

République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
المركز الجامعي لعين تموشنت
Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent
Institut des Sciences
Département des sciences de la matière



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master en :
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE
Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux

Thème

Élaboration d'oxyde de zinc dopée par Molybdène et Lithium sous forme de couches minces :Caractérisations structurale, optique et électrique

Soutenue le :25-06-2020

Présentée Par :
Oulhaci Imane et Belmekki khadidja

Devant le jury composé de :

Dr. Touia Amina	M.CA	C.U.B.A (Ain Temouchent)	Présidente
Dr. Nebatti ech-cherghi Abdelkader	M.CA	C.U.B.A (Ain Temouchent)	Encadrant
Dr. Ben safe Imad khaled	M.CB	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Examineur

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir accordé la volonté, le courage et pour le peu de savoir qu'il nous a permis d'acquérir.

Ce travail, que nous avons l'honneur de vous présenter, a été réalisé au centre microscopique du Département de Physique, Faculté des Sciences, Université d'Oran 1, Ahmed ben Bella.

Cette étude a été menée sous la direction de Dr. Nebatti ech-cherghi Abdelkader, chargé de cours au département des sciences du Centre Universitaire Belhadj Bouchaib Ain –Temouchenet, nous avons été particulièrement encouragés par leurs orientations, leurs conseils et leur assistance. Nous le remercions le Dr Chellali mohamed Reda postdoctoral à l'Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Allemagne de sa disponibilité de faire des mesures de nos échantillons avec des machines très précieuses tel que XPS, MEB, EDX et SAT. Ainsi, nous remercions également le Dr Sanat Kumar Mukherjee Enseignant –chercheurs au Département of Applied Physics, Birla Institute of Technology, Mesra, India de sa disponibilité de faire des mesures de nos échantillons avec des appareils très sophistiqué tel que DRX, IR , UV-visible et résistivité.

Nous adressons nos remerciements les plus respectueux à Dr. TOUIA Amina pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire et aussi pour son aide précieuse.

nous remercions sincèrement Dr. BEN SAFA Imad Khaled de nos avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce travail..

Un remerciement spécial à Mr.Sadek Ali KADARI, doctorant à université oran1 Ahmed Ben Bella , qui nous a accompagnés pendant 6 mois au laboratoire pour nous guider, nous conseiller et nous superviser sur le plan pratique.

Enfin, merci à tous les enseignants , camarades et les amies et tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

*À mes très chers parents, qu' ALLAH les garde et les protège
pour leurs soutien moral et financier, pour leurs encouragements
et les sacrifices qu'ils ont endurés.*

À mes frères Oussama et Mohammed Houssam

*À toute la familles Oulhaci notamment Abd Essalem ,
Abd Elkarim ,Tayeb , Rahma , Houria.*

À qui m'accompagnera sur le chemin de ma vie.

*À mon binôme Khadidja une amie qui a été a mes cotés
tous au long des années qui a partagé avec moi beaucoup
de choses.*

À toutes mes amies en particulier Kenza .

À tous les collègues de ma promotion.

À tous mes professeurs du primaire au supérieur.

Et à tous ceux qui me sont chers.

Imane



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

*À mes chers parents, qui ont tout sacrifié pour moi,
et grâce à eux je suis là , je leur dis à tous les deux, merci
beaucoup , vous êtes toujours dans mon cœur.*

À mon chers mari qui m'a toujours encouragé et soutenu

*À mon frère **Naim** et à mes sœurs **Wissam** et **Wafaà**
pour leurs encouragements.*

*À ma nièce **Boushra** et à toute ma famille.*

*À mon binôme **Imane** ,mon amie de primaire jusqu'à
maintenant ,elle a tous les remerciements pour les beaux
moments que j'ai leur vécu avec elle.*

*À mon encadreur qui ont contribué beaucoup de choses
pour ce projet et à tous mes enseignants du primaire
jusqu'à ce jour.*

À tout mes collègues de ma promotion.

À tous ceux qui me sont chers.

Khadidja

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique de la théorie des bandes dans un solide cristallin.....	6
Figure I.2 : Positionnement de la BC et de la BV dans le cas d'un conducteur ,d'un isolant et d'un semi-conducteur.....	7
Figure I.3 : Correspondance entre la valeur de la bande interdite (E_g) et la couleur perçue dans les semi-conducteurs	8
Figure I.4 : Représentation simplifiée des configurations électroniques dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque (idéal), de type-n et de type-p	10
Figure I.5 : Principaux procédés de dépôt de couches minces	12
Figure I.6 : représentation des Structures cristallines de ZnO en phase(a)rocksalt cubique (NaCl); (b) Zinc blende et (c) hexagonale wurtzite . Atomes de zinc en gris et oxygène en noir	14
Figure I.7 : Structure wurtzite et sites tétraédriques de ZnO	15
Figure I.8 : Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite	19
Figure II.1 : Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz	29
Figure II.2 :Photo de la chambre expérimentale du système de spray pyrolyse laboratoire de l'université d'Oran . (a) Four de dépôt type HOLMARC . (b)Tableau de commande	30
Figure II.3 : Schéma expérimentale du système de spray pyrolyse du modèle Holmarc (HO-TH0-04BT)	32
Figure II.4 : Compresseur	33
Figure II.5 : Régulateur de pression	33
Figure II.6 : pompe seringue.....	34
Figure II.7 : Système de chauffage du porte-substrat du bâti Holmarc	34
Figure II.8 : Fenêtre de programmation des processus de dépôt de films par HOLMARC ...	35
Figure II.9 :Substrats en verre et stylo à pointe de diamant	37

Figure II.10 : Organigramme présentées les différentes étapes de l'élaboration de ZnO pur et dopé Mo et Li	39
Figure II.11 : «a» :Acétate de Zinc .« b » :Acétate de lithium di-hydraté .« c » :Ammonium molybdate titra-hydraté	40
Figure II.12 : (a) Balance et (b) Agitateur thermique	41
Figure II.13 : Préparation de la technique expérimentale de dépôt.	43
Figure II.14 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X	45
Figure II.15 : Schéma de diffraction de Bragg	46
Figure II.16 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction RX	47
Figure II.17 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	48
Figure II.18 : Illustration de Spectre de transmittance	49
Figure II.19 : Exemple de détermination du gap optique utilisant la loi de TAUC.....	50
Figure II.20 :.Schéma de principe d'un spectromètre IR	51
Figure II.21 :Exemple de spectre infrarouge de la butanone	52
Figure II.22 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS	54
Figure II.23 : l'interaction électron-matière	54
Figure II.24 : Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c)	56
Figure II.25 : Représentation schématique de Principe de fonctionnement de la spectroscopie photoélectronique XPS	57
Figure II.26 : Le spectre XPS à gamme complète de films ZnO: Mo cultivés à 400 ° C avec une teneur en Mo de 2 at.%	57
Figure III.1 : spectres de diffraction X des couches minces de ZnO préparées avec différents dopages de Mo.	62
Figure III.2 : Variation de la taille des grains en fonction de la nature de ZnO.	63
Figure III.3 : spectre de EDX pour ZnO dopé Mo.	64
Figure III.4 : Photos MEB : gauche ZnO dope Mo et droite Cross section.	64
Figure III.5 : la distribution statistique avec fit gaussien :ZnO dope par MO.	65

Figure III.6: Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO préparées avec différents dopages de Mo.	66
Figure III. 7 : Variation du gap optique en fonction du dopage	67
Figure III.8 : Évolution des spectres de Diffraction des RX pour différentes Li concentrations obtenues par PSS technique.	69
Figure III.9: La variation de la taille des grains moyenne en fonction du concentration de Li dans la solution.	70
Figure III.10 : spectres Raman des films ZnO pur et ZnO dope par Lithium (Li)	71
Figure III.11 : Image de microscopie électronique à balayage MEB des films de ZnO non dopé (a) et dopé (b).	72
Figure III.12: la distribution statistique avec fit gaussien :(A) ZnO non dopé et (B) ZnO dope par Li	73
Figure III.13 : Analyse EDX correspondant à la couche mince ZnO préparée.	74
Figure III.14 : Spectre générale XPS . En insert : spectre XPS Li 1s (échantillon : ZnO dope par Li (6%)	75
Figure III.15 : spectroscopie infrarouges pour les couches ZnO non dope et ZnO dope par Li (2,4,6 %)	76
Figure III.16 : Résultat d'une analyse en APT d'un échantillant de 6 % Li-doped ZnO.....	77
Figure III.17 : Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO préparées avec différents dopages de Li.	78
Figure III.18 : Variation du gap optique en fonction du dopage.	79
Figure III.19 : L'évolution de la résistivité en fonction de la concentration de Li	80

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO	16
Tableau I.2 : Quelques propriétés optiques de ZnO	19
Tableau I.3 : représentation de quelques propriétés électriques de ZnO	20
Tableau II.1 : Propriétés physiques : Acétate de Zinc et Acétate de lithium di-hydraté ,Ammonium molybdate titra-hydraté	41
Tableau II.2 : Tableau récapitulatif des 7 séries de dépôt	42

Liste des abréviations

BC : Bande de Conduction.

BV : Bande de Valence.

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (en anglais : Chemical vapor deposition).

DRX : Diffraction des rayons X (en anglais **XRD** : X-Ray Diffraction).

EDX : Energy Dispersive X-ray.

FTIR : Spectroscopie infrarouges à transformée de Fourier (en anglais : Fourier Transform Infrared spectroscopy) .

HC : Hexagonale Compacte.

IR : Infrarouge.

ITO : Indium doped Tin Oxide.

MEB:Microscope Electronique à Balayage (en anglais **SEM**:Scanning Electron Microscopy).

MO: Oxydes métalliques (en anglais Metal Oxides).

OTC : Oxydes Transparents et Conducteurs.

PVD : Dépôt physique en phase vapeur (en anglais : Physical Vapor Deposition).

SAT: sonde atomique tomographique (en anglais **APT** : Atom probe tomography) .

UV: Ultra-Violet.

XPS : Spectroscopie photoélectronique par rayons X (en anglais : X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

ZB : Zinc Blende.

ZnO: Oxide de Zinc.

Table des matières

Introduction général..... 2

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et l'oxyde de zinc (ZnO)

I.1 :Théorie des bandes et familles des matériaux..... 6

I.2.Couleur des semi conducteurs 8

I.3 :Le dopage dans les semi-conducteurs..... 9

I.4 : Généralités sur les couches minces de ZnO..... 11

I.4.1 : Les principes applications des couches minces 11

I.4.2 : Techniques de dépôt des couches minces 11

I.5 : L'oxyde de zinc (ZnO)..... 12

I.5.1 : Le choix du ZnO 13

I.5.2 : Propriétés de l'oxyde (ZnO) 13

I.5.2.1 : propriétés structurale..... 13

I.5.2.2 : Propriétés optiques..... 18

I.5.2.3 : Propriétés électriques 19

I.5.2.4 : Propriétés chimiques et catalytiques 20

I.5.3 : ZnO comme oxydes transparents conducteurs (TCO)..... 20

I.5.4 : Les dopants du ZnO :..... 21

I.5.4.1 Dopage n du ZnO :..... 21

I.5.4 .2 : Dopage p du ZnO :..... 21

I.6 : Références..... 23

Chapitre II : Elaboration des couches minces de ZnO et technique expérimental de dépôt

Partie A : la technique de spray pyrolyse

II.1 : Spray Pyrolyse	27
II.1.1 : Principe général du procédé spray pyrolyse	28
II.1.2 : Mécanisme de déposition	28
II.1.3 : Montage expérimental Spray pyrolyse	30
II.1.3 .1 : Les caractéristiques principales	31
II.1.3 .2 : Les spécifications	31
II.1.4 : Les composants de base de l'appareil	32
II.1.5 :Le rôle des principaux éléments du bâti HOLMARC	33

Partie B : Procédure expérimentale

II.2 .1 : Préparation des substrats.....	36
II.2 .2 : Choix de substrat	36
II.2 .3 : Procédés de nettoyage des substrats	37
II.2 .4 : Mécanisme de formation de métal oxyde : (ZnO).....	38
II.2 .5 : Préparation des solutions	38
II.2 .5 .1 :Pour une solution ZnO non dopé.....	38
II.2 .5.2 : Pour une solution ZnO dopé Mo / Li.....	39
II.2 .6 : Propriétés physiques : Acétate de Zinc et Acétate de lithium di-hydraté, Ammonium molybdate titra-hydraté.	41
II.2 .7 : Conditions expérimentales	42
II.2 .8 : Synthèse des couches minces.....	42

Partie C : Les techniques des caractérisations

II.3.1 : Analyse structurale : Diffraction des rayons X (DRX)	44
II.3.1.1 : Le principe de DRX.....	44

II.3.1.2 : Détermination des distance inter réticulaire « la loi de Bragg »	45
II.3.1.3 : Détermination de la taille des grains	46
II.3.2 : La spectrophotométrie UV-Visible	48
II.3.2.1 : Principe de la spectrophotométrie	48
II.3.2.2 : Détermination du coefficient d'absorption.....	48
II.3.2.3 : Détermination de la largeur de la bande interdite.....	49
II.3.3 : La spectroscopie infrarouge IR	51
II.3.3 .1: Principe du spectrophotomètre infrarouge	51
II.3.4 : Analyse de la morphologie et compositions chimique (MEB-EDX)	52
II.3.4.1 : Principe du fonctionnement.....	53
II.3.4 .2 : L'électron secondaire	55
II.3.4 .3 : L'électron rétrodiffusé.....	55
II.3.4 .4 : Rayon x :.....	56
II.3.5 : La spectroscopie photoélectronique aux rayons X	56
II.3.5.1 : Principe de fonctionnement	56
II.3.5.2 : Analyse élémentaire	57
II.4. Références	58

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A : L'oxyde de zinc (ZnO) dopée par Molybdène (ZnO: Mo)

III.1 : Analyses structurales des couches.....	61
III.2 : Analyse de la composition chimique	63
III.3 :Analyse de la morphologie (MEB).....	64
III.4 : Les propriétés optiques	65

III.4.1 : Transmittance	65
III.4.2 : Calcule de lénergie de gap (Eg)	66

Partie B : L'oxyde de zinc (ZnO) dopée par Lithium (ZnO : Li)

III.5 : Analyses structurales des couches	69
III.5.1 : Diffraction des rayons X	69
III.5.2 :Raman spectroscopie.....	71
III.6 : Analyse de la morphologie (MEB).....	72
III.7 : Analyse de la composition chimique	73
III.7.1 : Microanalyse EDX.....	73
III.7.2 : Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	74
III.7.3 : Analyse par spectroscopie infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR)	76
III. 7.4 : Analyse par Sonde atomique tomographique (SAT).....	77
III.8 : Analyse optique.....	78
III.9 : Les propriétés électrique (résistivité).....	80
III.10 :Références.....	81
Conclusion général	83

Introduction générale

Introduction générale

L'oxyde Zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur II-VI [1]. La plupart des propriétés physiques du ZnO massif sont de ce fait bien connues depuis plusieurs décennies. Par la suite en partie, à cause de l'impossibilité de doper le ZnO de type p [2], Les avantages de l'oxyde de zinc sur son concurrent sont multiples : il est constitué d'éléments abondants sur terre[3], il est moins nocif, moins coûteux pour sa mise en œuvre comparé au GaN et est également déjà largement utilisé dans différents domaines industriels (pigments, etc...). Par conséquent, l'intérêt porté par la communauté scientifique au sujet de p-ZnO n'a cessé de croître au fil des années. Néanmoins, les applications potentielles de ZnO en optoélectronique sont encore à ce jour assez limitées à cause des difficultés rencontrées pour bien exploiter ses propriétés électroniques. En effet, la maîtrise de procédés permettant de stabiliser une conductivité de type-n et de type-p dans les semi-conducteurs est essentielle pour l'intégration de ceux-ci dans ces nouveaux dispositifs. Comme mentionné précédemment, ces dispositifs optoélectroniques sont élaborés à partir d'homojonction p-n, or la stabilisation de la conductivité de type-p dans ZnO reste un frein majeur à l'avènement de ce semi-conducteur en optoélectronique. Si un tel matériau pouvait être stabilisé durablement, le GaN pourrait sans doute à terme être remplacé par le ZnO pour la fabrication de composants électroniques inorganiques.

Compte tenu du contexte présenté précédemment, nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce mémoire à la possibilité de la formation de l'oxyde de zinc de type -n et de type-p sous forme de couches minces dans le but à terme d'utiliser dans d'autre projet pour la réalisation des homojonctions de ZnO p-n

Cependant le but de ce travail est de synthétiser et suivre par une étude structurale, chimique, optique et électrique de couches minces de ZnO non dopée et dopée par molybdène (Mo) et lithium (Li). La sélection de molybdène (Mo) et de lithium (Li) comme dopants de choix pour l'obtention du ZnO à caractère n et p, respectivement. Il faut bien noter que le choix du dopant est la clé de la réaction des semi-conducteurs de nature n ou p. En utilisant la pulvérisation chimique (spray-pyrolyse) située au centre de microscopie à l'Université d'Oran 1 Ahmed ben Bella. Cette technique offre par rapport aux procédés sous ultravide ,

un plus large choix de paramètres qui devrait permettre une meilleure maîtrise des caractéristiques du dépôt.

Ainsi cette mémoire est structurée en trois chapitres.

-  Dans le premier chapitre: les généralités sur les couches minces et l'oxyde de zinc (ZnO) où nous présenterons la théorie des bandes et familles de matériaux, le dopage dans les semi-conducteurs, techniques de dépôt des couches minces et l'oxyde zinc de manière générale ainsi quelques propriétés importantes du ZnO
-  Dans le second chapitre: comporte sur trois parties A ,B et C. Dans la partie A, nous présentons en détailles la technique de déposition des couche minces par spray pyrolyse et dans la partie B, nous portons un intérêt particulier aux procédures expérimentale de la formation de couches de ZnO et dans la partie les techniques de caractérisations utilisées.
-  Dans le troisième chapitre: Résultats et discussions est divise en deux parties A et B
Partie A : développement et caractérisations de plusieurs propriétés du ZnO non dope et dope par Molybdènes (Mo). Ce qui concerne la partie B : développement et caractérisations de plusieurs propriétés du ZnO non dope et dope par Lithium (Li) , ces deux parties sont essentiellement réservées aux résultats obtenus et leurs interprétations durant les cinq moins de mémoire.

Références :

- [1] Y.G. Habba, Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement: détection de gaz et dépollution de l'eau, in, Université Paris-Est, 2017.
- [2] Z.C. Feng, Handbook of zinc oxide and related materials: volume two, devices and nano-engineering, CRC press, 2012.
- [3] A. Taabouche, Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, in, Université de Constantine 1, 2010.

Chapitre I

Généralités sur les couches minces et l'oxyde de zinc (ZnO)

Chapitre I : Généralités sur les couches minces et l'oxyde de zinc (ZnO)

Dans ce premier chapitre, nous donnons un rappel sur la théorie des bandes et familles des matériaux, puis le dopage dans les semi-conducteurs, dans un dernier temps une description de matériau étudié l'oxyde de zinc (ZnO), nous parlerons de sa structure cristallographique, sa structure électronique des bandes, et ses propriétés optiques.

I.1 : Théorie des bandes et familles des matériaux

Dans un atome isolé, les électrons possèdent des niveaux d'énergie quantifiée (par exemple dans le cas du zinc de configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$), c'est-à-dire avec des énergies bien définies. Lorsqu'un atome isolé est mis en présence, les électrons vont interagir entre eux provoquant un décalage des niveaux énergétiques. Ce décalage est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux électrons ne peuvent jamais avoir le même état quantique, et par conséquent le même état énergétique. En continuant à assembler les atomes afin de former le réseau constituant un solide (figure I.1), les niveaux énergétiques possibles des électrons se répartissent de plus en plus, la notion de structure électronique laissant alors place à la notion de structure de bandes. Ces bandes sont séparées par des zones d'énergie interdites aux électrons.

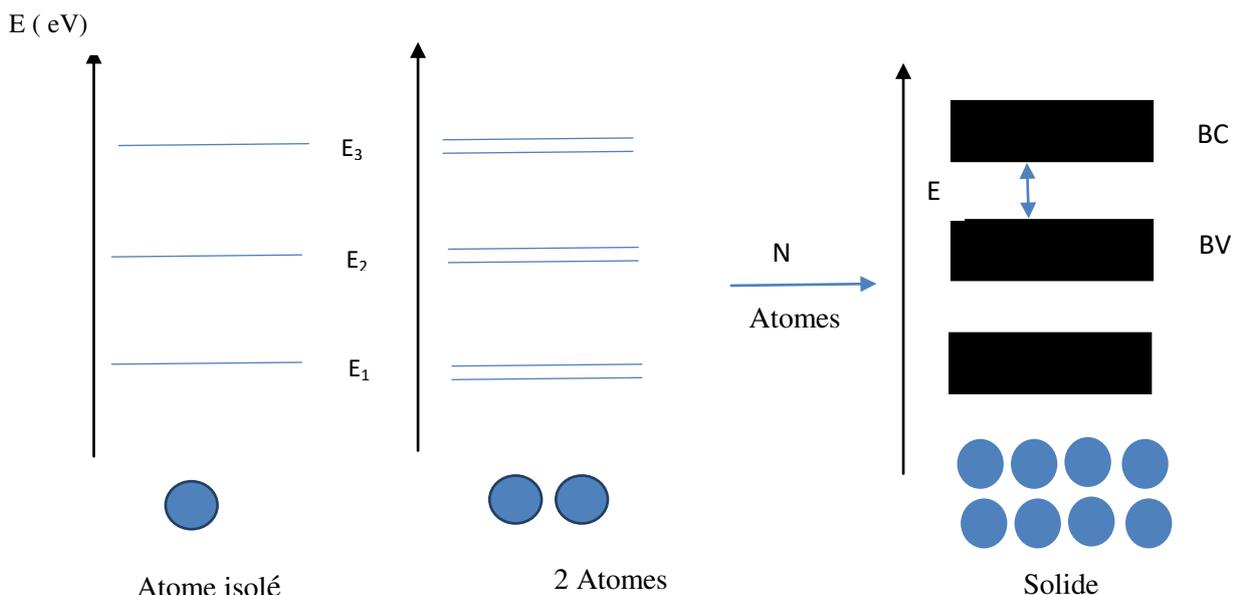


Figure I.1: Représentation schématique de la théorie des bandes dans un solide cristallin.

Afin de respecter l'ordre de remplissage des niveaux électroniques, en commençant par remplir le système par les niveaux les plus stables énergétiquement (règle de Klechkowski), les électrons périphériques peuvent alors se situer dans deux bandes permises différentes : la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). La bande de valence est la dernière bande d'énergie complètement remplie d'électrons alors que la bande de conduction est la bande suivante avec une énergie supérieure pouvant être vide ou partiellement remplie par les électrons de valence. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (ou band gap E_g) dont la valeur E_g est caractéristique du semi-conducteur ou de l'isolant considéré. L'écart énergétique entre BV et BC va alors déterminer les propriétés électroniques du matériau, à savoir son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur.

