

République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة بلحاج بوشعيب لعين تموشنت
Université d'Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des sciences de la matière



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

Synthèse et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc
dopé a l'euporium (ZnO : Eu) Par méthode de spray pyrolyse

Soutenu le : 26/06/2022

Présenté par : CHENAFI MOHAMED AMINE

Devant le jury composé de :

Dr. Ben safa Imad khaled	M.C.B	U.B.B (Ain Temouchent)	Président
Dr. Nebatti ech-cherqui Abdelkader	M.C.A	U.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant
Dr. Belkadi Amina	M.C.A	U.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Dr. Mohamedi Walid	M.C.B	U.B.B (Ain Temouchent)	Examineur

Année universitaire 2021/2022

Remerciements

Ce travail a été réalisé à dans au centre microscopique du Département de Physique, Faculté des Sciences, Université d'Oran 1, Ahmed ben Bella.

Je tiens à remercier tout d'abord Dr. Nebatti ech-cherghi Abdelkader, chargé de cours au département des sciences de l'université Belhadj Bouchaïb Ain – Temouchenet, pour avoir dirigé ce travail. Ce dernier qui n'aurait pu voir la lumière sans sa disponibilité, malgré son calendrier trop chargé. Je lui dis merci pour ses encouragements, ses remarques, ses conseils et les nombreuses discussions fructueuses qui m'ont toujours été très précieuses.

J'ai eu de la chance de travailler avec Dr. Nebatti ech-cherghi Abdelkader et d'apprendre de lui énormément de choses, qu'il accepte ici ma profonde reconnaissance. Son érudition scientifique, son comportement attachant et sa générosité ont été de beaucoup dans l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à remercier, Dr. Bensafa Imad khaled d'avoir accepté la présidence du jury.

Mes sincères remerciements vont également à Dr. Belkadi Amina d'accepté de participer au jury de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Dr. Mohamedi Walid d'avoir accepté également de juger ce travail.

Un remerciement spécial à Mr. Sadek Ali KADARI, doctorant à université oran1 Ahmed Ben Bella , qui nous a accompagnés pendant 5 mois au laboratoire pour nous guider, nous conseiller et nous superviser sur le plan pratique.

Dédicaces

A mes parents

A Ma femme MAMA

A mes frères et sœurs

A ma famille

A tous ceux et celles qui me sont chers.

Table des matières

Remerciements	I
Dédicaces	II
Introduction	1
Chapitre 1: Notions fondamentales sur les semi-conducteurs, couches minces et l'oxyde de zinc (ZnO)	III
1.1 Théorie des bandes et familles des matériaux	5
1.1.1 Généralités	6
1.1.2 Classification des matériaux semi-conducteurs.....	7
1.1.3 La conduction dans les semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques.....	8
1.1.4 Diagramme énergétique des semiconducteurs extrinsèques :	12
1.1.5 Transitions directes et indirectes	14
1.2 L'oxyde de zinc (ZnO)	15
1.3 Diverses applications	16
1.3.1 Cellules photovoltaïques.....	16
1.3.2 Diodes électroluminescentes	17
1.3.3 Générateurs piézoélectriques.....	17
1.3.4 Application en spintronique.....	18
1.3.5 Détection d'espèces chimiques	19
1.3.6 Photo catalyseurs.....	20
1.3.7 Activité antibactérienne	20
1.4 La toxicité du ZnO	21
1.5 Disponibilité et coût	21
1.6 Généralités sur les couches minces de ZnO	22
1.7 Propriétés de l'oxyde (ZnO)	22
1.7.1 Propriétés cristallographiques du ZnO	22
1.7.2 Propriétés optiques.....	26
1.7.3 Structure électronique de bande	27
1.7.4 Propriétés optoélectroniques	28
1.7.5 Propriétés chimiques	29
1.7.6 Propriétés catalytiques.....	29
Chapitre 2: Méthodes d'élaboration et caractérisation des couches minces	31
2.1 Techniques expérimentales d'élaboration des couches minces	32
Chimique (CVD)	33
2.1.1 Techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD)	34
2.1.2 Techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	34
2.2 Technique de dépôt par pulvérisation chimique "spray"	36
2.2.1 CHOIX DE LA TECHNIQUE DE DÉPÔT	37
2.2.2 Equipement de la technique	37

2.3	Processus du dépôt :	38
2.4	Mécanismes de la formation de la couche :	39
2.4.1	Nucléation :	39
2.4.2	Croissance :	39
2.5	Techniques de caractérisation	40
2.5.1	Diffraction de rayons X	40
2.5.2	Microscopie électronique à balayage	42
2.5.3	L'analyse EDS:	44
2.5.4	Spectrophotométrie UV-Visible	44
Chapitre 3:Elaboration des couches minces par spray pyrolyse		46
3.1	Montage expérimental Spray pyrolyse	47
3.2	Les caractéristiques principales	48
3.2.1	Les spécifications	48
	Le Chauffage de substrat	48
	Le logiciel	48
	Le distributeur	48
	La pompe seringue	48
	Le compresseur	49
	Le Contrôleur du moteur pas-à-pas	49
3.3	Le rôle des principaux éléments du bâti HOLMARC utilisé [85, 86]	49
3.4	Procédure expérimentale	53
3.4.1	Préparation des substrats	53
3.5	Mécanisme de formation de métal oxyde dans le cas général	56
3.6	Mécanisme de formation de métal oxyde : (ZnO)	57
3.6.1	Préparation des solutions	58
3.6.2	Pour une solution ZnO non dopé	58
3.7	Synthèse des couches minces	62
Chapitre 4: Résultats et Discussions		65
4.1	Analyses par diffraction des rayons X	67
4.1.1	Calcule La taille des gains	68
4.1.2	Analyse de graphe	69
4.2	Analyse de la morphologie (MEB)	70
4.2.1	Analyse des image	71
4.2.2	Analyse de la composition chimique	72
4.2.3	Microanalyse EDX	72
4.3	Les propriétés optiques	75
Références:		77
Conclusion général		83
المخلص		83
Résumé		83

Liste des figures et tableaux

Figure 1-1 : Représentation schématique de la théorie des bandes dans un solide cristallin.[1]	5
Figure 1-2 : Gamme typique de conductivités pour les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs.	6
Figure 1-2 : Représentation schématique des bandes électroniques des trois grands types de matériaux	7
Figure 1-3 : Les éléments du tableau périodique pour former un possible semi-conducteur.	8
Figure 1-4: Configuration électronique du Silicium pur	9
Figure 1-5 : Représentation schématique du courant d'électrons et du courant de trous.	9
Figure 1-6: Courbe d'évolution de la concentration des porteurs libres en fonction de la température[6]	11
Figure 1-7: Schéma d'excitation et de transition électronique dans un semi-conducteur intrinsèque	12
Figure 1-8: Conduction dans les semi-conducteurs extrinsèque.....	13
Figure 1-9: : comparaison entre les diagrammes énergétiques du semi-conducteur	14
Figure 1-10: Structure de bande à gap direct (a) et indirect (b)	14
Figure 1-11 : Photographie de cristaux macroscopiques de ZnO (zincite).....	15
Figure 1-12 : Schéma d'une cellule solaire sensibilisée au colorant à base de nanofils [17]	17
Figure 1-13 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [19]	17
Figure 1-14 : Schéma d'un nano-générateur à base d'oxyde de zinc sur un substrat flexible	18
Figure 1-15 : Quelques applications en spintronique à base de Zinc	18
Figure 1-16 : Mécanisme d'absorption d'oxygène.....	19
Figure 1-17 : Image représentative d'un capteur réalisé à partir d'un tube d'alumine monté sur boîtier TO [26]	19
Figure 1-18 : Différentes structures du ZnO . Atomes de zinc en jaune et oxygène en violet[32].....	23
Figure 1-19 : Représentation ionique d'un empilement du ZnO [33]	24
Figure 1-20 : Surfaces polaires de ZnO ; (a) surface-O, b) surface-Zn [36].....	25
Figure 1-21: Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite	28
Figure 2-1 : la classification générale des techniques de dépôt de couche mince.....	33
Figure 2-2: Schéma de principe de la méthode « spray »	36
Figure 2-3: Présentation des différents processus Spray en fonction de la température de dépôt.	38
Figure 2-4 :La phase de croissance	39
Figure 2-5 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin [78].....	40
Figure 2-6 : Schéma d'un diffractomètre[81]	41
Figure 2-7 :Schéma du montage d'un Microscope à Balayage Electronique (MBE)	42
Figure 2-8 : (a) Poire d'interaction [83] , (b)'ensemble des radiations émises lors de l'interaction	42
Figure 2-9 : Présentation des interactions électrons-matière.....	43
Figure 2-10 :Le détecteur EDS est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé	44
Figure 2-11 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [78].....	45
Figure 3-1:Photo de la chambre expérimentale du système de spray pyrolyse laboratoire de l'université d'Oran1 ..	47
Figure 3-2 :Compresseur.....	49
Figure 3-3 :Régulateur de pression	50
Figure 3-4 :pompe seringue	50
Figure 3-5 : Système de chauffage du porte-substrat du bâti Holmarc.....	51
Figure 3-6 :Fenêtre de programmation des processus de dépôt de films par HOLMARC.	52
Figure 3-7 :substrat.....	54
Figure 3-8 :Substrats en verre et stylo à pointe de diamant.....	54
Figure 3-9 :Mécanisme de formation de métal oxyde.....	57
Figure 3-10: Organigramme présentées les différentes étapes de l'élaboration de ZnO pur et dopé E	59
Figure 3-11: « a » :Acétate de Zinc .« b » :Acétate de Zinc « c » :Europium (Iii) Chloride Hexahydrate	60
Figure 3-12: (a) Balance et (b) Agitateur thermique	61
Figure 3-13 les etapes de depot.....	63
Figure 4-1 Les diagrammes de diffraction des films de ZnO déposées sur substrat, a temperature 450°C pour	67
Figure 4-2 :Illustration montrant la définition de $\Delta\theta$ hkl à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	68
Figure 4-3 : La variation de la taille des grains moyenne en fonction du concentration	69
Figure 4-4 : Image de microscopie électronique à balayage MEB des films de ZnO non dopé	70
Figure 4-5 : la distribution statistique gaussien.....	71
Figure 4-6: Image de cartographie par MEB pour une couche de ZnO dopé à l'Eu à 3 at %.	72
Figure 4-7 :Spectres XPS	74
Figure 4-8 :(a) Transmittance optique et (b) énergies de la bande interdite des couches minces de ZnO :.....	76

Tableau 1 :Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO[46]	25
Tableau 2 :Récapitulatif des caractéristiques optique du ZnO[46]	26
Tableau 3 :Quelques propriétés électriques du ZnO [53].	29
Tableau 4: Propriétés physiques : Acétate de Zinc et Europium(III) chloride hexahydraté	61
Tableau 5 Tableau récapitulatif des 4séries de dépôt.	62
Tableau 6 :taille de cristallite	68
Tableau 7 résultat de XPS	74

Introduction

Parmi les matériaux semi-conducteur, on a l'oxyde Zinc (ZnO) qui a des propriétés physiques qui est bien connu depuis plusieurs décennies [2]. En plus sa possibilité de doper ZnO de type p [3], vu qu' avant c'était impossible de le doper, de ce fait nous avons constaté que l'oxyde de zinc a des avantages qui sont multiples : car tout d'abord, il est constitué d'éléments abondants sur terre [4], en plus il est moins nocif, et il convient à de nombreuses exigences des technologies, en fin il est moins coûteux pour sa mise en œuvre comparé au GaN et est également déjà largement utilisé dans différents domaines industriels (pigments, etc...). En suivant cette logique, la communauté scientifique a porté un intérêt particulier au sujet de p-ZnO qui n'a cessé de croître au fil des années.

Ce qui est intéressant, c'est que ces matériaux sont des semi-conducteurs avec une bande interdite directe et large leur permettant de combiner deux propriétés, intrinsèquement contradictoires, la transparence et la conductivité électrique. 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'homo-jonction p-n, cependant, la stabilisation de la conductivité de type p dans le ZnO reste un obstacle 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.

Cependant le but de ce travail est de synthèses et suivre par une étude structurale, chimique, optique de couches minces de ZnO non dopé et dopé par Eu En utilisant la pulvérisation chimique (spray-pyrolyse) faite 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.

Introduction

Ainsi Le manuscrit s'articule de la façon suivante :

Chapitre 1 : Notions fondamentales sur les semi-conducteurs, couches minces et l'oxyde de zinc (***ZnO***)

Chapitre 2 : Méthodes d'élaboration et caractérisation des couches minces

Chapitre 3 : élaboration des couches mince par spray pyrolyse

Chapitre 4 : Résultats et discussions

Chapitre 1 : *Notions fondamentales
sur les semi-conducteurs, couches
minces et l'oxyde de zinc (ZnO)*

Chapitre 1

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

1.1 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 $[Ar] 3d^{10}4s^2$), 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 1-1), 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.

