diode électroluminescente qui consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse, grâce à sa large bande interdite [76]. Les propriétés optiques de ZnO en films minces sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut être également utilisé pour la fabrication de photo détecteur ultraviolet. Dans ce cas précis les films sont souvent dopées à l'aluminium et lors de l'illumination par une lumière monochromatique adéquate (350 nm), un photo-courant est généré.

- ❖ ZnO est utilisé comme un capteur chimique, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées sur sa surface, dans ce contexte, un nouveau capteur électrochimique pour la détection de glucose a été développé sur la base d'électrode modifié au Ni-ZnO [77].

I-13. Conclusion:

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté des généralités sur les milieux matériels et sur les oxydes transparents conducteurs TCO et leurs propriétés. Et nous avons rappelé des généralités sur le ZnO, ses propriétés structurales, électroniques, optiques, électriques. Ainsi le dopage de ZnO et enfin les applications de ZnO.

Références

- [1] L'aronde Rémi Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2009.
- [2] Petibon Stéphane Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [3] Souad Saadi Mémoire de magister en Physique, Université Mentouri de Constantine, 2010
- [4] L. de Schoulepnikoff et Gymnase Auguste Piccard « Quelle source d'énergie pour les vingt prochaines années? ». Travail de maturité Alexandra Catana, 3M7, 2009.
- [5] Loïc Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2010.
- [5] Nichiporuk Oleksiy Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon,
- [6] Dang Minh Trung Thèse de doctorat, Université Bordeaux1, 2009.
- [7] R.Sridhar et al International Journal of Computer Applications, Volume 7– No.5, 0975 8887 September 2010.
- [8] Kendouli FMémoire de magister En Electrotechnique, Université Mentouri de Constantine, 2007.
- [9] P.K. Manoj, B. Joseph, V.K. Vaidyan, and DSD Amma, "Preparation and characterization of indium-doped tin oxide thin films", *Ceramics International*, Vol. 33, 273-278, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.09.016>.
- [10] A. Ould Mohammed Yahia et al « étude et modalisation d'un générateur photovoltaïque » revue des Energie Renouvelables Vol.11 N° 3 2008 pp 473-483, 2008
- [11] R. Khezzar et al. *Revue des Energie Renouvelables* Vol.13 N° 3, pp 379-388, 2010.
- [12] Masse molaire calculée d'après «Atomic weights of the elements 2007» (archive), sur www.chem.qmul.ac.uk
- [13] Oxyde de zinc (archive), fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques (archive), consultée le 9 mai 2009.
- [14] H. Yin, P. S. Casey, *Mater. Lett.* 121(2014)8-11.
- [15] P. Liu, Y. Guo, Q. Xu, F. Wang, Y. Li, K. Shao, *Ceram. Int.*40 (2014) 5629-5633.
- [16] W.J. Li, C.Y. Kong, H.B. Ruan, G.P. Qina, G.J. Huang, T.Y. Yang, W.W. Liang, Y.H. Zhao, X.D. Meng, P. Yu, Y.T. Cui, L. Fang. *Solid State Communications* 152 (2012) 147-150.
- [17] H. Zhou, G. Fang, L. Yuan, C. Wang, X. Yang, H. Huang, *Conghua Zhou, Xingzhong Zhao, Appl. Phys. Lett.*94 (2009)013503-013506.

- [18] J. M. Szarko, J. K. Song, C.W. Blackledge, I. Swart, S. R. Leone, S. Li, et al, Chem. Phys. Lett. 6(2005) 404-1- 404-71.
- [19] C. Klingshirn, Phys. Stat. Sol.B 71 (1975) 547.
- [20] Y. Chen, X.L.Xu, Physica B 406 (2011) 3121–3124.
- [21] H-Biao Zhou, H-Yu Zhang, L-Wei Han, J-Cai Han, Superlattices and Microstructures 64 (2013) 563-568.
- [22] I. S. Kim, E.K. Jeong, D.Y. Kim, M. Kumar, S.Y. Choi. Applied Surface Science 255 (2009) 4011-4014.
- [23] J. Ma, F. Ji, D. Zhang, H. Ma, S. Li, Thin Solid Films 357 (1999) 98-101.
- [24] G. Kaur, A. Mitra, K.L.Yadav, Progress in Natural Science: Materials International 25(2015)12-21.
- [25] T. Fukudome, A. Kaminaka, H. Isshiki, R. Saito, S. Yugo, T. Kimura, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 206 (2003) 287-290.
- [26] L. Miao, S. Tanemura, L. Zhao, X. Xiao, X.T. Zhang, Thin Solid Films 543 (2013) 125-129.
- [27] D.A. Lamb, S.J.C. Irvine, J. Cryst. Growth 273 (2004) 111-117.
- [28] A. Crossay, S. Buecheler, L.Kranz, J. Perrenoud, C.M. Fella, Y.E. Romanyuk , A.N. Tiwari, Solar Energy Materials & Solar Cells 101 (2012) 283–288.
- [29] S. Huang, Q. Xiao, H. Zhou, D. Wang, W. Jiang, Journal of Alloys and Compounds 486 (2009) L24-L26.
- [30] H.J. Lee, J.H. Kim, S.S. Park, S.S. H, G.D. Lee, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 25 (2015) 199-206.
- [31] V. Devi, M. Kumar, D.K. Shukla, R.J. Choudhary, D.M. Phase, R. Kumar, B.C. Joshi, Superlattices and Microstructures 83 (2015) 431-438.
- [32] M. Ahmad, E. Ahmed, Y. Zhang , N.R. Khalid, J. Xu , M. Ullah, Z. Hong, Current Applied Physics 13 (2013) 697-704.
- [33] K. Baba, C. Lazzaroni, M. Nikravech, Thin Solid Films 595 (2015) 129-135.
- [34] X. Yu, X. Yu, J. Zhang, H. Pan, Materials Letters 161 (2015) 624-627.
- [35] S. Faÿ, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).

- [36] A. Hafdallah, Etude du Dopage des couches minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique. Mémoire de magister, Université de Constantine,(2007).
- [37] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15019.
- [38] A. Fouchet, « Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé Cobalt préparés par ablation laser pulsé », Thèse de doctorat, université de Caen (2006).
- [39] N. Ho kim, H. Woo Kim, Materials Letters, 58 (2004) 938.
- [40] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics, pp 438-445, 80 (2003).
- [41] A.A. Mohamed, M.S. Hassan, M.K. Yaakob, M.F.M. Taib, F.W. Badrudin, O.H. Hassan, M.Z. Yahya. Journal of King Saud university- Engineering Sciences 29 (2017) 278- 283.
- [42] U. Ozgura, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Tekeb, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoç. Journal of Applied Physics 98 (2005) 041301.
- [43] B. Ul haq, A. Afaq, R. Ahmed and S. Naseem. International Journal of Modern Physics C 23 (2012) 1250043.
- [44] J. Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paristech d'Angers, 2009.
- [45] J. Song, I-J. Park and K-H. Yoon, Journal of the Korean Physical Society, (1996) pp, 219-224.
- [46] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 63 (2001) 205.
- [47] W.I. Park, G.C. Yi, Advanced Materials 16 (2004) 87–90.
- [48] M.A. Lucio-López, M.A. Luna-Arias, A. Maldonado, M.L. Olvera, D.R. Acosta. Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (2006) 733-741.
- [49] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican. Current Applied Physics 12 (2012) 963-968.
- [50] A. Djeloul. Sciences & Technologie A 21 (2004) 41-47.
- [51] J.C. Li, Q. Cao, X.Y. Hou, B.F. Wang, D.C. Ba. Superlattices and Microstructures 59 (2013) 169–177.
- [52] V.K. Jayaraman, A.M. Álvarez, M. Bizarro, Y. Koudriavtsev and M.L.O. Amador. Thin Solid Films 642 (2017) 14-19.
- [53] M. Balkanski, R. F.Wallis, semiconductor physics and applications, 1st published (Oxford), New York (2000)
- [54] E. Elangovan, S.A. Shivashankar, K. Ramamurthi, Studies on structural and electrical properties of sprayed SnO₂, Journal of Crystal Growth, 276, (2005), 215-221

- [55] M. Suche, S Christoulakis, M.Katharakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos, G. Kiriakidis, Surface characterization of ZnO transparent thin films. In Journal of physics: Conference series Journal of physics: Conference series, 10, (2005), 147-150)
- [56] G. Srinivasan, R.T, Rajendra Kumar, J.Kumar, Materials, and Li doped and undoped ZnO nanocrystalline thin films: a comparative study of structural and optical properties. Journal of sol-gel science and technology, 43(2), (2007), 171-177
- [57] J. Wienke B. van der Zanden, M. Tijssen, M. Zeman, Performance of spray-deposited ZnO : In layers as front electrodes in thin-film silicon solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 92(8), (2008), 884-890
- [58] K. S. Shamala, L. C. S Murthy, K. Narasimha Rao, Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods. Bulletin of Materials Science, 27(3), (2004), 295-301
- [59] J. Zhao, X. J. Zhao, J. M. Ni, H. Z. Tao, Structural, electrical and optical properties of p-type transparent conducting SnO₂: Al film derived from thermal diffusion of Al/SnO₂/Al multilayer thin films. Acta Materialia, 58(19), (2010) 6243-6248
- [60] O. Maksimov, "Recent Advances and Novel Approaches of p-Type Doping of Zinc Oxide" Reviews on Advanced Materials Science, 24(1-2), (2010), 26-34
- [61] S. Shet, K.S. Ahn, T. Deutsch, H.Wang, N. Ravindra, Y. Yan, M. Al-Jassim, Synthesis and characterization of band gap-reduced ZnO: N and ZnO:(Al, N) films for photoelectrochemical water splitting. Journal of Materials Research, 25(1), (2010) 69
- [62] J. Wang, V. Sallet, F. Jomard, A. M. B. do Rego, E. Elamurgu, R. Martin, E. Fortunato Influence of substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering. Thin Solid Films, 515(24), (2007), 8785-8788
- [63] T. J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, B.J.J Zelinski, Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films. Integrated Ferroelectrics, 17(1-4), (1997), 339-347
- [64] C. R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen, Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. Journal of Applied Physics, 85(5), (1999), 2595-2602
- [65] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, L.P. Zhu, J.Y. Huang, Y. Z. Zhang, B. H. Zhao, Influence of annealing temperature on the properties of transparent conductive and near-infrared Reflective ZnO: Ga films. Scripta Materialia, 58(1), (2008), 21-24
- [66] C. E. Benouis, A. Sanchez Juarez, M. S. Aida, S. Hamzaoui, M. Benhaliliba, Photoconductivity of undoped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis. Sciences & Technologie. A, sciences exactes, (2005), 11-16
- [67] L. A. Patil, A. R. Bari, M. D. Shinde, V. Deo, Ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO thin films for highly sensitive LPG sensing. Sensors and Actuators B: Chemical, 149(1), (2010), 79-86
- [68] D. Calestani, M. Zha, R. Mosca, A. Zappettini, M. C. Carotta, V. Di Natale, L. Zanotti, Growth of ZnO tetrapods for nanostructure-based gas Sensors and Actuator B 144, (2010), 472-478
- [69] K. H. Zheng, Y. C. Zhao, K. Deng, Z. Liu, L. F. Sun, Z. X. Zhang, L. Song, H. F. Yang, C. Z. Gu, S. S. Xie, Effectively enhanced oxygen sensitivity of individual ZnO tetrapod sensor by water preadsorption, Applied Physics Letters. 92, (2008), 213116-213118

- [70] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, Ozone sensing properties of DC-sputtered, c-axis oriented ZnO films at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96(1-2), (2003), 76-81
- [71] Z. Bai, C. Xie, S. Zhang, L. Zhang, Q. Zhang, W. Xu, J. Xu, Microstructure and gas sensing properties of the ZnO thick film treated by hydrothermal method, *Sensors and Actuators B*, 151, (2010), 107-113
- [72] K. Kessairi, Etude physique et technologie des capteurs à gaz à base d'oxyde d'étain, Thèse de magister, université d'Oran, (2003)
- [73] E. Dupuy, DEA Energétique Physique Rapport de stage, INP Grenoble et ENSPG, (2003)
- [74] D. Kim, J. Yi, H. Kim, Self-textured transparent conductive oxide film improves efficiency of solar cells, In *Oxide-based Materials and Devices*, International Society for Optics and Photonics 7603, (2010), 76030G
- [75] J. Y. Lee, J. H. Lee, H. S. Kim, C. H. Lee, H. S. Ahn, H. K. Cho, H. S. Lee, A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED. *Thin Solid Films*, 17(517), (2009), 5157-5160
- [76] Y. Yang, Y. Wang, X. Bao, H. Li, Electrochemical deposition of Ni nanoparticles decorated ZnO hexagonal prisms as an effective platform for non-enzymatic detection of glucose. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, (2016), 163-170
- [77] D. Calestani, M. Zha, R. Mosca, A. Zappettini, M. C. Carotta, V. Di Natale, L. Zanotti, Growth of ZnO tetrapods for nanostructure-based gas Sensors and *Actuator B* 144, (2010)

*Chapitre II : Les
Techniques
expérimentales*

II-1. Introduction :

La première section de ce chapitre se concentrera sur les approches physiques et chimiques employées dans la fabrication des couches minces d'oxyde de zinc (**ZnO**), en mettant particulièrement l'accent sur la méthode de dépôt par pulvérisation chimique "spray". La seconde partie abordera les diverses techniques que nous avons utilisées pour caractériser nos échantillons, incluant la spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X (**XPS**), la spectroscopie de photoluminescence (**PL**) et la microscopie à force atomique (**AFM**).

II-2. Couche mince :

Une couche mince (voir *Figure II.1*) est une fine couche d'un matériau appliquée sur un autre matériau, appelé "substrat", avec une épaisseur considérablement réduite. Les avantages des couches minces résident principalement dans l'économie des matériaux utilisés, liée à leurs propriétés physiques, ainsi que dans la simplicité des techniques de fabrication [1].