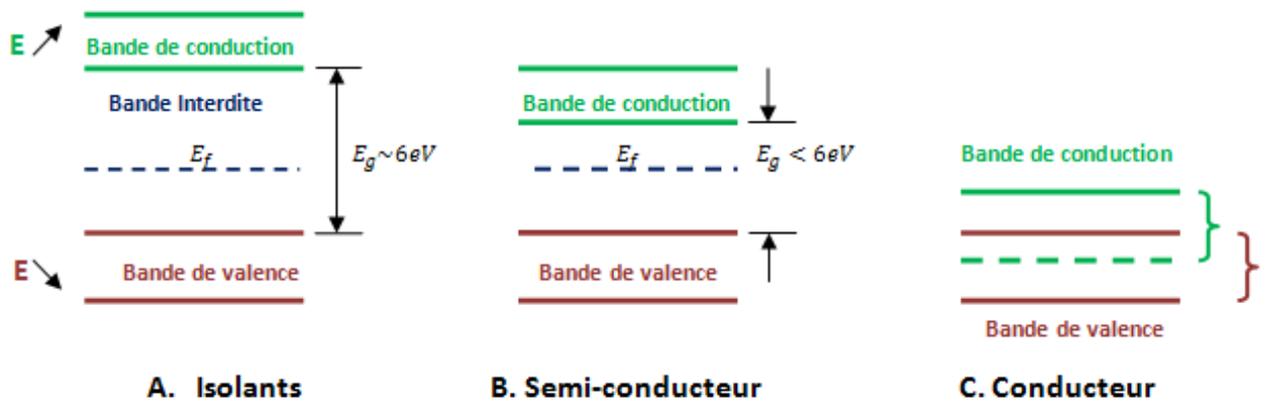


Figure I.2 : Positionnement de la BC et de la BV dans le cas d'un conducteur, d'un isolant et d'un semi-conducteur

- ☞ Dans le cas d'un matériau isolant électrique, par exemple la silice, le quartz ou le diamant (résistivité comprise entre 10^{14} et $10^{17} \Omega \cdot m^{-1}$), les bandes de conduction et de valence sont séparées par une bande interdite importante ($E_g > 6 \text{ eV}$) comme le montre (la figure I.2).
- ☞ Pour un matériau conducteur (métal), par exemple l'or et le cuivre (qui possèdent des conductivités électriques élevées supérieures à $10^7 \text{ S} \cdot m^{-1}$), la BC et la BV se recouvrent et le niveau de Fermi (E_f), souvent considéré comme le niveau d'énergie plus haut occupé par les électrons, se situe au centre de la bande BC + BV.
- ☞ Enfin dans le cas qui nous intéresse plus particulièrement, celui des semi-conducteurs, la BC et la BV sont séparées par une bande interdite de plus faible énergie. Un apport

d'énergie plus modéré (sous forme de lumière, de chaleur, d'électricité...), mais toujours supérieur à l'énergie de la bande interdite va permettre l'excitation d'un électron de la BV à la BC et ainsi induire une conductivité électrique dans le matériau. On différencie généralement les semi-conducteurs en deux catégories distinctes : les semi-conducteurs à faible gap tel que Si, Ge ou GaAs, couramment utilisés en électronique et possédant un gap inférieur à 1,5 eV et les semi-conducteurs à large bande supérieure à 1,5 - 2 eV comme dans le cas de TiO₂, ZnO, GaN... Dans notre mémoire, nous concernerons sur la deuxième catégorie de semi-conducteurs. [1]

I.2 : Couleur des semi-conducteurs

Concernant les semi-conducteurs à large bande, la couleur de ces derniers est directement reliés à la valeur du gap optique par la relation $E(\text{eV}) = (hc)/\lambda \approx 1239,9/\lambda \text{ (nm)}$. Sachant que l'œil humain n'est sensible qu'à des longueurs d'onde comprises entre 380 et 780 nm (visible) (soit de 3,1 à 1,6 eV), un matériau présentant un gap optique supérieur à 3 eV (c'est-à-dire absorbant dans le domaine de l'UV) nous apparaîtra blanc, par exemple ZnO, TiO₂ ou GaN, tandis qu'un matériau avec un gap optique inférieur à 1,5 eV (c'est-à-dire absorbant tout le spectre du visible) nous apparaîtra noir comme Si, Ge ou GaAs. Dans le cas intermédiaire, le semi-conducteur présentera une coloration variant du jaune (par exemple CdS : $E_g \approx 2,5$ eV) à l'orange (AlAs, GaP : $E_g \approx 2,2$ eV) voire même rouge (CdSe : $E_g \approx 1,8$ eV) en fonction de la valeur de son gap optique (voire la figure I.3).

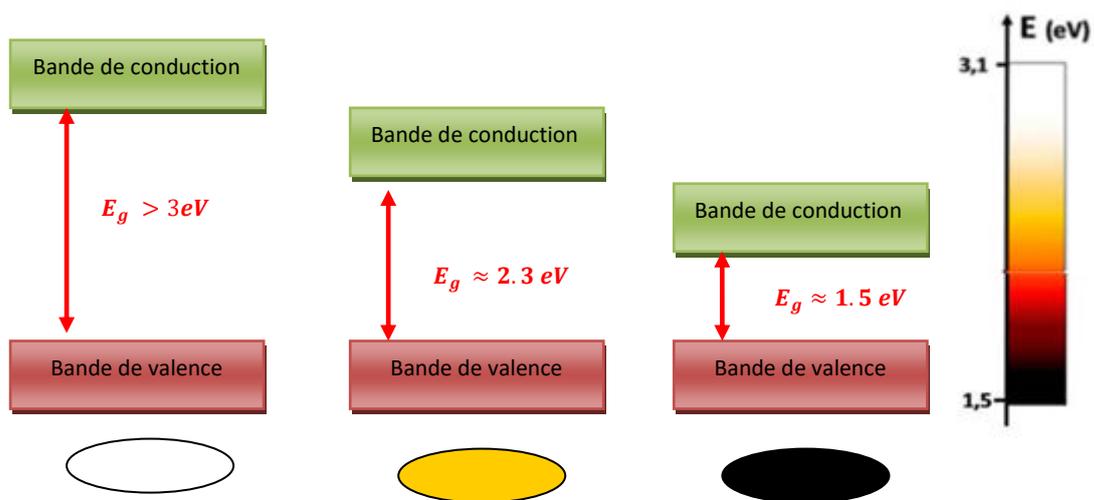


Figure I.3 : Correspondance entre la valeur de la bande interdite (E_g) et la couleur perçue dans les semi-conducteurs

I.3 :Le dopage dans les semi-conducteurs

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont en grande partie liées au dopage. Dans le cas des semi-conducteurs, une énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite est suffisante pour promouvoir un électron de la BV à la BC et le niveau de Fermi est situé au milieu de cette bande interdite (voir la figure I .4). On parle alors de semi-conducteurs intrinsèques. Dans la réalité, les semi-conducteurs ne sont jamais parfaits et présentent tous des défauts structuraux ou des impuretés chimiques naturelles ou volontaires. Dans ce cas-là, on parle alors de semi-conducteurs extrinsèques. La présence de ces défauts ou impuretés va avoir des répercussions sur les propriétés électriques de ces matériaux. Il est alors possible de modifier la structure électronique des matériaux à l'aide de dopages intentionnels, c'est-à-dire en insérant des atomes étrangers dans les semi-conducteurs. L'apport d'impuretés dans le réseau atomique va créer de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite et ainsi modifier les propriétés des matériaux. On distingue deux types différents de dopage conduisant à deux types de conductivité dans les semi-conducteurs selon la nature des porteurs de charges majoritaires présents : la conductivité de type-n, qui est assurée par les électrons dans la BC, et la conductivité de type p assurée par les lacunes électroniques. Ces deux types de conductivité sont caractérisés par deux configurations différentes comme le montre la figure I.4 .

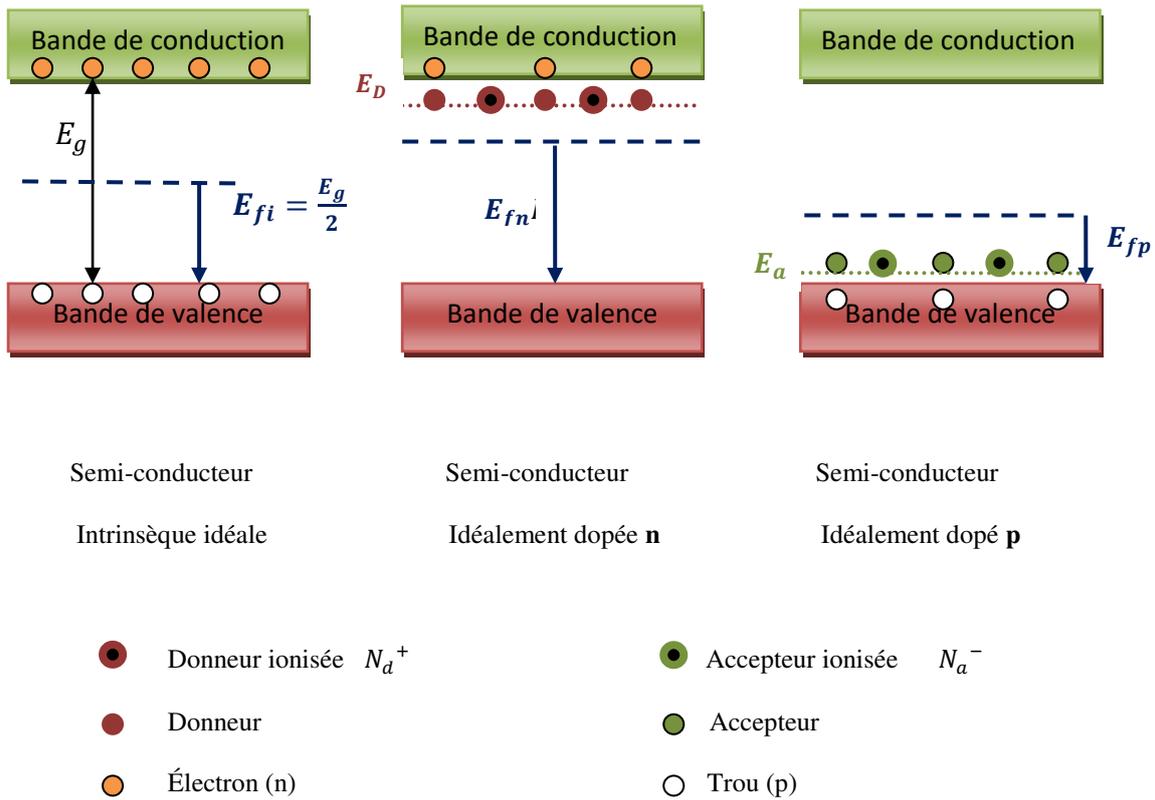


Figure I.4: Représentation simplifiée des configurations électroniques dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque (idéal), de type-n et de type-p.

La conductivité de type-n est obtenue à l'aide d'un dopage n. Ce dopage consiste à substituer un élément de notre semi-conducteur par un élément possédant un électron supplémentaire. Cela va se répercuter par la formation d'un niveau donneur d'électron sous la bande de conduction (avec le niveau de Fermi qui va se déplacer pour se situer entre la BC et ce niveau donneur).

Dans le cas d'un dopage p, un élément de notre semi-conducteur est remplacé par un élément possédant un électron de moins. Un niveau accepteur d'électrons va alors se créer juste au-dessus de la bande de valence et le niveau de Fermi va se positionner entre ce niveau accepteur et la BV.

I.4 : Généralités sur les couches minces de ZnO

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé " substrat ". Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte que cette faible distance entre les deux surfaces limites reste de l'ordre du μm , ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [2] . Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue mécanique) par exemple :

conductivité électrique : métallisation de la surface, par exemple ; pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage.

optique : tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareils photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), dorure de leur visière pour éviter l'éblouissement.

Economique : élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique. [3]

I. 4.1 : Les principes applications des couches minces

Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réfléchissantes (miroirs) [4]et antireflets [5],l'électricité avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices.

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines. On peut citer l'électronique, l'optique, la photonique , le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité) [6].

I.4.2 : Techniques de dépôt des couches minces

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques [7]L'état physique et la manière dont le matériau est transféré sur le substrat permettent de différencier les divers procédés. Selon la nature du processus, il existe de nombreuses techniques de dépôt de ZnO qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques.[3]

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution [8] l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [9], la voie sol-gel [10]. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD » (figure I.5).

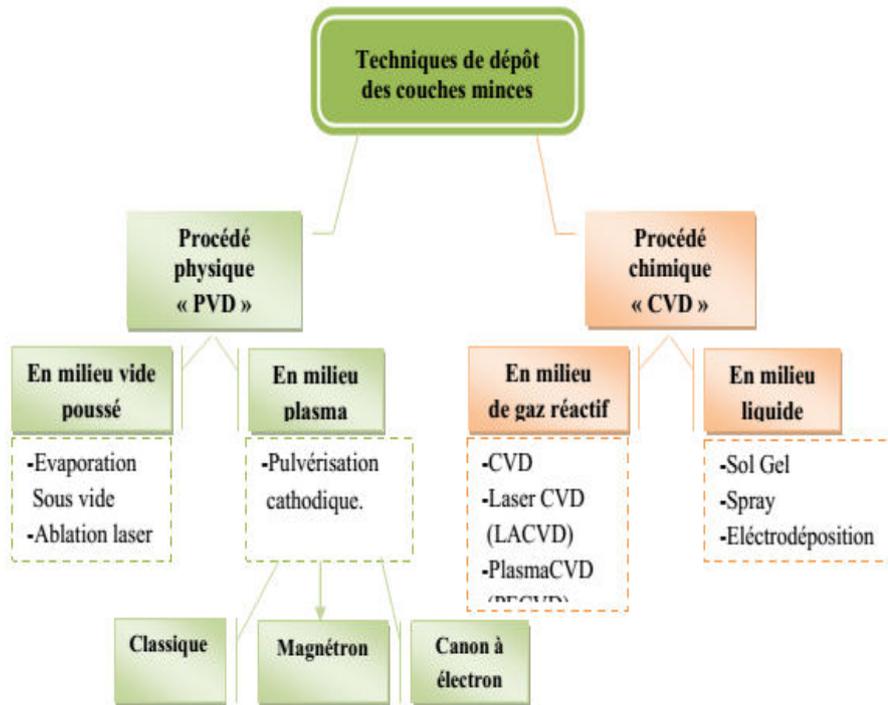


Figure I.5 : Principaux procédés de dépôt de couches minces[8]

I.5 : L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule ZnO , abondant sur terre et non toxique [11]. Le ZnO a attiré beaucoup d'attention dans la communauté scientifique en tant que "matériau du futur". Depuis 1935 [12], l'intérêt pour le ZnO (ZnO) n'a cessé de croître car il appartient au semi-conducteur de type N avec une énergie de bande interdite directe de 3,37 eV [13], ce qui le rend transparent en lumière visible et fonctionne en lumière ultraviolette. Jusqu'à la longueur d'onde bleue [14]

Il a une très grande mobilité des porteurs ($> 100 \text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$ à RT $> 2000 \text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$ à 80 K)[15], une grande énergie de liaison aux excitons à 60 meV à température ambiante[14], excellente stabilité thermique et chimique contre la photo-corrosion[16, 17] supérieure à celles de GaN [18, 19], bonnes propriétés piézoélectriques et biocompatibilité[13], ainsi que la capacité d'élaboration sur des substrats monocristaux [14].

On peut citer d'autres aspects favorables de ZnO qui sont le faible seuil de puissance pour le pompage optique et la biocompatibilité.

Il est ainsi devenu particulièrement attractif pour différentes applications en microélectronique, électronique de spin, mais aussi dans le domaine médical. Beaucoup de difficultés ont été surmontées dans la fabrication du ZnO ; spécialement le type p ; réalisé actuellement ce qui a permis le développement de multiples dispositifs [20, 21].

I.5.1 : Le choix du ZnO

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre [22]. C'est un avantage indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO_2 et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [23]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

I.5.2 : Propriétés de l'oxyde (ZnO)

Dans la nature l'oxyde de zinc (ZnO) est plus connu sous le nom de zincite. Il appartient à la famille des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI.

I.5.2.1 : Propriétés structurales

I.5.2.1 . a : Structure cristalline

L'oxyde de zinc possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Rocksalt, la phase blende et la phase Wurtzite, illustrées dans la figure (I.6).

La phase hexagonale compacte B4 de type Wurtzite [24, 25] fait partie du groupe (P6₃mc)[26], à l'état naturel il est connu sous le nom Zincite, qui est stable dans les conditions thermodynamiques normales (à la température ambiante)[24, 26].

Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Zinc blende), qui est instable et obtenue à des pressions élevées[27], est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique,

L'application d'une grande pression hydrostatique (10^{-15} GPa)[28] au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (cubique à faces centrées Rocksalt NaCl) qui est métastable et peut persister à pression atmosphérique.

Ces structures sont illustrées sur la figure I.6

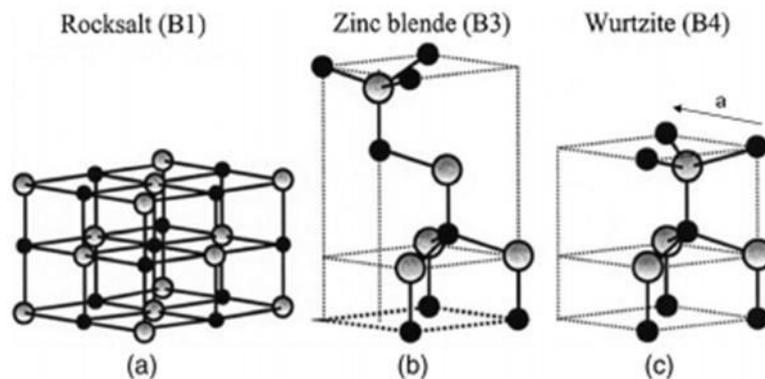


figure I.6 : représentation des Structures cristallines de ZnO en phase

(a) rocksalt cubique(NaCl);(b) Zinc blende ; et (c)hexagonale wurtzite .

Atomes de zinc en gris et oxygène en noir[29]

Dans ce mémoire nous nous intéressons uniquement à la structure la plus stable de type Würtzite qui est décrite par deux réseaux hexagonaux compacts ,dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [30](La maille élémentaire comprend deux côtés $a=b$ séparés par un angle de 120°), et les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure I.7).La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

$$O^{2-} : (0,0,0) ; (2/3,1/3,1/2)$$

$$\text{et } Zn^{2+} : (0,0,3/8) ; (2/3,1/3,7/8) [31] .$$

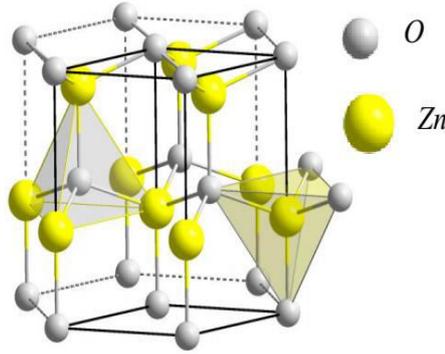


figure I.7 : Structure wurtzite et sites tétraédriques de ZnO,[32]

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situé aux sommet d'un tétraèdre .En réalité, l'atome de Zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans la direction parallèle à l'axe c . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [33].

Le paramètre u est sans dimension, et définit la longueur du lien parallèle à l'axe (oz).

Ce paramètre est lié aux paramètres de maille par la relation suivante :

D'après cette relation, on remarque que si le rapport (c/a) augmente le paramètre u augmente . La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} a^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2 c^2$$

La condition de stabilité de cette structure est :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414$$

Où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

Pour une structure hexagonale compacte (H.C), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8} R_c \quad \text{Avec :} \quad \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{3}{8}} \quad \text{et} \quad 2R_a < a$$

Dans les coordonnées partielles d'une structure de wurtzite idéale :

$$u = \frac{3}{8} = 0.375$$

Dans le tableau (I.1), on présente un récapitulatif de quelques caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [34-36] laissant des espaces vides de rayon 0.95Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [35].

Réseau		Hexagonal, Wurtzit	
Paramètre de maille		a= 3,2499 Å c/a = 1,6019 c=5,2060 Å	
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺ , les plus proches Voisins		Suivant l'axe c d= 1,96 Pour les trois autres d= 1,98	
Rayon Ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn _{neutre} = 1,31 Å O _{neutre} = 0.66 Å	
	Liaison ionique	Zn ²⁺ = 0,60 Å O ²⁻ = 1.38 Å	
Rayon cristallin pour une coordination Tétraédrique		Zn ²⁺ = 0,74 Å O ²⁻ = 1.24 Å	

Tableau I.1 Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO[37]

I.5.2.1 .b. Structure électronique de bande

L'oxyde de zinc de structure hexagonale compacte wurtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact constitués respectivement de Zn^{2+} et de O^{2-} décalés. Chaque cation (Zn^{2+}) est en configuration tétraédrique, entouré par quatre anions (O^{2-}) et vice versa. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente sp^3 . On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

O : $1s^2 2s^2 2p^4$

Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

La figure I.7 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO ainsi que la séparation de ces deux bandes. Dans cette structure il existe six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc .

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point $\Gamma(k=0)$.

La valeur de cette bande interdite est d'environ 3.37 eV à 300 K [38]Ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite , correspondant à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet de longueur d'onde 380 nm environ

Cette bande interdite, qui correspond à l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un électron pour le faire passer de la bande de valence à la bande de conduction, est déterminante pour les propriétés optiques et électroniques de ZnO.

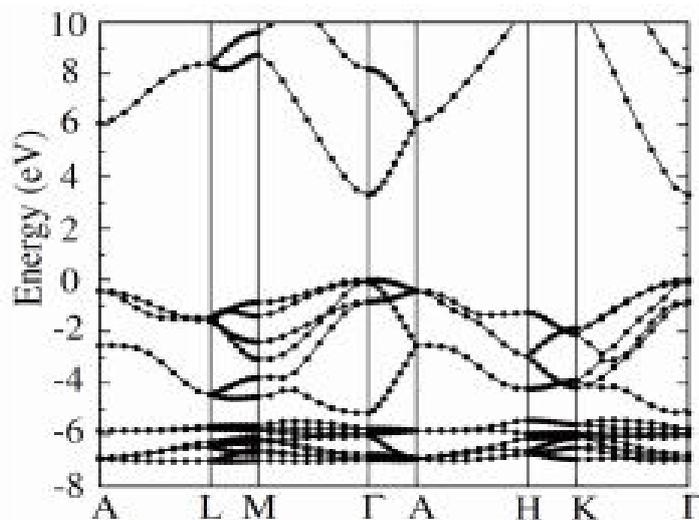


Figure I.7 : Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite [39]

I.5.2.2 : Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur transparent en lumière blanche, mais opaque aux rayonnements UV à partir de 365 nm .Il possède un large gap optique pouvant varier de 3,1 à 3,4 eV[40] . Ce grand gap caractérise la transparence du ZnO qui n'absorbe pas les photons d'énergie au-delà de cette valeur, soit à des longueurs d'onde supérieures à 370-700 nm (transparent dans le visible et les infrarouges).

Tandis que la réflectivité de la lumière dans le domaine IR est grande, dans tout le spectre visible et proche infrarouge, le ZnO présente une très bonne transparence (0,4- 2,5 μm)[41] .donc un bon guide d'onde optique.