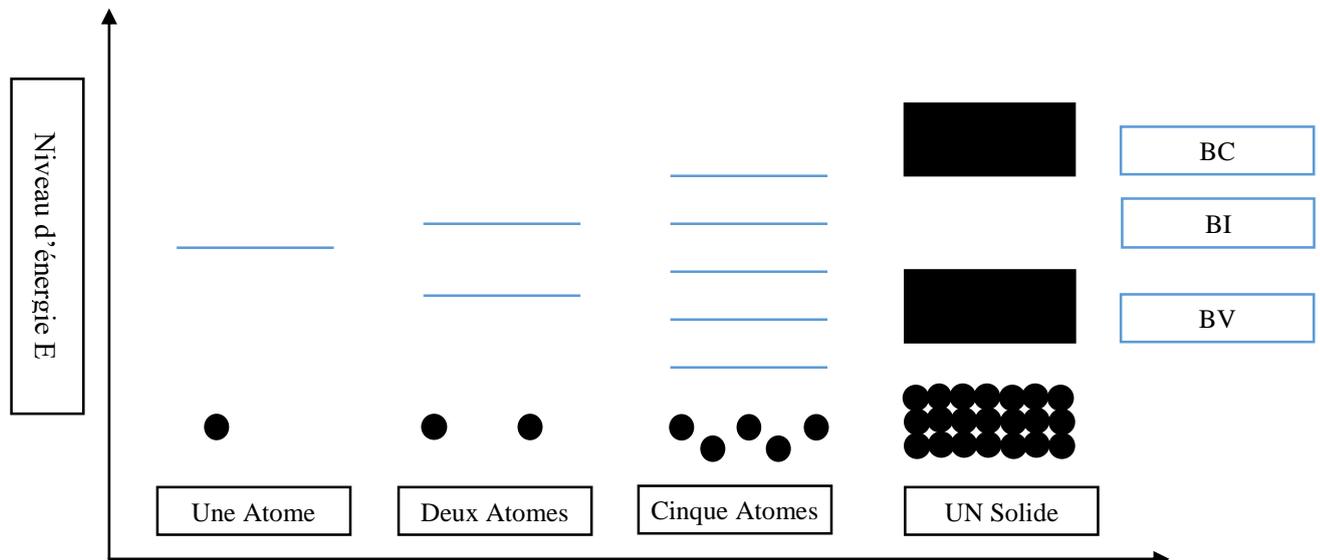


Figure 1- 1 : Représentation schématique de la théorie des bandes dans un solide cristallin.[1]

1.1.1 Généralités

Sur la base de leurs propriétés électriques, les matériaux à l'état solide sont généralement regroupés en trois classes : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs.

(À basses températures, les matériaux conducteurs deviennent des supraconducteurs). (Figure 1-2) montre les conductivités σ (et les résistivités correspondantes $\rho = 1/\sigma$) associées aux matériaux les plus importants dans chacune des classes. Les isolants, tels que le quartz fondu et le verre, ont des conductivités très faibles, de l'ordre de 10^{-18} à 10^{-10} S.cm ; et les conducteurs, tels que l'aluminium, ont des conductivités élevées, typiquement de l'ordre 10^4 à 10^6 S.cm. Les conductivités des semi-conducteurs se situent entre ces extrêmes et sont généralement sensibles à la température, à l'illumination, aux champs magnétiques et au dopage.

Contrairement aux métaux, qui sont de bons conducteurs électriques mais dont la résistivité augmente avec la température, les matériaux semi-conducteurs possèdent une résistivité électrique qui diminue avec la température.

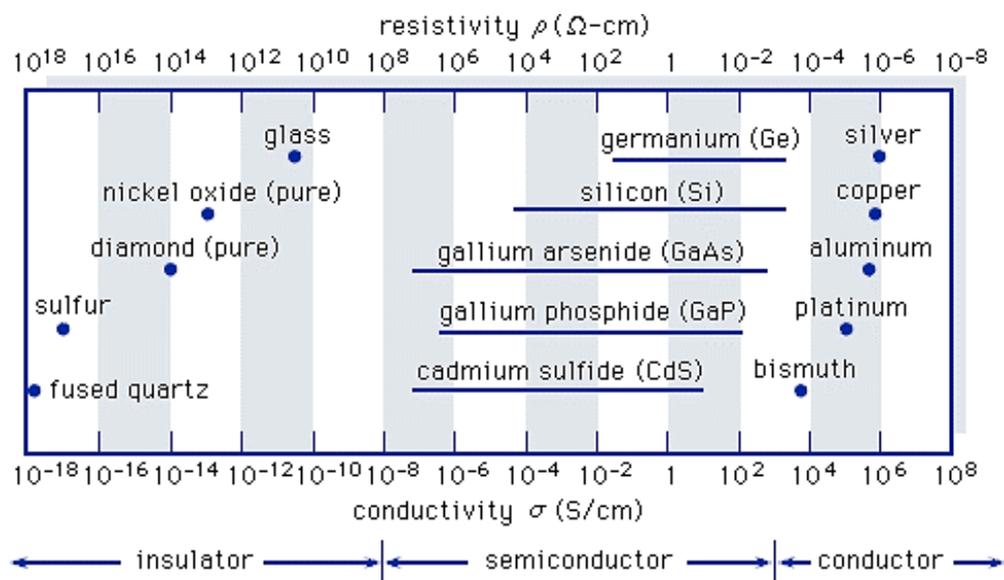


Figure 1- 2 : Gamme typique de conductivités pour les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. [5]

On donne sur la figure 1-3 une représentation schématique de la distribution électronique dans la bande de valence et celle de conduction pour les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants. Pour les conducteurs il y a chevauchement des bandes, alors que pour les semi-conducteurs et isolants, les bandes sont séparées par une bande interdite appelée gap (E_g).

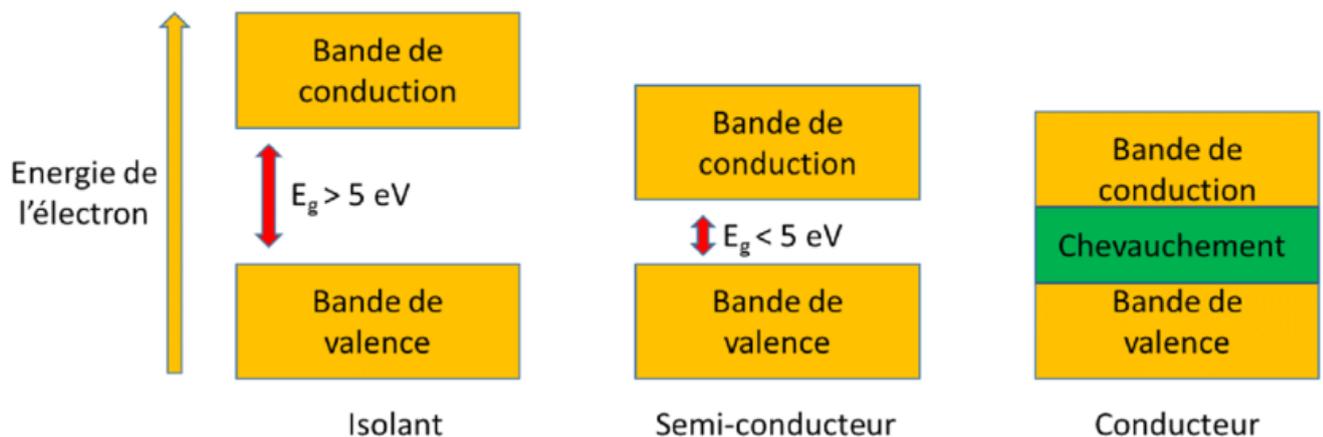


Figure 1- 3 : Représentation schématique des bandes électroniques des trois grands types de matériaux : isolants, semi-conducteurs et métaux.

1.1.2 Classification des matériaux semi-conducteurs

En général, les éléments liés aux matériaux semi-conducteurs sont les éléments qui se trouvent entre la 2^{ème} colonne (II) et la 6^{ème} colonne du tableau périodique, comme indiqué en (Figure 1-4). Les semi-conducteurs simples sont composés d'espèces uniques d'atomes, tels que le silicium (Si), le germanium (Ge). Les semi-conducteurs composés comprennent par exemple l'étain (Sn) dans la colonne IV et le sélénium (Se) ou le tellure (Te) dans la colonne VI du tableau périodique.

Les semi-conducteurs binaires sont en général classés de la façon suivante :

- Les composés de type III–V : ils résultent de la liaison entre un élément de la colonne III et un élément de la colonne V comme par exemple InP, InSb, GaAs, InAs, GaP etc...
- Les composés de type II–VI : ils résultent de la liaison entre un élément de la colonne II et

un élément de la colonne VI comme par exemple comme ZnO, ZnS, ZnSe, CdTe, etc ...

Il existe également plusieurs combinaisons qui impliquent plus de deux éléments. Les semi-conducteurs ternaires (InGaAs, AlGaAs, GaAsN, ...etc), quaternaires (InGaAsP, AlGaAsP, GaAsSbN,...etc) et même quinaires (GaInAsSbP, GaInNAsSb...etc).

Des semi-conducteurs d'autres classes existent également, tels que les semi-conducteurs à oxyde (TiO₂, CuO, Cu₂O) et les semi-conducteurs organiques (Tétracène, Anthracène, Fullerène...etc)

		III	IV	V	VI
				N	O
II	Al	Si	P	S	
Zn	Ga	Ge	As	Se	
Cd	In		Sb	Te	
Hg					

Figure 1-4 : Les éléments du tableau périodique pour former un possible semi-conducteur.

1.1.3 La conduction dans les semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques

Caractère intrinsèque d'un semi-conducteur :

Pour un semi-conducteur intrinsèque, un électron de la bande de valence peut être extrait pour devenir un "porteur libre" et participer à la conductivité électrique par application d'un champ électrique.

La figure 1-5 illustre la configuration électronique du Silicium pur et sa susceptibilité de conductivité électronique intrinsèque.

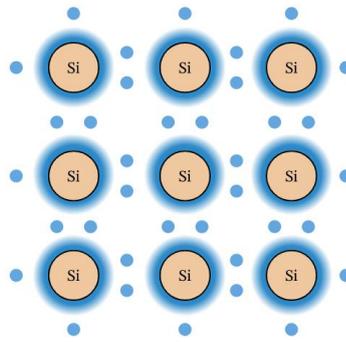


Figure 1- 5 : Configuration électronique du Silicium pur

Ainsi, dans le semi-conducteur, le courant généré par le champ électrique sera la somme du courant d'électrons et du courant de trous comme le montre la figure 1-6.

Donc la densité du courant J est définie par l'expression :

$$J = J_p + J_n \quad \text{Équation 1}$$

Où : p le nombre des trous, n le nombre des électrons et J la densité de courant.

L'aptitude à la conduction électrique est représentée par la conductivité σ du matériau qui est l'inverse de la résistivité ($\sigma = 1/\rho$) [6]

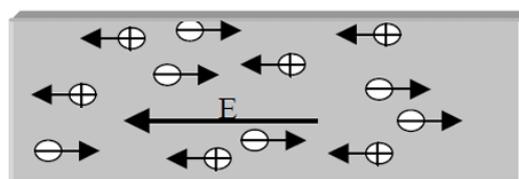


Figure 1 -6 : Représentation schématique du courant d'électrons et du courant de trous.

La densité de courant J est relié au champ électrique E :

$$J = \sigma E \quad \text{Équation 2}$$

Pour chaque type de porteurs :

$$J = qnV \quad \text{Équation 3}$$

Où V est la vitesse moyenne des porteurs, n la densité des porteurs libres, q la charge du porteur (électron). V est lié au champ électrique par la relation :

$$V = \mu E \quad \text{Équation 4}$$

Avec μ représentant la mobilité telle que et $J = qn\mu E$ pour chaque type de porteurs.

En tenant compte de la mobilité des deux espèces de porteurs de charge (électron, trou) avec des concentrations n et p ; on écrit la relation de la densité de courant.

En tenant compte de la mobilité des deux espèces de porteurs de charge (électron, trou) avec des concentrations n et p ; on écrit la relation de la densité de courant.

$$J = (\mu_n n + \mu_p p) e E \quad \text{Équation 5}$$

Et

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p) \quad \text{Équation 6}$$

Sachant que pour les semi-conducteurs intrinsèques $n = p$.

La concentration des porteurs n ou p dépend de la température et du gap du semi-conducteur selon la relation [6]:

$$\text{Équation 6}$$

$$n^2 = AT^3 \exp\left(-\frac{E_g}{KT}\right)$$

Où E_g (eV) la largeur du gap, K la constante de Boltzmann (8.62×10^{-5} eV. K^{-1}) et T la température en Kelvin.

On représente l'évolution de la concentration des porteurs libres en fonction de la température du silicium dont le gap $E_g=1.1$ eV en figure 1-7.

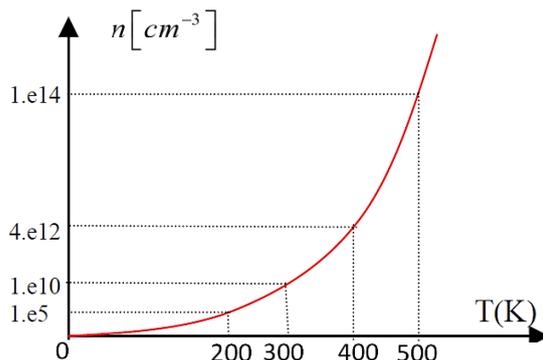


Figure 1- 7: Courbe d'évolution de la concentration des porteurs libres en fonction de la température[6]

Pour un semi-conducteur intrinsèque, la bande de conduction est vide à 0°K et la bande de valence est pleine d'électrons. Sous l'influence d'une agitation thermique ou par excitation photonique, les électrons peuvent assurer des transitions de la bande de valence vers la bande de conduction. Ainsi, il se crée des électrons libres dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence ce qui permet la conduction électrique du matériau. Le largeur de la bande interdite E_g définit le seuil d'absorption du rayonnement par le matériau. Elle est calculée par la relation :

$$E_g = \frac{h.c}{\lambda_a} \quad \text{Équation 7}$$

Avec la longueur d'onde λ_a minimale nécessaire pour permettre la transition de l'électron vers la bande de conduction. [7]

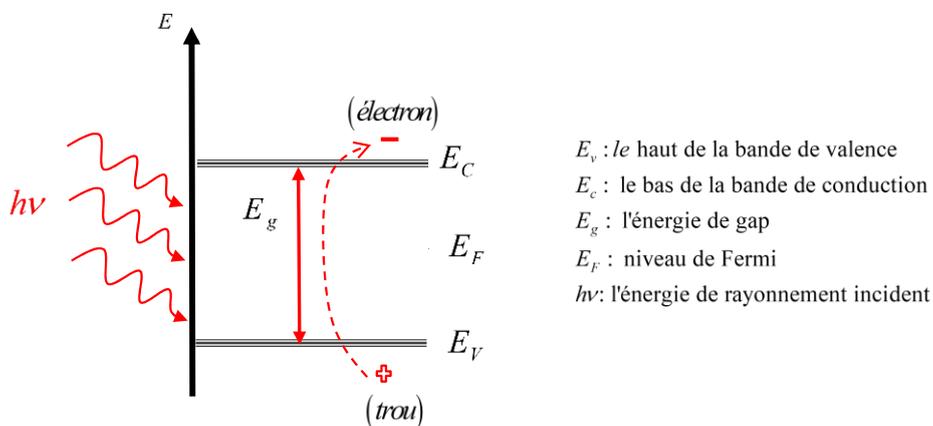


Figure 1- 8: Schéma d'excitation et de transition électronique dans un semi-conducteur intrinsèque

1.1.3.1 Caractère extrinsèque d'un semi-conducteur

Le dopage du semi-conducteur intrinsèque permet d'améliorer sa conductivité électrique. Le dopage est de type n ou de type p. Le caractère de type n consiste à ajouter dans la matrice du semi-conducteur un élément de la cinquième colonne de tableau de classification périodique comme par exemple P ; As etc Le caractère de type p consiste à ajouter un élément de la troisième colonne comme par exemple Al ; B etc...