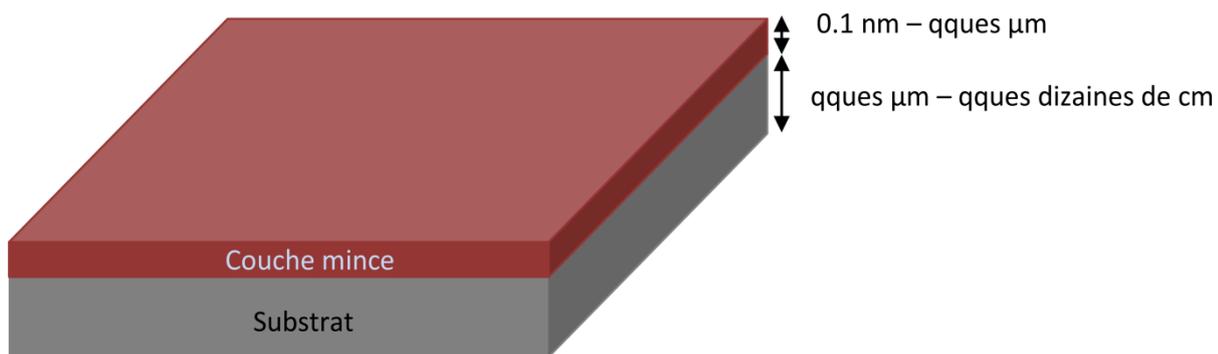


Figure II.1 : Couche mince.

II-3. Mécanisme de formation d'une couche mince :

Le processus de croissance d'une couche mince peut être résumé comme suit :

Il commence par une séquence statistique de nucléation, suivie par une croissance par diffusion de surface et la formation d'îlots, puis l'agglomération de ces îlots en des structures de plus grande taille, pour finalement aboutir à la formation d'une couche continue par remplissage des espaces entre ces

Îlots [2]. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance des îlots peuvent être classés en trois types (*Figure II.2*) :

- Type îles (appelé Volmer-Weber).
- Type couche (appelé Frank-van der Merwe).
- Type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

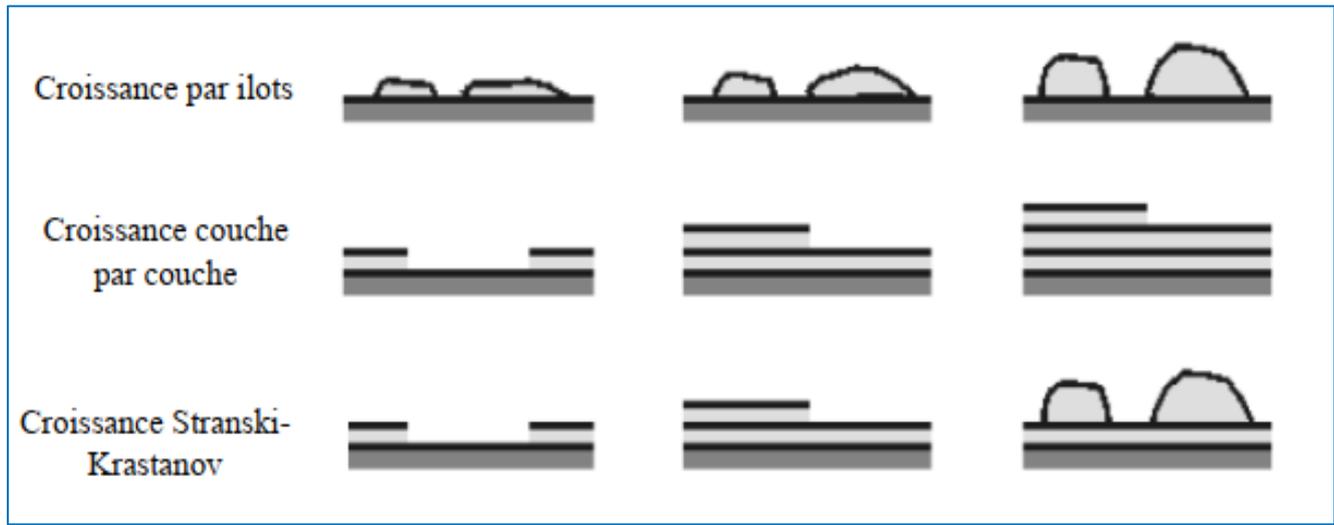


Figure II.2 : Les trois principaux modes de croissance des couches minces.

II-4.Applications des couches minces :

La mise en œuvre des technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers tels que [3] :

1. Domaine optique :

- ✓ couches réfléchissantes : miroirs astronomiques, phare de véhicules.
- ✓ couches anti reflet : couches anti UV, certains verres de lunettes, quelques pare-brise de voiture.

2. Domaine électrique :

- ✓ Couches conductrices métalliques utilisées pour les interconnexions entre éléments distants d'une même puce.

3. Domaine mécanique :

- ✓ afin d'augmenter la résistance mécanique des récipients en verre.

4. Domaine chimique :

- ✓ des revêtements de surface (résistance aux agressions chimiques).

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

Il existe plusieurs techniques de dépôt, mais pour notre étude sur les couches minces, nous nous concentrerons sur les deux principales : le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [4].

Ces deux méthodes se distinguent par la formation de la vapeur, comme illustré dans la. (**Figure II.3**) Dans le PVD, la vapeur se compose d'atomes et de molécules qui se condensent directement sur le substrat, tandis que dans le CVD, la vapeur subit une réaction chimique sur le substrat, formant ainsi un film mince [9-11].

Nous donnons en (**Figure II.3**), la classification générale des techniques de dépôt de couche mince.

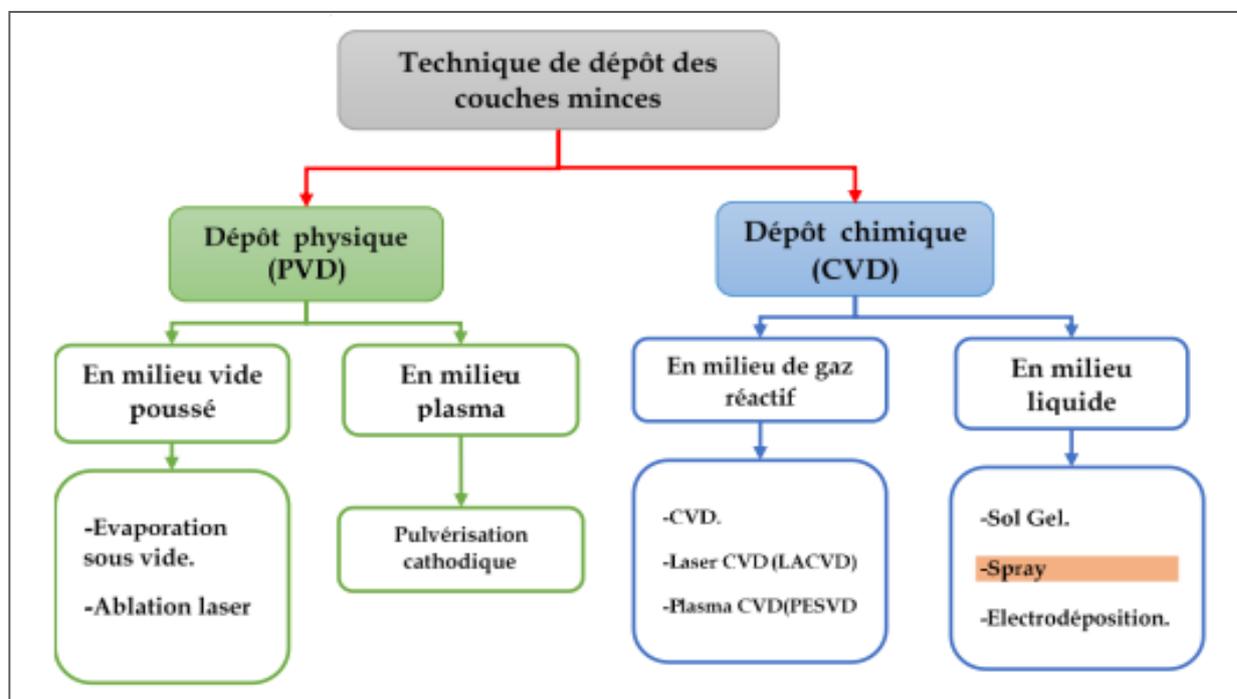


Figure II.3 : Techniques de dépôt des couches minces.

II-5-1. Techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

Le terme "PVD" désigne les processus de dépôt de couches minces qui impliquent la condensation d'un matériau solide vaporisé au-dessus de la surface d'un substrat dans des conditions de vide partiel [12, 13]. Ce processus atomistique comprend une décharge physique d'atomes ou de molécules suivie par leur condensation et leur nucléation sur le substrat à travers un environnement gazeux ou un plasma sous vide ou basse pression. Le plasma ou les ions constituent généralement la phase vapeur, et parfois, un gaz réactif est introduit pour le dépôt réactif. Les atomes ou molécules sont transportés sous forme de vapeur jusqu'à la surface du substrat pour permettre la condensation. Les procédés PVD sont couramment utilisés pour déposer des couches minces d'épaisseur allant de quelques nanomètres à un micron, et ils peuvent également être utilisés pour des revêtements multicouches, des dépôts de composition graduée, des structures autoportantes, ou en combinaison avec d'autres techniques de dépôt [9, 14]. Les processus PVD impliquent généralement trois étapes principales [9,15-16] :

La création d'espèces en phase vapeur, le transport des atomes ou molécules de la source au substrat, et la croissance du film sur le substrat.

Les principales techniques PVD comprennent la pulvérisation par radiofréquence, la pulvérisation au magnétron, l'épitaxie par jet moléculaire, et l'évaporation par laser ou chauffage en radiofréquence.

II-5-2. Techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

La CVD, ou dépôt chimique en phase vapeur, est une méthode pour créer des couches minces en faisant réagir des composés gazeux sur la surface d'un substrat. Contrairement à la PVD, ce processus implique des réactions chimiques complexes, influencées par des conditions telles que la température, la pression et la vitesse de réaction.

Les caractéristiques uniques du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) incluent la production de composés simples et complexes à basse température, une excellente uniformité d'épaisseur du revêtement, et la facilité de croissance du film avec une grande reproductibilité des propriétés mécaniques, optiques, chimiques et physiques. De plus, le CVD permet le dépôt de matériaux sur des substrats complexes difficiles à traiter par d'autres méthodes [17, 18]. Les étapes fondamentales du processus CVD comprennent le déplacement des réactifs vers la chambre de réaction, les réactions chimiques en phase gazeuse, le transport des réactifs vers la surface du substrat, l'adsorption sur la surface du substrat, les réactions de surface formant un film solide, la désorption des sous-produits volatils, et l'élimination des sous-produits gazeux du réacteur. Le CVD peut se décliner en différentes techniques, telles que le CVD de laser, le CVD de plasma amélioré et le CVD de métal organique (MOCVD), ainsi que des techniques chimiques en milieu liquide telles que la pyrolyse par pulvérisation, l'électrodéposition et le dépôt par bain chimique. Dans la suite, nous examinerons en détail la technique de pulvérisation "spray" utilisée dans la synthèse des échantillons étudiés dans cette thèse [19].

II-6. Technique de dépôt par pulvérisation chimique réactive "spray" :

II-6-1. Définition :

La technique de pulvérisation chimique réactive, également appelée "spray", est couramment utilisée pour le dépôt de diverses couches, qu'il s'agisse de couches minces ou épaisses, denses, poreuses, multicouches ou même pour la production de poudre [3]. Contrairement à d'autres méthodes de dépôt, le spray est une méthode simple, économique et pratique pour la préparation de couches minces aux compositions variées, et elle permet notamment de produire des couches à grande échelle.

Cette technique implique la pulvérisation d'une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé. Les petites gouttelettes de cette solution sont générées par un générateur d'aérosol, également appelé atomiseur, sous forme de gaz. La température du substrat est un paramètre crucial pour assurer l'évaporation et la formation de la couche du composé souhaité. L'épaisseur de la couche est déterminée par la concentration des précurseurs, le volume de la solution pulvérisée et la durée du dépôt (*Figure II.4*), ce qui rend cette technique adaptable à une production industrielle [5].

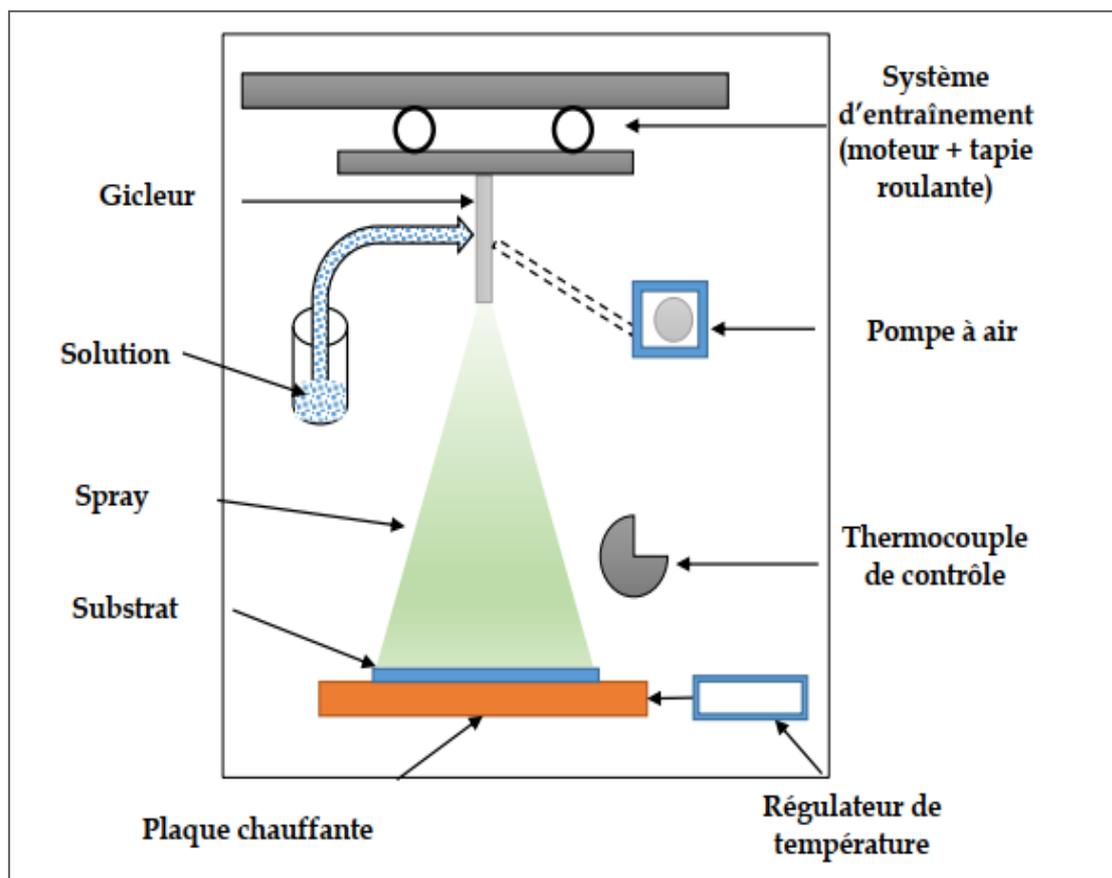


Figure II.4 : Schéma de principe de la méthode « spray ».