Son indice de réfraction varie selon le type d'oxyde (poudre, massif, couche mince) et le mode de préparation. Selon le dopage, le ZnO devient un matériau luminescent [42]. Le tableau (I-2) représente quelques propriétés optiques de ZnO.

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme couches minces et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches . L'amélioration de la stichométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite[43, 44].

A partir de la courbe de transmission d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde, on peut calculer le coefficient d'absorption α par la formule ci-dessous [45].

$$TRd = (1 - R)exp(-\alpha d)$$

avec :

T : la transmission (%) . **R** : le coefficient de réflexion (%) . **d** : l'épaisseur de la couche (nm). Sachant le coefficient d'absorption α , on peut déterminer le gap optique (E_g) en utilisant :la relation suivante :

$$\alpha(h\nu)^2 = A^*(h\nu - E_g)$$

A* : constante . **ν** : fréquence d'absorption

Transmittance (%)	Supérieure à 90%
Coefficient d'absorption (cm^{-1})	10^4
Indice de réfraction n	variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [46-48]
Energie de liaison d'excitation (mev)	60

Tableau I-2 : Quelques propriétés optiques de ZnO.

I.5.2.3 : Propriétés électriques

Le ZnO est un matériau semi-conducteur dégénéré intrinsèque du large bande gap à température ambiante et compris entre (3,2 et 3,3 eV) ,ayant une grande conductivité de type n, cette conductivité est due à la déviation de la stœchiométrie cette dernière due aux lacunes d'anions (O) [49] ou d'un excès des interstitielles des cations (Zn) [49] , et/ ou la présence des impuretés (dopants), célèbre .

Dans ce dernier cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité, ou par des atomes monovalents, si l'on veut la réduire ;ceci modifie également les propriétés optiques du matériau . [50, 51]

les propriétés électriques peuvent être modifiées par la présence d'un changement en procédé de sa synthèse chimique ou largement modifié par traitement thermique sous hydrogène ou sous oxygène ou par dopage que l'on utilise peuvent appartenir aux groupes III ou IV du tableau périodique , tel que le gallium (Ga)[52] , le bore B [52], l'indium (In)[53] , l'aluminium (Al) [54], etc) , en particulier par substitution cationique.

Le ZnO est considéré comme un bon candidat pour les appareils électroniques et optoélectroniques. ZnO est un matériau piézoélectrique et photoconducteur[55].

Conductivité de type n ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$> 5.10^3$
Mobilités des électrons ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	20 – 30
Densités électroniques N (cm^{-3})	$10^{18} - 10^{20}$
Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$10^{-4} - 10^9$

Tableau I-3 : représentation de quelques propriétés électriques de ZnO

I.5.2.4 : Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de sa mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [56]

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [57]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [54]. ou encore l'oxydation des phénols [58]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [59], ou la photo dégradation de la rhodamine B [60] etc....

I.5.3 : ZnO comme oxydes transparents conducteurs (TCO)

Les oxydes conducteurs transparents (TCOs) sont fabriqués à base d'oxydes métalliques d'éléments simple, binaire et plus récemment multiples .ils pouvant présenter la double propriété d'avoir une haute conductivité électrique et une bonne transparence dans le domaine du visible.[22] .ces doubles propriété dépendent de la taille des grains qui, usuellement, croient avec l'épaisseur du film . Les TCO les plus connus sont les oxydes d'étain(TiO_2), de zinc(ZnO)[61] et de gallium, d'indium, de cadmium.

Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés , c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC),

voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO, de l'ordre (~ 3 à 4 eV) [62] les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. ils sont des matériaux remarquables dans de plusieurs applications (optoélectroniques, en photovoltaïques, électrochromiques et environnementales...etc.).

I.5.4 : Les dopants du ZnO :[63]

I.5.4.1 :Dopage n du ZnO :

Il y a deux groupes des dopants de type n :

Groupe III: Al, Ga, In

- En substitution sur les sites Zn.
- Conductivité élevée ex : $6.2 \cdot 10^{-4}(\text{cm}^{-1})$.

Groupe VII : Cl , I

- En substitution sur les sites O.

I.5.4 .2 : Dopage p du ZnO :

Groupe I : Li, Na, K, Cu, Ag.

Lacunes des sites Zn (pb solubilité faible, niveau profond dans le gap, pb eninterstitiel : donneurs)

Groupe V : N, P, As

Lacunes en site O. (faible contribution à la conduction p).

L'approche Azote(N) est la plus prometteuse. (N_2, N_2O, NH_3, Zn_3N_2)

Le dopage p du ZnO est un challenge important et une des clefs du développement des composants en ZnO.

I.6 : Références

- [1] A. SOUICI, G. de Cristallographie, Physique des Semi-conducteurs, in, Faculté des Sciences Exactes, Université Abderrahmane Mira. Bejaia, Algérie, 2013.
- [2] T. Ait-Ahcène, Elaboration, étude nanostructurale et propriétés électriques de nanomatériaux du système ZnO-Bi₂O₃, (2007).
- [3] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, in, Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.
- [4] R.B. Barnes, M. Czerny, Concerning the reflection power of metals in thin layers for the infrared, *Physical Review*, 38 (1931) 338.
- [5] K.B. Blodgett, Use of interference to extinguish reflection of light from glass, *Physical Review*, 55 (1939) 391.
- [6] B. Terris, T. Thomson, Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media, *Journal of physics D: Applied physics*, 38 (2005) R199.
- [7] F. Chouikh, Y. Beggah, M.S. Aida, Physical Properties of Undoped and Doped ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis for Photovoltaic Application, *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 3 (2014) 51.
- [8] K. Bedoud, R. Saidi, H. Nezzari, Elaboration des Couches Minces du ZnO Déposé par la Méthode Spray Pyrolysis à partir de Trois Sources: Application Capteur de Température, in: The International congress for applied mechanics, VIIIèmes Journées d'Etudes Techniques–JET'2014, 2014.
- [9] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J. Ramos-Barrado, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin solid films*, 426 (2003) 68-77.
- [10] M. Maache, Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse, in, Université Mohamed Khider-BISKRA, 2005.
- [11] H. Kühn, M. Curran, Chrome yellow and other chromate pigments, in: *Artists' pigments; A handbook of their history and characteristics*, 1986, pp. 187-217.
- [12] C. Bunn, The lattice-dimensions of zinc oxide, *Proceedings of the Physical Society*, 47 (1935) 835.
- [13] S. Pearton, D. Norton, K. Ip, Y. Heo, T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Progress in materials science*, 50 (2005) 293-340.
- [14] C. Jagadish, S.J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*, Elsevier, 2011.
- [15] O. Game, U. Singh, T. Kumari, A. Banpurkar, S. Ogale, ZnO (N)–Spiro-MeOTAD hybrid photodiode: an efficient self-powered fast-response UV (visible) photosensor, *Nanoscale*, 6 (2014) 503-513.
- [16] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films, *Thin solid films*, 517 (2009) 1572-1576.
- [17] K. Konan, B. Hartiti, B. Aka, A. Ridah, K. Dakhsi, Y. Arba, P. Thevenin, Propriétés structurales et optiques de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) texturées (002) par voie sol-gel via spin-coating, *Afrique SCIENCE*, 6 (2010) 29-37.
- [18] P. Tsaytler, H.P. Harding, D. Ron, A. Bertolotti, Selective inhibition of a regulatory subunit of protein phosphatase 1 restores proteostasis, *Science*, 332 (2011) 91-94.
- [19] S. Pearton, D. Norton, K. Ip, Y. Heo, T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Superlattices and Microstructures*, 34 (2003) 3-32.

- [20] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO, *Nature materials*, 4 (2005) 42-46.
- [21] J.-P. Mosnier, S. Chakrabarti, B. Doggett, E. McGlynn, M. Henry, A. Meaney, P-type nitrogen- and phosphorus-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on sapphire substrates, in: *Zinc Oxide Materials and Devices II*, International Society for Optics and Photonics, 2007, pp. 64740I.
- [22] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, in, Paris, ENSAM, 2009.
- [23] R. Schroeder, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, (2001).
- [24] N.H. Kim, H.W. Kim, Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering, *Materials Letters*, 58 (2004) 938-943.
- [25] H. Hartnagel, A. Dawar, A. Yain, C. Jajadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Inst, Of Physics, Bristol, (1995).
- [26] F.-G. Kuang, X.-Y. Kuang, S.-Y. Kang, M.-M. Zhong, X.-W. Sun, Ab initio study on physical properties of wurtzite, zinblende, and rocksalt structures of zinc oxide using revised functionals, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31 (2015) 700-708.
- [27] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins, Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances, *Advanced materials*, 24 (2012) 2945-2986.
- [28] P. Erhart, Intrinsic point defects in zinc oxide: modeling of structural, electronic, thermodynamic and Kinetic properties, in, Technische Universität, 2006.
- [29] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of applied physics*, 98 (2005) 11.
- [30] G. Huertas, Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium, in, 2006.
- [31] A. MAZOUZ, Étude du co-dopage sur les propriétés structurales optiques et électriques des couches minces d'oxyde de Zinc, in, 2018.
- [32] F. BENSMAIN, Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau, in, 2015.
- [33] M. Bekhouche, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO pures et dopées en Bi par voie Sol-gel, in.
- [34] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, in, Masson & Cie, Paris, 1962.
- [35] A. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO, *Physical Review B*, 61 (2000) 15019.
- [36] G. Ferblantier, A. Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France,(2002).[10]-JL Deschanvres, B. Bochu et JC Joubert, *J. Phy. I. III France*, 4 1243-12513333.
- [37] A. Bouhalouane, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW, mémoire de magister, université des science et de la technologie d'Oran, (2003).
- [38] H. Morkoç, *Handbook of nitride semiconductors and devices*, Materials Properties, Physics and Growth, John Wiley & Sons, 2009.
- [39] A. Janotti, C.G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports on progress in physics*, 72 (2009) 126501.
- [40] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *Journal of applied physics*, 83 (1998) 5447-5451.

- [41] C. Sheppard, Structural and Optical Characterization of a Si: H and ZnO Thesis, Faculty of Science at the Rand Afrikaans University, (2002).
- [42] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouane, M. Troyon, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, 80 (2003) 438-445.
- [43] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.-H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 3518-3520.
- [44] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. Gu, T. Fahidy, On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films, *Journal of physics D: Applied physics*, 31 (1998) L71.
- [45] N. Bauduin, Depot de couches minces d'oxyde d'étain pur ou dope par procede plasma cvd basse pression: caracterisation energetiques et reactionnelle de la decharge par techniques spectroscopiques et modelisation, in, Paris 6, 2001.
- [46] E. Bachari, G. Baud, S.B. Amor, M. Jacquet, Structural and optical properties of sputtered ZnO films, *Thin solid films*, 348 (1999) 165-172.
- [47] T. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures, *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 35 (2000) 1193-1202.
- [48] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, in, 2004.
- [49] S. Maniv, W. Westwood, E. Colombini, Pressure and angle of incidence effects in reactive planar magnetron sputtered ZnO layers, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 20 (1982) 162-170.
- [50] H. Nassima, SYNTHESE CHIMIQUE ET CARACTERISATION DES COUCHES NANOMETRIQUES DE ZnO PUR ET DOPE, in, Université d'Oran.
- [51] Y. Kageyama, Y. Taga, Anisotropy of deposition rate in magnetron sputtering of CeO₂, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 9 (1991) 604-608.
- [52] S. Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, in, Grenoble, 2012.
- [53] A. Tiburcio-Silver, J. Joubert, M. Labeau, Propriétés électriques et optiques de couches minces de ZnO et ZnO dopé à l'indium, obtenues par le procédé Pyrosol, *Journal de Physique III*, 2 (1992) 1287-1303.
- [54] A. Hafdallah, Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, (2007).
- [55] E. Defaÿ, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb (Zr, Ti) O₃ sur silicium pour applications aux microsystemes, in, Lyon, INSA, 1999.
- [56] G.C. Bond, Heterogeneous catalysis, (1987).
- [57] J.M. Davidson, C.H. Lawrie, K. Sohail, Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995) 2981-2989.
- [58] M.C. Markham, M.C. Hannan, S. Evans, Factors Influencing the Oxidation of Phenols, Catalyzed by Zinc Oxide and Light, *Journal of the American Chemical Society*, 76 (1954) 820-823.
- [59] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, Reaction mechanism of electroless metal deposition using ZnO thin film (I): process of catalyst formation, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995) 428-432.
- [60] S. Rabaste, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe, in, Université Claude Bernard-Lyon I, 2003.
- [61] H. SERRAR, Elaboration et caractérisations de couches minces à base d'oxydes, in, Université de Constantine I.

- [62] S. Faÿ, l'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, in, EPFL, 2003.
- [63] J.-L. Sentailler, G. Chichignoud, B. Ferrand, G. Feuillet, F. Levy, C. Calvat, G. Basset, M. Couchaud, A. Basset, Journée thématique INP Grenoble-Minatec, Cristallogenèse Haute Température: Application aux semiconducteurs grand Gap, (2007).

Chapitre II

Elaboration des couches minces de ZnO et technique expérimental de dépôt

Chapitre II : Élaboration des couches minces de ZnO et technique expérimental de dépôt

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par spray pyrolyse , nous allons également présenter quelques techniques expérimentales et de caractérisations utilisées dans notre travail .

Partie A : la technique de spray pyrolyse

- ☞ C'est une méthode attractive pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface.
- ☞ C'est une méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules solaires : l'aspect rugueux de couches obtenues par cette méthode permet de piéger la lumière. [1]
- ☞ Les couches minces préparées par cette technique sont de bonne qualité.
- ☞ C'est une technique très peu coûteuse et économique. Elle est industrialisable.
- ☞ La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.[2]
- ☞ Les films de ZnO préparés par cette méthode montrent d'excellentes propriétés optique, électrique et structurale.[3]

À partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail [4].

II.1 : Spray Pyrolyse

Le procédé " spray pyrolyse "est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces. Il se compose de : spray et pyrolyse.

- ☞ **Spray** : est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

- ☞ **Pyrolyse** : on remarque qu'il a diverses définitions. Une infrastructure qui intègre les différentes descriptions est : "la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydant , une dégradation de ses produits chimiques aux petites molécules volatiles". Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.[5]

II.1.1 : Principe général du procédé spray pyrolyse

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés[6] . L'expérience peut être réalisée à l'air [7], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [8]. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui compose la réaction des précurseurs [9]. Les changements que les gouttelettes subissent, après formation, peuvent être récapitulés comme suit [10, 11]:

- ☞ changements de la température, dû au gradient de la température entre le bec (atomiseur) et la surface du substrat ;
- ☞ changements de la vitesse, en raison de l'effet aérodynamique;
- ☞ changements de la taille et de la composition provoqués par évaporation.

Le point auquel ces transformations (changements) ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et finalement, du profil de la température entre le bec et le substrat.

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

1. Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne.
2. Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse. [12]

II.1.2 : Mécanisme de déposition

Vigüé et Spitz ont proposé des processus qui permettent de suivre la décomposition des gouttelettes en fonction de la température du substrat.

- ☞ **processus A** : les projections des gouttelettes sur le substrat s'évaporent et laissent un précipité sec dans lequel la décomposition se produit.
- ☞ **processus B** : il y a évaporation du solvant avant l'arrivée des gouttelettes sur la surface du substrat et s'en suit une décomposition, les précipités formés arrivent sur le substrat chaud.
- ☞ **processus C** : le solvant se vaporise lorsque la gouttelette s'approche du substrat , Alors les précipités fondent et se vaporiser sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD .
- ☞ **processus D** : à haute température, le composé métallique se vaporise avant qu'il atteigne sur le substrat et la réaction chimique a lieu dans la phase de vaporisation.

Les processus A et D mènent aux films rugueux ou non adhérents . Des films adhérents ont été obtenus par CVD à des bases températures (processus C) .Cependant les processus A et B permettent la formation des films adhérents de haute qualité .le processus C rarement se produire dans la plupart des dépôts par spray pyrolyse car soit la température de dépôt est si pour la vaporisation d'un précurseur soit le sel de précurseur se décompose sans fusion ni vaporisation .[13]

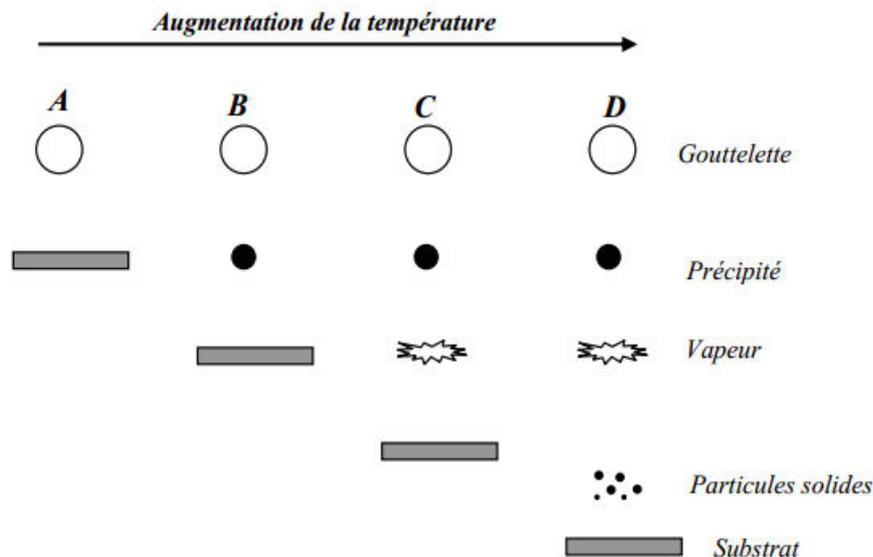


Figure II.1: Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz.[13]

II.1.3 : Montage expérimental Spray pyrolyse

Un banc expérimental, installé au centre de microscopie à l'Université d'Oran 1 Ahmed ben Bella (machine du modèle Holmarc HO-TH0-04BT), de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique « spray pyrolyse ». représenté dans la figure II.2. L'ensemble du matériel est piloté par un logiciel adapté à cette technique de pulvérisation. Les paramètres modulables sont le taux de distribution de la solution, la vitesse de déplacement de la tête de pulvérisation, la distance bec substrat, le temps de dépôt et la température du substrat.

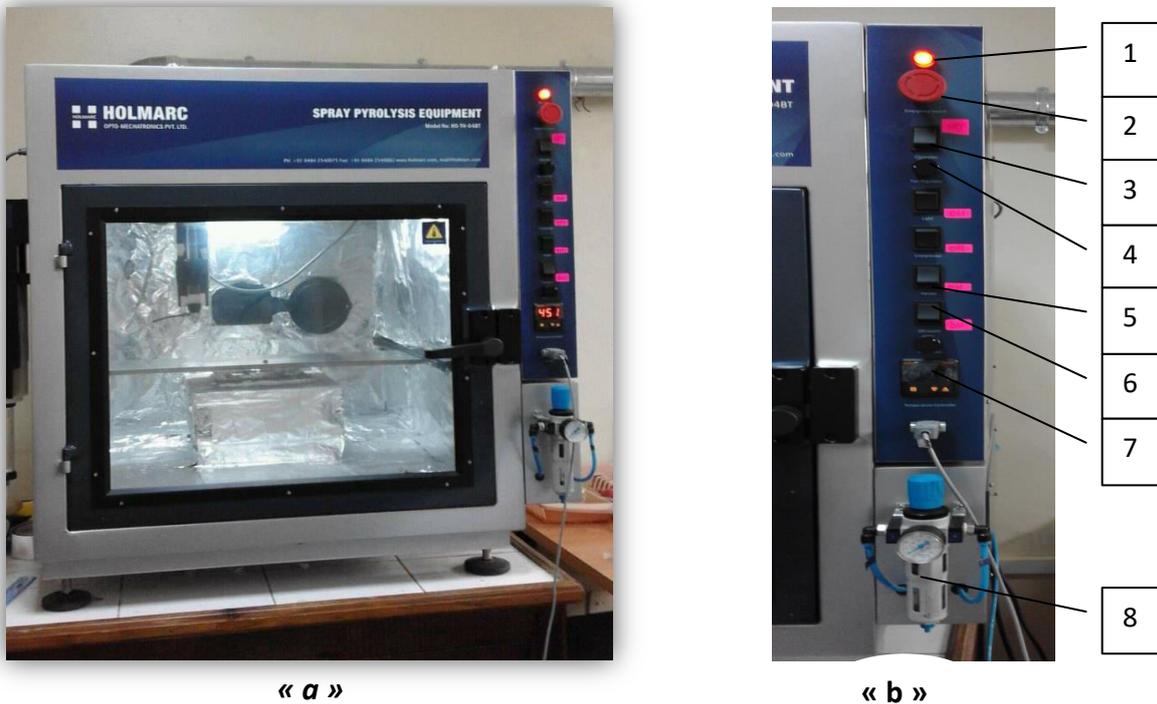


Figure II.2 : Photo de la chambre expérimentale du système de spray pyrolyse laboratoire de l'université d'Oran1

(a) Four de dépôt type HOLMARC

(b) Tableau de commande.

1- Indicateur

5-Interrupteur de la lampe intérieur du four.

2-Bouton d'arrêt d'urgence

6-Interrupteur de commande du compresseur

3- Vanne

7- Régulateur de température

4-Régulateur de vanne

8-Régulateur de pression

II.1.3 .1 : Les caractéristiques principales

- ☞ Un système de distribution à base de microprocesseur .
- ☞ Un motif de pulvérisation programmable.
- ☞ Atomisation d'air comprimé.
- ☞ La buse de pulvérisation ultrasonique facultative.
- ☞ Chauffage de substrat avec un contrôle de température PID.
- ☞ Fonctionnement sur PC via le port RS232.

II.1.3 .2 : Les spécifications

Le déplacement X / Y 200/200 mm

La vitesse X / Y 10 – 800 / 1 – 12 mm/s

Le distributeur**La pompe seringue**

Le volume 250 ml, 50 ml

Le volume de la seringue 20 ml

Le taux de distribution ... 1 – 20 ml / min

Le taux de distribution ... 50 – 10000 µl /min.