On donne en figure 1-9 une représentation schématique de la configuration électrique du silicium dont le dopage est de type n ou de type p.

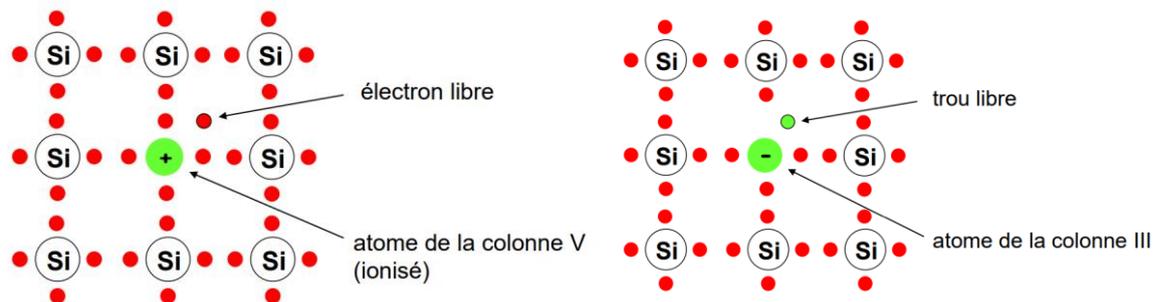


Figure 1-9: Conduction dans les semi-conducteurs extrinsèque

Ainsi, en dopant à une concentration donnée, on impose une conductivité jusqu'à une certaine température.

Pour un dopage de type p : les trous sont majoritaires et les électrons sont minoritaires.

La conductivité fixée est donnée par :

$$\sigma \approx \mu_p p.e ; p = cte \quad \text{Équation 8}$$

Pour un dopage de type n ; les électrons sont majoritaires et les trous sont minoritaires La conductivité fixée est donnée par :

$$\sigma \approx \mu_n n.e ; n = cte \quad \text{Équation 9}$$

1.1.4 Diagramme énergétique des semiconducteurs extrinsèques :

Dans les semi-conducteurs intrinsèques, les niveaux occupés et inoccupés sont séparés par la bande interdite (E_g) et le niveau de Fermi E_F se situe (à $T = 0^\circ K$) au milieu de la bande interdite (figure1-10).

Comme il a déjà été mentionné, le dopage modifie la distribution d'énergie des électrons, par conséquent, modifie également la position du niveau de Fermi.

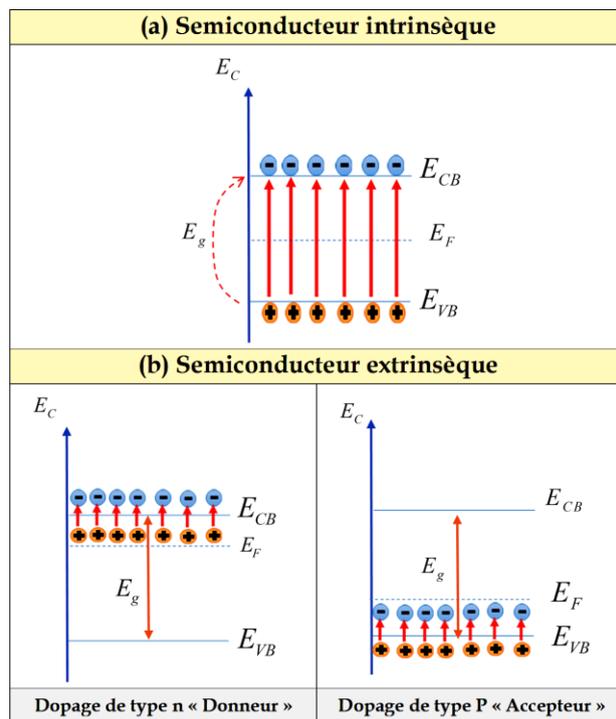
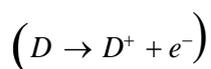


Figure 1- 10 : comparaison entre les diagrammes énergétiques du semi-conducteur intrinsèque et extrinsèque (type n et type p)

Dans un semi-conducteur de type n, les atomes dopants se substituent aux atomes du réseau En fournissant un électron à la bande de conduction selon le mécanisme



Comme le montre la figure 1-10a. L'augmentation de la concentration en électrons libres engendre un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction (EF se situe juste en dessous du bas de la bande de conduction CB). Tandis que, dans le cas d'un semi-conducteur de type p, les éléments dopants présentent un manque d'électron par rapport à la matrice. Le dopant capte un électron de la bande de valence selon le mécanisme ($A + e^- \rightarrow A^-$) ce qui augmente le nombre de charges positives dans la bande de valence et déplace le niveau de Fermi vers le haut de la bande de valence (EF se situe juste au-dessus de VB) comme le montre la figure 1.10b. De tels semi-conducteurs sont appelés non dégénérés. Cependant, à des niveaux de dopage très élevés, le niveau de Fermi peut se déplacer respectivement dans la bande de conduction ou de valence. Dans un tel cas, le semi-conducteur est dit dégénéré.

1.1.5 Transitions directes et indirectes

La transition est directe lors de l'absorption d'un photon par le semi-conducteur. La transition se fait du point maximum d'énergie de la bande de valence vers le point minimum d'énergie de la bande de conduction se trouvant sur le même alignement vertical comme le montre la figure 1-11.

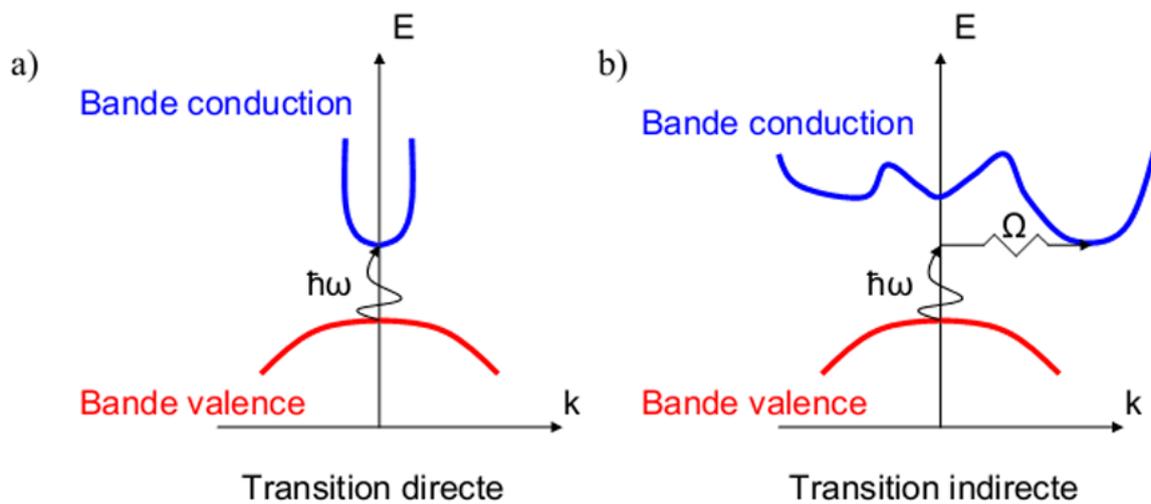


Figure 1- 11 : Structure de bande à gap direct (a) et indirect (b)

Dans le cas d'une transition indirecte, le minimum d'énergie de la bande de conduction est situé à une valeur autre de K (facteur de structure) par rapport au maximum d'énergie de la bande de valence. Le point maximum de la bande de valence n'est pas sur le même alignement vertical que le point minimum de la bande de conduction. La détermination expérimentale du seuil d'absorption optique d'un matériau semi-conducteur permet de déterminer l'énergie de gap [8]

1.2 L'oxyde de zinc (ZnO)

Le ZnO est présent dans la nature sous forme de cristaux de zincite (figure 1- 13). Ces derniers possèdent différentes couleurs liées à un écart à la stœchiométrie et/ou à la présence d'impuretés. Le ZnO stœchiométrique est transparent/blanc. Avec des lacunes en oxygène, il tend à s'opacifier et sa couleur vire vers le jaune. Les cristaux rouges/bruns, visibles sur la figure 1-12, sont obtenus avec un excédent de zinc et possiblement des impuretés de manganèse.



Figure 1- 12 : Photographie de cristaux macroscopiques de ZnO (zincite).

Durant les dix dernières années, un grand intérêt a été porté sur le ZnO. Ce matériau est un oxyde transparent conducteur (TCO pour Transparent Conducting Oxyde) ; il présente les particularités d'allier à la fois une conductivité électrique, mais de moindre qualité par rapport aux métaux, et d'être transparent dans le domaine du visible.

En effet, le ZnO est un semi-conducteur du groupe II-VI caractérisé par une importante bande interdite directe d'environ 3,37 eV à température ambiante (300 K), un indice de réfraction d'environ 2 (à 2 eV), une transmission de l'ordre de 80 - 90 % dans la bande spectrale du visible et une liaison excitonique élevée de 60 meV, supérieure à l'énergie d'agitation thermique, à température ambiante [2]. Cette dernière propriété est un avantage, avec un gage de stabilité, pour des applications en optoélectronique telles que les diodes électroluminescentes

1.3 Diverses applications

L'oxyde de zinc est généralement utilisé sous forme de films ou de structures micro- nanométriques notamment pour des applications en électronique afin de réaliser divers dispositifs tels que des cellules photovoltaïques (électrodes), **des varistances** (agissant comme un court-circuit en cas de surtension et protégeant des circuits électriques) [9], **des** memristors (la valeur de la résistance change avec le courant traversant le matériau, ces dispositifs pouvant servir à des applications mémoires, notamment RRAM (Résistive Random-Access Memory)) [10], ou encore en optoélectronique avec des diodes électroluminescentes [11] et des couches à conversion d'énergie pour le photovoltaïque. Ces deux dernières applications sont celles recherchées dans ce travail puisque nous allons nous attarder par la suite sur les propriétés de photoluminescence et d'électroluminescence du ZnO dopé avec des terres rares. L'oxyde de zinc touche aussi d'autres domaines d'applications comme les capteurs à gaz, les revêtements protecteurs contre les abrasions ou contre les UV dans les peintures et les crèmes solaires. Il a également des propriétés antifongiques, antivirales et antibactériennes sous forme de nanoparticules [12]–[13]. Le ZnO est aussi utilisé comme pigment dans l'industrie des verres et céramiques pour l'obtention de verres blancs et d'émaux. Il sert également dans les ciments dentaires [14] ou encore dans la fabrication de caoutchouc (pneus) pour la cinétique de vulcanisation, entre par exemple, du soufre et un élastomère, pour former des ponts entre les chaînes moléculaires après recuit [15].

1.3.1 Cellules photovoltaïques

L'effet photovoltaïque est la capacité de certains matériaux à capter l'énergie de photon pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction, en laissant derrière lui une lacune appelée trou. L'énergie photovoltaïque est basée sur la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique au moyen d'une cellule solaire photovoltaïque. Ces cellules ont la particularité de fournir directement une puissance électrique continue lorsqu'elles sont exposées au rayonnement solaire [16]. Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules solaires photovoltaïques sont les semi-conducteurs qui possèdent un gap situé dans la gamme du rayonnement solaire (entre 1 et 5 eV) pour absorber le maximum de photons. Un photon de lumière incidente permet de mettre en mouvement un électron qui est éjecté du matériau semi-conducteur, produisant ainsi un courant électrique.

Un dispositif constitué de deux semi-conducteurs, l'un de type n qui a la propriété d'être chargé en électrons, et l'autre de type p ayant un excès en trous positifs, est nécessaire. La jonction entre ces deux semi-conducteurs p-n va provoquer un champ électrique au niveau de la zone de déplétion. Ce champ électrique aura pour but de trainer les charges négatives d'un côté et les charges positives de l'autre côté

du système ; ce qui limite la recombinaison des paires électron- trou.

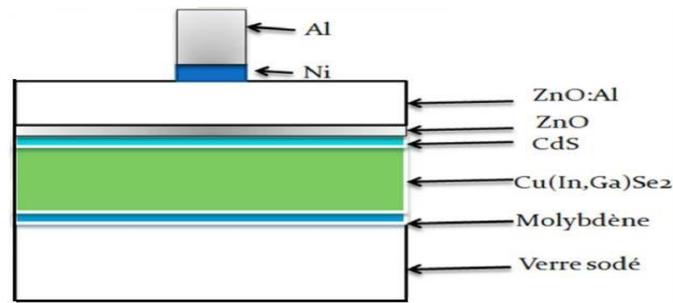


Figure 1- 13 : Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO[17].