II-6-2. Equipement de la technique :

L'équipement technique du spray se compose de (*Figure II.5*) [6]:

Système de chauffage : La plaque chauffante est conçue en verre résistant aux variations soudaines de température et aux produits chimiques agressifs. Elle intègre un mécanisme de régulation réduisant les écarts de température dus à la solution pulvérisée et au flux du gaz propulseur.

Pulvérisateur (ou Gicleur) : Fabriqué en acier, le pulvérisateur est un atomiseur capable de résister aux agressions chimiques des solutions utilisées. Il est doté de deux canaux, l'un pour la solution et l'autre pour le gaz (air), qui se rejoignent à la base du gicleur, garantissant ainsi une pulvérisation uniforme sur les substrats.

Moteur d'entraînement : Ce moteur prévient le refroidissement des substrats causé par la solution pulvérisée. Une pulvérisation prolongée au même endroit du substrat peut entraîner une baisse de sa température [7].

Thermocouple de contrôle : Pour le contrôle de la température de réaction, un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel est placé sur la plaque chauffante et connecté à un voltmètre, permettant ainsi de surveiller et de contrôler la température des substrats [8].



Figure II.5 : Instrument à élaboration des couches minces méthode «spray ».

II-6-3. Mécanismes de la formation de la couche :

La formation de la couche au niveau de la surface du substrat se fait en deux phases : Une phase de germination ou nucléation suivie d'une phase de croissance [20].

Nucléation :

Lorsque les espèces (qu'elles soient atomes, molécules ou ions) provenant d'un précurseur parviennent à la surface d'un substrat, elles peuvent s'y adsorber. Initialement, ces espèces ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat, ce qui les amène à diffuser et à interagir avec d'autres espèces pour former des amas, également appelés clusters. Ensuite, ces amas s'agrègent pour former des îlots qui fusionnent les uns avec les autres, recouvrant ainsi toute la surface. Ce processus de coalescence se poursuit jusqu'à ce que la phase de nucléation atteigne sa saturation.

Croissance :

La croissance de la couche mince sur un substrat vise à atteindre une épaisseur de l'ordre du micromètre. Pour minimiser les problèmes d'instabilité dus à l'interface, il est crucial de choisir des matériaux qui s'adaptent avec leur paramètre de maille voisin (couche mince-substrat), favorisant ainsi la formation d'une hétérojonction. Dans ce contexte, les effets liés à la surface et à l'interface sont prépondérants [22].

La méthode de croissance par pulvérisation a été employée pour déposer une couche mince de ZnO sur un substrat en silicium.

II-7. Techniques de Caractérisation des surfaces :

Le principe général implique l'irradiation de la surface solide par différents types de rayonnements tels que les électrons, les rayons X ou les rayons UV, ce qui engendre une interaction avec ladite surface (*Figure II.6*). Ces méthodes offrent des informations précieuses sur la composition chimique et la structure des matériaux, les positionnant ainsi comme des outils d'analyse de surface essentiels [33].

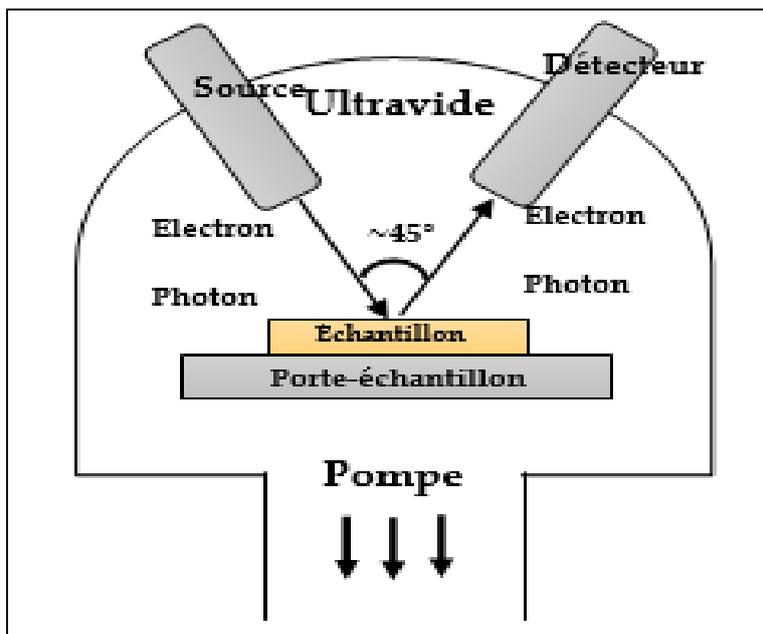


Figure II.6 : Schéma de principe d'une analyse de surface.

II-8.Principe de la photoémission :

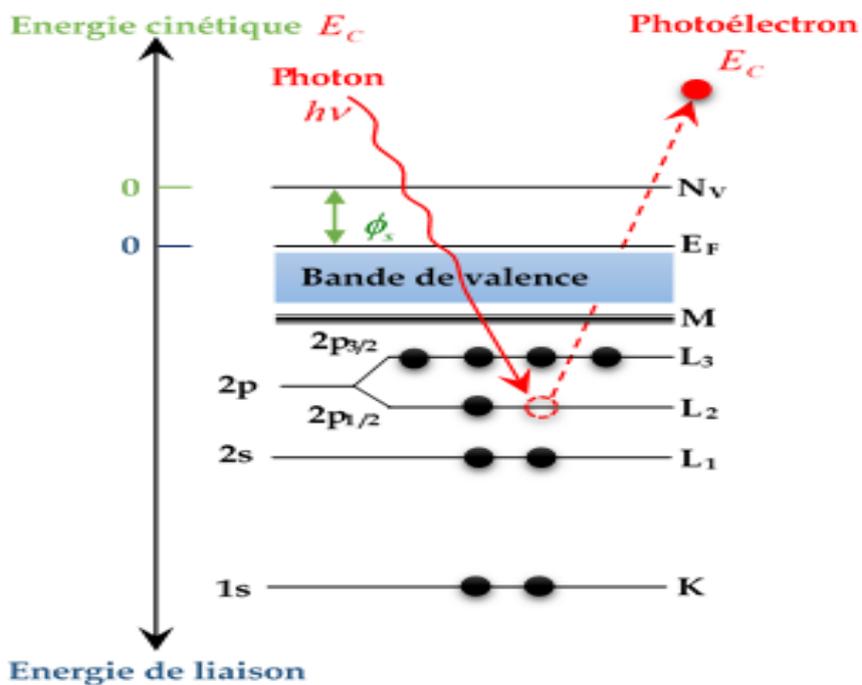


Figure II.7 : Schéma de l'absorption d'un photon de RX avec éjection d'un électron de la couche électronique L d'un atome.

La spectroscopie de photoémission englobe un ensemble de techniques spectroscopiques qui repose sur la détection des électrons émis par des molécules suite à leur exposition à un rayonnement électromagnétique monochromatique [34].

Lorsqu'un solide est irradié par un rayonnement électromagnétique, il peut libérer des électrons dont l'énergie cinétique est déterminée par la conservation de l'énergie.

$$E_c = h\nu - E_L - \phi_s$$

Où E_L représente la valeur absolue de l'énergie de liaison de l'état initial du solide et Φ le travail de sortie du matériau [35].

II-9. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) :

La spectroscopie de photoélectrons X, également connue sous les noms de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), a été développée par le physicien suédois K. Siegbahn, lauréat du prix Nobel de physique en 1981. Elle est largement employée pour analyser la composition chimique et la nature des surfaces [36].

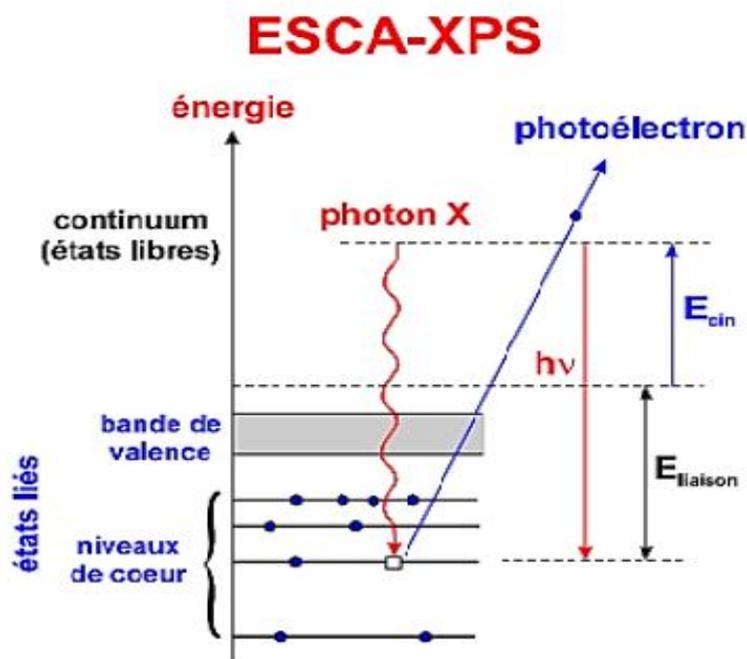


Figure II.8 : Principe de la spectroscopie ESCA.

II-10. Caractérisation par spectroscopie XPS :

En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 KeV. Source fréquemment utilisée.

II-10-1. Les spectres obtenus :

Les résultats de cette technique se présentent sous forme de spectres pour caractériser des épaisseurs allant de 1 nm à 10 nm selon les conditions expérimentales [37]. À partir de ces spectres, il est possible de déterminer:

- ✓ Les éléments présents (sauf l'hydrogène)
- ✓ Le pourcentage atomique de chaque élément,
- ✓ La nature et quantification des liaisons chimiques entre ces éléments.
- ✓ La cartographie chimique avec une bonne résolution.

II-10-2. Performance de source X-ray :

La performance de la source des rayons X repose sur [37] :

- ✓ Un bon dégazage on utilisant tous les étapes convenues par le constructeur.
- ✓ La pression d'analyse inférieur à $\leq 5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$
- ✓ Nettoyage efficace des anodes par des stylos spéciaux suivant le guide.
- ✓ Un refroidissement instant durant l'analyse a $T = 2^\circ \text{ C}$

II-10-3. Analyse qualitative :

Lorsqu'un atome participe à la formation d'un composé chimique, les niveaux d'énergie supérieurs subissent une modification structurale qui dépend de leur environnement électronique par rapport à l'atome isolé. Cette variation est connue sous le nom de "déplacement chimique" [38].

La spectroscopie XPS permet de fournir des informations sur la densité des états électroniques et sur la structure de bande du solide dans la gamme d'énergie par rapport au niveau de Fermi (30 eV) [39].

Elle est également utilisée pour déterminer les degrés d'oxydation, faisant de l'XPS une méthode d'analyse chimique également appelée ESCA.

II-10-4. Analyse quantitative :

L'amplitude du pic de photoélectrons est directement liée à la concentration de l'élément chimique [40].

La spectroscopie XPS, généralement non destructive, est une méthode d'analyse de surface. Son avantage réside dans sa sensibilité accrue à l'environnement et aux liaisons chimiques des éléments [41].

II-10-5. Instrumentations :



Figure II.9 : Bâti expérimental (AES, EELS, XPS, UPS).

II-11. La Spectroscopie de photoluminescence (PL) :

La photoluminescence (PL) joue un rôle crucial dans l'analyse spectroscopique photonique des matériaux. Cette technique non destructive est largement utilisée pour étudier les propriétés optiques des semi-conducteurs et des oxydes, en examinant les transitions électroniques à travers la bande interdite (gap) [23], les niveaux d'impuretés, ainsi que les mécanismes de relaxation des porteurs de charges [26].

La fluorescence ou luminescence désigne quant à elle l'émission d'énergie radiative provoquée par l'excitation des photons dans le spectre visible ou ultraviolet [24].

La photoluminescence est utilisée pour étudier les matériaux à l'état condensée ou non, organique ou inorganique, cristalline ou amorphe.

II-11-1. Principe de fonctionnement :

Dans le cas des semi-conducteurs, le principe est de stimuler les électrons de la bande de valence en utilisant un photon dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite du matériau.

Cette excitation provoque le passage des électrons vers un état d'énergie plus élevé, puis ils retournent à un niveau d'énergie inférieur en émettant un photon (**Figure II.10**). Ensuite, les électrons se recombinent rapidement, réintégrant la bande de valence et émettant à nouveau un photon [25].

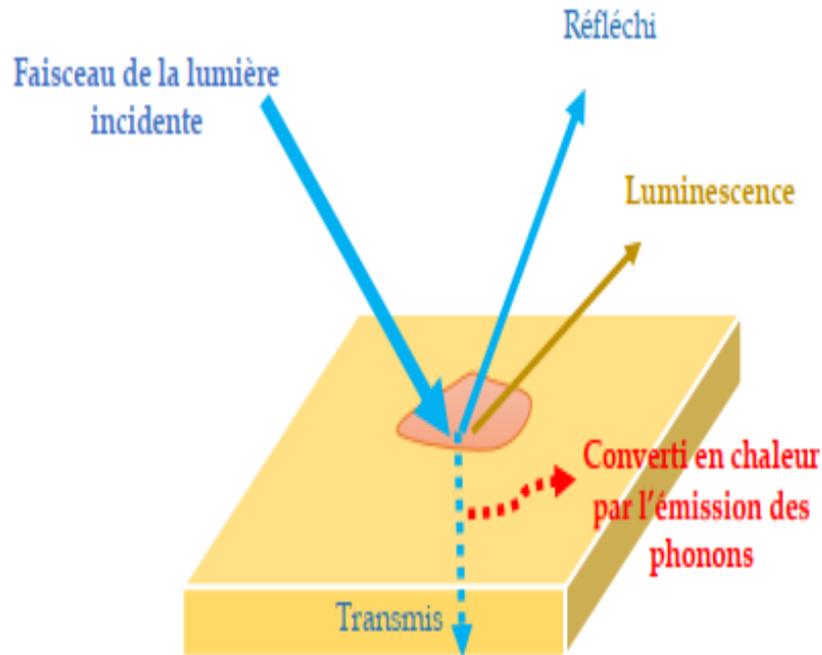


Figure II.10 : Schéma de principe de la luminescence.

II-11-2. Instrumentation:

L'équipement de la PL est composé essentiellement de (voir **Figure II.11**):

-Source d'excitation : La source est de type laser He-Cd d'une puissance 30mW et longueur d'onde de 321nm correspondant à une énergie de 3.86eV. Cette énergie est suffisante à l'excitation des échantillons TCO ayant de grands gaps.