Le Chauffage de substrat

La température La température de la pièce – 500°C

Le contrôle de température PID

La consommation électrique 2000 W

Les dimensions de surface 175 x 175 mm

Le compresseur

La consommation électrique 1 hp

Le Contrôleur du moteur pas-à-pas

Le type d'unité Bipolaire

Le nombre d'unités 3

La connectivité du PC La série (RS232C)

Le logiciel

Les configurations minimales requises:

Système d'exploitation Windows 9x / xp / 2000

La mémoire 64 MB

L'espace de Disque Dur 10 MB

Le port La série (RS232C)

II.1.4 : Les composants de base de l'appareil

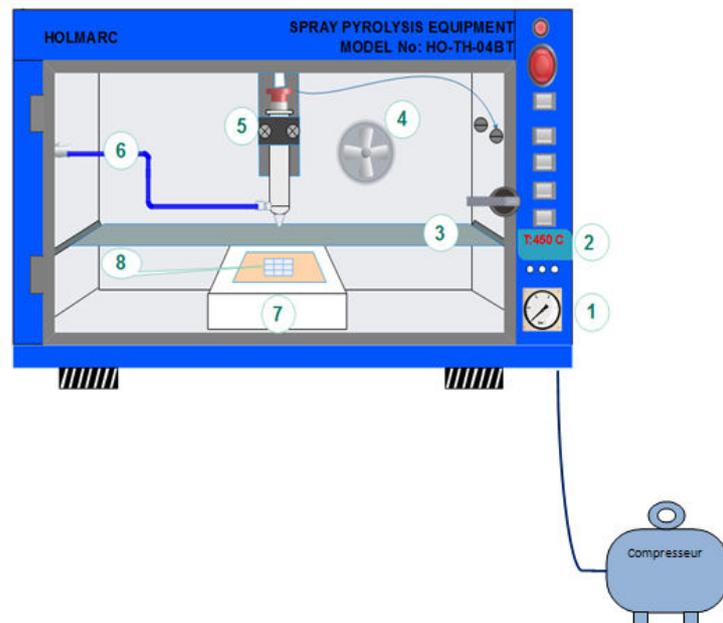


Figure II.3: Schéma expérimentale du système de spray pyrolyse du modèle Holmarc (HO-TH0-04BT)

1- détendeur

2- thermo coupleurs

3- chaudière

4- échappement

5- pompe à seringue

6- tuyaux en nylon

7- Chauffage à substrats

8- substrats en verre

II.1.5 :Le rôle des principaux éléments du bâti HOLMARC utilisé :[14, 15]

Un compresseur vient comme une unité séparée . Il fournit l'air comprimé nécessaire à pulvériser la solution d'enrobage sur le substrat . Un régulateur de pression contrôle la pression de l'air à un niveau spécifique en allumant et atteignant automatiquement le compresseur en fonction du niveau de pression prévaut .



Figure II.4 : Compresseur

Le régulateur de pression contrôle la pression de l'air provenant de l'unité du compresseur. Elle est fixe à l'avant de l'équipement.

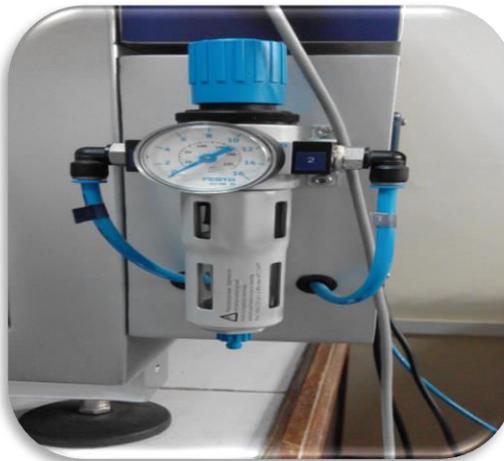


Figure II.5 : Régulateur de pression

La pompe seringue :

La pompe à seringue permet de fournir une quantité précise de fluide à un débit spécifié. Elle est connectée au contrôleur de pyrolyse par pulvérisation pour contrôler son débit.



Figure II.6: pompe seringue

Le chauffage de substrat :

La matière du plateau chauffant est résistante aux changements brutaux de température et aux produits chimiques abrasifs. Il est muni d'un système de régulation qui minimise la différence de température provoquées par la solution pulvérisée et le flux du gaz porteur. Ce système de régulation de température est relié à un thermocouple du type K (chromelle-allume) .

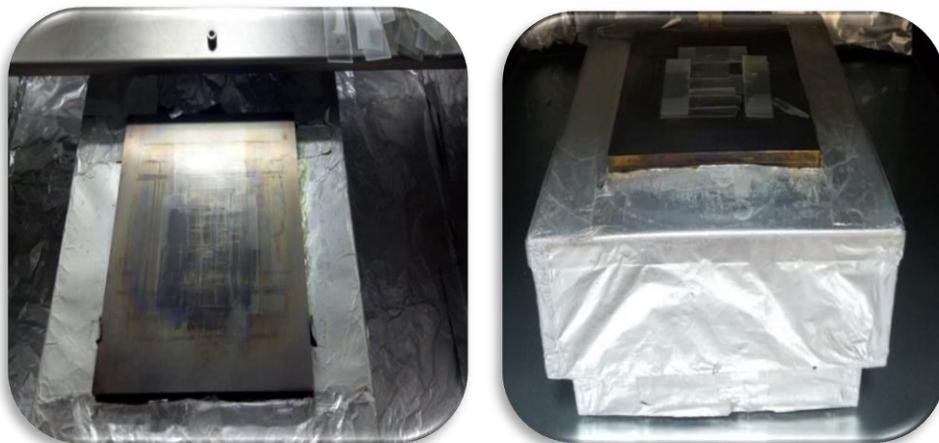


Figure II.7 : Système de chauffage du porte-substrat du bâti Holmarc.

Moteur d'entraînement

Le mouvement de la tête de pulvérisation dans le plan XY est réalisé grâce à des étapes entraînées par un moteur pas à pas. Il y a des interrupteurs de position au niveau des deux extrémités des étapes de prévention de surmenage. Ces étapes sont entraînées en utilisant des moteurs pas à pas qui peuvent être contrôlés par le contrôleur de Spray pyrolyse qui est placé à l'intérieur de la machine .

Logiciel du pilotage

Le système de dépôt est contrôlé par un système informatique de pilotage, la figure II.8 représente une fenêtre de programme de commande.

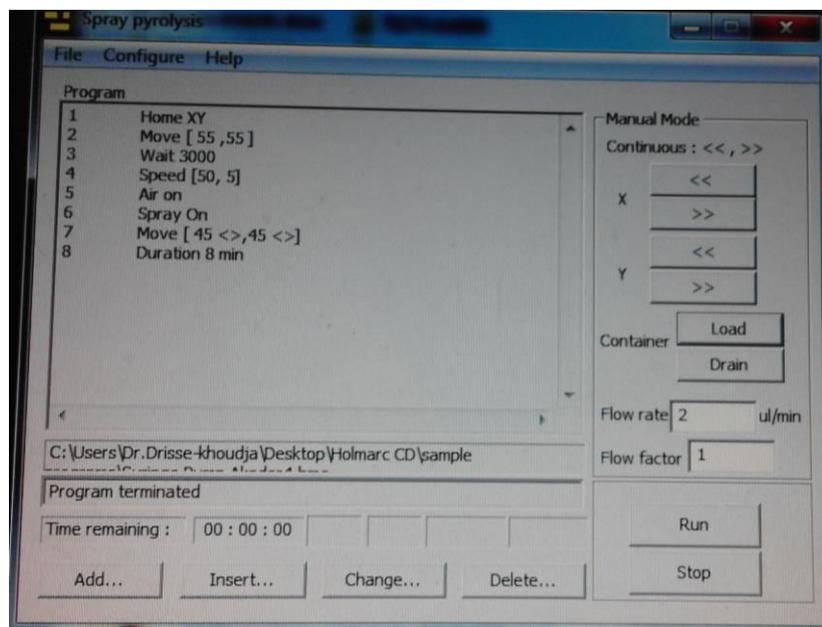


Figure II.8 : Fenêtre de programmation des processus de dépôt de films par HOLMARC.

Les commandes utilisées dans ce travail :

1. **Home[XY]** : Déplacer la tête à la position initiale [0,0].
2. **Speed [10,10]** :Vitesse de balayage en ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)
3. **Move[X, Y]** :Mouvement de la tête vers la position de coordonnées X et Y.
4. **Move [X « », Y « »]** : Définition de la surface a balayé.
5. **Air on** :Activer l'air issue du compresseur.
6. **Spray On** :Injecter la solution à déposer.
7. **Durations** :Durée de dépôt.

Pour caractériser les différents processus de dépôt, il faut spécifier les paramètres suivants :

- ☞ Le milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide).
- ☞ La nature des particules de revêtement (atomes, molécules, ions).
- ☞ La méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation, réaction sur une des électrodes).
- ☞ La nature de la réaction sur la surface du substrat (condensation, réaction chimique, implantation).[16]

Partie B : Procédure expérimentale

II.2 .1 : Préparation des substrats

Les propriétés structurales de la couche à déposer sont fortement liées à la nature du substrat. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, un substrat monocristallin de silicium par exemple, ou un substrat conducteur comme l'ITO (indium tin oxyde).

II.2 .2 : Choix de substrat

Le choix des substrats est dicté par :

- ☞ l'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- ☞ les propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple :
 - pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer.
 - le coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO

($\alpha_{verre}=8,5.10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{ZnO}=7,2.10^{-6} K^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons économiques [6]

II.2 .3 : Procédés de nettoyage des substrats

Les substrats que nous avons utilisés pour déposer nos films sont des lames de verre microscopique , nous avons découpé ces lames à l'aide d'un stylo à pointe de diamant sous forme (1 cm, 2 cm).

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est une étape et capitale car la préparation du substrat vise à assurer une adhésion adéquate au substrat et une bonne uniformité de la couche déposée.

Les substrats doivent subir un nettoyage pour l'élimination des contaminations organique (grasse , poussière , etc.) et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défauts.

Le procédé du nettoyage de la surface de substrat est comme suit :

Les lames nettoyées sont immergées dans un bain d'acétone , puis un bain d'eau distillée , puis un bain d'éthanol . Le dégraissage dans chaque bain dure cinq minutes . On sèche les lames en les remontant très doucement du bain et en évitant de toucher la surface de substrats , pour prévenir toute contamination .Ensuite , nous avons drainé avec les papiers joseph .



Figure II.9:Substrats en verre et stylo à pointe de diamant

II.2 .4 : Mécanisme de formation de l'oxydes métalliques (ZnO) :

Dans ce travail on utilise un précurseur de type métal organique (acétate de zinc)

Précurseur : $(Zn(CH_3COO)_2)$



Solvant : H_2O



Première étape



Deuxième étape : Traitement Thermique

**II.2 .5 : Préparation des solutions**

Les échantillons utilisés dans cette étude ont été déposés à l'aide d'un montage expérimental installé au laboratoire de l'université d'Oran. Pour fabriquer l'oxyde de zinc et le ZnO dopé Lithium ou Molybdène par le procédé spray pyrolyse , les produits chimiques utilisés sont:

II.2 .5 .1 :Pour une solution ZnO non dopé

- ☞ Un précurseur (source de ZnO), qui est l'acétate de zinc hydraté ($C_4H_6O_4Zn. 2H_2O$)
- ☞ Le solvant : 50% de méthanol (CH_4O) et 50% eau ionisé avec un concentration de (0.1 mol.l^{-1}).
- ☞ Stabilisateur : acide nitrique pour avoir une solution transparent et homogène.
- ☞ on met le barreau magnétique dans le bécher qui contient la solution puis on pose celui-ci sur l'agitateur thermique on la laisse durant 30min de temps .
voire organigramme ci-dessous.

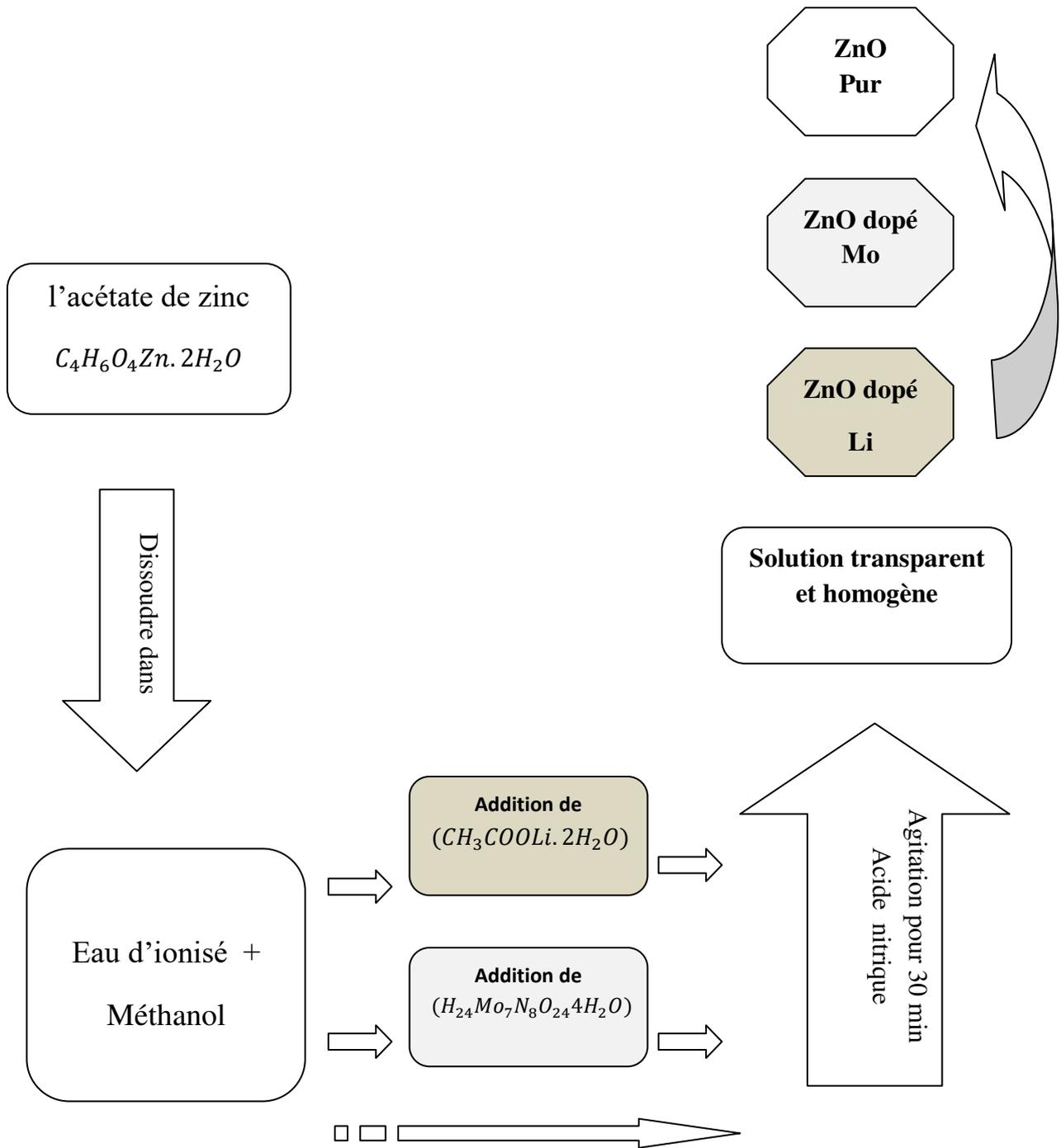


Figure II.10 : Organigramme présentées les différentes étapes de l'élaboration de ZnO pur et dopé Mo et Li

II.2 .5.2 : Pour une solution ZnO dopé Mo / Li

Le choix du dopant est motivé par l'amélioration des propriétés physico-chimiques des couches minces de ZnO.

Même procédure que solution non dopée mais cette fois-ci on ajoute dans la solution précédente un élément dopant .

La source des éléments de dopage :

- l'Ammonium molybdate tetra hydraté ($H_{24}Mo_7N_8O_{24} \cdot 4H_2O$) (source de Mo).
- Acétate de Lithium di-hydraté ($CH_3COOLi \cdot 2H_2O$) (source de Li).



« a »



« b »



« c »

Figure II.11 : « a » :Acétate de Zinc .

« b » :Acétate de lithium di-hydraté .

« c » :Ammonium molybdate tetra-hydraté.

L'objectif de ce travail est d'étudier les effets de chaque dopant (Mo , Li),de sa concentration dans la solution de départ, ainsi que son origine sur les diverses propriétés des couches ZnO.

Cas General : Pour X % de dopant (Mo / Li) :

$$m_{dopant} = M_{dopant} \cdot C_{ZnO} \cdot V_{ZnO} \cdot \frac{X}{100}$$

Les masses de l'acétate de zinc et de l'Ammonium molybdate titra hydraté et Acétate de Lithium di-hydraté sont pesés à l'aide d'une balance très sensible, couverte avec du verre pour éviter les grains de poussière.

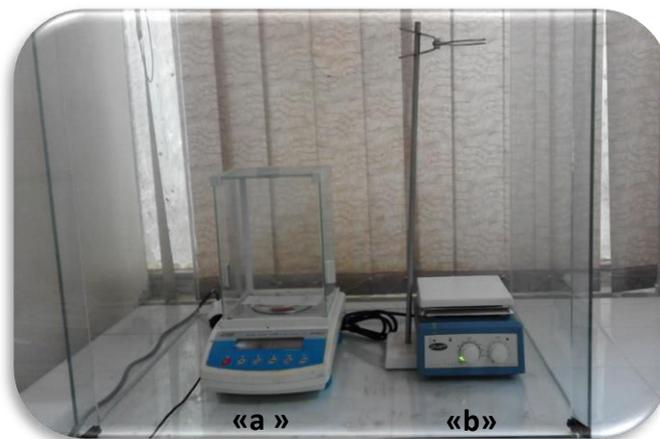


Figure II.12 : (a) Balance et (b) Agitateur thermique

II.2 .6 : Propriétés physiques : Acétate de Zinc et Acétate de lithium di-hydraté, Ammonium molybdate titra-hydraté.

	Apparence	Formule moléculaire	Masse molaire (g/mole)	État physique	Densité g/ml à 20°C	Point de fusion °C
Acétate de Zinc	Solide cristallin, blanc	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	219,5	Solide poudre	1,735	237
Ammonium molybdate titra-hydraté.	Solide cristallin, blanc	$H_{24}Mo_7N_8O_{24} \cdot 4H_2O$	1235,86	Solide poudre	2.498	90 °C
Acétate de lithium di-hydraté	Solide cristallin, blanc	$CH_3COOLi \cdot 2H_2O$	102.02	Solide poudre	--	53-56

Tableau II.1 : Propriétés physiques : Acétate de Zinc et Acétate de lithium di-hydraté ,Ammonium molybdate titra-hydraté

II.2 .7 : Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales d'élaboration des couches minces sont représentées sur le tableau

Solution Acétate de Zinc $C_4H_6O_4Zn. 2H_2O$ (0,1 M)	Concentration Des dopants (Mol.l ⁻¹)	Temps de dépôt (min)	Température du substrat (°C)	Pression d'air (bar)	Distance bec-substrat (cm)	Débit de la solution (ml/min)	La masse de dopant (g)
Non dopé	0	08	400-550	0,2	13	2	0
Dopé Mo	3	08	450	0,2	13	2	0,052
	5	08	450	0,2	13	2	0,088
	7	08	450	0,2	13	2	0,123
Dopé Li	2	08	450	0,2	13	2	0,0102
	4	08	450	0,2	13	2	0,0204
	6	08	450	0.2	13	2	0,03

Volume de solvant (ml)	50% H_2O ; 50% Méthanol
La masse de précurseur	$m_{ZnO} = 2.195 g$; $m_{Mo} = \frac{m_{mesuré}}{7}$
Volume d'acide nitrique	4,5 ml

Tableau II.2 : Tableau récapitulatif des 7 séries de dépôt.

II.2 .8 : Synthèse des couches minces

Le procès de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et se présente en plusieurs étapes :

On place le porte substrat au-dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le porte substrat est chauffée à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour le dépôt (450°C) pour éviter le choc thermique des substrats. Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution on

utilisé le mode syringe ,et on règle le temps de la minuterie (temps de dépôt), pour commencer le dépôt , A la fin du dépôt, la minuterie est stoppée et tout le système est arrêté, des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse , le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En fin du dépôt, on laisse les substrats refroidir au-dessus du la porte substrat jusqu'à la température ambiante, ensuite on récupère nos échantillons. Le même travail se répète pour les 7 échantillons.



Figure II.13 : Préparation de la technique expérimentale de dépôt.

Partie C : Les techniques des caractérisations

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des films TCO déposée sur des substrats en verre, par spray pyrolyse . Dans ce but, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de plusieurs facteurs de dépôt tels que : la température de dépôt, le temps de dépôt, la distance bec-échantillon... etc. C'est dans ce contexte que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisation.

Les caractérisations des films de TCO élaborés s'appuient sur les méthodes suivantes :

- ☞ La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes.
- ☞ La spectroscopie UV-visible pour la mesure de la transmittance dans la gamme de longueur d'onde [200-800] nm et d'en déduire la valeur du gap optique
- ☞ La spectroscopie infrarouge (spectroscopie IR) pour l'identification de composés de L'échantillon .
- ☞ MEB/EDS permet ainsi de déterminer de manière qualitative et semi-quantitative la composition chimique d'un échantillon en le bombardant avec un flux d'électrons et en analysant les rayons X émis. La rapidité d'analyse par MEB/EDS est exploitée pour identifier un échantillon inconnu
- ☞ La spectroscopie photo électronique aux rayons X (XPS)

Nous présentons, en détail, ses différentes techniques de caractérisation

II.3.1 : Analyse structurale : Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « X-ray diffraction ») est une technique non destructrice de caractérisation des matériaux qui permet de déterminer la structure cristalline, les paramètres cristallographiques et l'orientation éventuelle des échantillons étudiés

II.3.1.1 : Le principe de DRX

Le principe de la DRX consiste à faire diffracter les rayons X monochromatique et parallèle, produit par une source sur un échantillon solide plat ou une poudre. Un détecteur reçoit le

faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée, de distance interréticulaire d_{hkl} , responsable de la diffraction sous l'angle θ et vérifiant la loi de Bragg. La diffraction se fait suivant la loi de Bragg lorsqu'il existe une organisation des atomes dans le solide suivant des plans cristallins.[17]

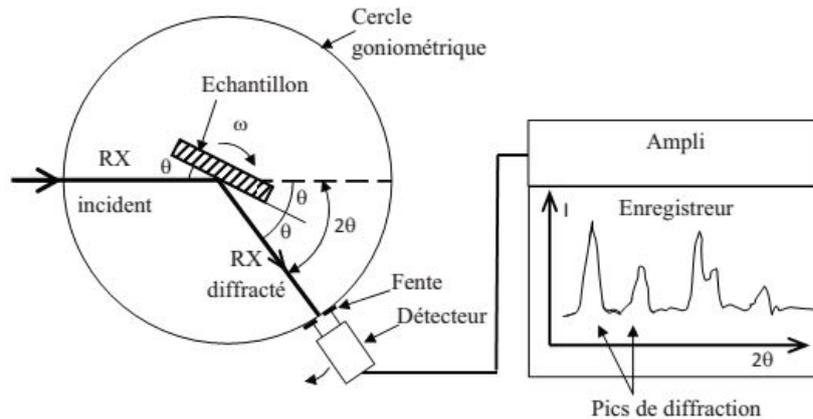


Figure II.14 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [18]

II.3.1.2 : Détermination des distance inter réticulaire « la loi de Bragg »

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$$

θ_{hkl} est l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indice de Miller (h, k, l) exprimé en degrés.

d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l) exprimé en (Å°).

λ est la longueur d'onde du faisceau incident exprimé en (Å°) et n l'ordre de la diffraction.