1.3.2 Diodes électroluminescentes

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse. Son fonctionnement repose sur l'émission d'un photon produit grâce à la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semi-conducteur [18]. L'oxyde de zinc a été utilisé aussi dans la fabrication des diodes électroluminescentes, et cela grâce à sa large bande interdite et sa grande énergie de liaison de l'exciton qui lui permettent d'avoir, à température ambiante, la capacité d'émission lumineuse. Cependant, l'obtention de la couche p pour le ZnO rencontre encore des difficultés. Certains chercheurs ont alors développé une autre approche, pour obtenir des diodes électroluminescentes, via une hétérojonction de ZnO (type n) avec un autre semi-conducteur de type p (par exemple, CuGaS₂, Cu₂O ou GaN). Pour les multiples similitudes entre l'oxyde de zinc et le nitrure de gallium, beaucoup de chercheurs ont tenté de réaliser une diode avec une hétérojonction n -ZnO / p -GaN comme le montre la figure 1- 14.

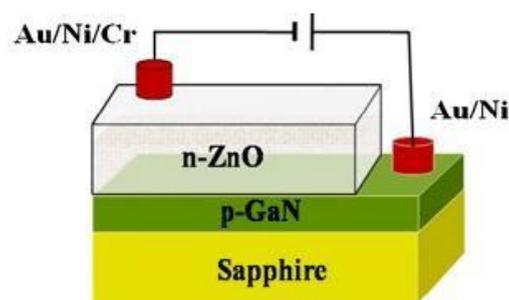


Figure 1 -14 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [19].

1.3.3 Générateurs piézoélectriques

L'effet piézoélectrique est caractérisé par le couplage entre la mécanique et l'électrique. Cela signifie que certains matériaux ont la capacité de se polariser électriquement à la suite d'une contrainte mécanique, et inversement, ils peuvent être déformés mécaniquement par l'action d'un champ électrique. Ainsi, en

appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, il apparaît une différence de potentiel (d.d.p) proportionnelle à la force appliquée [20]. Ceci permet de mesurer des grandeurs physiques comme l'accélération, la pression...etc. Un exemple de générateurs piézoélectriques à base de ZnO est représenté sur la figure 1-15.

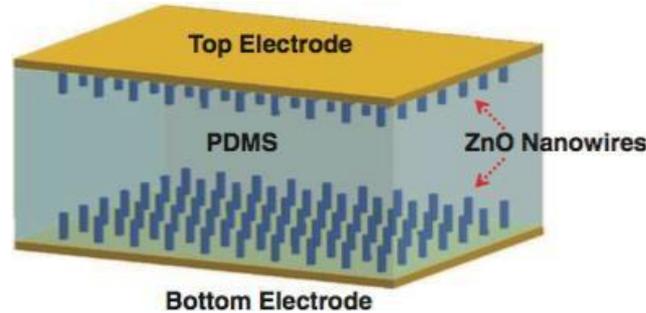


Figure 1- 15 : Schéma d'un nano-générateur à base d'oxyde de zinc sur un substrat flexible polydiméthylsiloxane (PDMS) [21].

1.3.4 Application en spintronique

La spintronique est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe. Depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988, la spintronique débouche actuellement sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation à la lecture des disques durs [22].

Un autre dispositif emblématique du développement récent de la spintronique a été représenté par la figure 1-17. Ce dispositif est basé sur les propriétés ferromagnétiques de matériaux DMS, c'est le transistor de spin à effet de champ (SFET). Dans ces cas la jonction p-n n'est pas nécessaire, ce qui évite le problème de dopage de type p de ZnO.

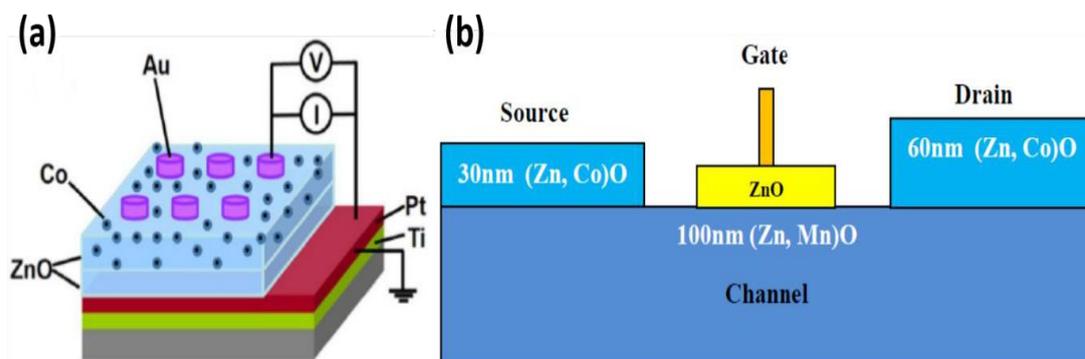


Figure 1- 16 : Quelques applications en spintronique à base de Zinc : (a) magnétorésistance [23] .(b) transistor de spin à effet de champ (SFET) [24].

1.3.5 Détection d'espèces chimiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. La présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO alors que la présence d'un gaz oxydant (NO₂,ou O₃) se traduira par un comportement inverse. Le mécanisme de détection à base d'oxyde de zinc dépend de la température de fonctionnement du capteur [25], pour laquelle les molécules d'oxygène s'adsorbent sous plusieurs formes (O₂, O⁻, O⁻, O²⁻) comme il est montré sur la figure 1-18 L'adsorption de l'oxygène en surface s'accompagne d'un transfert d'électrons qui entraîne la création d'une couche de déplétion, qui induit une augmentation de nombre des porteurs majoritaires et donc une augmentation de la résistivité., tandis que le gaz réducteur peut réagir avec les oxygènes de surface pour former une nouvelle espèce qui sera résorbée, entraînant ainsi une réinjection des électrons dans le réseau ZnO et donc une diminution de la résistivité.

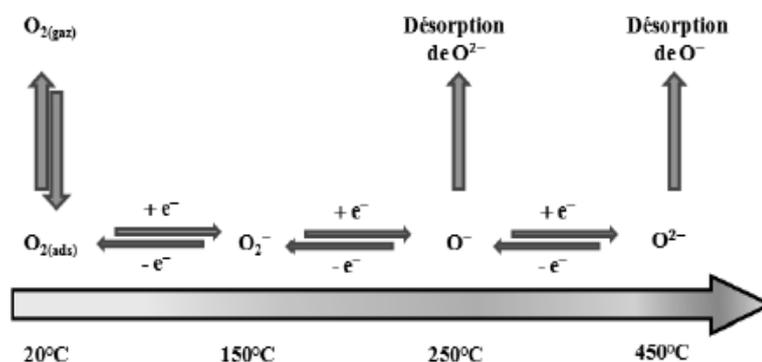


Figure 1 -17 : Mécanisme d'absorption d'oxygène.

Un capteur à base d'oxyde de zinc (ZnO), utilisé pour la détection du dioxyde d'azote (NO₂) est illustré sur la figure 1-18.

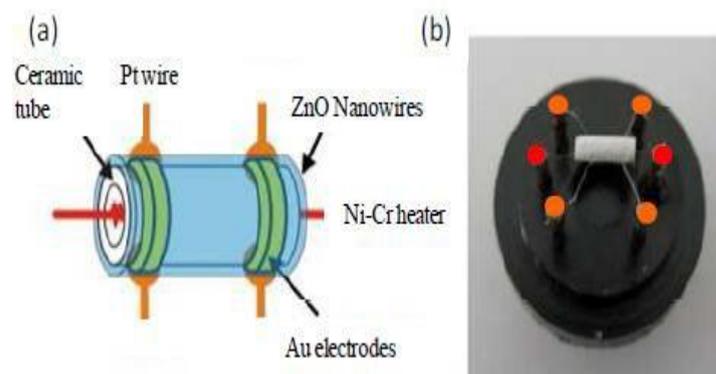


Figure 1- 18 : Image représentative d'un capteur réalisé à partir d'un tube d'alumine monté sur boîtier TO [26].

1.3.6 Photo catalyseurs

En 1972, Fujishima [27] a mis en évidence les propriétés photo catalytiques de TiO_2 ayant la capacité de produire des radicaux d'hydroxyles sous irradiation d'une source UV. Ces radicaux auront pour rôle de minéraliser les polluants tels que les colorants, les hydrocarbures, les pesticides, les acides carboxyliques, etc ... pour les transformer en produits moins nocifs pour l'environnement tels que le CO_2 , H_2O et N_2 , etc. En tant que semi-conducteur à large gap, comme le TiO_2 , le ZnO a été largement utilisé en tant que catalyseur pour le traitement de l'eau [28], grâce à son fort pouvoir oxydant. Xu et al. [29] ont pu comparer la capacité de dégradation du naphthalène

L'efficacité de la dépollution du ZnO dépend non seulement de la surface spécifique des nanostructures, mais aussi de leurs propriétés structurales telles que déterminées par le degré de perfection du réseau cristallin et la concentration des lacunes et les atomes en positions interstitiels, etc [30]

1.3.7 Activité antibactérienne

Il était bien reporté que sous l'effet photo catalytique, des espèces réactives de l'oxygène (ROS) peuvent être générées dans une solution du ZnO diluée dans l'eau: à savoir les radicaux hydroxyles ($-\text{OH}$), les anions super-oxydés (O_2^-) et le peroxyde d'oxygène (H_2O_2). Ces espèces jouent un rôle crucial dans l'activité antibactérienne (AA) des nanoparticules d'oxyde de zinc. D'après la figure 1-20, plusieurs mécanismes ont été proposés pour interpréter l'activité cytotoxique ou antibactérienne des nanoparticules de ZnO [31]: la toxicité est basée sur la composition chimique (décharge des ions toxiques), la production des sites réactifs d'oxygène en présence des nanoparticules du ZnO , contraintes dues aux effets de surface ou de la taille des nanoparticules, de leur forme, d'endommagement de la membrane de la cellule et de la Pénétration des nanoparticules à travers la cellule.

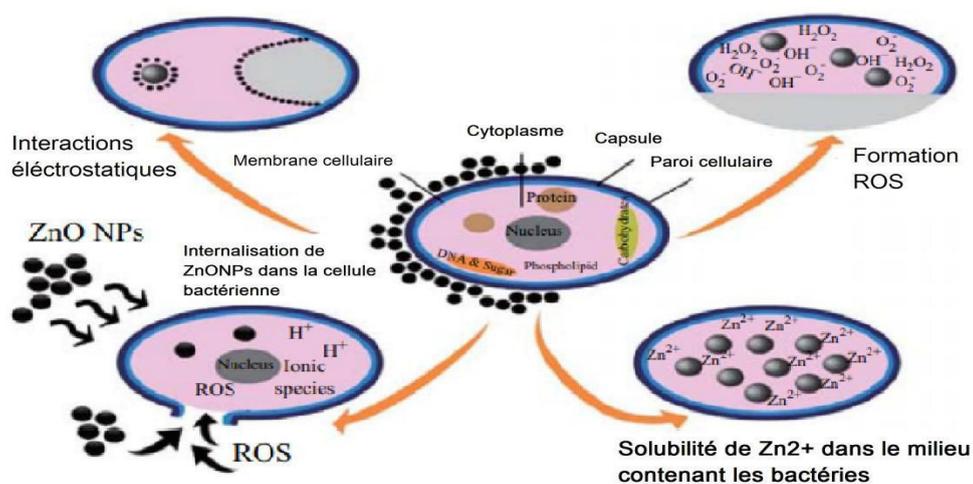


Figure 1- 19 :Les différents mécanismes responsables de l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO [31]

1.4 La toxicité du ZnO

L'oxyde de zinc n'est généralement pas toxique pour l'homme mais il peut l'être par sa taille nanométrique dans quelques cas particuliers. En effet, on retrouve des nanoparticules de ZnO dans les crèmes solaires qui, une fois dans l'eau, est responsable de la destruction de la zooxanthelle, une micro-algue essentielle à la vie des massifs coralliens[32]

Sur l'être humain, le ZnO peut irriter gravement les parties de la peau ayant le moins de kératine en induisant une apoptose des cellules de ces régions. L'apoptose est un processus conduisant à l'autodestruction des cellules et qui est en équilibre avec la prolifération cellulaire. Lors de l'apoptose, les cellules s'enduisent sur leurs membranes plasmiques externes d'un phospholipide permettant la phagocytose (ingestion) par des globules blancs (macrophages). L'apoptose est déclenchée par des espèces réactives oxygénées, appelées ROS, causant un stress oxydatif des cellules hépatiques humaines. Les nanoparticules de ZnO sont supposées capables de générer des ROS à leurs surfaces. Une autre hypothèse est liée à l'activation d'une enzyme (NADPH-oxidase) responsable de la production d'O⁻². Les nanoparticules de quelques centaines de nanomètres peuvent également causer une détérioration de l'ADN par oxydation. [33], [14].

Les vapeurs de zinc inhalées sont dangereuses pour la santé provoquant la « fièvre des métaux » [13] ou « fièvre des zingueurs » qui se traduit généralement par des maux de tête, des vomissements et des frissons. La cause est l'inhalation de particules fines de ZnO qui déclenche une réponse cellulaire notamment avec l'activation des macrophages qui libèreraient des cytokines médiatrices de l'inflammation (pulmonaire).

1.5 Disponibilité et coût

Le ZnO est un composé abondant et moins coûteux que la plupart des matériaux (ITO, GaN, InGaN, GaAs...) utilisés dans l'industrie de l'optoélectronique. Le zinc est le 4ème métal le plus produit. Son prix a été fixé à environ 2000 dollars la tonne entre 2011 et 2015, ce qui est 150 fois moins élevé que le gallium, très utilisé pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques. Ceci s'explique facilement par une abondance de l'oxyde de zinc sur Terre, d'environ 70 ppm, contre 19 ppm pour le gallium, ce dernier étant un produit dérivé de la production d'aluminium et de zinc.