-Système de détection : La détection est réalisée en utilisant le spectromètre HORIBA iHR-550 équipé d'un détecteur CCD (400-1000 nm) et du détecteur InGaAs (800-1600 nm).

Nous donnons en (**Figure II.11**) les accessoires de la spectroscopie de photoluminescence utilisés au niveau de notre Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique d'Oran.

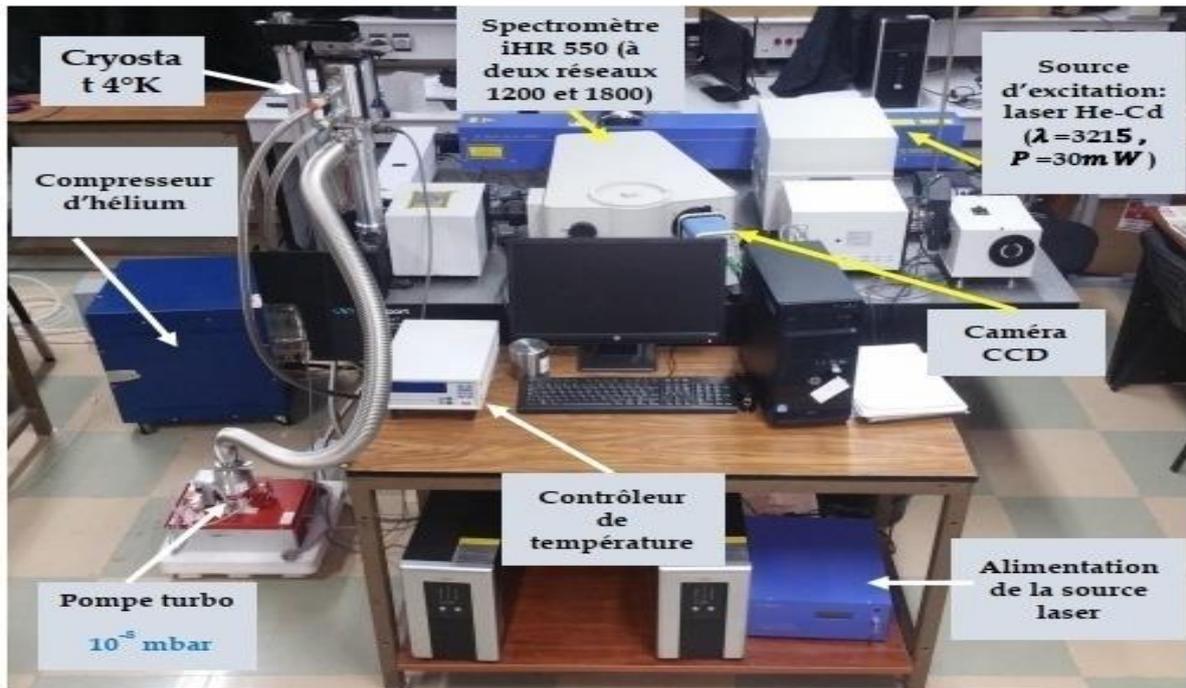


Figure II.11 : Equipement de la PL (photoluminescence).

II-11-3. Les spectres de PL :

La photoluminescence est une méthode utilisée pour analyser la structure des bandes d'énergie des solides et pour identifier les niveaux d'impuretés présents. Un spectre de luminescence quantifie les émissions lumineuses lors du processus de désexcitation du matériau en fonction de la longueur d'onde [27].

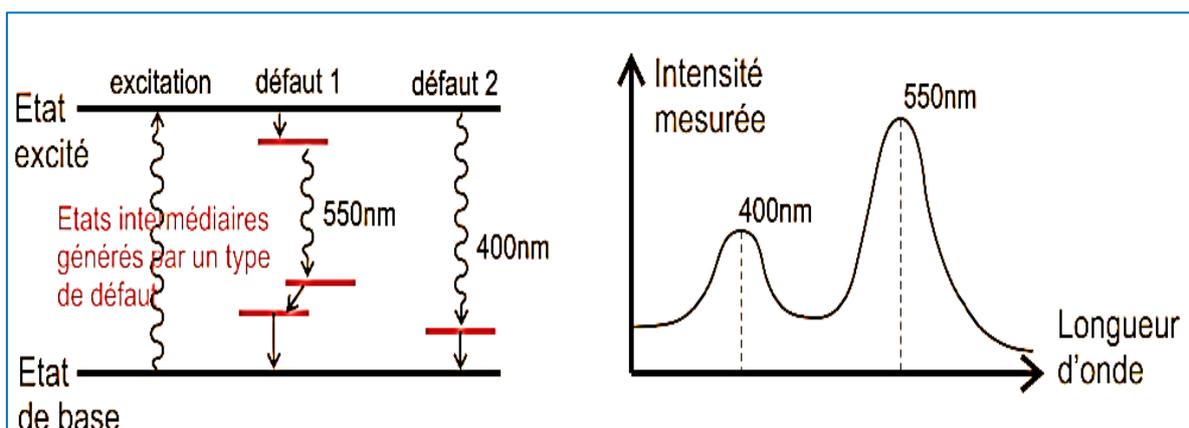


Figure II.12 : Schéma de principe de la luminescence. Des transitions électroniques donnent lieu à des émissions optiques caractéristiques pour les différents défauts.

II-12. Microscope à force atomique (AFM) :

La technique de microscopie à force atomique (AFM) a été pionnière en 1986 par Binnig, Quate et Gerber. Depuis, elle est devenue une norme incontournable pour l'analyse à haute résolution de la topographie des surfaces échantillonnées.

II-12-1. La technique de microscopie de force atomique :

La microscopie à force atomique à haute résolution, à l'échelle nanométrique, sert à examiner la surface pour obtenir diverses informations comme la topographie (rugosité, taille), le contraste des matériaux, les propriétés électriques, magnétiques et nano mécaniques, ainsi que les modifications de surface telles que la lithographie. Ces analyses peuvent être réalisées sur des échantillons à l'air ou dans un liquide. Le principe de cette technique repose sur l'utilisation d'une sonde avec une pointe couplée à des éléments piézoélectriques qui balayent la surface. Pendant ce balayage, les interactions entre la pointe et les atomes de surface de l'échantillon sont détectées et se traduisent par des variations de déviation, d'amplitude ou de fréquence de la sonde, dépendant de la distance pointe-échantillon. Ces petites variations sont ensuite converties en images, en cartes de force ou en courbes de force. L'AFM est une technique d'un grand intérêt dans de nombreux domaines [28].

II-12-2. Principe de fonctionnement :

Cette méthode utilise une pointe flexible avec une extrémité courbée de quelques nanomètres de rayon. Cette pointe, fixée à un levier ou (cantilever), est en contact avec l'échantillon [29].

Le déplacement dans le plan (x , y) ainsi que le changement de position Z sont contrôlés par un dispositif piézo-électrique. Elle exploite les forces d'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon [30], dépendant des propriétés physico-chimiques des matériaux, de leur environnement et de la distance pointe-échantillon.

Ces forces entraînent un mouvement de la pointe, détecté par un faisceau laser dirigé vers l'extrémité du levier, réfléchi sur un photo détecteur (voir **Figure II.13**).

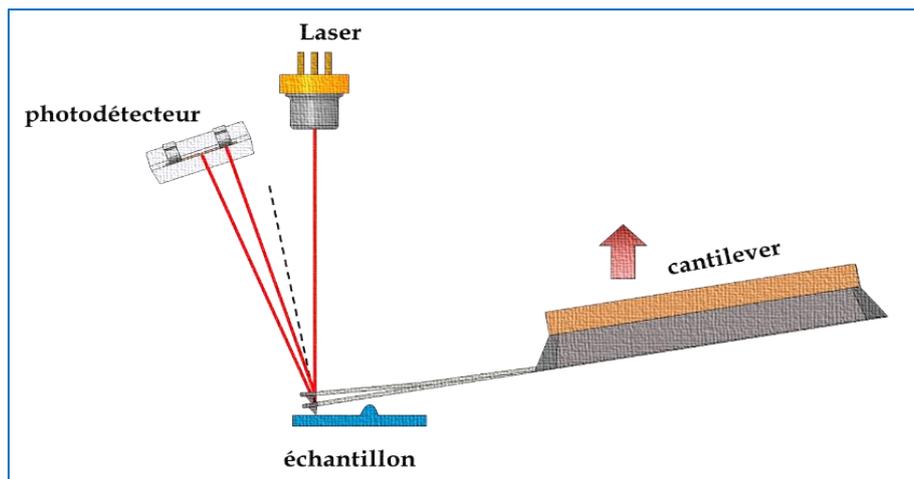


Figure II.13: Schéma principe d'un Microscope à Force Atomique (AFM).

II-12-3. Modes de scan :

– Mode statique :

Pendant le balayage, on maintient une force de contact constante en ajustant constamment la position en Z de la pointe pour prendre en compte les rugosités présentes à la surface de l'échantillon. Lorsque la pointe souple rencontre un obstacle, elle peut se plier, entraînant un changement de position du laser dans la photodiode. Ainsi, en enregistrant les positions en Z, il est possible de reconstruire la topographie et de générer des images de la surface de l'échantillon. Le traitement d'images permet alors de calculer la rugosité de la surface [31].

– Mode dynamique :

La pointe oscille à la fréquence de résonance, tapotant la surface pour révéler sa topographie avec une amplitude adéquate. La fluctuation de cette amplitude sert de signal pour ajuster le déplacement en Z (*Figure II.14*), maintenant ainsi une amplitude constante [32].

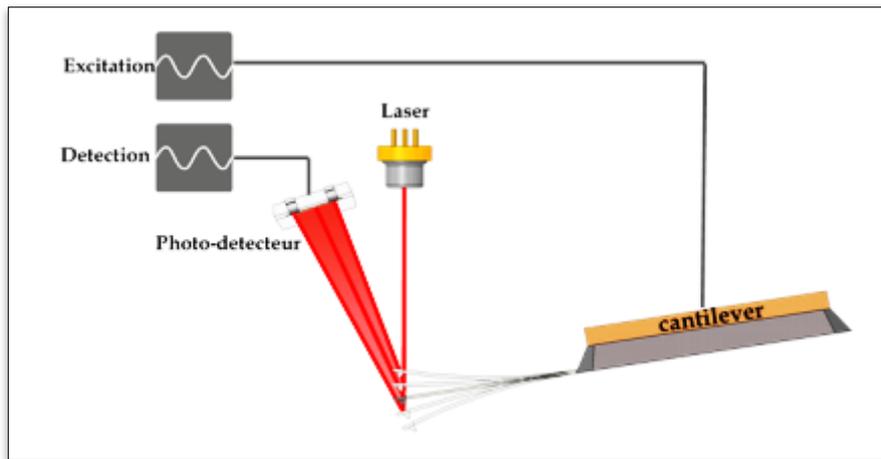


Figure II.14 : Schéma de principe de fonctionnement de l'AFM en mode dynamique.

- **Indication des deux modes dynamique et statique:**

Nous donnons dans le (Tableau II.1) quelques indications des deux modes dynamique et statique :

	Mode statique	Mode dynamique
Détection d'interaction	Déflexion du cantilever	Résonance du cantilever
Etat de cantilever	Equilibre mécanique	Résonance

Tableau II.1 : Comparaison entre les deux modes (dynamique et statique) du microscope AFM.

II-12-4.Equipement AFM :

La microscopie AFM utilisé est de type « Nanosurf FlexAFM ». Ce système combiné avec le contrôleur C3000 permettant de bonnes études de la morphologie des matériaux.

a. Contrôleur C3000:

Signal d'acquisition haute vitesse, filtres numériques dynamiques, suivi en temps réel, traitement de données numériques à ADC/DAC 24 bits, module FPGA et processeur.

b. Tête de scan FlexAFM:

- Tête de balayage autonome sur support avec scanner de pointe.

- Actionneur Z piézoélectrique, capteur optique de position Z et commande Z en boucle fermée.
- Détecteur de photodiode à faible bruit (4 quadrants).
- Laser marche/arrêt automatique et manuel (rouge et proche infrarouge).
- Approche avec moteur à courant continu.

c. Caméra vidéo FlexAFM :

Nous donnons en (**Figure II.15**), les accessoires du microscope AFM utilisé au niveau de notre Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique MAURICE Audin d'Oran (ENPOMA).

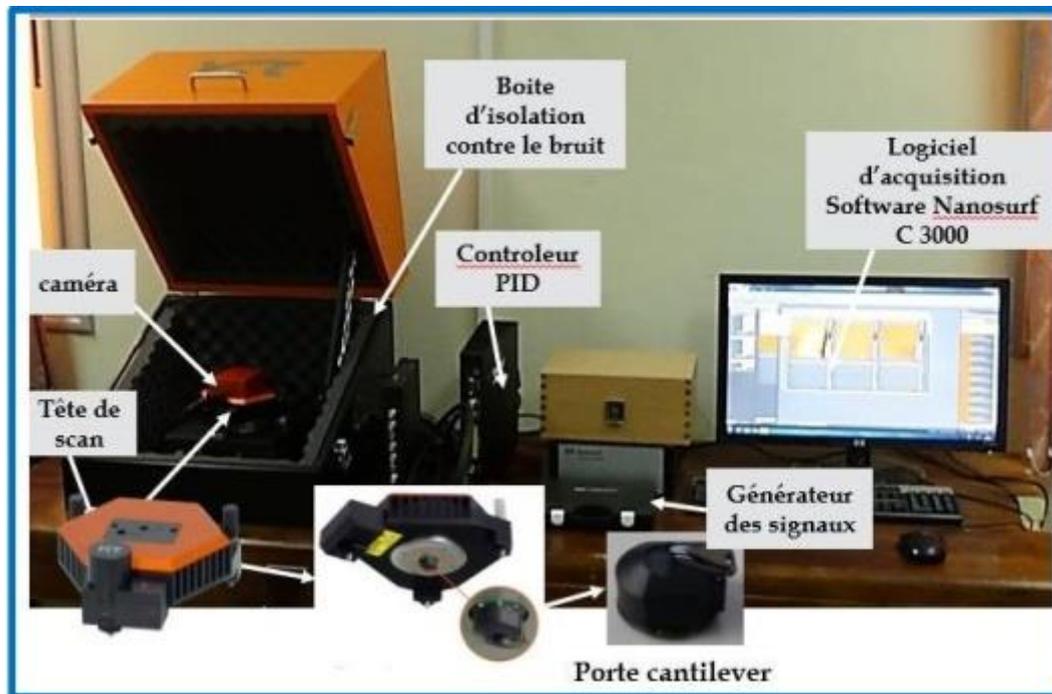


Figure II.15 : Dispositif expérimentale d'AFM.