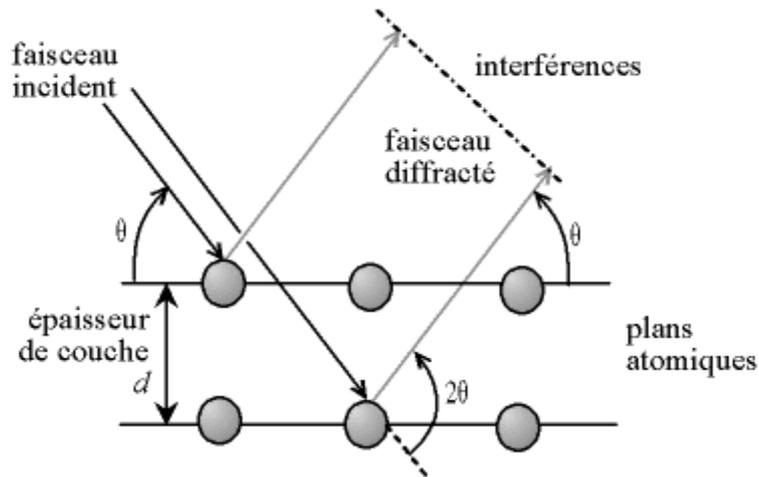


Figure II.15: Schéma de diffraction de Bragg .

Les paramètres de réseau (a et c) d'oxyde de zinc hexagonal est calculée en utilisant les relations suivantes :

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

À partir les relations précédentes on peut déterminer les constantes du réseau (a et c),

selon notre loi de Prague :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3 \sin \theta}}$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta}$$

II.3.1.3 : Détermination de la taille des grains

La mesure de la largeur à mi- hauteur des pics de diffraction (Figure II.16) permet de déterminer la taille des grains. En utilisant la formule de Debye-sherrer [19]

$$D = \frac{(0.9 \times \lambda)}{\beta \times \cos \theta_{hkl}}$$

D est la taille des grains ($[D] = \text{nm}$)

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

θ_{hkl} est l'angle de diffraction

β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radians (FWHM) [20].

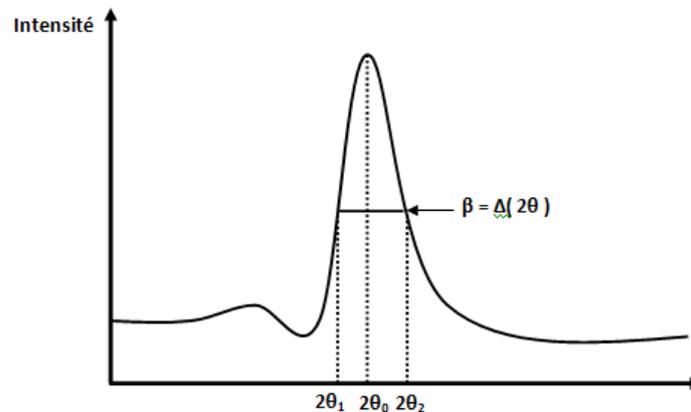


Figure II.16 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction RX[21]

la densité de dislocations (δ), qui correspond au nombre de lignes de dislocations par unité de volume présente dans les films tels que déposés, a été estimée à partir de la relation suivante [22],

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :[23]

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

II.3.2 : La spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse qualitative et quantitative d'une substance chimique basée sur la mesure de son absorbance lors du passage d'un faisceau lumineux à travers elle dans un spectrophotomètre.[24]

II.3.2.1 : Principe de la spectrophotométrie

Le spectrophotomètre est un appareil comporte, une source qui d'envoyer des radiations lumineuses polychromatiques de longueur d'onde trouvée dans le domaine UV-visible et proche de l'infrarouge (200 - 800 nm) . Le monochromateur schématisé dans la (figure II.17) rend le faisceau monochromatique. À la sortie de ce dernier ,le faisceau est séparé en deux faisceaux qui traversent les comportements de l'échantillon et de référence ensuite traverse le détecteur qui convertit la lumière reçue en courant [25]. puis vers un enregistreur dans lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de l'absorbance , en fonction de la longueur d'onde. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le largeur de la bande interdite et l'indice de réfraction [26]. Les mesures sont effectuées à température ambiante.

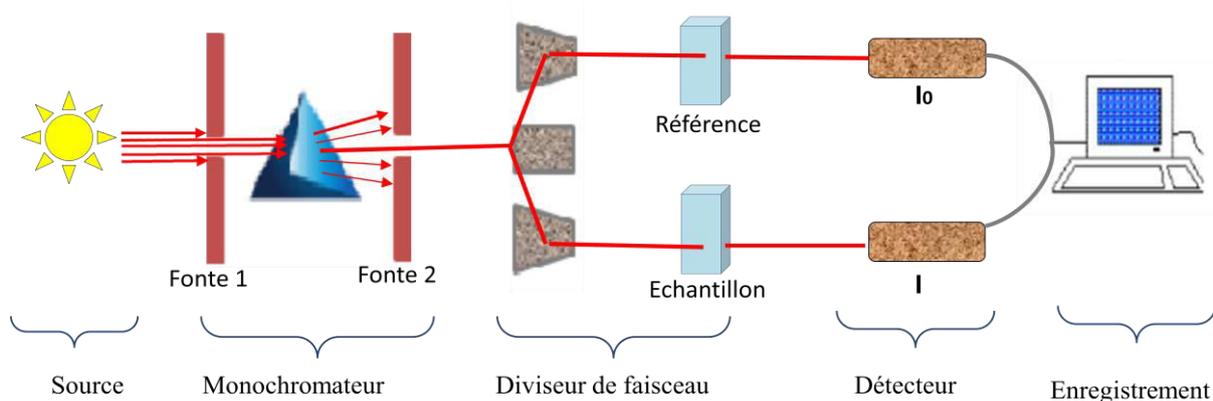


Figure II.17 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible

II.3.2.2 : Détermination du coefficient d'absorption

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).

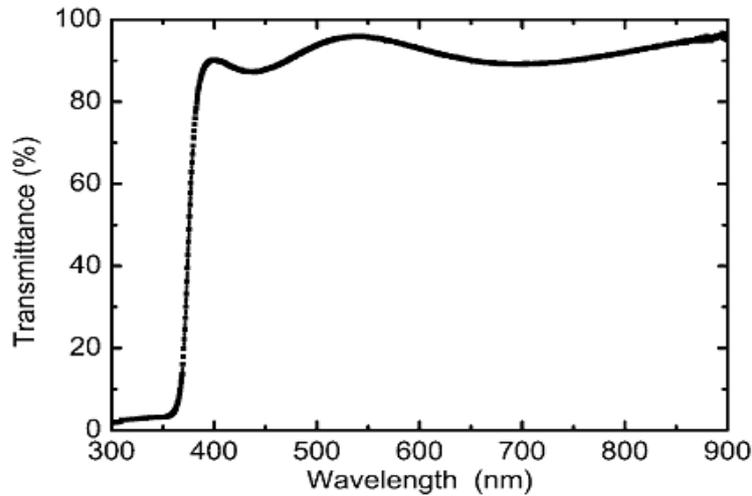


Figure II.18 : Illustration de Spectre de transmittance [27]

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche (d), on peut déterminer le coefficient d'absorption (α) en fonction de la longueur d'onde par la loi de Beer-Lambert

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d}$$

Si on exprime la transmittance T , en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)}$$

d : épaisseur de l'échantillon. T : transmission mesurée.

Connaissant l'épaisseur de la couche, d , il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie. [14]

II.3.2.3 : Détermination de la largeur de la bande interdite

Pour une énergie $h\nu$ de l'onde électromagnétique supérieure ou égale à l'énergie E_g de la bande interdite, ou gap optique, le coefficient d'absorption α est donné par la loi de Tauc:[28]

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^n$$

ou A est une constante dépendant du matériau semi-conducteur considéré et n un coefficient numérique dont la valeur dépend du type de transition responsable de l'absorption

$$n = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{pour une transition directe permise.} \\ 2 & \text{pour une transition indirecte permise.} \end{cases}$$

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du ZnO, le coefficient d'absorption (α) s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante[21] :

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2}$$

A : constant. E_g [eV] : gap optique. $h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon

$$E = h\nu \quad \text{sachant que :} \quad h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{\AA})}$$

et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2=0$), on obtient la valeur de E_g (Figure.II.19) :

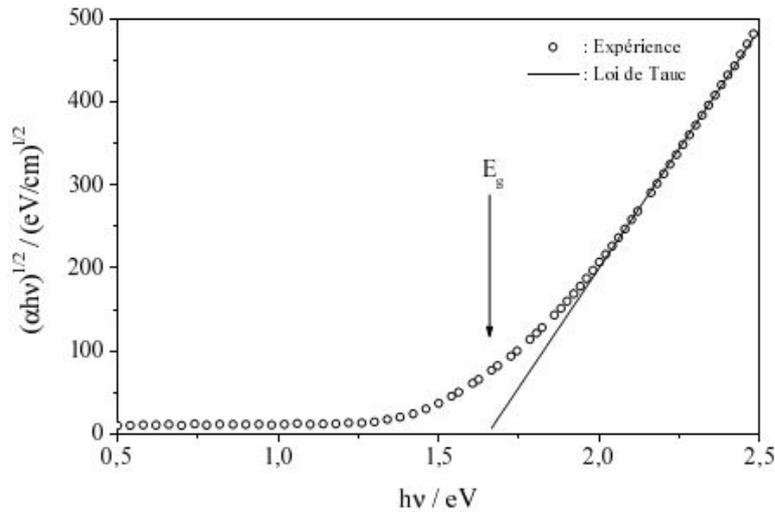


Figure II.19 : Exemple de détermination du gap optique utilisant la loi de TAUC. [28]

II.3.3 : La spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge (spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique[29] ,c'est une méthode adéquate d'investigation structurale des matériaux solides[30]. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.[31]

II.3.3 .1: Principe du spectrophotomètre infrarouge

Le schéma ci-dessous décrit le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre IR à double faisceaux .

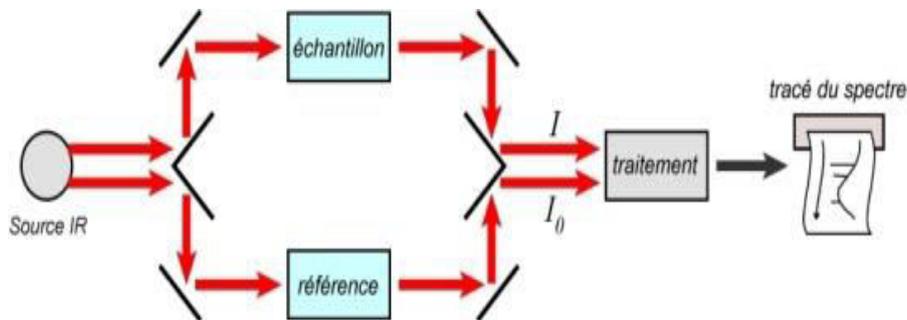


Figure II.20 : Schéma de principe d'un spectromètre IR

Le faisceau du haut passe à travers l'échantillon testé .Le faisceau du bas correspond à un témoin .Comme pour l'UV , les réceptacles recevant les échantillons ne peuvent pas être en verre , car celui-ci est opaque pour les radiations IR utilisées .Dans la pratique , on emploie par exemple des pastilles de chlorure de sodium monocristal , ou du bromure de potassium.Pour chaque longueur d'onde , l'intensité I transmise par l'échantillon est comparée à l'intensité incidente I_0 , afin d'en déduire la transmittance

$$T = I/I_0$$

Pour établir le spectre , au lieu de la longueur d'onde , il est courant de manipuler le nombre d'onde , noté $\bar{\nu}$, exprimé en cm^{-1} , et défini comme l'inverse de la longueur d'onde λ :

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence , ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde ($\bar{\nu}$) (la fréquence (ν) divisées par la vitesse de la lumière (c) dans le milieu),on observe des variations.

Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Il existe différents types de vibrations :

Les vibrations d'élongation ,généralement intenses.

Les vibrations de déformation ,ou l'on distingue les déformations dans le plan ,hors plan

[32, 33] .Les vibrations de déformations pour un nombre d'onde compris entre 600 et 1500 cm^{-1} , tandis que les vibrations d'élongations se trouvent entre 1500 et 4000 cm^{-1} . [34]

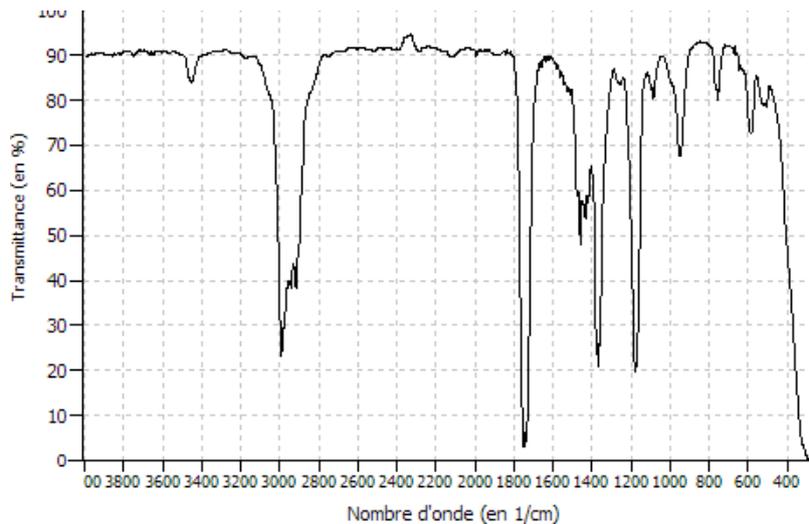


Figure II.21 : Exemple de spectre infrarouge de la butanone

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en informations. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés.

Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intra -moléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière... [35]

II.3.4 : Analyse de la morphologie et compositions chimique (MEB-EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) [36] couplée à la microanalyse X est une technique puissante et incontournable de caractérisation microstructurale des matériaux. Cette technique en constante évolution s'applique à de nombreux secteurs allant de l'industrie à la recherche .

La microscopie électronique à balayage est parmi les différentes techniques la plus performante pour l'observation de la texture et de l'étude de la qualité optique de la surface des couches minces (puisqu'il est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon). Cette technique est non destructive et permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Son grand avantage est la diversité des informations fournies.[37]

II.3.4.1 : Principe du fonctionnement

Son principe est basé sur l'interaction matière-électrons. Ce microscope utilise un faisceau électronique très fin de diamètre varie de 30 à 200 Å émis par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV) et accéléré par un système de lentilles électroniques (figure II.22) de façon à ce qu'ils acquièrent une énergie cinétique primaire E_p variant entre 0 et 100 keV . Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif) jusqu'à qu'il arrive à la surface de l'échantillon qu'il est balayé point par point et ligne après ligne.

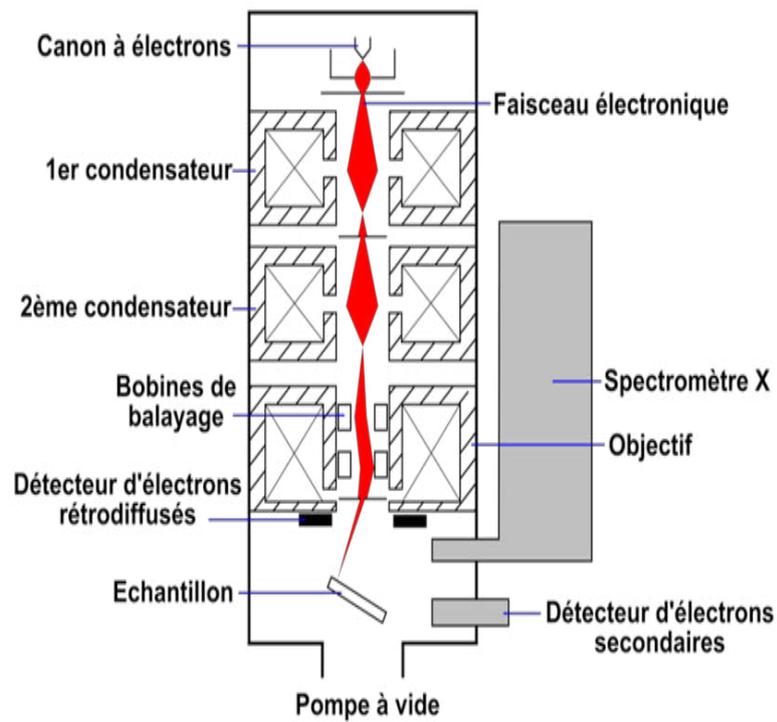


Figure II.22 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS.

Parmi les Diverses interactions entre les électrons incidents (primaires) et la matière génèrent différents signaux (**figure II.23**) .

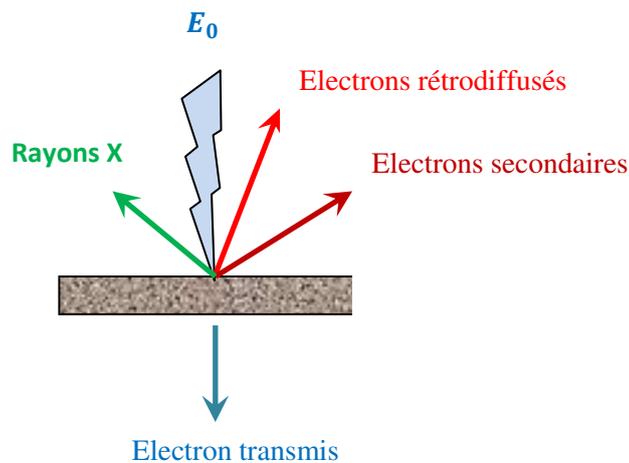


Figure II.23 : l'interaction électron-matière

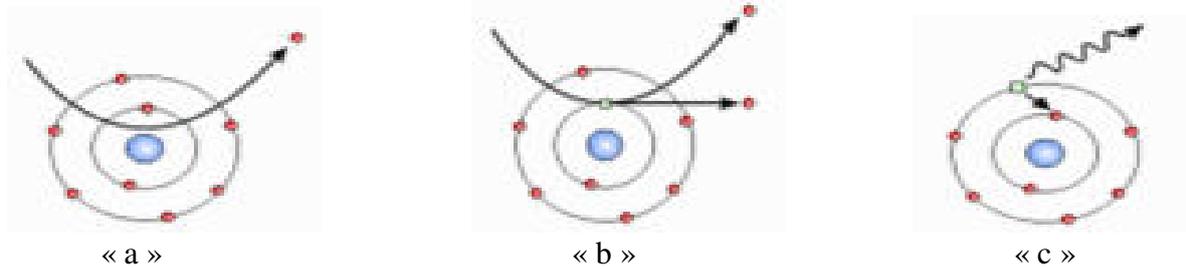


Figure II.24 : Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c)

II.3.4 .2 : L'électron secondaire

Lors d'une collision entre les électrons primaires du faisceau incident et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome cible (choc inélastique), provoquant une ionisation par l'éjection de ce dernier. L'électron éjecté est appelé électron secondaire (Secondary Electron)[38], ont une faible énergie (inférieure à 50 eV) et sont émis en très grand nombre par les atomes de la couche superficielle de l'échantillon et peuvent être captés par les détecteurs, jusqu'à une profondeur de 10 nanomètres. les électrons secondaires sont très sensibles à la topographie de l'échantillon, c'est pourquoi leur détection fournit une image dont le contraste est lié à la topographie. (Figure II.24.a)

II.3.4 .3 : L'électron rétrodiffusé

Les électrons rétrodiffusés (Back Scattered Electron) sont des électrons résultant de la diffusion quasi élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes en surface de l'échantillon .Ces électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie .Ils ont donc une énergie élevée proche de l'énergie du faisceau primaire et ont une profondeur d'échappement de l'ordre de 100 nm. Le taux de rétrodiffusion étant directement lié au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, la détection des électrons rétrodiffusés fournit une image dont le contraste est lié à la composition chimique de l'échantillon cette particularité permet une analyse qualitative de l'homogénéité chimique d'un échantillon. (figure II.24. b)

II.3.4 .4 : Rayon x :

Un électron de faisceau incident entre en collision avec l'échantillon , un électron d'une couche interne est éjecté .Il est remplacé par un électron d'une couche supérieure .Un photon d'énergie égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie électronique est émis . le vide de la couche supérieure set comblé par un autre électron d'une couche encore supérieure avec émission d'un photon . L'étude des photons X permet une analyse quantitative de la composition chimique de la surface de l'échantillon par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray) . (Figure II.24.c)

II.3.5 : La spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) :

La spectroscopie photoélectronique aux rayons X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS) est une technique de caractérisation de surface qui peut analyser un échantillon à une profondeur de 2 à 5 nanomètres (nm). XPS permet de déterminer les éléments chimiques sont présents à la surface et la nature de la liaison chimique qui existe entre ces éléments, Cette technique permet une analyse non destructive... sauf dans le cas de la réalisation de profils de concentrations sur quelque 100 à quelque 1000 Å, elle peut détecter tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium. Les informations obtenues sont : la composition chimique élémentaire et la nature des formes chimiques des éléments présents sur la profondeur analysée.

II.3.5.1 : Principe de fonctionnement

L'échantillon est irradié avec des photons X d'énergie $h\nu$ provoquant l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Lors de l'interaction des photons avec l'atome, une partie de leur énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison (E_B) ; le reste est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique (E_C). Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance, fonction de cette énergie cinétique et du matériau (libre parcours inélastique moyen). Si leur énergie cinétique est suffisante, ils sont extraits du matériau et passent dans le vide. L'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet de déterminer leur énergie de liaison ($E_B = h\nu - E_C$), caractéristique des atomes émetteurs et de la nature des formes chimiques grâce au déplacement chimique. L'analyse XPS permet donc d'identifier les éléments présents en surface, leurs liaisons chimiques mais aussi leurs concentrations et donc, la stœchiométrie et la composition chimique de surface de l'échantillon.

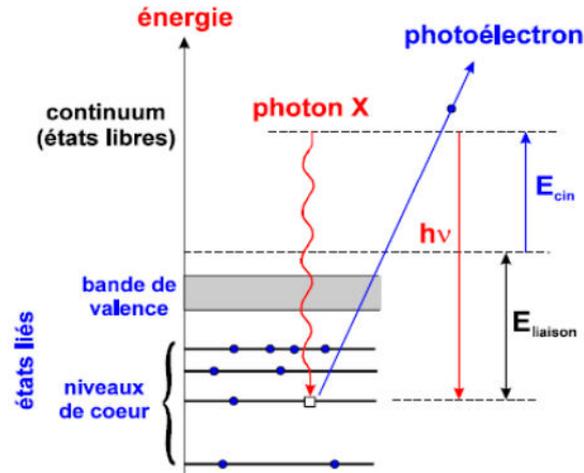


Figure II.25 : Schéma montrant les principes de la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

II.3.5.2 : Analyse élémentaire

Le spectre en énergie de liaison des niveaux de cœur est caractéristique d'un atome dans un composé donné, ce qui permet son identification. Tous les éléments peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La technique s'applique aussi bien aux solides conducteurs qu'aux isolants avec une limite de détection de l'ordre de 0.2 % atomiques pour un échantillon homogène. La profondeur d'analyse est limitée par le libre parcours moyen des électrons dans la matière. Le signal enregistré est donc représentatif de la composition des premières couches atomiques (2 -10 nm).