Lors de ce travail de recherche, comme mentionné précédemment, nous allons nous intéresser au ZnO sous forme de films minces poly-cristallins, élaborés par une technique de dépôt chimique appelée « spray pyrolyse ». L'intérêt des films minces par rapport au matériau massif

est qu'ils permettent une économie sensible sur les matériaux utilisés et ils présentent des propriétés physico-chimiques potentiellement différentes. En effet, les propriétés des films de ZnO diffèrent suivant les conditions de dépôt, le choix du substrat et sont souvent dépendantes de traitements thermiques post- dépôts.

1.6 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-bidimensionnelle, ce qui entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [34] . 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 antireflet 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. [35]

1.7 Propriétés de l'oxyde (ZnO)

1.7.1 Propriétés cristallographiques du ZnO

Actuellement trois structures cristallographiques différentes de l'oxyde de zinc sont identifiées : la structure B4 (Wurtzite), la structure B3 (Blende) et la structure B1 (Rocksalt). La structure hexagonale (Wurtzite) est la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante, la structure blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques, et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. La structure Rocksalt est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. Dans cette thèse nous nous intéressons uniquement à la structure de type Wurtzite.[36]

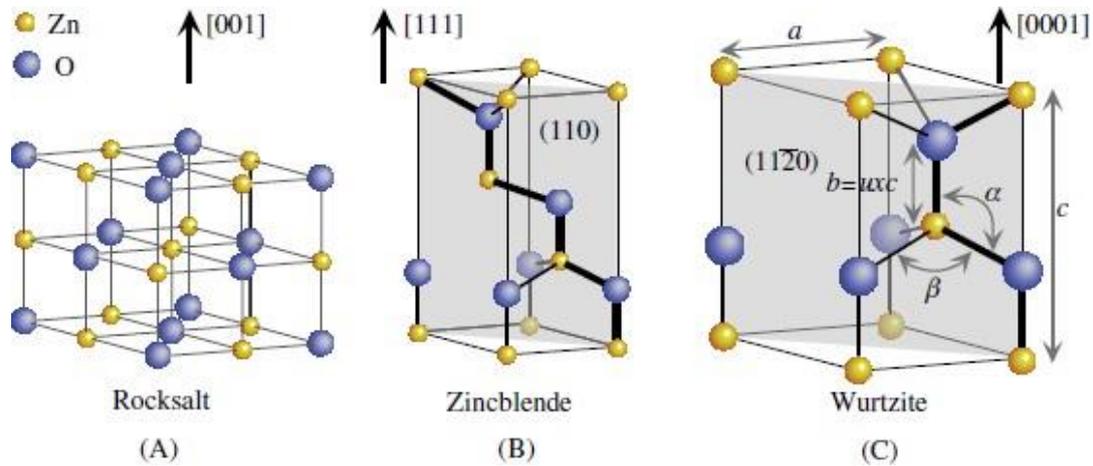


Figure 1 -20 : Différentes structures du ZnO .

Atomes de zinc en jaune et oxygène en violet[37]

Dans la troisième forme, chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène disposés aux coins d'un tétraèdre, et vice versa. Dans le cas idéal, sa maille élémentaire comprend deux côtés $a = b = 3.2495 \text{ \AA}$ séparés par un angle de 120° , et un troisième coté $c = 5.2069 \text{ \AA}$. 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 :

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

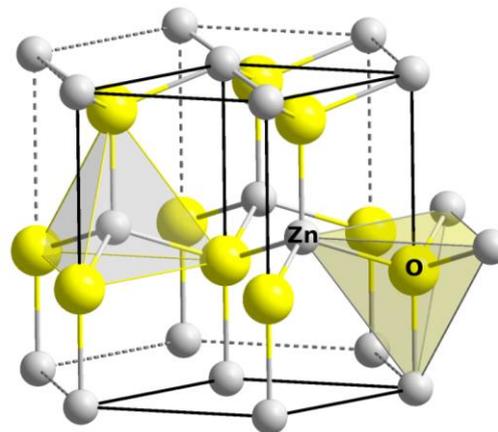


Figure 1 -20 : la structure de type Würtzite

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 :

$$R_a + R_c = \frac{3}{4}R_c \quad \text{avec : } \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{3}{8}} \quad \text{et} \quad 2R_a < a$$

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

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

Perpendiculaire au plan formé par les axes a et b . Ce type de coordination tétraédrique est caractéristique de la liaison covalente, mais on trouve aussi un caractère de liaison de type ionique. En raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène (1.65 pour le zinc et 3.44 pour l'oxygène)[38], la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique. Cette spécificité (antinomie) est traduite par un empilement alternatif de plans d'atomes (O^{2-}) chargés négativement, et de (Zn^{2+}) chargés positivement en coordonnées tétraèdres dont les atomes sont décalés entre eux par une distance de $u=3/8$ le long de l'axe c . [39]

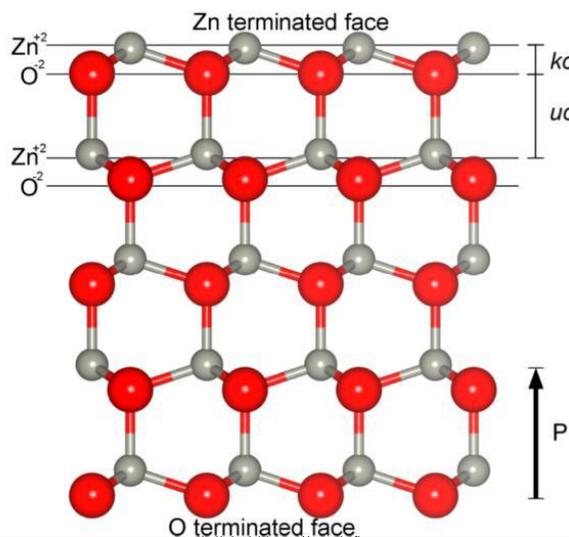


Figure 1- 21: Représentation ionique d'un empilement du ZnO [40]

Théoriquement, la polarisation spontanée est plutôt large dans des conditions de contraintes

nulles est estimée autour de $-0,057 \text{ C.m}^{-2}$ [41]. La maille élémentaire du ZnO n'est donc pas symétrique. En effet, elle ne présente pas de centre d'inversion, les deux directions (0001) et $(000\bar{1})$ selon l'axe c ne sont donc pas équivalentes. De ce fait, deux types de polarités, montrés sur la figure 1-23, existent : la polarité Zn (ou $+c$) dans la direction $[001]$ lorsque la liaison (ou le vecteur d'orientation) le long de l'axe c se fait de l'atome de Zn vers l'atome de O, et la polarité O (ou $-c$) dans la direction $[00\bar{1}]$ lorsque la liaison le long de l'axe c se fait de l'atome de O vers l'atome de Zn.

En absence de centre de symétrie, les faces polaires du ZnO ne sont pas stables. Malgré tout, les plans $(000\bar{1})$ sont généralement plus stables que les plans (0001) dans des conditions riches en oxygène [42].

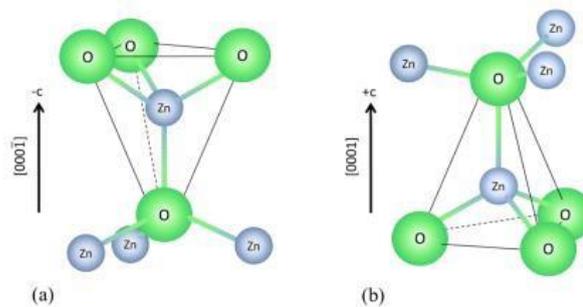


Figure 1 -22 : Surfaces polaires de ZnO ; (a) surface-O, b) surface-Zn [43]

A cette polarisation spontanée, s'ajoute une polarisation piézoélectrique si le matériau est sous contrainte (ce qui est le cas par exemple dans les structures à puits quantiques). Ce champ électrique interne entraîne une séparation spatiale des électrons et des trous. Les recombinaisons sont alors moins probables, et la lumière émise est décalée vers les grandes longueurs d'onde. Alors cette polarité est responsable d'un comportement spécifique de chacune des faces.

Dans le tableau (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 [43, 44] laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. 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 [45].

Tableau 1 :Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO[46]

Paramètre		Valeur
<i>Structure cristalline</i>		Wurtzite
<i>Groupe d'espace</i>		P63mc
<i>Paramètres de maille à 300 K</i>	<i>a0</i>	3.2495 nm
	<i>c0</i>	5.2069 nm
	<i>u0</i>	0,3817-0,3856
	<i>c/a</i>	1.5930 - 1.6035
<i>Densité volumique à 300 K</i>		5.675 g.cm ⁻³
<i>Distance entre O²⁻ et Zn²⁺ les plus proches voisins</i>		Suivant l'axe C d= 0.196 nm Pour les trois autres d= 0.198 nm
<i>Rayon atomique pour une coordination tétraédrique</i>	<i>Liaison covalente</i>	Zn = 0.131, O = 0.066
	<i>Liaison ionique</i>	Zn ²⁺ = 0.060, O ²⁻ = 0.138
<i>Rayon atomique pour une coordination tétraédrique</i>		Zn ²⁺ = 0.074, O ²⁻ = 0.124
<i>Module de cisaillement</i>		44 GPa

1.7.2 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau très transparent dans le visible et proche-infrarouge (jusqu'à 90 % de la lumière visible) ; celle-ci est due à son grand gap optique (≈ 3.7 eV), son indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 et le seuil d'absorption se situe proche de 380 nm. Par ailleurs, sous forme de couches minces, son indice de réfraction (compris entre 1,7 et 2,20 [47] [48]) et son coefficient d'absorption varie en fonction des conditions d'élaboration. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite (gap optique)[49, 50]

Tableau 2 :Récapitulatif des caractéristiques optique du ZnO[46]

<i>Gap optique</i>	3.37 eV (direct)
<i>Constante diélectrique</i>	8.47
<i>Energie de liaison d'excitons</i>	60 meV
<i>Indice de réfraction</i>	1.7- 2.20

1.7.3 Structure électronique de bande

L'oxyde de zinc de structure hexagonale compacte Würtzite 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 1-24 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 [50]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

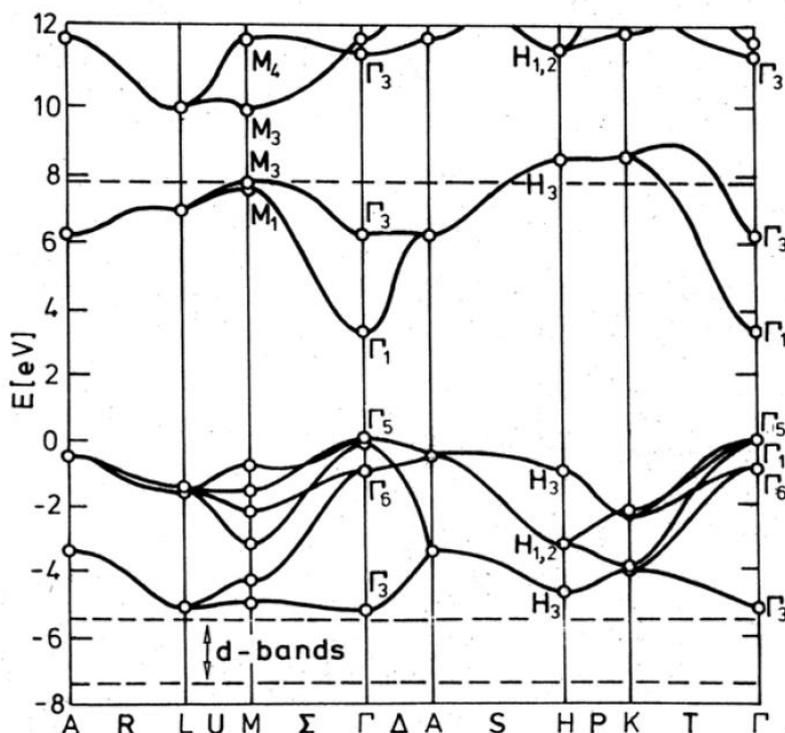


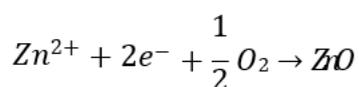
Figure 1- 23: Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Würtzite [51]

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.

1.7.4 Propriétés optoélectroniques

Le ZnO est un semi-conducteur intrinsèquement de type n, néanmoins le type p est très difficile à obtenir. La grande conductivité des couches du ZnO pur est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F, autres) ou en combinaison [52].

En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 $cm^2/V.s$. La réaction de formation de ZnO (stœchiométrique) est la suivante :



Les propriétés optoélectroniques les plus importantes du ZnO sont résumées dans le tableau 1.2, où m_0 est la masse de l'électron ($9,1094 \cdot 10^{-31} kg$).

Tableau 3 : Quelques propriétés électriques du ZnO [53].

Propriété	Valeur	Propriété	valeur
Nature de la bande interdite	Directe	Densité d'Etats dans BV	$3.71. 10^{18}cm^{-3}$
Largeur de la bande interdite	3.34 eV	Densité d'Etats dans BC	$1.16. 10^{19}cm^{-3}$
Type de la conductivité	n et p	Vitesse thermique des électrons	$2.2. 10^7cm s^{-1}$
Mobilité maximale des électrons	$200cm^2/V. s$	Vitesse thermique des trous	$1.5. 10^7cm s^{-1}$

1.7.5 Propriétés chimiques

L'oxyde de zinc est un pigment blanc stable dû aux interactions électrostatiques répulsives issues de son caractère ionique [54]. Du point de vue de la chimie, le zinc est un matériau très réducteur et se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux. Il réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. Le zinc peut réagir avec les éléments ambiants tels que l'humidité, l'oxygène, le dioxyde de carbone, etc. Exposé à l'air par exemple, il forme en surface une couche mince d'oxyde imperméable, appelée rouille blanche.