II-13.Conclusion:

Ce chapitre expose en détail l'utilisation de la méthode spray pour la fabrication de nos couches minces. Nous examinons également les diverses techniques de caractérisation chimique et physique utilisées dans cette étude, afin d'identifier les propriétés physiques et chimiques de nos films pour la suite de notre analyse.

Références

- [1] T.U. Townsend MS Thesis, Solar Energy Laboratory, University of Wisconsin, Madison, 1989..
- [2] O. Gergaud, B. Multon, H. Ben Ahmed 7th International ELECTRIMACS Congress, Montréal, Août 2002.
- [3] G. Notton et al Revue des Energies Renouvelables Vol. 13 N°1, pp 49-62, 2010.
- [4] J.A. Gow and C.D. Manning IEE Proceedings on Electric Power Applications, Vol. 146, N°2, pp. 193 - 200, 1999.
- [5] L.A. Hecktheuer, A. Krenzinger and C.W.M. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences, Vol. 24, N°1, pp. 26-32, 2002.
- [6] Hossein Kord, Ahmad Rohani 24th International Power System Conference, Iran, 2009.
- [7] Hassini H Mémoire de magister en électrotechnique, Université de Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2010.
- [8] Nikhil J. Anthony, A Thesis submitted to the Department of Mechanical Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science Degree Awarded
- [9] Martin P (2011) Introduction to surface engineering and functionally engineered materials, John Wiley & Sons.
- [10] Bunshah RF (1982) Deposition technologies for films and coatings: developments and applications, Noyes Publications.
- [11] Holmberg K, Mathews A (1994) Coatings tribology: a concept, critical aspects and future directions. Thin Solid Films 253: 173–178.
- [12] Kelly P, Arnell R (2000) Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum 56: 159–172.
- [13] Kelly P, Arnell R, Ahmed W (1993) Some recent applications of materials deposited by unbalanced magnetron sputtering. Surf Eng 9: 287–292.
- [14] Ricciardi S (2012) Surface Chemical Fictionalization based on Plasma Techniques, Lamberts Academics Publishing.
- [15] Stokes J (2003) Production of coated and free-standing engineering components using the HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) process [PhD thesis]. Dublin City University.
- [16] Cao G (2004) Nanostructures and nonmaterial's: synthesis, properties and applications, 2 Eds., World Scientific.

- [17] Carlsson J, Martin PM (2010) Chapter 7: Chemical Vapor Deposition, In: Martin PM, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: science, applications and technology, 3 Eds., Boston: William Andrew Publishing
- [18] Seshan K (2001) Handbook of thin-film deposition processes and Techniques, Principles, Methods, Equipment and Applications, Noyes Publications/William Andrew Publishing.
- [19] Chemical Vapour Déposition, 2016. Available from: http://users.wfu.edu/ucerkb/Nan242/L09-CVD_a.pdf.
- [20] R. Chamberlin and J. S. Skarman-Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films-2014.
- [21] B Addellah Thèse de doctorat, Université de Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2008.
- [22] V. Mauchamp. Université de Nantes, 2006. Français.
- [23] N. EL JOUHARI - Cours: « Luminescence des matériaux » UNIVERSITEMOHAMMED V-AGDAL
- [24] V. Mauchamp « la spectroscopie de perte d'énergie des électrons appliquéeaux batteries au lithium : expériences et simulations au seuil k dulithium ».Université de Nantes, 2006. Français.
- [25] M. Ghaffour, Thèse de Magister, ENSET d'Oran (2000).
- [26] N. EL JOUHARI - Cours: « Luminescence des matériaux » UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL
- [27] M.Bousslama, Université de Claude Bernard (1989).
- [28] Goukui liu ET Bernard Jacque, Spectroscopy Properties of Rare Earths in Optical Materials, Springer, 1^{er}Août 2005
- [29] J. Senzier, Spectroscopie locale de nanostructures supraconductrices, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-GrenobleI en physique, (2007).
- [30] F. Salvanet al, Microscopie a sonde locale, Faculté des Sciences de Lemming-Université de la Méditerranée.
- [31] Soumahoro and G. Schmerber "Structural, optical, and electrical properties of Yb-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method, Journal of Applied Physics 109, 033708 (2011).
- [32] A. Douayar and R. Diaz, "Preparation and characterization of transparent conducting oxides based on zinc oxide co-doped with fluorine and indium"Sensor Letters. 9, 2133
- [33] Paul Van Der Heide, X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principals and Practices,
- [34] D. A. Skoog, J. F. Holler ET S. R. Crouch, Principals of Instrumental Analysis, Etats-Unis, Cengage Learning, 2017.

- [35] P. Auger: J. Phys. Radium., 6:205, (1925)
- [36] G. Ertl, H.Luth and D.L.Mills “Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science”
- [37] K. SIDI MOHAMED « comportement des transitions Auger C-KVV du carbone dans différents matériaux » université d’Oran 2012.
- [38] http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic_and_nuclear_physics/4_1/4_1_3.html
- [39] Z. SILVESTRI, D. COLOMBIER, S. MACÉ and P.PINOT “Surface characterization devices and their applications in metrology” France-2010.
- [40] Etude des performances des sources de rayonnements électroniques et photoniques en spectroscopies XPS, AES, EELS. HALATI Mohamed Salah.
- [41] Sthèse de magister , Med, Gzl. Final . l’importance de l’oxydation des métaux Zn et Sn pour des applications en photovoltaïques et optoélectroniques. M’hammed Guezzouc, 2017

Chapitre III : Résultats et Discussions

III-1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats des compositions chimiques propriétés de photoluminescence et morphologiques des couches minces de **ZnO** (non dopées et dopées) aux métaux de transition (**TM=Mn, Ni**) élaborées par la méthode spray. Cette étude est basée sur les caractérisations par les méthodes d'analyse (la spectroscopie photoélectron à rayons X (**XPS**), microscopie à force atomique (**AFM**), la spectroscopie de photoluminescence (**PL**)).

Nous suggérons que ce type d'étude pourrait être utile aux chercheurs pour améliorer les applications optoélectroniques, spin-troniques et photo-catalytiques du **TM-ZnO**.

III-2. Section expérimentale :

III-2-1. Processus de dépôt :

Des films minces purs et TM (TM = Mn, Ni)-ZnO ont été déposés sur du silicium en utilisant la technique de pulvérisation chimique réactive. Pour l'échantillon de ZnO pur, la solution de départ est un mélange d'acétate de zinc déshydraté dissous dans 25 ml de méthanol. Pour les échantillons TM-ZnO, en plus de l'acétate de zinc déshydraté, de l'acétate de manganèse ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et de l'acétate de nickel tétrahydraté ($\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ont été utilisés comme matériaux précurseurs de TM (Mn et Ni) pour préparer deux solutions distinctes de 25 ml en respectant un rapport molaire de 4 % de TM sur zinc. La concentration de la solution a été fixée à 4 mol/L pour tous les échantillons. Les solutions ont ensuite été agitées à 60 °C pendant deux heures pour garantir leur homogénéité et leur clarté. Le processus de pyrolyse a été réalisé pendant 40 minutes à une température de substrat de 400°C, et un contrôleur électronique maintenait une température de dépôt constante avec une pulvérisation de 15 secondes suivie d'un cycle de repos de 2 minutes. Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) de nos travaux antérieurs [1, 2, 3, 4] ont montré que ce processus est efficace pour faire croître des couches avec une cristallinité de haute qualité et obtenir une décomposition thermique complète de la solution lors du dépôt.

III-2-2. Détails de la caractérisation :

La spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) et le nettoyage de surface (bombardement par les ions Ar) ont été réalisés dans un système à ultra-vide (UHV) « Scienta- Omicron », appelé système Multi probe XPS, dont la pression est inférieure à $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. La source d'ions ISE a été utilisée pour effectuer un bombardement aux ions d'Argon. Cette source d'ions présente une plage d'énergie de 0,3 à 5 KeV et un courant de faisceau de 0 à 80 μA . La pression du gaz Argon a été réglée à $2 \cdot 10^{-6}$ mbar à l'aide d'une vanne de fuite et l'accélération a été réalisée avec une énergie moyenne de 1,2 KeV et un courant de faisceau faible de 4 μA pendant une période de 15 minutes. Des mesures XPS ont été effectuées sur des Surfaces nettoyées aux ions Ar avec une source de

Rayons X à double anode (Omicron DAR 400). Les deux anodes ont été utilisées afin de fournir des signaux de pics distincts pour les éléments. La source d'alimentation des deux anodes a été réglée à 225 W correspondant à une tension cathodique de 15 kV et un courant d'émission de 15 mA. Les résultats expérimentaux ont été traités par l'analyseur hémisphérique [5, 6, 2] avec détecteur de 128 canaux.

Les morphologies des surfaces ont été étudiées à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) Flex-Axiom Nanosurf combiné au contrôleur C3000 dans deux modes standards : statique et dynamique. Les images topographiques AFM ont été prises en mode tapotement et traitées ultérieurement à l'aide du logiciel d'analyse de données Gwyddion. De plus, grâce au mode tapotement, l'AFM permet l'enregistrement simultané d'images de phase. Comme la pointe de la sonde a une interaction sensible avec des surfaces hétérogènes, le contraste de phase varie et reflète la composition chimique de l'échantillon [7]. Ainsi, la combinaison d'images topographiques et à contraste de phase est très efficace pour afficher et comprendre la distribution des grains cristallins et leurs limites sur la surface numérisée de l'échantillon.

Les spectres de photoluminescence à température ambiante ont été pris à l'aide d'un spectromètre HORIBA iHR-550 et d'un détecteur CCD fonctionnant dans 400-1000 nm. L'analyse XPS est efficace pour étudier le laser He-Cd d'une longueur d'onde de 325 nm (3,8 eV) et d'une puissance de 30 mW a fourni la lumière d'excitation pour le semi-conducteur à large bande interdite.

III-3. Étude de composition chimique :

La composition chimique est un outil décisif pour sonder l'état de valence d'un élément dopant dans un composé. À cet égard, les figures suivantes présentent les résultats XPS correspondant aux films minces de ZnO, MnZnO, NiZnO. Comme le montrent sur les **Figure III.1** et **Figure III.3**. Pour obtenir un signal distinctif pour le dopant TM, il est nécessaire d'utiliser les deux anodes alternativement. À raison que, les pics des photoélectrons et des électrons Auger générés dans les spectres XPS peuvent se chevaucher, ce qui rend difficile la distinction entre les deux spectres. Ce chevauchement se produit parce que les niveaux d'énergie des photoélectrons et des électrons Auger sont souvent assez similaires [8].

Pour cela, afin d'améliorer la précision de l'analyse, le shift d'énergie XPS en se basant sur les différentes sources d'excitation de rayons X, qui peut être une solution efficace, alors la **Figure III.1** affiche les spectres de ZnO et Ni-ZnO enregistrés en utilisant l'énergie de la raie d'excitation de l'anode Al, tandis que la **Figure III.3** affiche les spectres XPS de ZnO, Mn-ZnO obtenus avec l'énergie d'anode de Mg. Les pics de photoélectrons du niveau de cœur (Zn 2p, O 1s, Zn 3s, Zn 3p, Zn 3d) et la transition Auger (Zn-LMM et O-KLL) liés aux composés de ZnO sont bien identifiés pour tous les échantillons. En raison de l'énergie d'excitation élevée de l'anode Al par

rapport à celle du Mg, le pic du niveau de cœur de Zn 2s ne pourrait apparaître qu'avec l'anode en Al.

De plus, les pics de photoélectrons doublés au niveau 2p ($2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$) correspondant au dopant TM sont amplifiés pour les éléments Mn, Ni sur **Figure III.2** et **Figure III.4**.

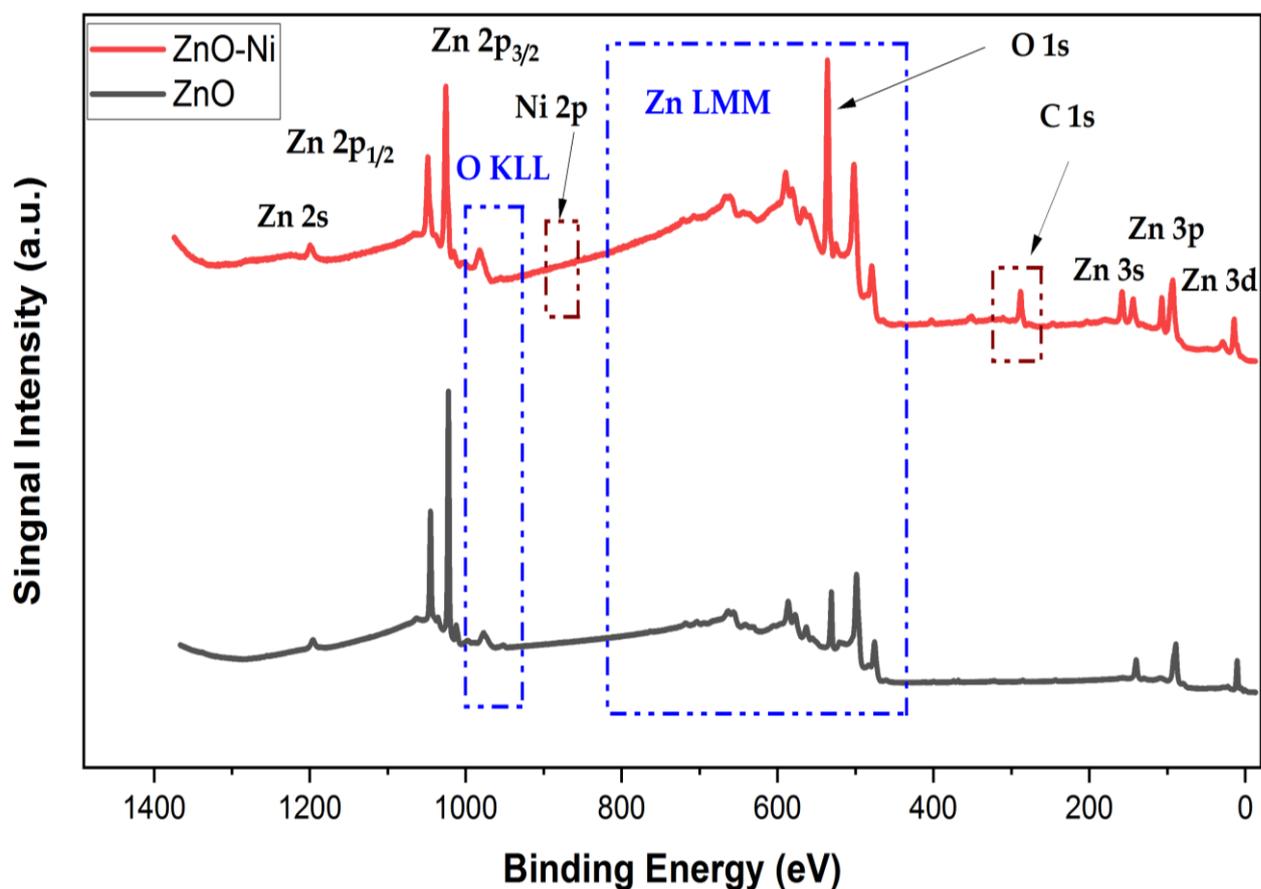


Figure III.1 : Résultats XPS des échantillons de ZnO, NiZnO (Source d'excitation Al).