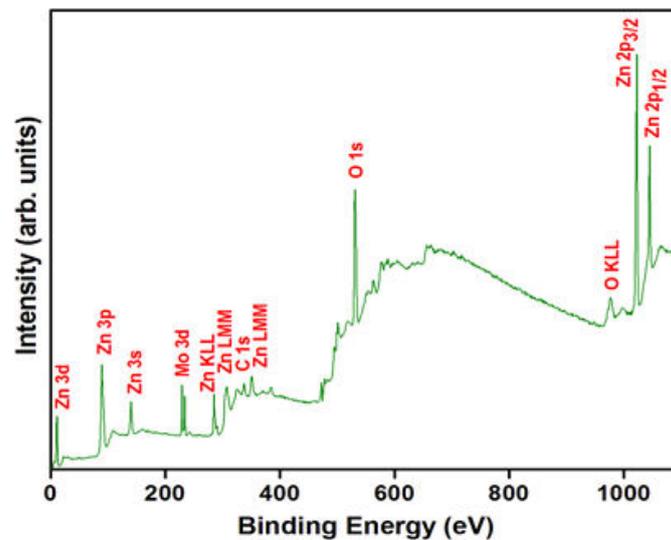


Figure II.26: Le spectre XPS à gamme complète de films ZnO: Mo cultivés à 400 ° C avec une teneur en Mo de 2 at.%. [39]

II.4. Références

- [1] G. Aimane, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO élaborées par spray pyrolyse, in, 2016.
- [2] M.-T. Ho, Y. Wang, R. Brewer, L. Wielunski, Y. Chabal, N. Moumen, M. Boleslawski, In situ infrared spectroscopy of hafnium oxide growth on hydrogen-terminated silicon surfaces by atomic layer deposition, *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 133103.
- [3] A. HAFDALLAH, K. DERRAR, M.S. AIDA, N. ATTAF, Effet de la solution précurseur sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO préparées par spray pyrolyse, *Afrique SCIENCE*, 12 (2016) 26-33.
- [4] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, in, Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.
- [5] E. Stauffer, Concept of pyrolysis for fire debris analysts, *Science & justice*, 43 (2003) 29-40.
- [6] F. Caillaud, A. Smith, J.-F. Baumard, Effect of oxygen chemisorption on the electrical conductivity of zinc oxide films prepared by a spray pyrolysis method, *Journal of the European Ceramic Society*, 7 (1991) 379-383.
- [7] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface: optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques, in, 2003.
- [8] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde, F. Garcia, Spray pyrolysis of ZnO thin films for photovoltaic applications: effect of gas flow rate and solute concentration, in: *Photovoltaic Specialists Conference, 1991.*, Conference Record of the Twenty Second IEEE, IEEE, 1991, pp. 1156-1161.
- [9] I.W. Lenggoro, K. Okuyama, J.F. de la Mora, N. Tohge, Preparation of ZnS nanoparticles by electrospray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, 31 (2000) 121-136.
- [10] B. Correa-Lozano, C. Comninellis, A. De Battisti, Preparation of SnO₂-Sb₂O₅ films by the spray pyrolysis technique, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26 (1996) 83-89.
- [11] C. Comninellis, Preparation of SnO₂-Sb₂O₅ films by the spray surpluses technique, *J Appl Electrochem*, 26 (1996) 83-89.
- [12] S. Rahmane, LABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON, in, Université Mohamed Khider Biskra, 2008.
- [13] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, (2009).
- [14] S. Boulmelh, Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse, (2015).
- [15] T. Taouririt, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse, in, 2014.
- [16] M. Gerl, J.P. Issi, *Physique des matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [17] J.-P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, 1997.
- [18] S. Chelouche, Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, in, 2018.
- [19] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Edition, by Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, pp. 992. ISBN 0-471-49369-4. Wiley-VCH, May 1974., (1974) 992.
- [20] A.N. Naje, A.S. Norry, A.M. Suhail, Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2 (2013) 7068-7072.
- [21] A. DERBALI, 'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO), in, Université Mohamed Khider-Biskra, 2011.
- [22] G. Williamson, R. Smallman, III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, *Philosophical Magazine*, 1 (1956) 34-46.
- [23] N. Bouhssira, Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés, (2013).

- [24] E. Nguwuo Petuenju, Élaboration et caractérisation de couches minces de CuInS₂ déposées par la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique à base de transducteur, in, École Polytechnique de Montréal, 2015.
- [25] B. Asma, Elaboration et Caractérisation optique des couches d'oxydes et Applications, in, 08-05-2019, 2018.
- [26] A. Hafdallah, Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique, (2007).
- [27] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiale, J. Ramos-Barrado, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, Thin solid films, 426 (2003) 68-77.
- [28] Y. El Azhari, Le Tellure de Cadmium amorphe oxygéné a-CdTe: O Synthèse et étude de quelques propriétés physico-chimiques, in, 2003.
- [29] M. Dalibart, Spectroscopie Dans l'infrarouge, Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [30] A. Bouhaouss, A. Bensaoud, M. El Moussaouiti, M. Ferhat, Analyse fine de l'apatite analogue aux biomatériaux par la spectroscopie infrarouge, Phys. Chem. News, 1 (2001) 125-129.
- [31] W. Lau, Infrared characterization for microelectronics, World scientific, 1999.
- [32] B.A. Waite, An Aufbau methodology for the modeling of rotational fine structure of infrared spectral bands, Journal of Chemical Education, 66 (1989) 805.
- [33] H. Schor, E. Teixeira, The Fundamental Rotational-Vibrational Band of CO and NO: Teaching the Theory of Diatomic Molecules, Journal of Chemical Education, 71 (1994) 771.
- [34] N. Boudjemia, A. Souici, Synthèse et caractérisation des nanoparticules semi-conductrices de ZnO et de AgBr, in, université Abderahmane Mira, 2015.
- [35] L. Servant, G. Le Bourdon, T. Buffeteau, Comprendre la spectroscopie infrarouge: principes et mise en oeuvre, Photoniques, (2011) 68-73.
- [36] M. GUNEPIN, F. DERACHE, D. RIVIERE, Y. SCHULIAR, X. HOLY, Intérêt de l'utilisation de la microscopie électronique à balayage en odontologie médico-légale, Journal de Médecine Légale Droit Médical, 56 (2013) 000-000.
- [37] Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, in, 2007.
- [38] B. Friederich, Développement de Nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement, in, 2011.
- [39] S.R. Tirumalareddygar, P.R. Guddeti, K.R. Reddy, A critical study of the optical and electrical properties of transparent and conductive Mo-doped ZnO films by adjustment of Mo concentration, Applied Surface Science, 458 (2018) 333-343.

Chapitre III

Résultats et discussions

+ L'oxyde de zinc (ZnO) dopée par Molybdène (ZnO: Mo)

+ L'oxyde de zinc (ZnO) dopée par Lithium (ZnO : Li)

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie A

L'oxyde de zinc (ZnO) dopée par Molybdène (ZnO: Mo)

Dans ce chapitre, l'objectif est de présenter les résultats issus des dépôts effectués dans l'enceinte de spray pyrolyse. Tous les instruments nécessaires pour cette étude ont été présentés précédemment : la technique de dépôt et les techniques de caractérisation.

Nous avons déposé des couches minces d'oxydes de zinc non dopés et dopé par molybdène sur substrat de verre (glass). Dans un premier temps, l'influence du dopage par molybdène sur les propriétés structurales , optiques et électriques des couches de ZnO non dopé et analyse chimique de couches obtenues sera étudiée.

III.1. Analyses structurales des couches

La figure III.1 montre une série de diffractogrammes des rayons X des films de ZnO:Mo. Tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite [1] et d'une orientation préférentielle suivant l'axe c. En effet, tous les spectres de nos films représentent le même pic dominant (002) qui est situé autour de l'angle 34° et qui signifie la croissance des couches ZnO:Mo.

Les diagrammes de diffraction en géométrie θ - 2θ (Figure III.1) pour film ZnO dopé Mo montrent la présence des mêmes pics présentés dans le film de ZnO non dopé cependant, l'intensité du pic (002) du ZnO dopé Mo n'est pas prédominant, mais apparition d'autres texturation suivant le plan (100), c'est l'effet de dopage de molybdène.

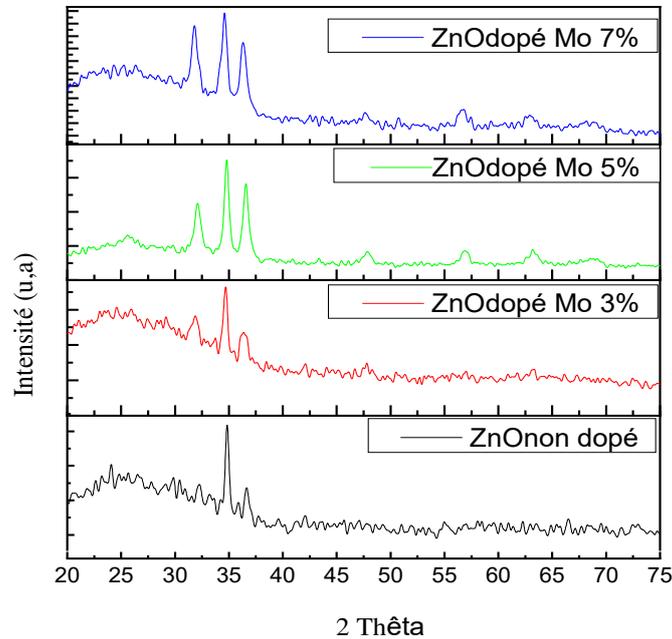


Figure III.1: spectres de diffraction X des couches minces de ZnO préparées avec différents dopages de Mo.

Concernant la figure III.2, nous avons tracé la variation de la taille des grains en fonction de la nature de ZnO : poudre, non dopé et ZnO dopé Mo. Pour une température de substrat de 450°C . On constate, une valeur minimale de ~ 14.3 nm pour les couches dopées.

Par ailleurs, la réduction de la taille des grains observée entre le pourcentage de dopage 0 et 7% de Mo peut être due à la formation d'une phase intermédiaire constituée par le zinc et molybdène.

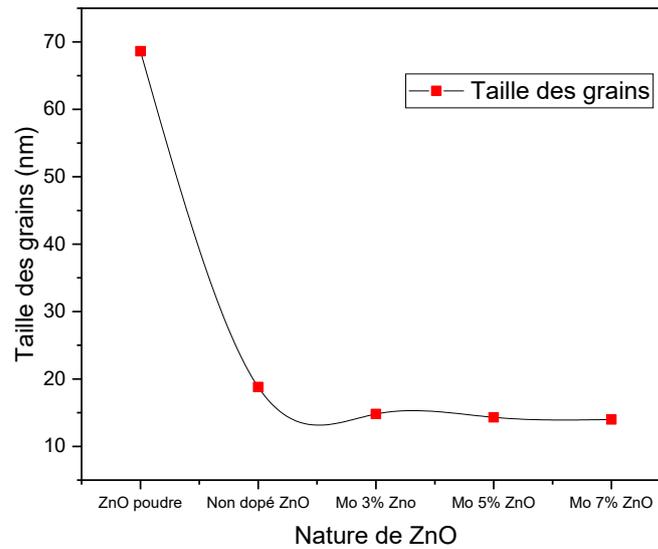


Figure III 2 : Variation de la taille des grains en fonction de la nature de ZnO

III.2 : Analyse de la composition chimique

La composition chimique des films de ZnO est une donnée importante, car elle nous renseigne sur la stœchiométrie et la quantité de dopants que l'on a pu introduire dans la matrice du film. Pour ces raisons, Les films non dopés et ZnO dopé Mo ont été analysés chimiquement par EDX installé dans un MEB.

La présence des éléments telle que Zn, O et Mo constitutifs dans les échantillons est confirmé par analyse EDX. (Voire la figue ci-dessous III.3).

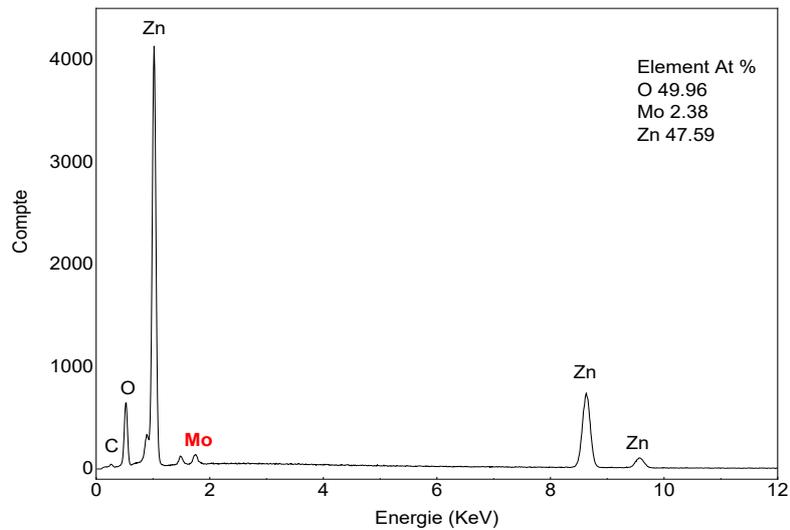


Figure III.3 spectre d'EDX pour ZnO dopé Mo.

III.3 : Analyse de la morphologie (MEB)

La figure III.4 montre une photo MEB d'un échantillon de ZnO dopé Mo synthétisés par spray pyrolyse sur un substrat de verre. Sachant que ce dépôt a été réalisé à une température de dépôt 450 °C, pendant 8 min.

Nous observons que la morphologie de la couche est de forme hexagonale. Cependant l'épaisseur semble homogène sur toute la surface du dépôt. Cela confirme bien les résultats des DRX ou on a trouvé que les films ont une structure hexagonale. En plus, l'efficacité du système de dépôt pour réaliser des couches homogènes.

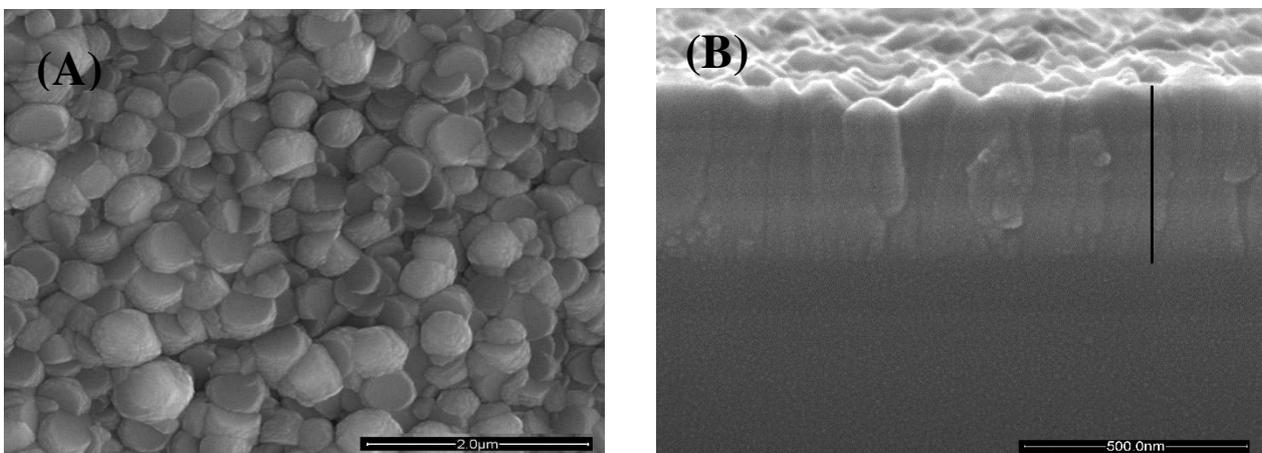


Figure III.4 : Photos MEB : gauche ZnO dope Mo et droite Cross section.

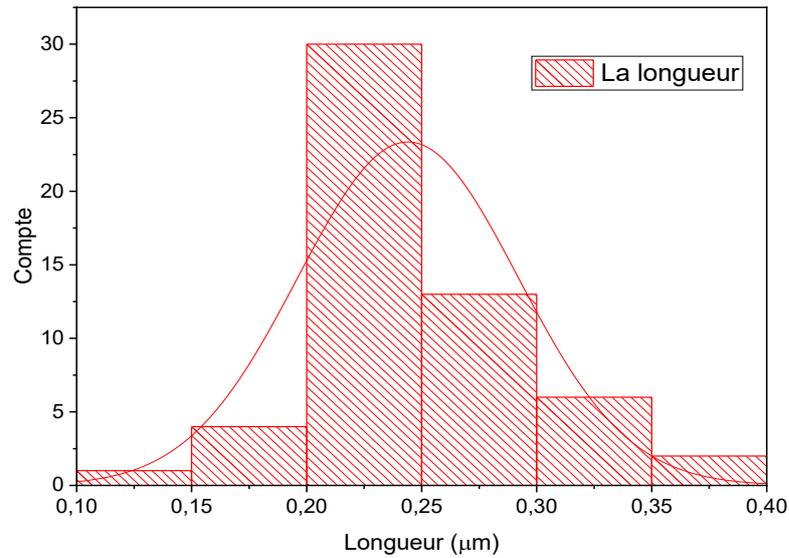


Figure III.5 : la distribution statistique avec fit gaussien :ZnO dope par MO

Le calcul statistique de la distribution granulométrique de l'échantillon du ZnO dope Mo a été analysé à l'aide du logiciel Microsoft Visio . Le nombre de particules en fonction de la taille des particules a été représenté sur la figure III.5 . Les résultats ont été ajustés (Fit) via la loi gaussienne pour estimer la taille moyenne des particules qui est d'environ 0.24 µm .

III.4 Les propriétés optiques

III.4.1. Transmittance

Nous avons caractérisé les échantillons par spectroscopie UV-visible en mesurant la transmittance des dépôts. Les mesures de transmittance peuvent nous assurer de la nature du film déposé. Cette mesure nous permet en effet d'avoir calculé le gap optique (E_g) de ZnO non dopé et ZnO dopé Mo par le model de tauc [2]. Les calculs du gap (E_g) sera présente dans la section prochaine.

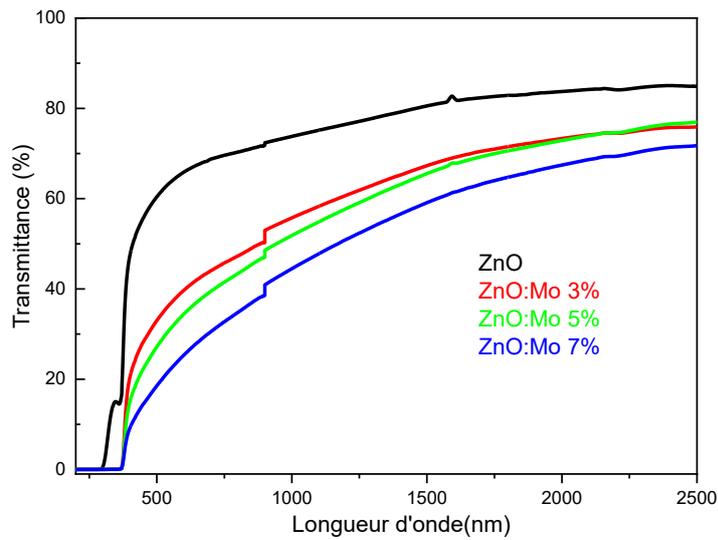


Figure III.6: Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO préparées avec différents dopages de Mo.

La Figure III.6 montre les courbes de transmittance de quatre échantillons de ZnO non dopé et ZnO dopé Mo à 3,5 et 7 %. Dans chaque cas on voit que le matériau (la couche obtenue) laisse passer entre 40 et 80 % dans le UV-visible dans la gamme (de 380 nm à 800 nm), tandis qu'il l'absorbe pour les longueurs d'onde plus courtes dont l'énergie est supérieure à E_g l'énergie du gap.

III.4.2 Calcul de l'énergie de gap (E_g) (model de tauc) [3-5]

Le graphique de figure III.6 donne des spectres de transmission pour un dépôt d'oxyde de zinc dopé avec 3,5 et 7 % de molybdène (Mo).

D'après les lois de l'optique, le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) est défini par la relation ci-dessous avec e épaisseur, T le coefficient de transmission (%) et R celui de réflexion (%),

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right)$$

Le coefficient d'absorption est dépendant de la longueur d'onde, mais dans le domaine du visible. On définit alors un coefficient moyen noté α_{moy} . Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction

comme paraboliques, la formule ci-dessous relie l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α .

$$(\alpha h \nu)^{1/2} = C. (h\nu - E_g)$$

En extrapolant la courbe pour $(\alpha h \nu)^{1/2}$, droite sur le graphique de figure III.7, nous en déduisons la valeur de E_g .

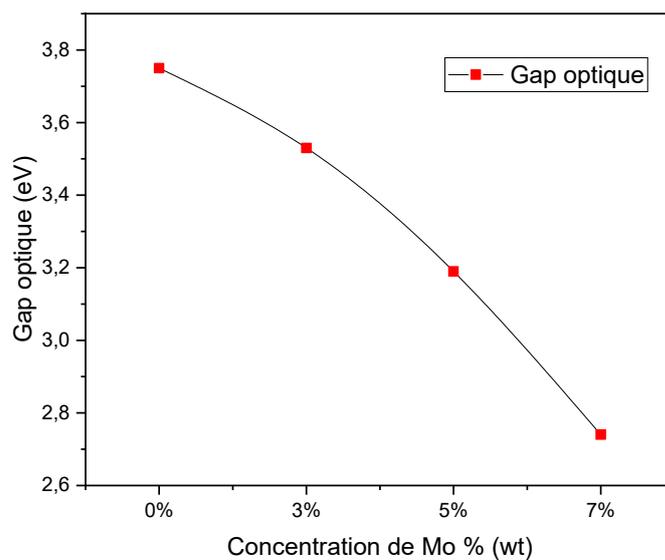
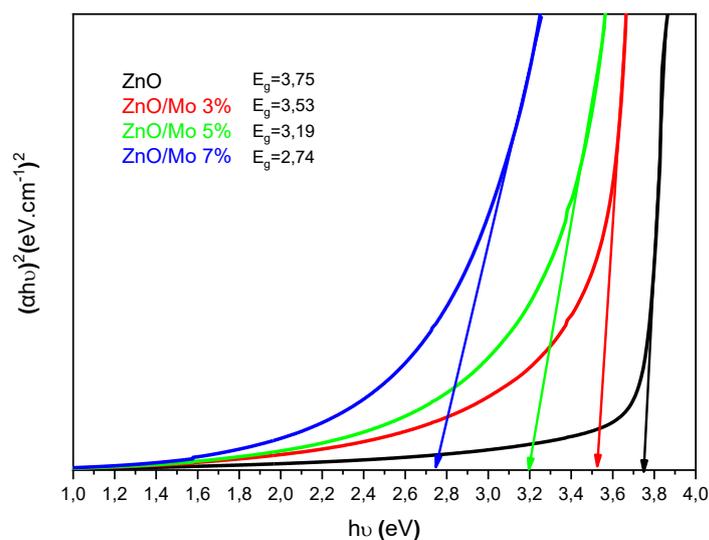


Figure III. 7 : Variation du gap optique en fonction du dopage.