Néanmoins, l'oxyde de zinc se trouve sous forme de cristaux hexagonaux blancs ou de poudres blanches, quasi-insoluble dans l'eau et il n'absorbe pas le dioxyde de carbone de l'air. Dans l'eau pure, sa solubilité est de l'ordre du millionième en proportion massique ou de $0.42 \times 10^{-3}g/100g$ d'eau pure. Il se forme de précipité d'hydrogène de zinc ($Zn(OH)_2$) qui est un composé hygroscopique (absorbe l'eau). Le ZnO est un oxyde amphotère, c'est à dire soluble dans les solutions acides (sous forme Zn^{2+}) et basiques (sous forme d'anions Zincates $Zn(OH)^{2-}$). Donc, il est légèrement soluble dans l'eau pure, non soluble dans l'alcool, mais soluble très bien dans la plupart des acides et des alcalis.

1.7.6 Propriétés catalytiques

Le ZnO possède des propriétés chimiques intéressantes en particulier celle d'absorption de surface. Une des applications possibles concerne le piégeage et la captation chimique de gaz (H_2S , CO_2 , O_3 , H_2 et CH_4) ou d'humidité [55, 56]. Le ZnO possède également des propriétés catalytiques très prometteuses dues à l'efficacité du processus d'oxydoréduction. Les poudres en suspension dans l'eau jouent un rôle essentiel de catalyseur photochimique pour les réactions

d'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la dégradation de polluants organiques (pesticides, colorants...) ou encore l'oxydation des phénols [57, 58].

Comme tous les catalyseurs, l'efficacité du ZnO dans un système dépend essentiellement de sa méthode de synthèse, de son réseau cristallin, de ses propriétés de surface, de sa nature chimique et du dopage (lacunes électroniques, défauts interstitiels, atomes en position interstitielle...) [59, 60]. Ces nombreuses propriétés physico-chimiques en font du ZnO un matériau particulièrement intéressant dans le domaine photo catalytique pour dégrader des polluants organiques.

Chapitre 2 : *Méthodes d'élaboration et caractérisation des couches minces*

2.1 Techniques expérimentales d'élaboration des couches minces

La majorité des applications du ZnO sont basées sur des mécanismes de surface comme l'émission et l'absorption optiques pour des applications en photonique et optoélectronique, l'adsorption et la désorption pour des applications photocatalytiques et antibactériennes, les réactions d'oxydo-réduction pour la protection anodique et anticorrosive... etc. En outre, l'utilisation du ZnO en couches minces a énormément élargi les domaines d'application des couches minces ZnO

La méthode de dépôt affecte fortement les propriétés physiques du matériau déposé. Ainsi, le bon choix de la méthode est primordial. Elle doit être dûment pris en considération en fonction du domaine d'application, car toutes les techniques de dépôt ne donnent pas les mêmes propriétés électrique et optiques, la microstructure, la morphologie et la dureté de surface [61, 62].

Il existe différentes techniques pour déposer des couches minces. Le choix de la technique repose sur plusieurs critères :

- Le matériau à déposer,
- La nature du substrat sur lequel le film doit être déposé,
- L'épaisseur du film requis,
- La structure du film,
- L'application du film mince.

La combinaison de différentes techniques peut également être utilisée pour former un processus de dépôt hybride, chacune contribuant au résultat du film mince. La plupart des techniques de dépôt suivent ces trois grandes étapes :

1. Synthèse des espèces déposées,
2. Transport de la source au substrat,
3. Dépôt et adhésion de la source sur le substrat et croissance du film.

Il existe plusieurs types de techniques de dépôt, mais comme notre étude porte sur le dépôt de couches minces, la priorité sera donnée aux deux principales techniques de dépôt utilisées pour les couches minces. Les principaux sous-ensembles de techniques de dépôtsont le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Comme le montre la figure 2-1, les techniques PVD et CVD diffèrent dans la manière dont la vapeur

se forme. Dans PVD, la vapeur est constituée d'atomes et de molécules qui se condensent simplement sur le substrat. Pour le CVD, la vapeur subit une réaction chimique sur le substrat qui aboutit à un film mince [63, 64].

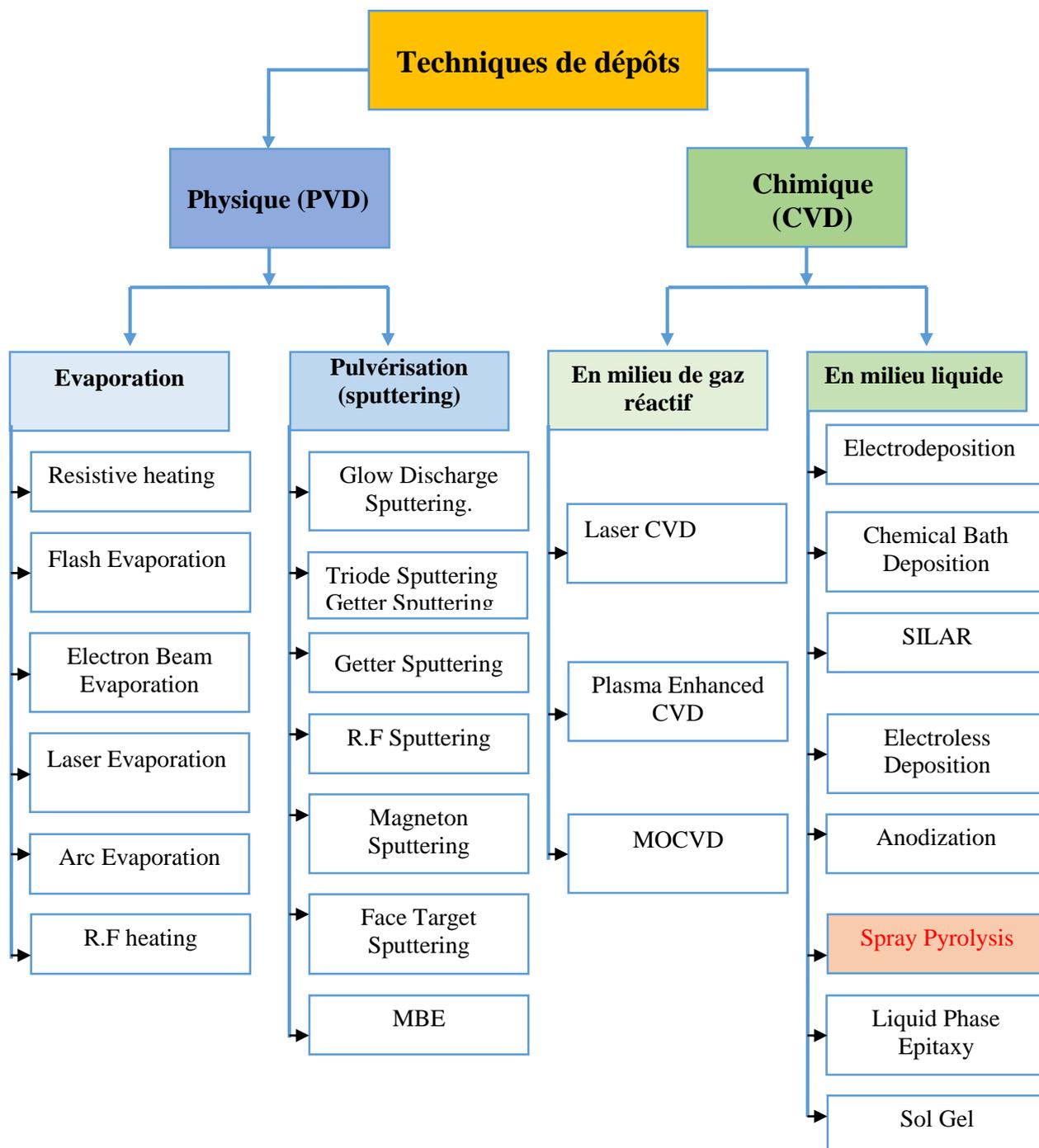


Figure 2-1 : la classification générale des techniques de dépôt de couche mince.

2.1.1 Techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD)

PVD est un terme utilisé pour les processus de dépôt de couches minces qui nécessitent la condensation du matériau solide vaporisé au-dessus de la surface du matériau solide dans des conditions de vide partiel [65, 66]. PVD est un processus de dépôt atomistique dans lequel il y a une décharge physique d'atomes ou de molécules suivie par une condensation et une nucléation de ces atomes sur un substrat à travers un environnement gazeux ou plasma sous vide ou basse pression. Le plasma ou les ions sont généralement les constituants de la phase vapeur. Parfois, le gaz réactif peut être introduit dans la vapeur pendant le processus de dépôt et c'est ce qu'on appelle le dépôt réactif. Les atomes ou molécules sont transportés sous forme de vapeur via un environnement gazeux ou plasma jusqu'à la surface du substrat pour que la condensation se produise. Généralement, les procédés PVD sont utilisés pour déposer des couches minces d'épaisseur comprise entre quelques nanomètres et un de nanomètres. Ils peuvent également être appliqués pour le revêtement de dépôt multicouche, les dépôts de composition graduée, les dépôts très épais, la structure autoportante et sous forme hybride avec d'autres techniques de dépôt [61, 67].

Chaque processus PVD peut être attribué à trois étapes de base auxquelles la plupart des utilisateurs de cette méthode adhèrent [61, 68, 69].

Création d'espèces en phase vapeur (conversion de matériaux à déposer d'un état solide à une phase vapeur par évaporation, pulvérisation cathodique ou bombardement ionique)

Transport des atomes ou molécules de la source au substrat.

Croissance du film sur substrat (l'atome ou la molécule transporté commencera à nucléé autour du substrat et à se développer par un certain nombre de processus qui seront expliqués dans la partie 2-5).

La plupart des principales techniques PVD sont illustrées dans le diagramme schématique de la figure II.1, comme par exemple : la pulvérisation par radiofréquence (RF), au magnétron, épitaxie par jet moléculaire et l'évaporation par laser ou chauffage en radiofréquence.

2.1.2 Techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

CVD est un terme utilisé pour le dépôt de couche mince par réaction chimique en série. Le processus de synthèse du matériau se produit lorsque le constituant de la cible en phase vapeur réagit via un processus chimique à proximité de la surface ou sur la surface du substrat, conduisant à la croissance du film mince. Nous notons que les mécanismes derrière CVD diffèrent considérablement du processus PVD. CVD est un processus thermodynamiquement

complexe impliquant des réactions chimiques dans des conditions spécifiques telles que la température, la pression, la vitesse de réaction et le transport de quantité de mouvement, de masse et d'énergie. Les principales caractéristiques uniques de CVD sont la production de composés simples et complexes avec une relative facilité à température généralement basse, une excellente puissance de projection et la production d'un revêtement d'épaisseur uniforme. Le taux de croissance du revêtement CVD est élevé avec une facilité de croissance du film et offre une bonne reproductibilité de revêtement avec des propriétés mécaniques, optiques, chimiques et physiques identiques. De plus, CVD a la capacité de déposer des matériaux qui sont problématiques pour s'évaporer avec une propriété de faible porosité sur un substrat de formes compliquées qui sont difficiles à produire par d'autres techniques de dépôt [70, 71]. Les étapes séquentielles fondamentales qui se produisent dans chaque processus CVD sont indiquées ci-dessous [72] :

Mouvement de convection ou de diffusion du réactif en phase gazeuse vers la chambre de réaction,

Réactions chimiques et en phase gazeuse conduisant à la formation d'espèces réactives et de sous-produits,

Transport des réactifs à travers la couche limite jusqu'à la surface du substrat,

Adsorption chimique et physique des réactifs à la surface du substrat,

Réactions de surface hétérogènes conduisant à la formation d'un film solide,

Désorption du sous-produit volatil vers le flux gazeux principal par diffusion à travers la couche limite,

Élimination des sous-produits gazeux hors du réacteur par convection et diffusion.

Comme le montre, CVD comporte les processus chimiques en milieu de gaz réactif tels que CVD de laser, CVD de plasma amélioré, CVD de métal organique (MOCVD). Les techniques chimiques en milieu liquide comprennent la pyrolyse par pulvérisation (spray), l'électrodéposition, le dépôt par bain chimique, l'adsorption et la réaction successives de couches ioniques (SILAR), etc.

Dans ce qui suit, nous veillerons à expliquer en détail la technique de pulvérisation "spray", telle qu'elle est utilisée dans la synthèse des échantillons étudiés dans cette thèse.

2.2 Technique de dépôt par pulvérisation chimique "spray"

La pulvérisation chimique réactive "spray" est une technique de dépôt chimique largement utilisée pour déposer une grande variété de couches telles que : couches minces ou épaisses, couches denses, poreuses, multicouches et même pour produire une poudre [73]. Elle est simple, peu coûteuse, facile pour la préparation de couches minces avec différentes compositions et permet la croissance des couches sur grande surface. Nous donnons le schéma de la méthode Spray en figure 2-2. La technique spray consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé. Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par un générateur d'aérosol (atomiseur) sous forme d'un gaz. La température du substrat est un paramètre important pour la formation de la couche du composé désiré. L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps de dépôt. Par conséquent, cette technique peut être étendue à l'échelle industrielle [74].

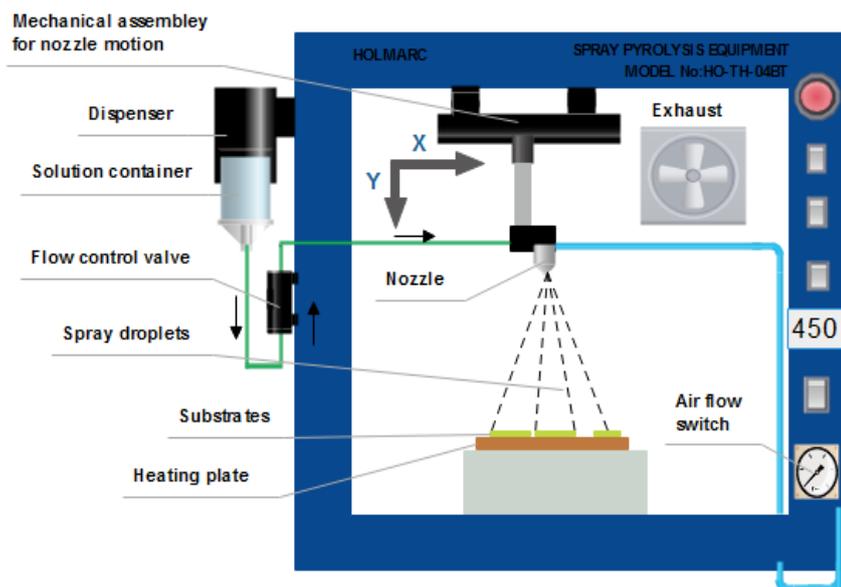


Figure 2-2: Schéma de principe de la méthode « spray ».