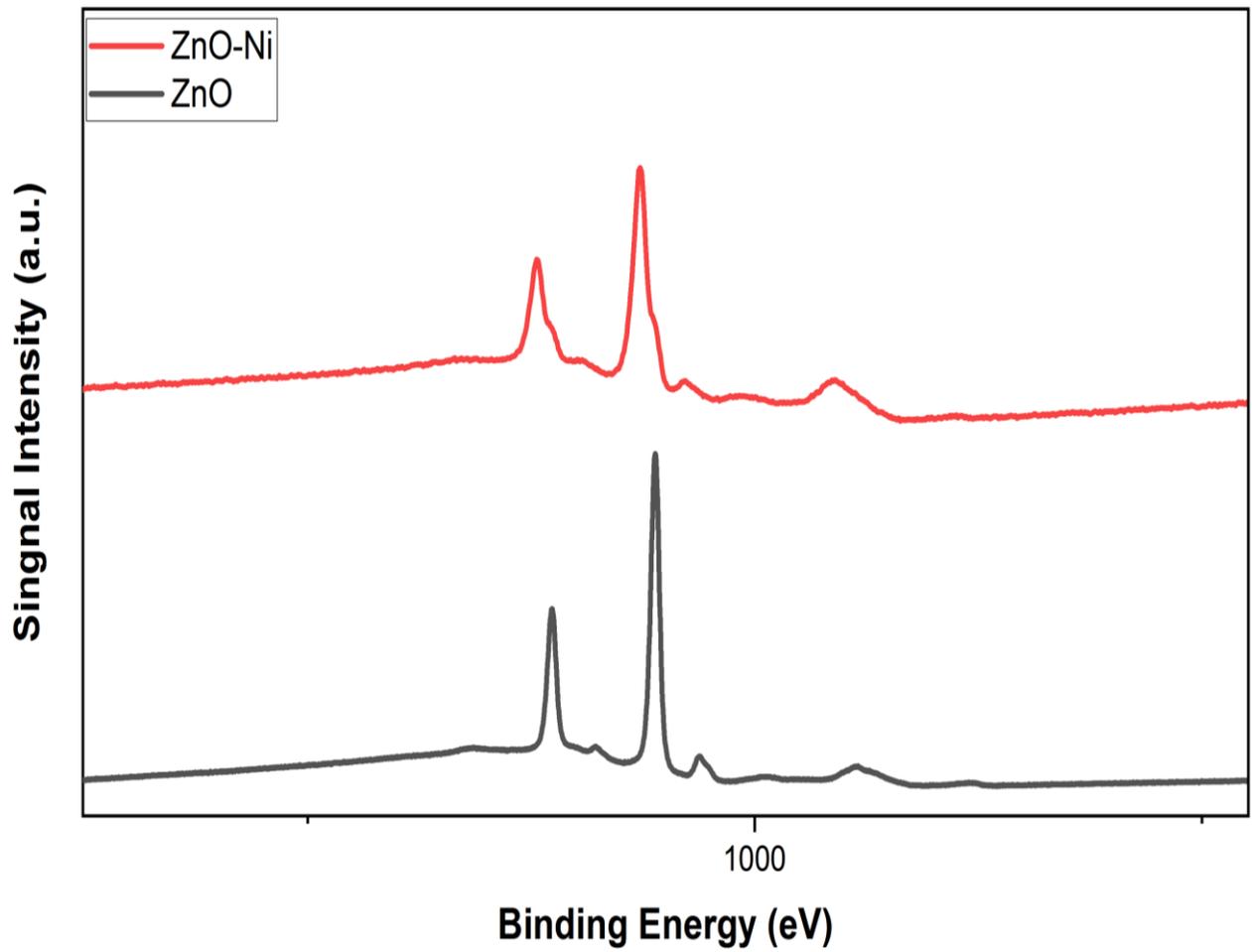


Figure III.2 : Pics de niveau de cœur de Zn 2p a haut résolution ZnO et NiZnO (Source d'excitation Al).

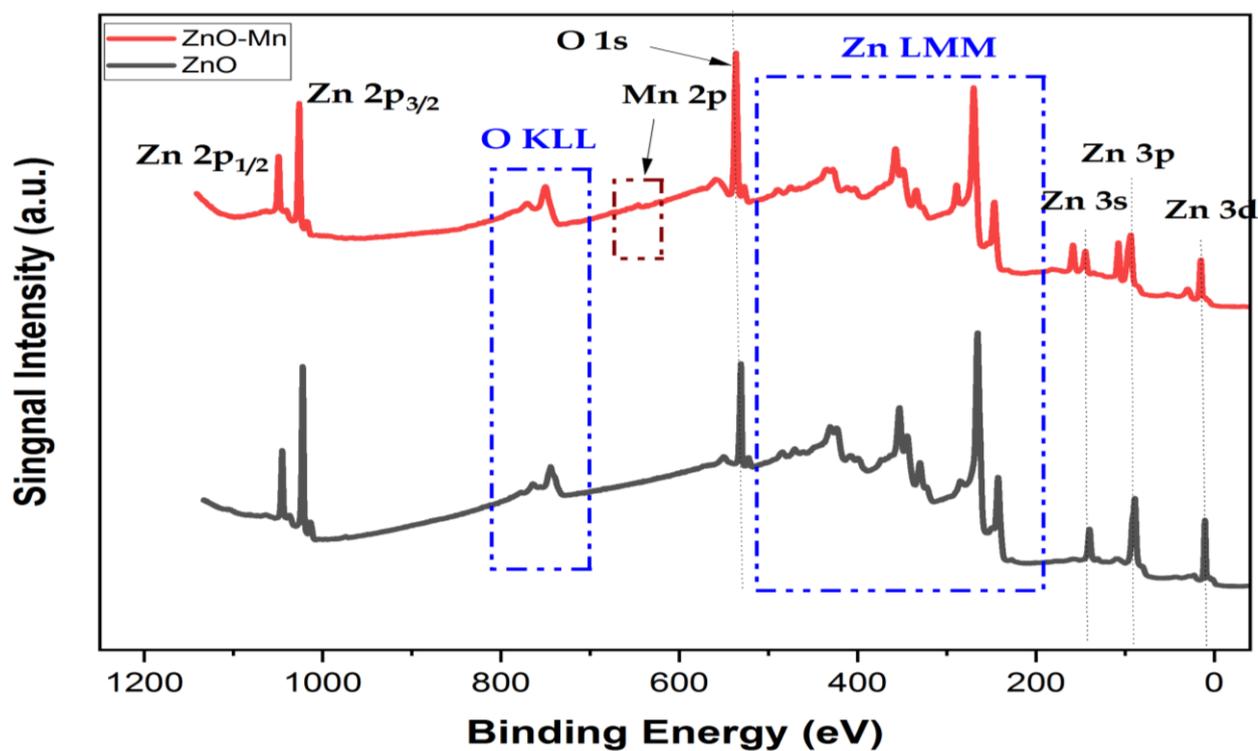


Figure III.3 : Résultats XPS des échantillons de ZnO, MnZnO (Source d'excitation Mg).

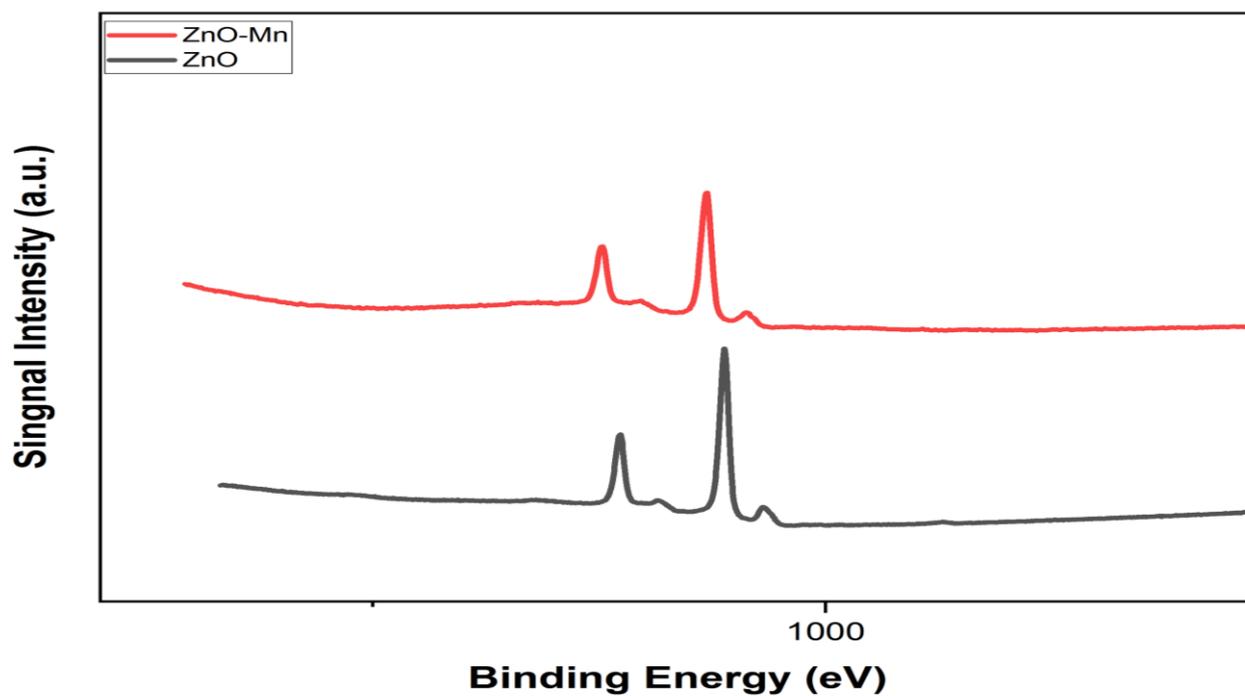


Figure III.4 : Pics de niveau de cœur de Zn 2p a haut résolution ZnO et MnZnO (Source d'excitation Mg).

III-4. Etude morphologique :

L'état chimique du dopage du TM dans les réseaux de ZnO a un effet important sur la morphologie de surface des films de ZnO, ce qui modifie considérablement les caractéristiques photoluminescences. À cet égard, la **Figure III.5** montre les images topographiques d'AFM et à contraste de phase 2D et 3D correspondant aux échantillons de ZnO et TM-ZnO, enregistrées en mode tapping dans une zone de balayage large ($10 \times 10 \mu\text{m}$) et petite ($2 \times 2 \mu\text{m}$). En outre, les principales grandeurs statistiques liées à chaque morphologie de surface (hauteur maximale, Z_{max} ; hauteur médiane, Z_{med} ; rugosité moyenne de surface, S_a , nombre de grains, N et taille moyenne des grains, D) et au contraste de phase de surface (phase maximale, φ_{max} ; phase médiane, φ_{med} et rugosité de phase moyenne, φ_a), ont été obtenus à l'aide du logiciel Gwyddion sur les images AFM de surface $10 \times 10 \mu\text{m}$ et résumées dans le **Tableau III.1**. Il est important de noter que N , représentant le nombre de grains sélectionnés par la détection des bords verticaux, doit être compris entre 40 et 60 % de la hauteur maximale afin de calculer la quantité souhaitée, D . Il convient également de noter qu'avec une zone de scan de $10 \times 10 \mu\text{m}$, les grandeurs statistiques mises en jeu sont assez grandes. Cependant, cette zone est suffisamment grande pour fournir une analyse statistique fiable, permettant de démontrer l'effet du dopage TM sur le regroupement des grains à grande échelle.

Il est évident que le dopage TM affecte la morphologie de surface concernant la taille et la répartition des grains cristallins sur toute la zone de numérisation. Par conséquent, cette dernière se traduit par une modification de la rugosité moyenne de la surface et de la granulométrie moyenne. Les surfaces de ZnO et Ni-ZnO sont assez compactes, tandis que les surfaces de Mn-ZnO sont assez poreuses, présentant des vides et de gros grumeaux. En conséquence, la nucléation et la croissance sont l'étape la plus dominante du processus de cristallisation des surfaces de ZnO, tandis que la croissance et la coalescence sont les deux étapes les plus dominantes du processus de cristallisation du TM-ZnO. Il est évident que le dopage avec des éléments TM a conduit à des augmentations constantes et corrélées des paramètres morphologiques du ZnO, entraînant une surface plus rugueuse. Cela indique que le dopage TM conduit à une forte tendance des grains cristallins à fusionner et en forment de grands en termes de taille et de hauteur, ce qui entraîne une coalescence de grains 3D.

De plus, en utilisant le mode tapping, l'interaction très sensible de la pointe de la sonde avec des surfaces hétérogènes entraîne des variations de contraste de phase, qui peuvent être mesurées pour illustrer la distribution des caractéristiques de la composition chimique sur la surface de l'échantillon [7]. En outre, les joints de grains et les pores affectent également le contraste de phase enregistré. Par conséquent, la combinaison d'images topographiques et de contraste de phase constitue un moyen efficace d'afficher de la distribution des joints de grains et le regroupement des impuretés TM (le cas échéant) sur la surface de l'échantillon. Ainsi, comme le montre la **Figure III.5**, les images topographiques 2D et à contraste de phase montrent une distribution uniforme des caractéristiques, aucun regroupement dans les images à contraste de phase, cela pourrait alors indiquer la présence uniquement de joints de grains et de pores φ . Comme le montre le **Tableau III.1** les propriétés

statistiques de phase des films sont cohérentes avec leurs morphologies correspondantes; cependant, une exception pour Ni-ZnO, qui a une phase maximale et médiane inférieure à celles du ZnO, malgré une rugosité de phase moyenne plus élevée que cette dernière. Comparé aux autres films, NiZnO présente des joints de grains de plus en plus uniformément répartis sur la surface, comme en témoigne la présence de lignes de phase proéminentes et distinctes dans les images de phase. Cela peut être attribué à la plus petite taille des ions Ni^{2+} (69 Å) offrant une plus grande force de fixation que les autres films, ce qui contribue à la formation d'une surface NiZnO plus compacte avec une porosité réduite et une densité accrue des joints de grains.