Figure III.7 montre que, pour les échantillons étudiés, l'énergie du gap mesurée est comprise entre 3,75 et 2,75 eV, ce qui est comparable à la valeur standard, 3,3 eV [6]. Ainsi, lorsqu'on augmente la concentration de Mo (0,3,5 et 7 %) dans couche de ZnO on constate que la valeur du gap diminue. En effet, cette diminution du gap dans l'intervalle 0% - 7% est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage). Lorsque la concentration du dopant augmente, le désordre augmente, le gap optique se réduit de plus en plus. Cette diminution du gap avec le dopage est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO [7].

Partie B

L'oxyde de zinc (ZnO) dopée par Lithium (ZnO : Li)

Dans cette partie, nous présentons les résultats des différentes analyses, des caractérisations et des mesures, obtenus sur les couches minces d'oxyde de zinc non dopées et dopées par lithium que nous avons synthés.

Les analyses des matériaux ont été réalisées par plusieurs techniques tel que : XRD, Raman, X (XPS), (MEB),EDX et Sonde atomique tomographique (SAT) dans le but d'identifier les phases et les compositions chimiques formé . Ainsi des mesures de transmission optique et FTIR ont été effectuées pour déterminer certaines propriétés optiques des échantillons. D'après littératures, Il faut note que les analyses par SAT sont utilisé pour la première fois pour analyser le matériau ZnO dope par Lithium.

III.5. Analyses structurales des couches

III.5.1. Diffraction des rayons X

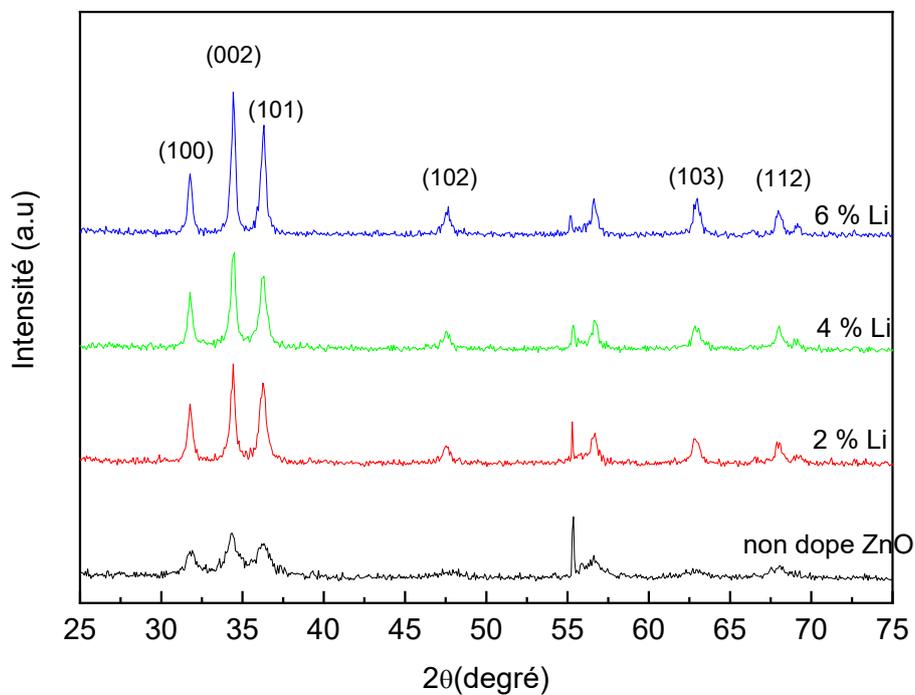


Figure III.8 : Évolution des spectres de Diffraction des RX pour différentes Li concentrations obtenues par PSS technique.

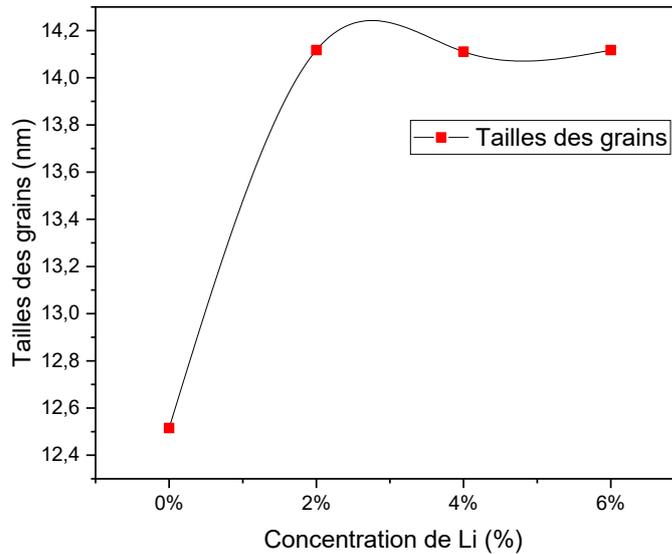


Figure III.9: La variation de la taille des grains moyenne en fonction du concentration de Li dans la solution

L'évolution des diagrammes DRX issus de la synthèse de l'échantillon ZnO:Li avec différentes Li concentrations 2,4 et 6 % à températures 450°C est représentée la figure III.8.

Sans surprise, aucune évolution structurale n'est observée lors de l'incorporation de différentes concentrations de Lithium. L'analyse des diagrammes de diffractions X montre que les films obtenus sont polycristallins avec une structure formée d'une seule phase hexagonale du type würtzite.

- Les films n'ont pas d'orientation préférentielle et montrent un maximum d'intensité pour les pics (100), (002) et (101).
- La taille estimée des grains varie entre 12,5 et 14,1 nm lorsque la concentration de dopant Li varie entre 0 et 6%.
- L'augmentation de la taille des grains avec la concentration de Li peut être expliquée par une augmentation de la quantité de la matière et de sa cristallisation durant la croissance de la couche .

III.5.2. Raman spectroscopie

L'avantage de cette technique est sa sensibilité à des agrégats amorphes de très petite taille.

La structure wurtzite du ZnO a le groupe d'espace C_{6v}^4 ($P6_3mc$). Les phonons optiques au Γ point de la zone de Brillouin appartiennent à la représentations :

$$\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$$

Les modes B_1 sont des modes inactifs, tandis que les modes A_1 et E_1 sont actifs au Raman tout comme les modes E_2 non polaires ont deux fréquences E_2^{high} et E_2^{low} dont le mode basse fréquence est assimilé aux vibrations du sous-réseau du zinc tandis que le mode E_2^{high} est relatif aux des oxygènes plus légers [8]. Les deux modes A_1 et E_1 sont polaires et se divisent en des phonons optiques transverses (TO) et longitudinaux (LO). Il en résulte que six modes phonons de premier ordre sont actifs en spectroscopie Raman aux vibrations [9]

$$E_2^{low} = 101 \text{ Cm}^{-1}, E_2^{high} = 437 \text{ Cm}^{-1}, A_1(TO) = 381 \text{ Cm}^{-1}, E_1(TO) = 407 \text{ Cm}^{-1},$$

$$A_1(LO) = 574 \text{ Cm}^{-1} \text{ et } E_1(LO) = 583 \text{ Cm}^{-1}$$

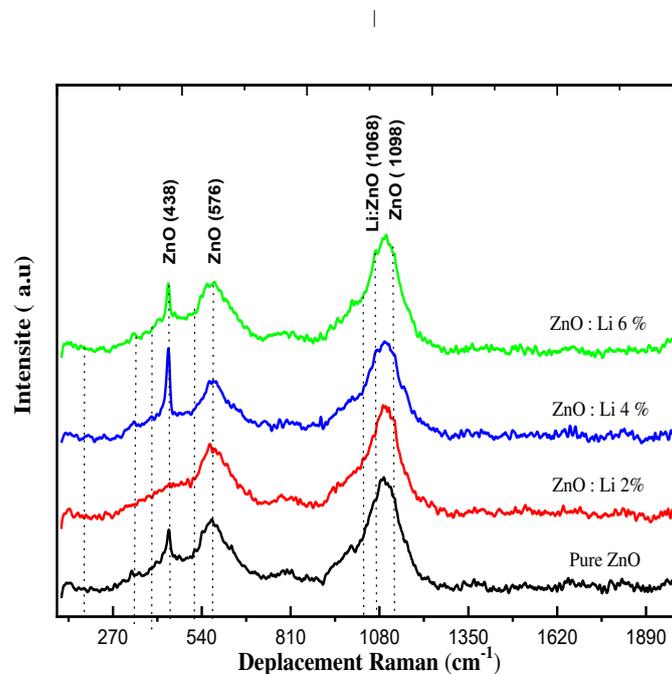


Figure III.10 : spectres Raman des films ZnO pur et ZnO dope par Lithium (Li)

Les différents spectres Raman des films ZnO pur et ZnO dope Lithium avec différentes concentrations ont été superposé sur la figure III.10 . Pour le ZnO pure, deux pics sont observés à $A_1(LO) = 576 \text{ Cm}^{-1}$, $E_2^{high} = 438 \text{ Cm}^{-1}$: On peut remarquer que les valeurs obtenue est proche de celle obtenue des autres groups [10, 11]

III.6 : Analyse de la morphologie (MEB)

La figure III.11 présente les analyses par microscopie électronique à balayage MEB des films de ZnO non dopés et dopés (Li). Elle présente une morphologie de surface homogène composée de cristallites de forme hexagonale. Cette surface morphologique est parsemée de grains de taille variée.

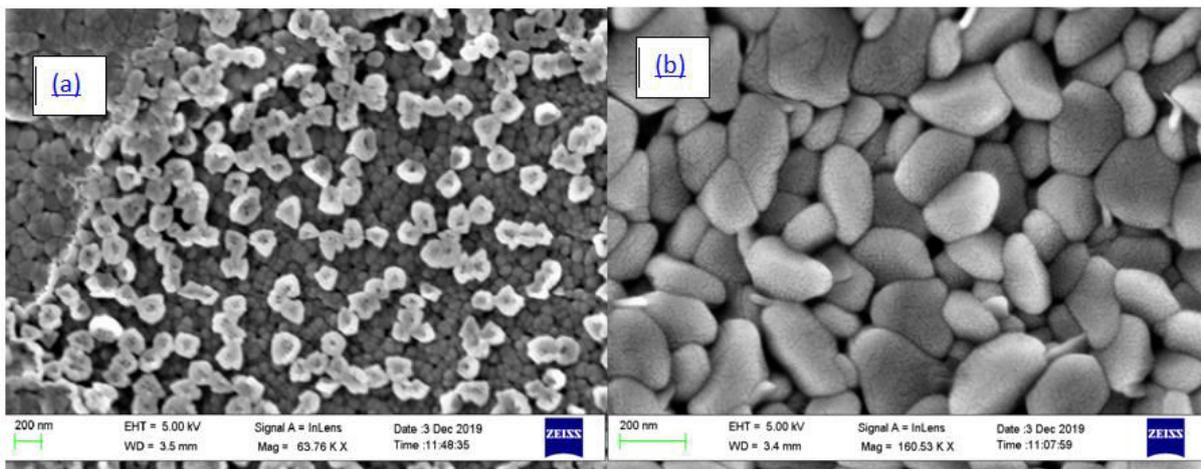


Figure III.11 : Image de microscopie électronique à balayage MEB des films de ZnO non dopé (a) et dopé (b).

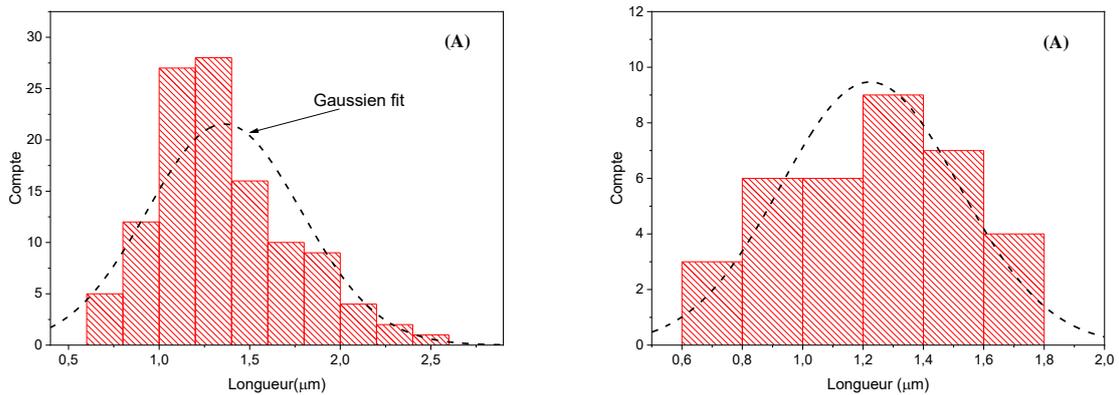


Figure III.12: la distribution statistique avec fit gaussien :

(A) ZnO non dopé et (B) ZnO dope par Li

Le calcul statistique de la distribution granulométrique de l'échantillon étudié a été analysé à l'aide du logiciel Microsoft Visio. Le nombre de particules en fonction de la taille des particules a été représenté sur la figure III.12 (A et B). Les résultats ont été ajustés (Fit) via la loi gaussienne pour estimer la taille moyenne des particules qui est d'environ 1,35 μm pour non dopés. Cependant, environ 1,2 μm pour le ZnO dopé par Li.

III.7 : Analyse de la composition chimique

III.7.1: Microanalyse EDX

L'analyse par Dispersion d'Énergie de Rayons X (EDX) a été employée (Figure III.13). Les pics associés aux éléments Zn et O sont présents ; des pics parallèles de Au sont aussi observés, mais proviennent du substrat sur lequel l'échantillon a été déposé. Les éléments oxygène et zinc sont dans les proportions respectives de 56,28 % et 43,72 % .

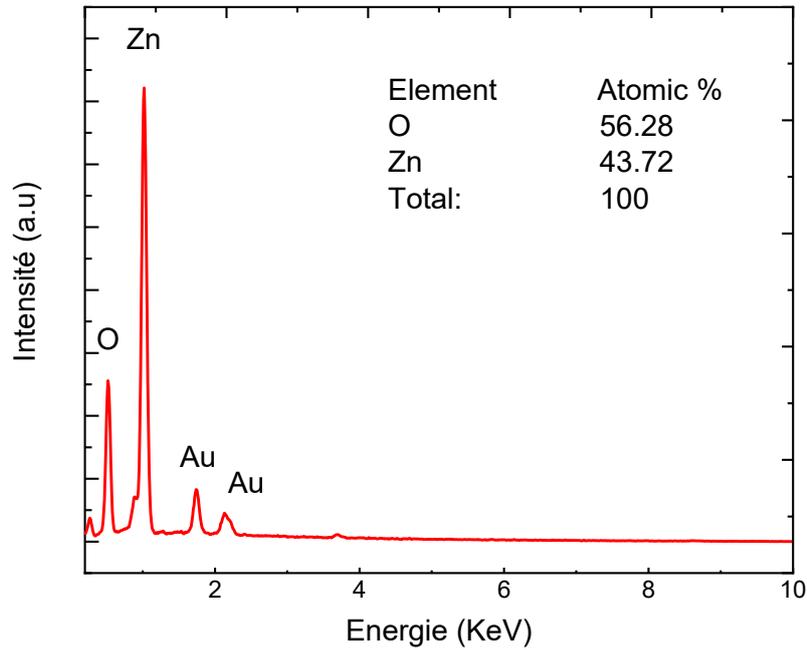


Figure III.13 : Analyse EDX correspondant à la couche mince ZnO préparée

III.7.2 : Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'insertion de Lithium (Li) a également été étudiée par XPS sur les échantillons afin de confirmer la présence de Li c'est-à-dire confirme le dopage. Les mesures ont été réalisées pour l'état Li 1s dans la gamme d'énergie comprise entre 49 et 51 eV. Ces mesures XPS ont été réalisées à l'KIT centre de recherche en Allemagne par Dr Chellali reda. Les résultats sont présentés en figure III.14. Les spectres XPS présentent un échantillon Li (6%) un léger signal de Li confirmant ainsi sans ambiguïté l'insertion de Lithium dans nos échantillons (ces analyses XPS ne nous donnent pas d'informations relatives à l'insertion de Li qui n'est pas le cas par la technique EDX). La faiblesse des signaux est probablement due à la faible quantité de lithium en surface.

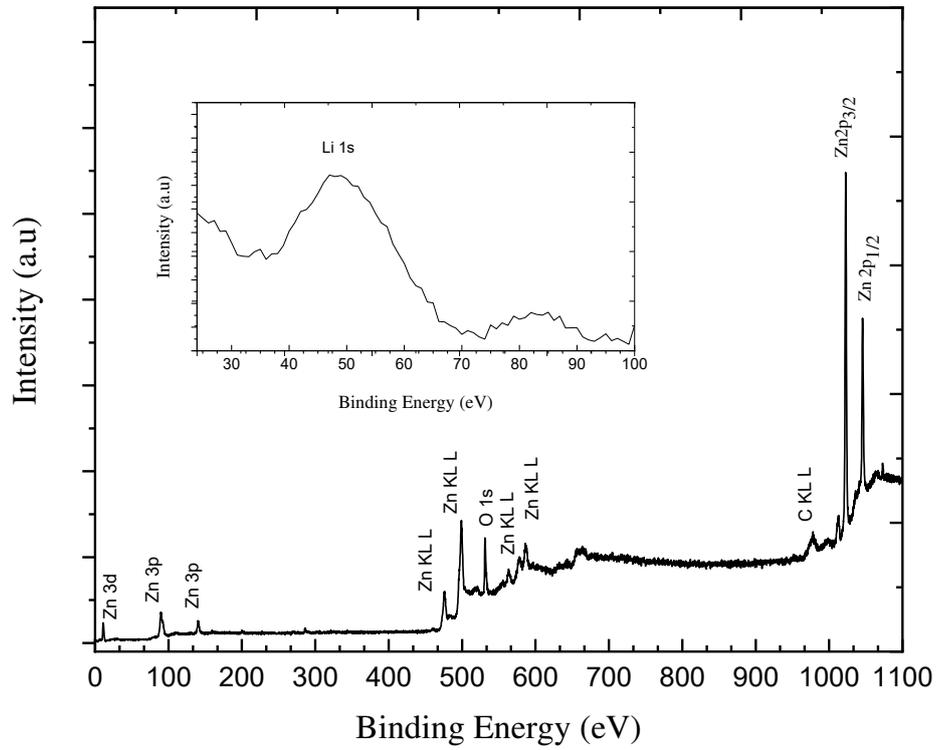


Figure III.14 : Spectre générale XPS . En insert : spectre XPS Li 1s (échantillon : ZnO dope par Li (6%)

III.7.3 : Analyse par spectroscopie infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR)

Par la suite, une étude par spectroscopie FTIR a été réalisée sur différentes quantités de films ZnO dopés Li formés à 450°C pendant 8 min, les résultats sont représentés sur la figure III.15. Une large absorption peut être observée à différents nombres d'ondes. L'absorption est due aux modes de vibration des liaisons entre Zn, O et Li présentes dans nos films. Une forte absorption dans les spectres FTIR a été observée dans les films entre 400 et 600 cm^{-1} . Cette absorption est attribuée comme empreinte digitale pour Zn – O. Le mode vibratoire d'étirement des liaisons Zn – O a été signalé à des nombres d'onde variables dans un rayon de 400 à 573,5 cm^{-1} . De plus, l'intensité du mode de vibration reste sensiblement la même avec la présence de l'atome de Li. Il est à noter que pour toute la gamme de dopage Li, aucun pic pour les composés liés au Li n'a pu être identifié. Afin de révéler la contamination par l'humidité et le carbone dans nos films, il ressort clairement de la figure III.15. Il n'y a aucun signe d'étirement d'OH à 2550 cm^{-1} et d'OH vers 1650-1750 cm^{-1} , ce qui signifie qu'aucune humidité n'a été adsorbée dans les films. La bande de déformation de C = O à environ 1000 cm^{-1} , et les pics d'absorption observés ordinaires entre 2300 et 2400 cm^{-1} dus aux molécules de CO_2 adsorbées dans l'air sont absents dans nos spectres FTIR ce qui indique la bonne qualité de nos films.

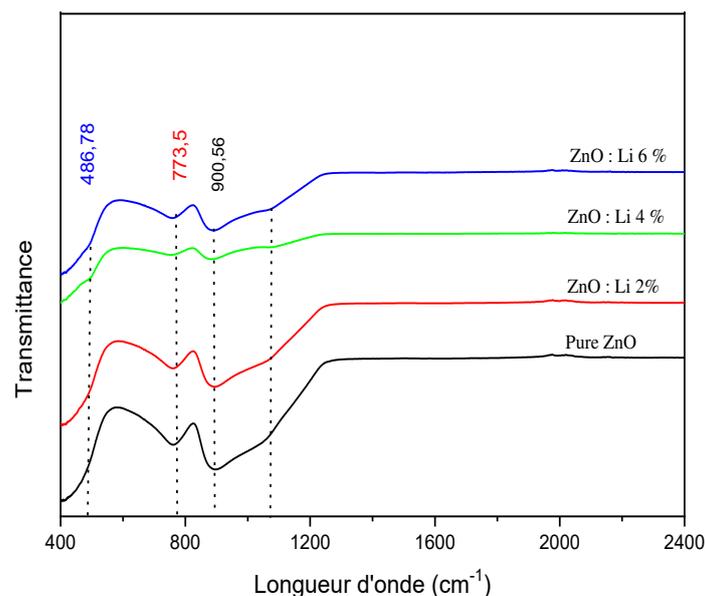


Figure III.15 : spectroscopie infrarouges pour les couches ZnO non dope et ZnO dope par Li (2,4,6 %)

III.7.4 : Analyse par Sonde atomique tomographique (SAT)

La sonde atomique tomographique est un instrument d'analyse de matériaux à l'échelle de l'atome[12]. Cet instrument analytique, très utilisé en science des matériaux, est limité aux matériaux métalliques. Un grand pas a été franchi dans le développement de cet instrument lorsqu'un laser à impulsion ultra-courte lui a été adjoint[13] . La technique s'est alors ouverte à de nouveaux matériaux (multicouche magnétique [14], semi-conducteur [15], isolant [16]) tout en conservant ses qualités de résolution spatiale). On parle alors de tomographie atomique (SAT) (en anglais Atom probe tomography APT).

En raison des limites EDS / XPS pour la détection de Li et le manque de compréhension des processus d'émission de rayons X de l'atome de Li, nous avons utilisé la technique de tomographie par sonde atomique (SAT) pour résoudre cette contrainte d'identification au sein du film ZnO dopé par Li. La figure III.16 illustre les reconstructions chimiques 3D complètes du film ZnO dopé par 6% Li avec une résolution sub-nanométrique. Les cartes d'ions bruts (Zn (rouge), O (vert) et Li (bleu)) sont représentées par des points de couleur dans le volume. Les données reconstruites révèlent des distributions très homogènes de chacun des éléments chimiques.