2.2.1 Choix de la technique de dépôt

Comme nous avons vu , la technique de pulvérisation chimique réactive en phase liquide dite spray pyrolyse est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces depuis 1963 par Chamberlin et Skarman[75].

Le choix de cette technique est dû aux raisons suivantes :

- Méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement).
- Technique extrêmement facile pour la préparation de couches minces de différentes compositions.
- N'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité.
- Méthode utilisée pour déposer des films denses, poreux, production de poudres, et pour l'élaboration des dépôts multicouches

2.2.2 Equipement de la technique

L'équipement de la technique spray comporte les parties suivantes [74] :

2.2.2.1 Système de chauffage :

La plaque chauffante est en verre céran qui résiste aux changements brusques de température et aux produits chimiques abrasifs. Elle est munie d'un système de régulation qui minimise les différences de température provoquées par la solution pulvérisée et du flux du gaz porteur.

2.2.2.2 Pulvérisateur (ou Gicleur) :

Le pulvérisateur est un atomiseur en acier qui résiste aux attaques chimiques provoquées par les solutions utilisées. Le gicleur comprend deux canaux, l'un pour la solution et l'autre pour le gaz (air), qui se joignent à son extrémité inférieure, assurant ainsi la pulvérisation de la solution sur le substrat.

2.2.2.3 Moteur d'entraînement :

Il est utilisé pour éviter le refroidissement du substrat lors de la pulvérisation. Une pulvérisation continue sur un même endroit du substrat pourrait provoquer une chute de la température de ce dernier.

2.2.2.4 Thermocouple de contrôle :

Le contrôle de la température de la réaction est assuré d'une manière générale par un

thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, connecté à la plaque chauffante et branché à un voltmètre pour le contrôle de la température du substrat.

2.3 Processus du dépôt :

Plusieurs processus se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de la couche par la technique spray : la pulvérisation de la solution de départ, le transport et l'évaporation des solvants, la diffusion et la décomposition des précurseurs sur le substrat. La compréhension de ces processus permet d'améliorer la qualité de la couche. Ainsi, la formation de la couche est en trois étapes : génération d'aérosols, transport d'aérosols et décomposition des précurseurs.

- **Génération de l'aérosol** : Ce processus se produit à l'extrémité inférieure du gicleur lors du contact du flux de la solution avec la pression atmosphérique. Le type de gicleur est important pour le dimensionnement des gouttelettes d'aérosol (taille).
- **Transport de l'aérosol** : Pendant le transport de l'aérosol, les gouttelettes de la solution contenant les précurseurs se dirigent vers le substrat chauffé pour se déposer et former la couche mince.
- **Décomposition du précurseur** : Elle dépend de la température du substrat comme l'indique la figure 2-3.

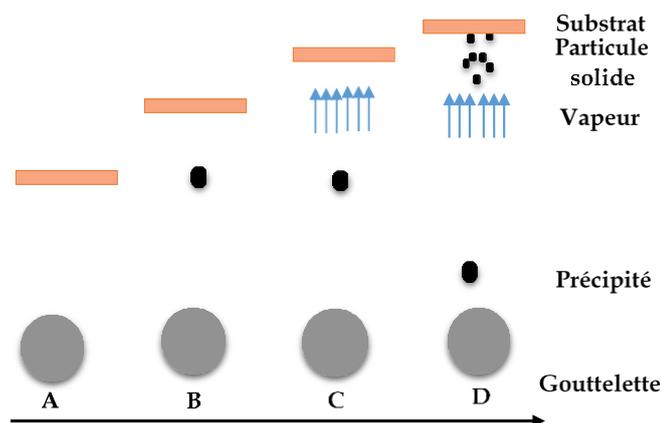


Figure 2-3: Présentation des différents processus Spray en fonction de la température de dépôt. (A) basse température ; (B) température modérée, (C) température élevée, (D) haute température.

2.4 Mécanismes de la formation de la couche :

La formation de la couche au niveau de la surface du substrat se fait en deux phases : une phase de germination ou nucléation suivie d'une phase de croissance [75].

2.4.1 Nucléation :

Quand les espèces (atomes, molécules ou ions) d'un précurseur, arrivent en surface du substrat, elles peuvent s'y adsorber. Au départ, ces espèces ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat. De ce fait, elles vont diffuser et interagir avec d'autres espèces pour former des amas (clusters). Par la suite, ces amas s'associent entre eux pour créer des îlots qui s'agglomèrent les uns aux autres en recouvrant toute la surface. Cette étape de coalescence continue jusqu'à ce que la phase de nucléation atteigne la saturation.

2.4.2 Croissance :

La phase de croissance suit celle de la nucléation suivant les types de :

- Frank-van der Merwe :

Ce mode de croissance est couche par couche (2D) (voir la figure 2-4). Il est favorisé lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche et le substrat.

- Volmer-Weber :

Ce mode de croissance est par îlots. Il se manifeste lorsque l'interaction entre les atomes déposés est plus forte que celle avec le substrat. De ce fait, les îlots issus de la phase de germination finissent par coalescer pour former des couches complètes (voir la figure 2-4).

- Stranski-Krastanov :

Le mode de croissance est mixte, c'est une combinaison entre les modes décrits auparavant (Croissance 2D suivie d'une croissance 3D).

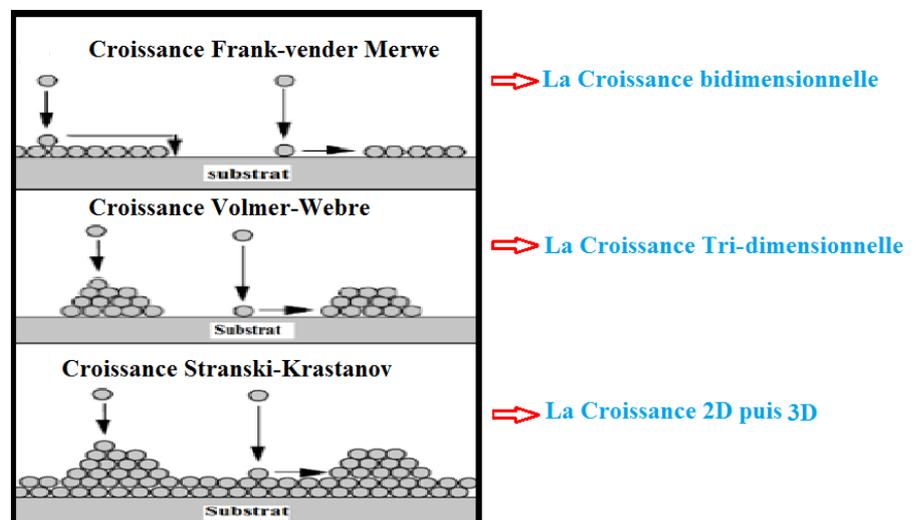


Figure 2-4 : La phase de croissance

2.5 Techniques de caractérisation

2.5.1 Diffraction de rayons X

Les rayons X, étant ceux dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (de 10 à 10⁻³ nm). Pour cela, la diffraction de rayons X sur les plans atomiques de la matière à analyser, est la meilleure technique non destructive, privilégiée qui fournit de précieuses informations sur les différents composés et/ou phases présents dans les couches polycristallines [76].

Ces rayons X sont créés à partir d'un bombardement de l'échantillon avec un faisceau monochromatique (de forte fluorescence X comme le cuivre Cu-K α avec une longueur d'onde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, qui sont les caractéristiques du diffractomètre utilisé) de rayons X d'angle d'incidence θ variable par un faisceau d'électrons de hautes tensions (~ 103 à 106 V) généré par un filament.

Les pics de diffractions formés par les interférences constructives des rayons diffusés, représentées sur la figure 2-5, vont satisfaire à la loi de Bragg [77]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Équation 10})$$

Avec d_{hkl} : la distance inter-réticulaire de la famille de plans d'indice de Miller (hkl), θ l'angle incident entre le faisceau incident et les plans diffractant du matériau, n (nombre entier) représentant l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde monochromatique incidente.

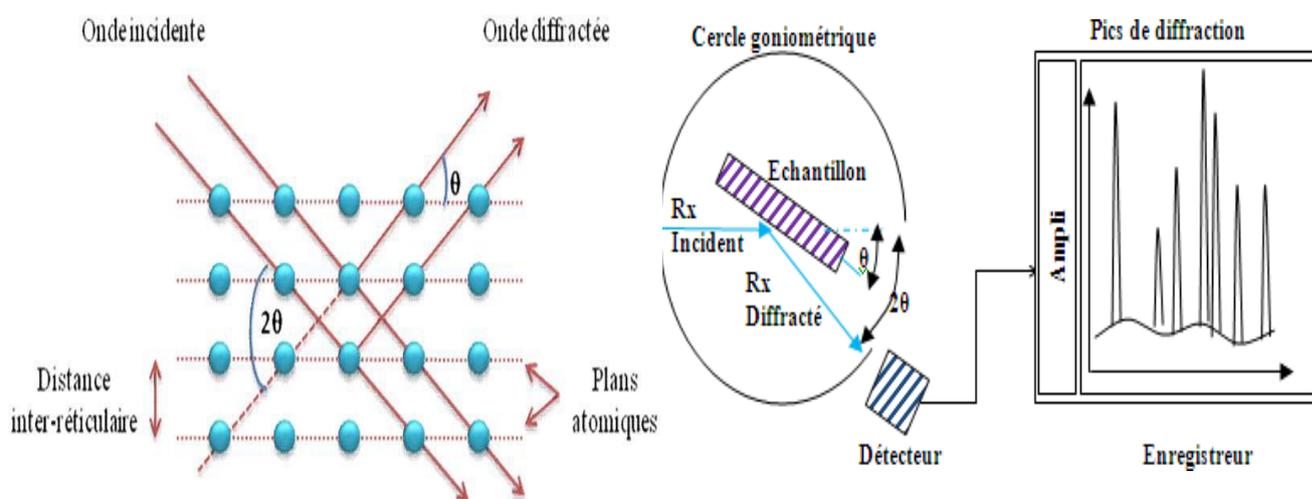


Figure 2-5 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin [78].

L'identification des phases cristallines est déterminée par une comparaison des pics de diffractions présents avec celles des bases de données (les fiches JCPDS). A partir des diffractogrammes DRX , on peut également estimer les tailles des cristallites et les micro-contraintes présentes dans l'échantillon à analyser [79], en utilisant les lois de Bragg et de Debye-Scherrer [77, 80].

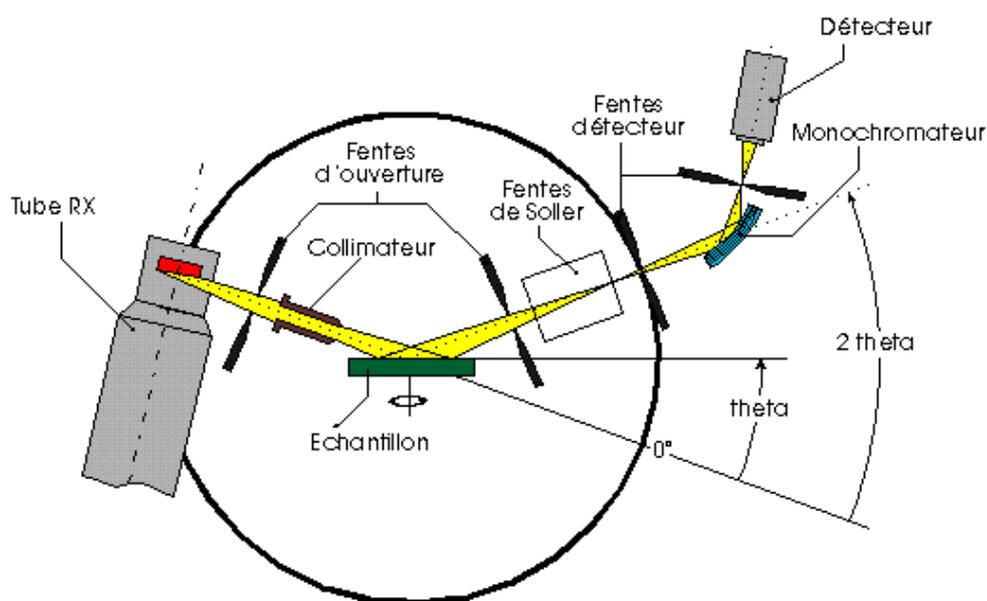


Figure 2-6 : Schéma d'un diffractomètre[81]

Pour résumer, la diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présentes dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- **Position des pics** : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes
- **Largeur des pics** : taille et forme des cristallites, contraintes internes
- **Intensité des pics** : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle

2.5.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une des techniques de caractérisation les plus utilisées en sciences des matériaux. Elle est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière [82].