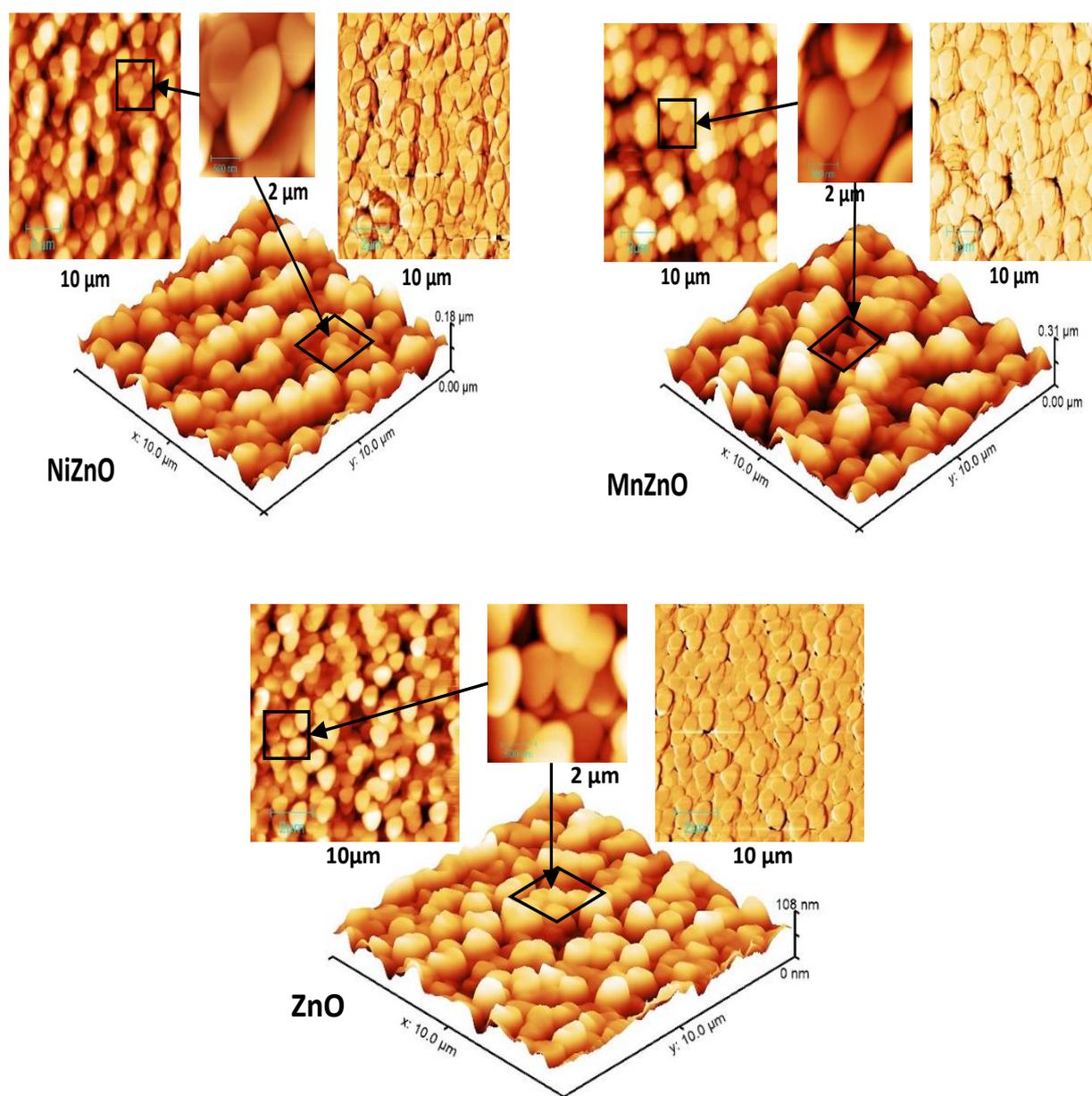


Figure III.5 : Images topographiques d'AFM 2D et 3D enregistrées dans une zone de balayage de (10×10μm) et (2×2μm) accompagnées d'images à contraste de phase enregistrées dans une zone de balayage de (10×10μm).

Échantil lon	Grandeurs statistiques de morphologie					Grandeurs statistiques de phase		
	Hauteur maximale, Z_{\max} (nm)	Hauteur médiane, Z_{med} (nm)	Rugosité moyenne de la surface, S_a (nm)	Nombre de grains, N	Taille moyenne des grains, D (nm)	Phase maxim ale, φ_{\max} (deg)	Phase médian e, φ_{med} (deg)	Rugosité moyenne de phase, φ_a (deg)
ZnO	108.17	63.52	13.34	493	135.85	13.92	11.34	0.25
NiZnO	175.70	95.04	22.44	260	188.87	12.11	08.15	0.62
MnZnO	309.73	145.59	60.01	129	211.52	30.74	28.26	1.00

Tableau III.1: Les quantités statistiques principales déterminées à partir des images d'AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}$) par le logiciel Gwyddion.

III-5. Etude de photoluminescence :

La photoluminescence (PL) est une technique spectroscopique efficace pour étudier les caractéristiques de luminescence des matériaux et étudier leur mécanisme d'émission. La **Figure III.6** affiche les spectres PL à température ambiante des films minces de ZnO, MnZnO, NiZnO. En général, un spectre PL typique correspondant à un matériau ZnO de Würtzite bien cristallisé montre un pic intense et net dans la région UV reflétant l'émission du bord de bande proche (NBE) principalement générée par la recombinaison d'excitons. En outre, un large pic dans la région visible centré sur la bande verte peut résulter d'émissions de défauts profonds [9].

En revanche, les défauts peu profonds montrent leur contribution dans la région UV-violet [10], conduisant à un élargissement de la zone visible. En conséquence, comme le montre le spectre, la luminescence ultraviolette (UUVL) du ZnO pur est à 3,27 eV (~ 380 nm), tandis que la large bande centrée sur le vert (GL) est d'environ 2,26 eV (~ 540 nm) accompagné d'une luminescence proche infrarouge (NIRL) sous forme d'un épaulement à 1,65 eV (~ 752 nm). Le dopage au Mn conduit principalement à une extinction parfaite du GL sans changement significatif du RL et du NIRL par rapport au ZnO pur. Les dopages Ni montrent un comportement similaire concernant l'émergence d'une nouvelle luminescence violette (VL) centrée autour de 2,95 eV. En particulier, le dopage au Ni entraîne un décalage vers le bleu

Notable de 13,2 MeV dans l'UVL, alors que les émissions des autres bandes (GL, RL, NIRL) dans la plage d'énergie 2,8-1,25eV ne subissent pas de changement notable par rapport au ZnO pur.

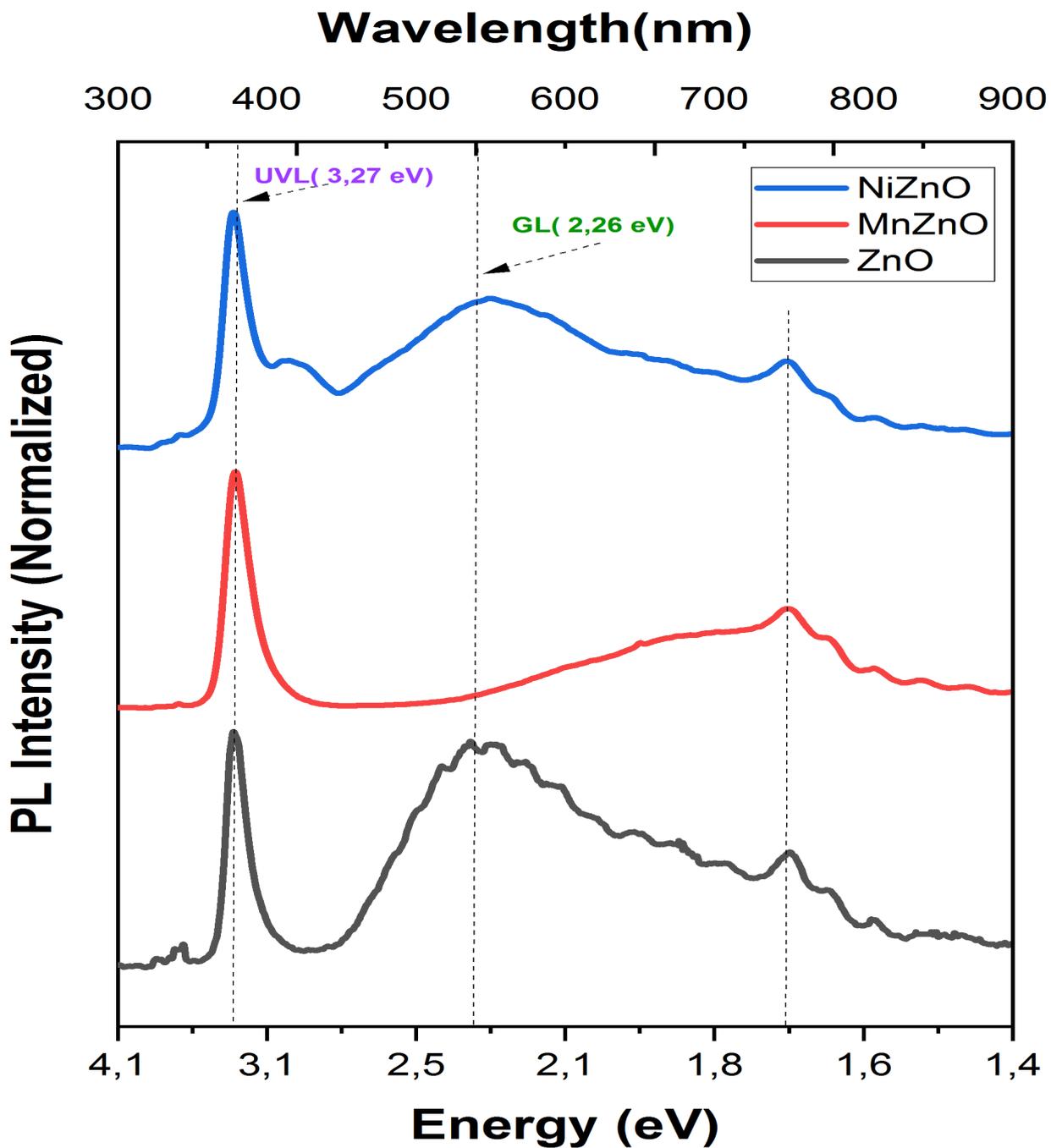


Figure III.6 : Spectres PL à température ambiante correspondant aux films minces de ZnO, MnZnO, NiZnO.

Pour étudier le mécanisme d'émission des matériaux ZnO et TM-ZnO, les spectres PL correspondants ont été déconvolués à l'aide d'un ajustement gaussien, comme le montre **Figure III.7**. En outre, les niveaux de défauts possibles responsables de ces émissions sont résumés dans le **Tableau III.2**. Selon plusieurs rapports [1, 2, 11, 9-14], les états électroniques les plus observés pour le ZnO sont associés à l'exciton libre (FX : 0,06 eV de CBM) et aux défauts intrinsèques, y compris l'interstitiel de zinc (Zni : 0,22 eV en dessous de CBM), lacunes en zinc (VZn : 0,30 eV au-dessus de VBM), interstitiels d'oxygène (O_i : 1,9 eV au-dessus de VBM), lacunes en oxygène (VO : 1,65 et 0,9 eV en dessous de CBM). Par ailleurs, des défauts intrinsèques peuvent exister dans états neutres ou chargés différents et peuvent se former entre eux ou avec des défauts extrinsèques. Des états étendus d'interstitiels de zinc ex-Zni peuvent être formés par ionisation par défaut, entraînant un défaut localisé couplé à un réseau désordonné. L'état électronique ex-Zni serait situé entre 0,54 et 0,635 eV en dessous du CBM dans ZnO [11].

En conséquence, comme le montre **Tableau III.2**, le spectre PL ZnO peut être déconvolué en quatre composantes dans la région UV-violet affectées comme UVL1 (3,34 eV), UVL2 (3,28 eV), UVL3 (3,21 eV), VL1 (3,17 eV), VL2 (3,07 eV) suivi de cinq composants dans la région visible, BL (2,65 eV), GL1 (2,46 eV), GL2 (2,26 eV), OL (2,07 eV), RL (1,83 eV) et NIRL (1,65 eV).

Les UVL1, UVL2 et UVL3 représentent les trois principaux sous-pics liés à l'émission de NBE, à savoir FX (exciton libre), DX (exciton lié au donneur neutre) et AX (exciton lié à un accepteur neutre). Le pic FX de ZnO a subi un changement considérable à la fois en position et en surface avec le dopage TM. Ce pic est passé de 3,34 eV dans ZnO à 3,37 eV dans MnZnO, NiZnO. Ce changement indique que le dopage du TM peut entraîner un élargissement de la bande interdite du ZnO, ce qui s'explique clairement par l'effet Burstein-Moss [15]. L'incorporation d'impuretés du TM dans le ZnO entraîne un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction, car ces impuretés fournissent des transporteurs gratuits au système.