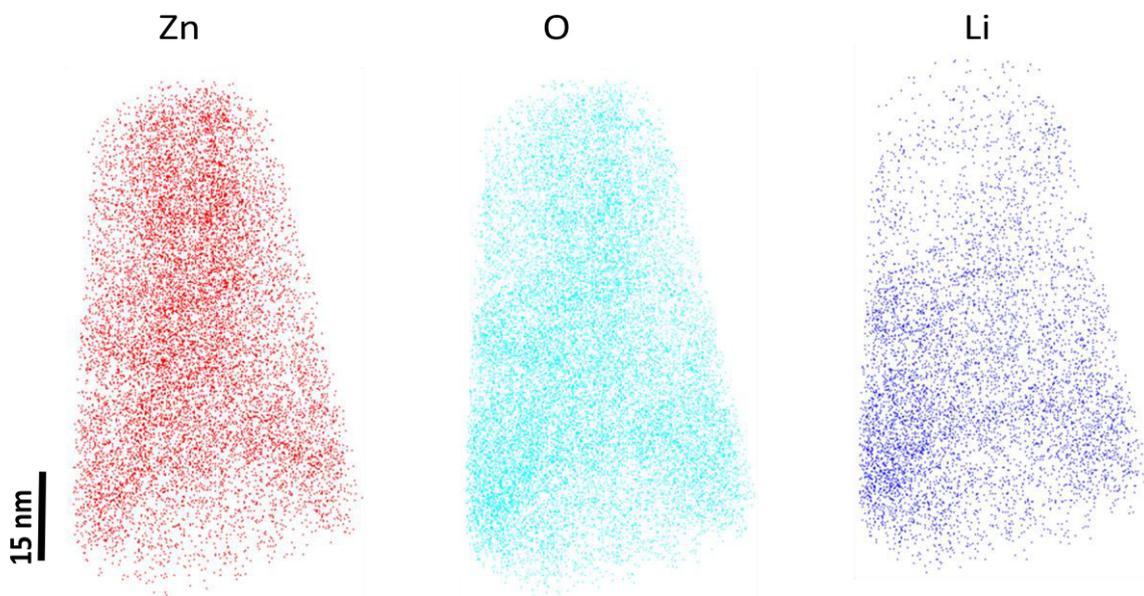


Figure III.16 : Résultat d'une analyse en APT d'un échantillon de 6 % Li-doped ZnO

III.8 : Analyse optique

Nous avons regroupé sur (la figure III.17) les spectres de transmission optique des films ZnO élaborés avec différents taux de dopage de Li. Les mesures ont été effectuées dans le domaine UV-visible, correspondant à la gamme de longueur d'ondes: 200 - 800 nm. Comme on peut le voir sur cette figure la présence d'une région de forte transparence située entre 400 et 800nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 60 à 80% dans le visible avec une valeur maximale obtenue à 6% de Lithium. Dans cette gamme de longueur d'onde, la région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnO, qui est due à la transition électronique interbande.

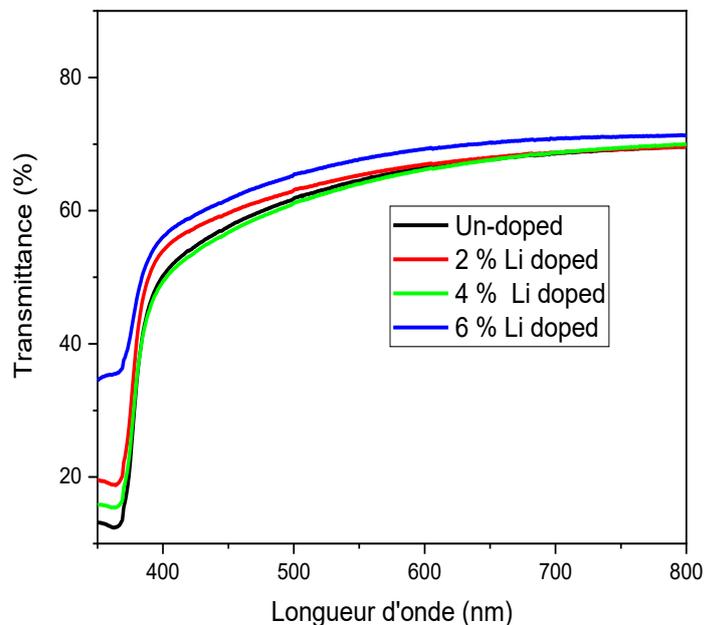


Figure III.17 : Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO préparées avec différents dopages de Li.

À partir de la région de chute de la transmittance ($\sim 400\text{ nm}$), nous avons déduit le gap optique de nos films. Ce dernier est estimé à partir de l'intersection de la courbe donnant $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ avec l'axe des abscisses [1, 17]. L'évolution du gap optique de nos films en fonction de dopage est rapportée sur la figure III.18. Comme on peut le constater, le gap des films augmente avec l'augmentation de dopage de 3,44 eV pour ZnO pur jusqu'à 3,5 eV pour ZnO dopé à 6%. Cette augmentation du gap peut être corrélée à l'augmentation de la concentration des porteurs libres "l'effet Burstein-Moss" [18]. Cette augmentation est

expliquée par l'effet « Burstein-Moss ». les porteurs de charges induits en plus dans les couches remplissent les bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence. Donc l'augmentation du gap avec l'épaisseur est bien due à l'augmentation de la concentration des porteurs de charges.

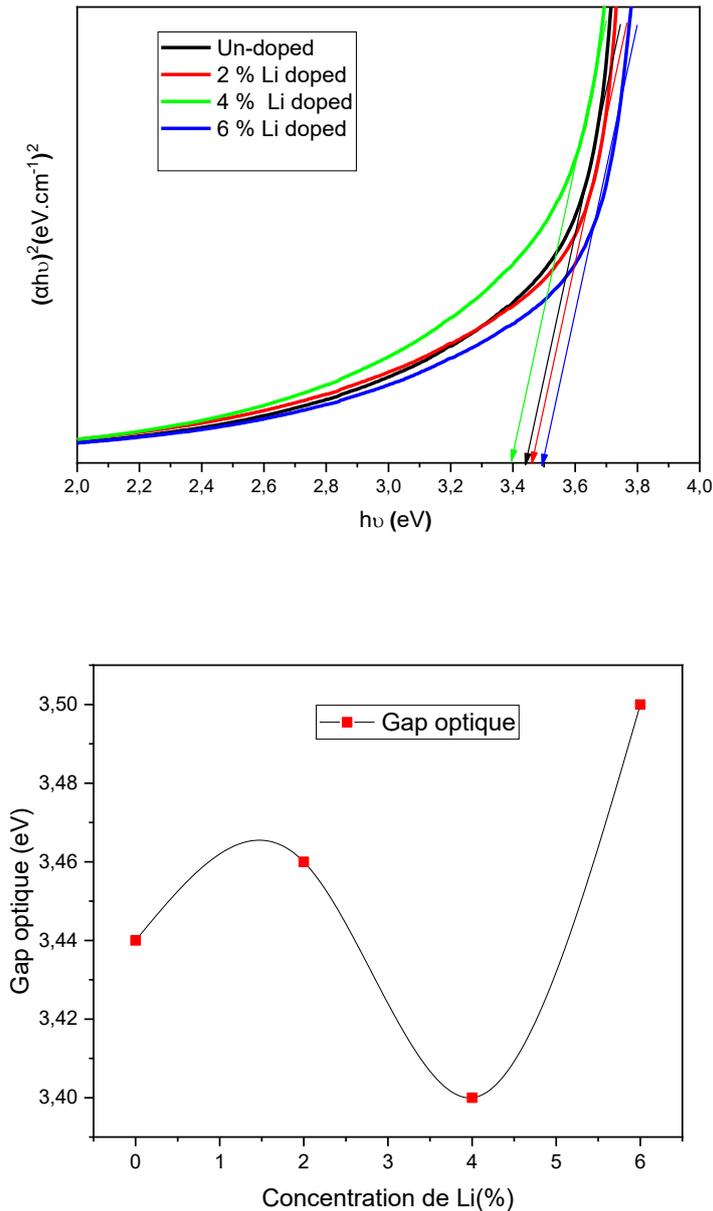


Figure III.18 : Variation du gap optique en fonction du dopage

III.9 : Les propriétés électrique (résistivité)

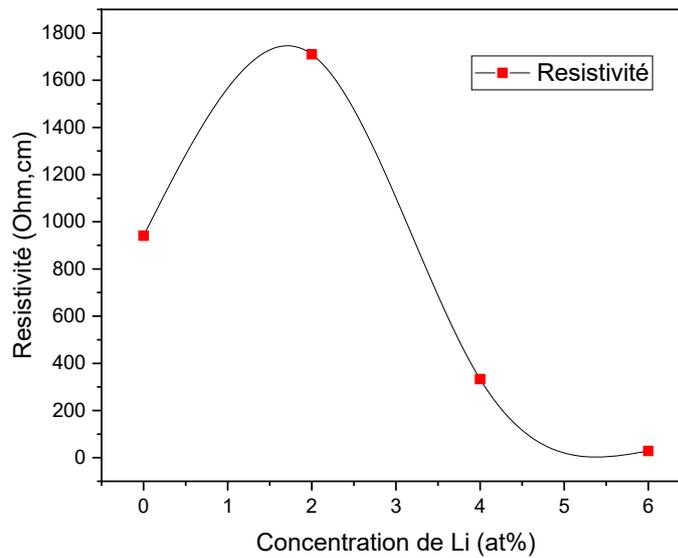


Figure III.19 : L'évolution de la résistivité en fonction de la concentration de Li

La résistivité électrique des couches de ZnO non dope et dopé par Lithium (Li) ont été mesurées au Department of Applied Physics, Birla Institute of Technology, Mesra, India par la technique effet hall. Les résultats sont illustrés dans la figure (III. 19) montrent que la résistivité est d'ordre de $940 \Omega \text{ cm}$ pour les couches non dopées et $28.57 \Omega \text{ cm}$ pour les couches 6 % dopées par Li. On constate une amélioration de la conductivité après le dopage de 2% de Li. Ainsi, la technique informe que les couches dopées par Li ont une nature d'un semi-conducteur type p.

III.10 :Références

- [1] P.D.F.D. Card, Card 5-644, 3cPDS International Center for Diffraction Data, Swartmore, PA.
- [2] A.S. Hassanien, A. Akl, Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films, 2016.
- [3] T.S. Moss, Optical properties of semiconductors, Butterworth, London, 1959.
- [4] K. Weiser, Amorphous semiconductors, Progress in Solid State Chemistry, 11 (1976) 403-445.
- [5] A. El-Denglawey, M. Dongol, M.M. El-Nahass, Photoinduced absorption edge shift of As₂₀Se₆₀Tl₂₀ films, Journal of Luminescence, 130 (2010) 801-804.
- [6] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, Journal of Applied Physics, 83 (1998) 5447-5451.
- [7] B. Pawar, S. Jadar, M. Takwal, Solar Energy Materials & solar cell, (2007).
- [8] J. Calleja, M. Cardona, Resonant raman scattering in ZnO, Physical Review B, 16 (1977) 3753.
- [9] T.C. Damen, S. Porto, B. Tell, Raman effect in zinc oxide, Physical Review, 142 (1966) 570.
- [10] M. Koyano, P. QuocBao, L.t. ThanhBinh, L. HongHa, N. NgocLong, S.i. Katayama, Photoluminescence and Raman spectra of ZnO thin films by charged liquid cluster beam technique, physica status solidi (a), 193 (2002) 125-131.
- [11] B. Bairamov, A. Heinrich, G. Irmer, V. Toporov, E. Ziegler, Raman study of the phonon halfwidths and the phonon—plasmon coupling in ZnO, physica status solidi (b), 119 (1983) 227-234.
- [12] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. Sarrau, M. Bouet, A. Menand, The tomographic atom probe: a quantitative three-dimensional nanoanalytical instrument on an atomic scale, Review of Scientific Instruments, 64 (1993) 2911-2919.
- [13] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe, Review of Scientific Instruments, 77 (2006) 043705.
- [14] A. Grenier, R. Lardé, E. Cadel, F. Vurpillot, J. Juraszek, J. Teillet, N. Tiercelin, Atomic-scale study of TbCo_{2.5}/Fe multilayers by laser-assisted tomographic atom probe, Journal of applied physics, 102 (2007) 033912.
- [15] P. Ronsheim, P. Flaitz, M. Hatzistergos, C. Molella, K. Thompson, R. Alvis, Impurity measurements in silicon with D-SIMS and atom probe tomography, Applied Surface Science, 255 (2008) 1547-1550.
- [16] D. Blavette, T. Al Kassab, E. Cadel, A. Mackel, F. Vurpillot, M. Gilbert, O. Cojocar, B. Deconihout, Laser-assisted atom probe tomography and nanosciences, International journal of materials research, 99 (2008) 454-460.
- [17] N. Zebbar, M. Aida, A. Hafdallah, O. Daranfad, H. Lekiket, M. Kechouane, Properties of ZnO thin films grown on Si substrates by ultrasonic spray and ZnO/Si heterojunctions, in: Materials Science Forum, Trans Tech Publ, 2009, pp. 133-137.
- [18] 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.

Conclusion générale

Conclusion général

Nous avons indiqué dans l'introduction de ce mémoire à consister à synthèse et achevé par une étude structurale, chimique, optique et électrique de couches minces de ZnO non dope et dope par molybdène (Mo) et lithium (Li). Le procédé spray-pyrolyse est la méthode la plus appropriée pour l'élaboration de couches minces à base de ZnO non dopé et dopé sur des substrats de verre chauffés à des températures de 450°C. Un protocole de synthèse a été mis en place pour élaborer le matériau souhaité.

Plusieurs facteurs peuvent modifier les propriétés physicochimiques de l'oxyde de zinc. Par exemple le dopage de ZnO par des éléments appropriés peuvent améliorer les caractéristiques optiques et électriques pour accélérer la course pour ses applications recherchées.

Dans la première partie de ce travail, nous avons entrepris de synthétiser de couches de ZnO non dopé et de couches de ZnO dope par différentes concentrations de molybdène (Mo) pour étudier les propriétés structurale, chimique, morphologique et optiques. Pour cela nous avons déposé les 4 échantillons à différentes concentrations (0,3,5 et 7 %) sans recuit car l'un des avantages de la technique spray-pyrolyse d'évité le recuit. Une caractérisation structurale par DRX a montré que les couches sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite. MEB et EDX atteste la formation de ZnO et montre que la composition chimique confirme le dopage par Mo.

En fin, l'analyse des spectres optiques de U.v-visible exhibe que nos couches sont transparent dans la région visible du spectre électromagnétique (400-800nm) et l'énergie de gap (E_g) et influer par la concentration de dopage par Mo

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons synthétisé ZnO non dope et ZnO dope par Lithium et suivi par une étude de l'effet des concentrations du lithium pour améliorer les différentes propriétés (structurales, morphologiques, optiques et électriques) de nos échantillons. Au vu des résultats obtenus, il est clair que la synthèse d'oxyde de zinc (ZnO) sur des substrats de verre. Les diagrammes de diffraction (DRX) et Raman nous indiquons

aucune évolution structurale n'est observée lors de l'incorporation de différente concentration de Lithium. Ainsi, L'analyse des (DRX) montre que les films obtenus sont polycristallins avec une structure formée d'une seule phase hexagonale de type würtzite.. En outre, les analyses du MEB et EDX confirme les résultats de DRX.

En raison des limites EDS / XPS pour la détection de Li et le manque de compréhension des processus d'émission de rayons X de l'atome de Li, nous avons utilisé la technique de tomographie par sonde atomique (SAT) pour résoudre cette contrainte d'identification au sein du film ZnO dopé par Li. Les compositions atomiques de Zn et O étaient en bon accord avec les résultats obtenus à partir d'EDX et IR, confirmant la formation de films de ZnO avec une bonne stoechiométrie. La précision dopage est confirmée par SAT. La technique SAT à mesurer l'état du lithium dans le ZnO et donne une meilleure compréhension des mécanismes de dopage.

Les propriétés optiques sur une gamme de 380 à 800nm à montrer que nos films sont transparentes avec une valeur de l'ordre de 60 à 80% . L'allure de la transmittance nous a permis de calculer l'énergie du gap (E_g) qu'il dépend de la concentration de lithium ,ce qui concerne les mesures électriques nos films dope Li sont conducteurs de type p. Finalement, les résultats obtenus nous montrons que le système de dépôt (sary pyrolyse) utilisé dans ce travaille donnerait une potentialité de développer des couches minces type n et p .

Résumé

Notre objectif consiste premièrement à synthétiser d'oxyde de zinc (ZnO) non dopé sous forme couche mince par la technique spray-pyrolyse sur des substrats de verre avec une bonne qualité. Deuxièmement, introduire dans la matrice de ZnO deux types de dopant tel que, source de molybdène (Mo) ($H_{24}Mo_7N_8O_{24}\cdot 4H_2O$), et source de Lithium (Li) ($CH_3COOLi\cdot 2H_2O$) pour obtenir de couches ZnO dopé Mo type-n et ZnO dopé Li type-p respectivement. Le but du dopant est de modifier les propriétés structurales, morphologiques, chimiques, électriques et optiques.

Dans la première partie de ce travail, nous avons synthétisé, une série d'oxyde de zinc (ZnO) non dopé et ZnO dopé par Mo x % (x= 3,5,7). Nous avons étudié l'influence de la concentration de Mo sur les différentes propriétés. Concernant la deuxième partie, nous changeant le dopant par Li x % (x= 2, 4,6).

Les couches obtenues sont analysées, par plusieurs techniques de caractérisation tel que : diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Raman, Microscope Electronique a Balayage (MEB), spectroscopie infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) , Dispersion d'Energie de Rayons X (EDX), Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), Sonde atomique tomographique (SAT) spectromètre UV-vis .

Les résultats ont permis de vérifier que les couches minces de ZnO non dopé et dopé par (Mo) et (Li) sont relativement uniformes sur les substrats ainsi que les analyses structurales et morphologie par DRX, RAMAN et MEB ont montré que les couches sont polycristallines avec une structure hexagonale wurtzite et la taille des grains est influée par la nature du dopant. EDX, FT-IR, XPS atteste la formation de ZnO et confirme l'introduction du dopant Mo. La précision dopage de Li est confirmée par (SAT). En outre, l'analyse avec UV-visible montre la présence d'une haute transparence des couches de ZnO dopé par Mo et Li dans la région visible. Finalement, les mesures électriques de nos films dope par Mo est conducteur de type n et les films dope par Li est de nature type p.

Mots clé : Spray pyrolyse , ZnO , ZnO:Mo , ZnO:Li

Abstract

Our objective consists firstly in synthesizing undoped zinc oxide (ZnO) in thin layer form by the spray-pyrolysis technique on glass substrates with good quality. Second, introduce into the ZnO matrix two types of dopant such as, source of molybdenum (Mo) ($H_{24}Mo_7N_8O_{24}.4H_2O$), and source of Lithium (Li) ($CH_3COOLi.2H_2O$), to obtain layers ZnO doped Mo type-n and ZnO doped Li type-p respectively. The purpose of the dopant is to modify the structural, morphological, chemical, electrical and optical properties.

In the first part of this work, we have synthesized a series of undoped zinc oxide (ZnO) and Mo doped ZnO x% ($x = 3,5,7$). We studied the influence of the concentration of Mo on the different properties. Concerning the second part, we change the dopant by Li x% ($x = 2, 4,6$).

The layers obtained are analyzed, by several characterization techniques such as: X-ray diffraction (DRX), Raman spectroscopy, Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Energy Dispersion of X-rays (EDX), X-ray photoelectron spectrometry (XPS), Atomic tomographic probe (SAT) UV-vis spectrometer.

The results made it possible to verify that the thin layers of undoped and doped ZnO doped with (Mo) and (Li) are relatively uniform on the substrates as well as the structural and morphological analyzes by DRX, RAMAN and SEM have shown that the layers are polycrystalline with a hexagonal wurtzite structure and the grain size is influenced by the nature of the dopant. EDX, FT-IR, XPS certifies the formation of ZnO and confirms the introduction of the dopant Mo. The doping precision of Li is confirmed by (SAT). Furthermore, the analysis with UV-visible shows the presence of a high transparency of the layers of ZnO doped with Mo and Li in the visible region. Finally, the electrical measurements of our films doped by Mo are conductive of type n and the films doped by Li are of type p.

Keywords: Pyrolysis spray, ZnO, ZnO: Mo, ZnO: Li .

الملخص

يتمثل هدفنا في المقام الأول في توليف أكسيد الزنك غير المسطح على شكل طبقة رقيقة بواسطة تقنية الانحلال الحراري على ركائز زجاجية ذات نوعية جيدة. ثانيًا ، أدخل في مصفوفة أكسيد الزنك نوعين من المنشطات ، مثل مصدر الموليبدنوم (Mo) ، $(H_{24}Mo_7N_8O_{24}.4H_2O)$ ، ومصدر الليثيوم (Li) $(CH_3COOLi.2H_2O)$ للحصول على طبقات أكسيد الزنك المخدر من نوع n و من النوع p على التوالي. الغرض من المنشط هو تعديل الخصائص الهيكلية والمورفولوجية والكيميائية والكهربائية والبصرية.

في الجزء الأول من هذا العمل ، قمنا بتجميع سلسلة من أكسيد الزنك غير المخدر وأكسيد الزنك المخدر مع الموليبدنوم بنسبة $x\%$ ($x = 3.5.7$). درسنا تأثير تركيزه على الخصائص المختلفة. فيما يتعلق بالجزء الثاني ، قمنا بتغيير المنشط بالليثيوم بنسبة $x\%$ ($x = 2.4.6$).

يتم تحليل الطبقات التي تم الحصول عليها ، من خلال العديد من تقنيات التوصيف مثل: حيود الأشعة السينية (DRX) ، مطيافية رامان ، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ، تشتت الطاقة الأشعة السينية (EDX) ، مطياف الأشعة الضوئية بالأشعة السينية (XPS) ، مسبار التصوير المقطعي الذري (SAT) مطياف الأشعة فوق البنفسجية.

جعلت النتائج من الممكن التحقق من أن الطبقات الرفيعة من أكسيد الزنك غير المغطاء والمغطاة بالموليبدنوم والليثيوم متجانسة نسبيًا على الركائز ، كما أظهرت التحليلات الهيكلية والمورفولوجية بواسطة حيود الأشعة السينية و مطيافية رامان ، المجهر الإلكتروني الماسح أن الطبقات متعددة الكريستالات مع هيكل ويرتز سداسي ويتأثر حجم الحبوب بطبيعة المنشط . التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ، تشتت الطاقة الأشعة السينية ، مطياف الأشعة الضوئية بالأشعة السينية يشهد على تكوين أكسيد الزنك ويؤكد إدخال موليبدنوم. تم تأكيد دقة المنشطات الليثيوم بواسطة مسبار التصوير المقطعي الذري. بالإضافة إلى ذلك ، يظهر التحليل باستخدام الأشعة فوق البنفسجية المرئية وجود شفافية عالية لطبقات أكسيد الزنك المشبع بالموليبدنوم والليثيوم في المنطقة المرئية. أخيرًا ، تكون القياسات الكهربائية للأغشية المغطاة بالموليبدنوم موصلة من النوع n والأفلام المخدومة بالليثيوم من النوع p.

الكلمات الرئيسية: الانحلال الحراري ، أكسيد الزنك ، أكسيد الزنك مخدر بالموليبدنوم ، أكسيد الزنك مخدر بالليثيوم.