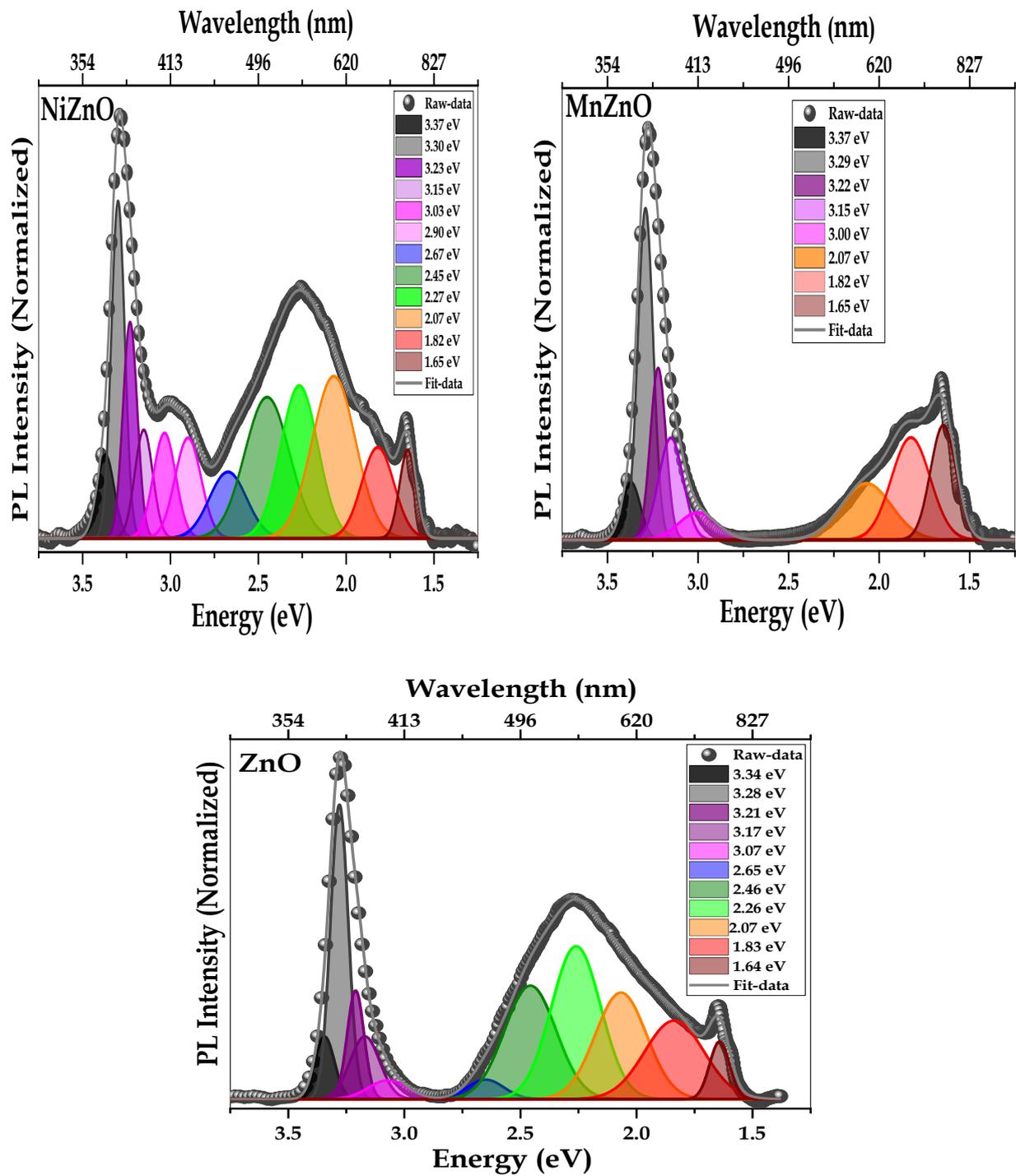


Figure III.7 : Ajustement gaussien des spectres PL correspondant aux couches minces de ZnO et TMZnO.

Caractéristiques des pics de luminescence			Mécanisme d'émission de défauts possibles	Les références	commentaires
Couleur lumineuse	Abréviation	Énergie (eV)			
UV	UVL1	3.36-3.41	$FX \rightarrow VBM$	[2, 9, 16, 17]	La somme de ces pics est connue sous le nom d'émission de bord de bande proche (NBE)
	UVL2	3.27-3.29	$DX \rightarrow VBM$		
	UVL3	3.21-3.23	$CBM \rightarrow AX$		
Violet	VL1	3.17	$Zn_i \rightarrow VBM$	[2, 9, 12]	Zn _i est à 0,22 eV en dessous de CBM
	VL2	3.07	$CBM \rightarrow V_{Zn}$		V _{Zn} est à 0,3 eV au-dessus de VBM
	VL3	2.90-2.91	$Zn_i \rightarrow V_{Zn}$ $ex-Zn_i \rightarrow VBM$ $CBM \rightarrow O_i$	[11,12, 16]	ex-Zn _i à 0,54 à 0,64 eV en dessous de CBM O _i est à 1,09 eV au-dessus de VBM
Blue	BL	2.65	$ex-Zn_i \rightarrow V_{Zn}$	/	
Green	GL1	2.45	$CBM \rightarrow V_o$		
Green	GL2	2.25-2.30	$Zn_i \rightarrow V_o$ $CBM \rightarrow O_i$	[9, 12] [14]	V _o est à 0,9 eV au-dessus de CBM O _i est à 1,09 eV au-dessus de VBM
Orange	OL	2.07	$Zn_i \rightarrow O_i$	[5, 9, 12]	

Red	RL	1.80-1.90	$ex - Zn_i \rightarrow O_i$	/	
			$TM_{Zn} (d-d) \rightarrow CBM$	[2, 16, 18-19]	TMZn (d-d) est lié aux transitions intra-coquilles 3D des ions TM_{2+} coordonnés tétraédriquement remplaçant ceux de Zn^{2+} .
Near inferred	NIRL	1.65	$CBM \rightarrow V_o$	[5, 12]	V_o est à 1,65 eV en dessous de CBM

Tableau III.2: Le mécanisme d'émissions des défauts correspondant au pic déconvolué dans les spectres PL de ZnO et TMZnO. Abréviations, CBM : bande de conduction minimale, VBM : bande de valence maximale, FX : excitons libres, DX : exciton lié au donneur neutre, AX : exciton lié à un accepteur neutre, Zn_i : interstitiels de zinc, VZn : lacunes de zinc, VO : lacunes d'oxygène. , O_i : interstitiels oxygénés.

III-6. Conclusion :

Pour mieux comprendre l'effet du dopage TM sur les caractéristiques morphologiques et photoluminescences du ZnO, des films minces de ZnO non dopés et dopés aux métaux de transition (TM) déposés sur un substrat de Si en utilisant la technique de pulvérisation chimique réactive de mêmes conditions de dépôt.

Les résultats de la spectroscopie photoélectrons à rayons X (XPS) ont indiqué que les ions Mn et Ni avaient des états électroniques bivalents et trivalents coexistant dans le réseau de ZnO. Avec, une augmentation considérable du niveau de lacunes en oxygène a été observée lors du dopage au TM. L'examen des images topographiques et de microscopie à force atomique (AFM) à contraste de phase, sur les paramètres statistiques associés a révélé que le dopage TM stimule le processus de coalescence des grains en trois dimensions.

Ce phénomène a entraîné une surface plus rugueuse, des grains plus gros avec des limites arrondies, une porosité accrue et une distribution de hauteur inhomogène qui a été attribuée à la coexistence de deux états de valence des ions TM dans le réseau ZnO, ainsi qu'à l'abondance d'oxygène. Et des sites vacants dans les films. Par ailleurs.

Les spectres de photoluminescence (PL) des échantillons de ZnO dopés au TM ont montré un élargissement de la bande interdite du ZnO, ainsi qu'un comportement de luminescence différent par rapport au ZnO pur sur les émissions UV et domaine visibles. MnZnO est caractérisé par une luminescence rouge, et ZnO et NiZnO par une large luminescence visible. Il a été observé que l'émission de l'accepteur augmentait avec l'ajout d'ions Mn et Ni.

Références

- [1] E. Hameurlaine, M.H. Guezzoul, M.H. Bouslama, A. Ouerdane, A. Derri, M. Bedrouni, K.B. Bensassi, A. Baizid, M. Abdelkrim, B. Kharoubi, Impact of Indium Doping on ZnO Thin Film Subjected to Appropriate UHV Treatment Characterized by XPS, XRD, and PL Techniques, *Surface Review and Letters*, 29 (2022) 2250070.
- [2] M. Abdelkrim, M. Bedrouni, M.h. Bouslama, A. Ouerdane, B. Kharroubi, Effect of slight cobalt incorporation on the chemical, structural, morphological, optoelectronic, and photocatalytic properties of ZnO thin film, *Journal of Alloys and Compounds*, 920 (2022) 165703.
- [3] B. Kharroubi, M. Bousmaha, M.A. Bezzerrouk, A. Akriche, R. Naceur, K.B. Bensassi, K. Zahafi, A. Zoukel, M. Abdelkrim, M. Bedrouni, Photocatalytic efficiency of undoped and Cu-doped ZnO thin films coated inside transparent glass tube as one-piece photoreactor, *Applied Surface Science*, 601 (2022) 154121.
- [4] R. Baghdad, B. Kharroubi, A. Abdiche, M. Bousmaha, M. Bezzerrouk, A. Zeinert, M. El Marssi, K. Zellama, Mn doped ZnO nanostructured thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis method, *Superlattices and Microstructures*, 52 (2012) 711-721.
- [5] M. Bedrouni, B. Kharroubi, A. Ouerdane, M.h. Bouslama, Y. Caudano, K.B. Bensassi, M. Bousmaha, M.A. Bezzerrouk, A. Mokadem, M. Abdelkrim, Effect of indium incorporation, stimulated by UHV treatment, on the chemical, optical and electronic properties of ZnO thin film, *Optical Materials*, 111 (2021) 110560.
- [6] M.h. Bouslama, A. Ouerdane, A. Mokadem, B. Kharroubi, M. Bedrouni, M. Abdelkrim, A. Abdellaoui, K.B. Bensassi, A. Baizid, M.S. Halati, Chemical, morphological and optical properties of undoped and Cu-doped ZnO thin films submitted to UHV treatment, *Applied Surface Science*, 520 (2020) 146302.
- [7] L. Boughrara, F. Zaoui, F.Z. Sebba, B. Bounaceur, S.O. Kada, New alginic acid derivatives ester for methylene blue dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study, *International Journal of Biological Macromolecules*, 205 (2022) 651-663.
- [8] S. Hofmann, Auger-and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide, Springer Science & Business Media, 2012.
- [9] A. Galdámez-Martínez, G. Santana, F. Güell, P.R. Martínez-Alanis, A. Dutt, Photoluminescence of ZnO nanowires: a review, *Nanomaterials*, 10 (2020) 857.
- [10] M. Abdelkrim, M. Bedrouni, M.h. Bouslama, A. Ouerdane, B. Kharroubi, Effect of slight cobalt incorporation on the chemical, structural, morphological, optoelectronic, and photocatalytic properties of ZnO thin film, *Journal of Alloys and Compounds*, (2022) 165703.
- [11] F. Kayaci, S. Vempati, I. Donmez, N. Biyikli, T. Uyar, Role of zinc interstitials and oxygen vacancies of ZnO in photocatalysis: a bottom-up approach to control defect density, *Nanoscale*, 6 (2014) 10224-10234.
- [12] S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore, *Nanoscale research letters*, 7 (2012) 1-10.
- [13] P. Kaur, S. Kaur, D. Arora, A. Kandasami, D.P. Singh, Correlation among lattice strain, defect formation and luminescence properties of transition metal doped ZnO nano-crystals prepared via low temperature technique, *Materials Research Express*, 6 (2019) 115920.

- [14] D. Agarwal, U. Singh, S. Gupta, R. Singhal, P. Kulriya, F. Singh, A. Tripathi, J. Singh, U. Joshi, D. Avasthi, Enhanced room temperature ferromagnetism and green photoluminescence in Cu doped ZnO thin film synthesised by neutral beam sputtering, *Scientific reports*, 9 (2019) 6675.
- [15] B.E. Sernelius, K.-F. Berggren, Z.-C. Jin, I. Hamberg, C.G. Granqvist, Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping, *Physical Review B*, 37 (1988) 10244.
- [16] I. Elhamdi, H. Souissi, O. Taktak, J. Elghoul, S. Kammoun, E. Dhahri, B.F. Costa, Experimental and modeling study of ZnO: Ni nanoparticles for near-infrared light emitting diodes, *RSC advances*, 12 (2022) 13074-13086.
- [17] P. Popielarski, L. Mosinska, W. Bala, K. Paprocki, Y. Zorenko, T. Zorenko, M. Sypniewska, Persistent photoconductivity in ZnO thin films grown on Si substrate by spin coating method, *Optical Materials*, 97 (2019) 109343. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109343>
- [18] T.T. Loan, N.N. Long, Photoluminescence properties of Co-doped ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42 (2009) 065412.
- [19] A. Urbieto, P. Fernández, J. Piqueras, Nanowires and stacks of nanoplates of Mn doped ZnO synthesized by thermal evaporation-deposition, *Materials Chemistry and Physics*, 132 (2012) 1119-1124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.08>

Conclusion générale.

Conclusion générale :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur transparent qui présente des propriétés structurales, électriques et optiques très intéressantes. Par conséquent cela lui confère un large éventail d'applications. Sous forme de couches minces, ses propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration et des techniques de dépôt.

D'après la synthèse des travaux, il nous a été donné de constater que le dopage de **ZnO** par différents éléments améliore ces propriétés structurales et optiques. D'ailleurs F. Ghahramanifard et al, ainsi A. Henni et al, ont réalisé des dépôts de ZnO par la technique de pulvérisation chimique réactive (spray), puis, ils ont utilisé Mn et Ni respectivement comme dopants.

Les couches minces de ZnO obtenues par la technique de pulvérisation chimique réactive ont été caractérisées par la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (**XPS**) et la microscopie à force atomique (**AFM**) et la photoluminescence (**PL**)

L'étude des films ZnO pur et dopé a TM= (Ni ; Mn) par XPS montré que les ions Mn et Ni avaient des états électroniques bivalents et trivalents coexistant dans le réseau de ZnO. De plus, une augmentation considérable du niveau de lacunes en oxygène a été observée lors du dopage au TM. Les images AFM à contraste de phase, des paramètres statistiques associés et des histogrammes de distribution de hauteur moyenne a révélé que le dopage TM stimulait le processus de coalescence des grains en trois dimensions. Ce phénomène a entraîné une surface plus rugueuse, des grains plus gros avec des limites proéminentes, une porosité accrue et une distribution de hauteur inhomogène qui a été attribuée à la coexistence de deux états de valence des ions TM dans le réseau ZnO, ainsi qu'à l'abondance d'oxygène. Postes vacants dans les films.

Photoluminescence (PL) des échantillons de ZnO dopés au TM ont montré un élargissement de la bande interdite du ZnO, ainsi qu'un comportement de luminescence différent par rapport au ZnO pur pour les émissions UV et visibles. MnZnO est caractérisé par une luminescence rouge, et ZnO et NiZnO par une large luminescence visible. Les résultats de cette étude concordent avec ceux de la section XPS, dans laquelle Mn³⁺, Ni³⁺ ont été identifiés comme accepteurs et Mn²⁺, Ni²⁺ ont été identifiés comme donneurs dans la bande interdite de ZnO.

Cette étude nous a permis en nous basant sur les travaux réalisés dans la littérature de vérifier que technique de pulvérisation chimique réactive (**spray**) est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO pur et dopé, et les résultats sont potentiellement attractifs pour leur application en tant que couches transparentes conductrices (TCO) dans les cellules solaires.