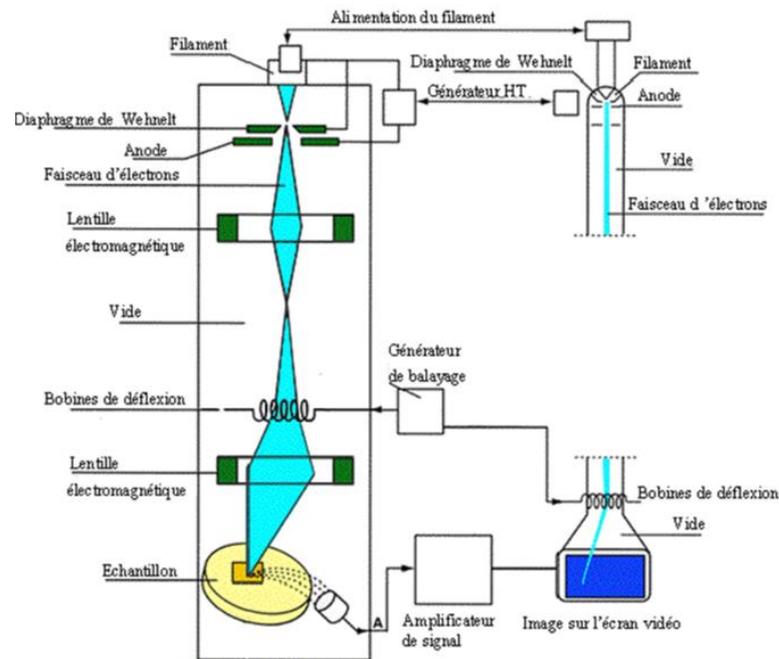


Figure 2-7 : Schéma du montage d'un Microscope à Balayage Electronique (MBE)

Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" (Figure 2.8). L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ces derniers sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope.

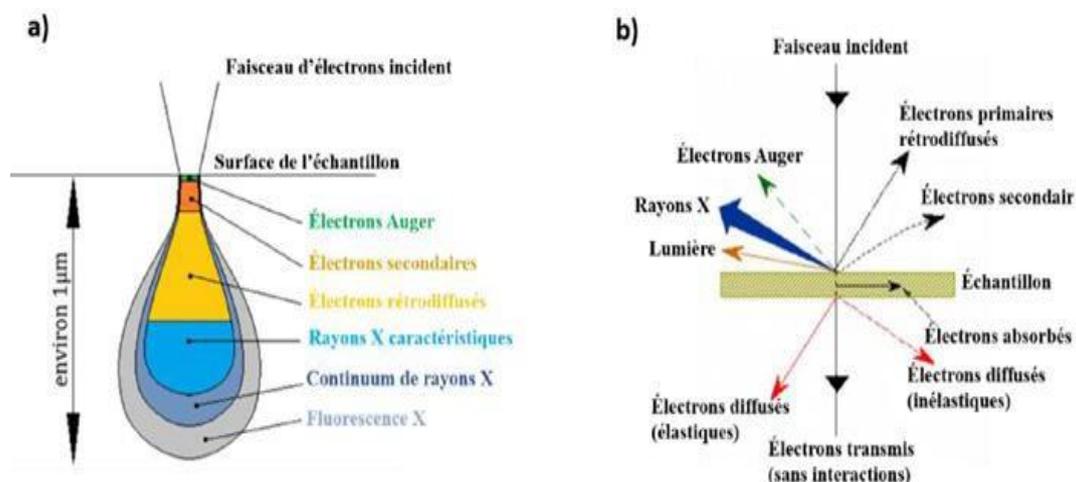


Figure 2-8 : (a) Poire d'interaction [83], (b) l'ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon [84].

L'interaction entre les électrons incidents ou « primaires » et les atomes de l'échantillon produit des signaux qui donnent des informations sur la composition et la morphologie de l'échantillon. Par exemple :

- Les électrons primaires peuvent être rétrodiffusés par les atomes mais peuvent aussi leur arracher des électrons dits « secondaires » ou provoquer l'émission de rayons X.
- La détection des électrons rétrodiffusés ou secondaires à l'aide de détecteurs spécifiques permet d'obtenir une image en niveaux de gris de la surface de l'échantillon. Chaque pixel de l'image correspond à un point de la surface balayée par le faisceau et le niveau de gris du pixel est associé à l'intensité du signal généré par les électrons rétrodiffusés ou secondaires.
- Dans le cas des électrons rétrodiffusés, l'intensité du signal détecté dépend principalement de la composition de l'échantillon, les atomes les plus lourds induisent une rétrodiffusion plus importante des électrons. L'image obtenue fournit donc plutôt un contraste chimique.
- Dans le cas des électrons secondaires, du fait de leur faible énergie, l'intensité du signal détecté est fortement influencée par la morphologie de l'échantillon. L'image obtenue fournit donc plutôt un contraste topographique.

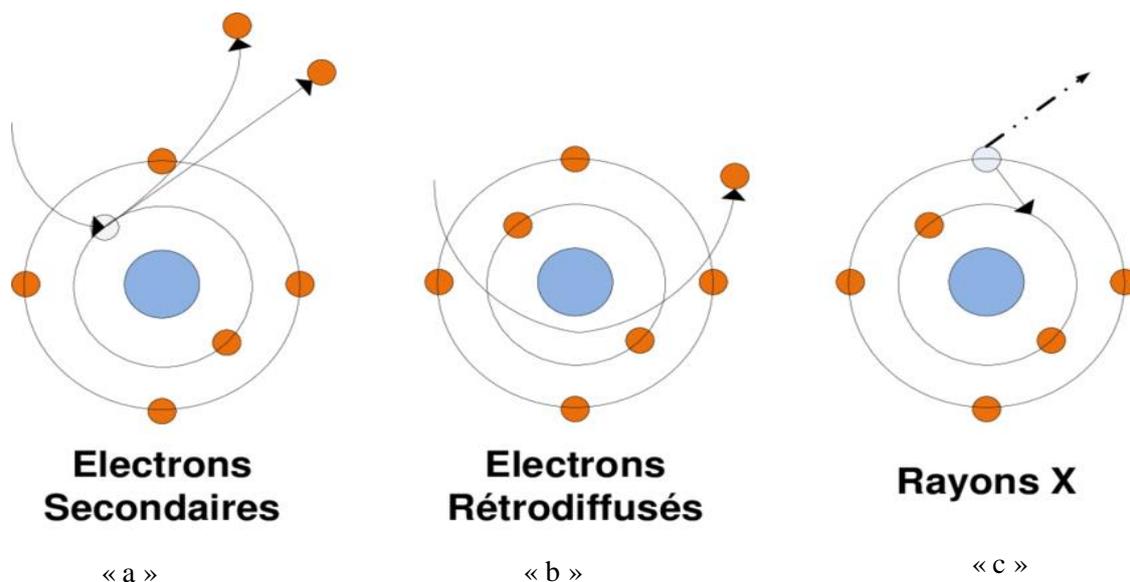


Figure 2-9 : Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c)

2.5.3 L'analyse EDS:

Energie Dispersive X-Ray Spectroscopie, connu aussi par : EDS, EDX or EDAX; Est Une technique employée pour identifier la composition élémentaire d'un échantillon. Pendant l'EDS, un échantillon est exposé à un faisceau d'électrons à l'intérieur d'un Microscope Electronique à Balayage (SEM). Ces électrons se heurtent les électrons D'échantillon, à cause de ça, certains d'entre eux à frapper hors de leurs orbites. Les positions Évacuées sont remplies par des électrons d'énergie très élevée qui émettent des rayons X dans Le processus.

Par l'analyse des rayons X émis, la composition élémentaire de l'échantillon peut être Déterminée.

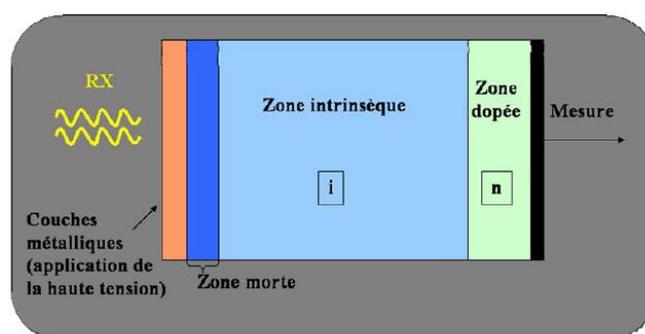


Figure 2-10 :Le détecteur EDS est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé .

2.5.4 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substance. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique comme il a été montré sur la figure 2-11, repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, L'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

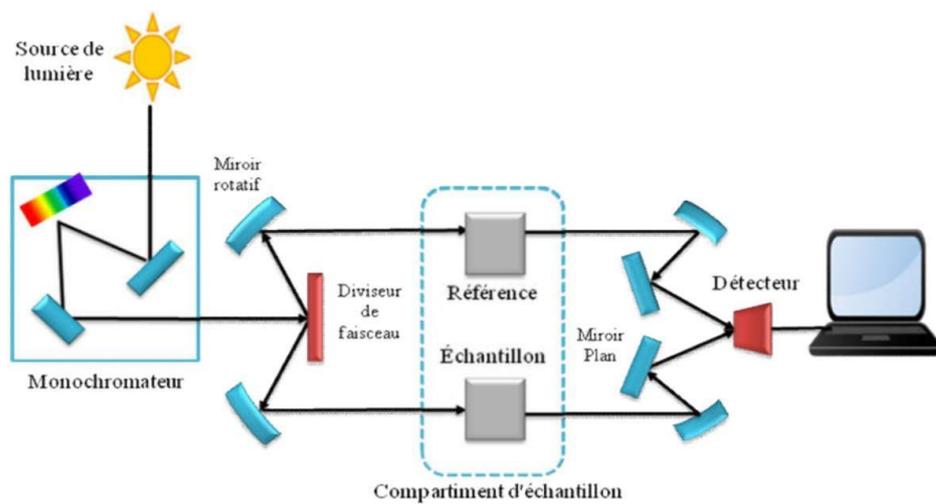


Figure 2-11 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [78].

Chapitre 3 *Elaboration des couches
minces par spray pyrolyse*

3.1 Montage expérimental Spray pyrolyse

Un banc expérimental, installé au centre de microscopique à l'Université d'Oran 1 Ahmedben Bella (machine du modèle Holmarc HO-TH0-04BT), de dépôt de couches minces par pulvérisation pyrolytique « spray pyrolyse ». Représenté dans la figure 3-1. 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.

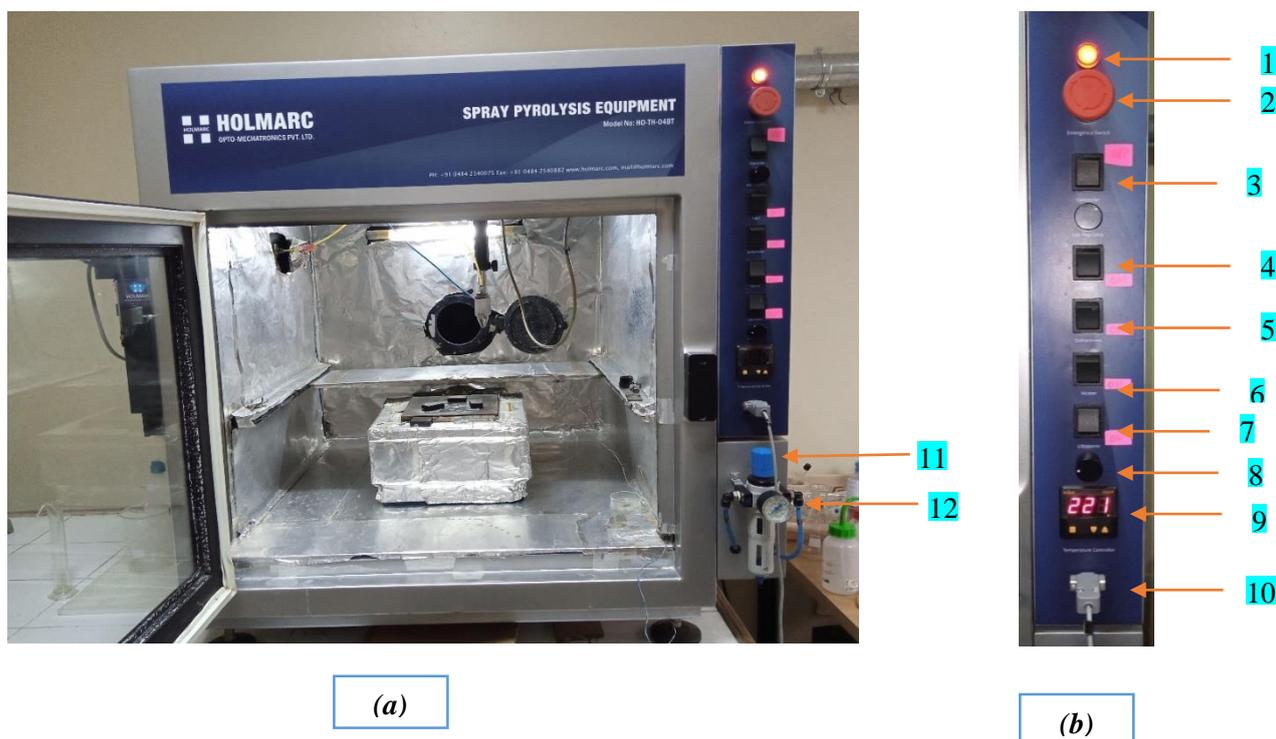


Figure 3-1: Photo de la chambre expérimentale du système de spray pyrolyse laboratoire de l'université d'Oran1

(a) Four de dépôt type HOLMARC

(b) Tableau de commande.

1. Indicateur
2. Bouton d'arrêt d'urgence
3. Contrôler
4. Compresseur
5. Lumière
6. Interrupteur de plaque chauffante
7. Par ultrasons
8. Régulateur ultrasonique
9. Régulateur de température
10. Com
11. Régulateur de pression
12. Lecture de pression

3.2 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.

3.2.1 Les spécifications

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 logiciel

Les configurations minimales requises :

Système d'exploitation..... Windows 9x / xp / 2000

La mémoire..... 64 MB

L'espace de Disque Dur 10 MB

Le portLa série (RS232C)

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 déplacement X / Y 200/200 mm

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

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 PCLa série (RS232C)

3.3 Le rôle des principaux éléments du bâti HOLMARC utilisé [85, 86]

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 3-2 :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 3-3 :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.

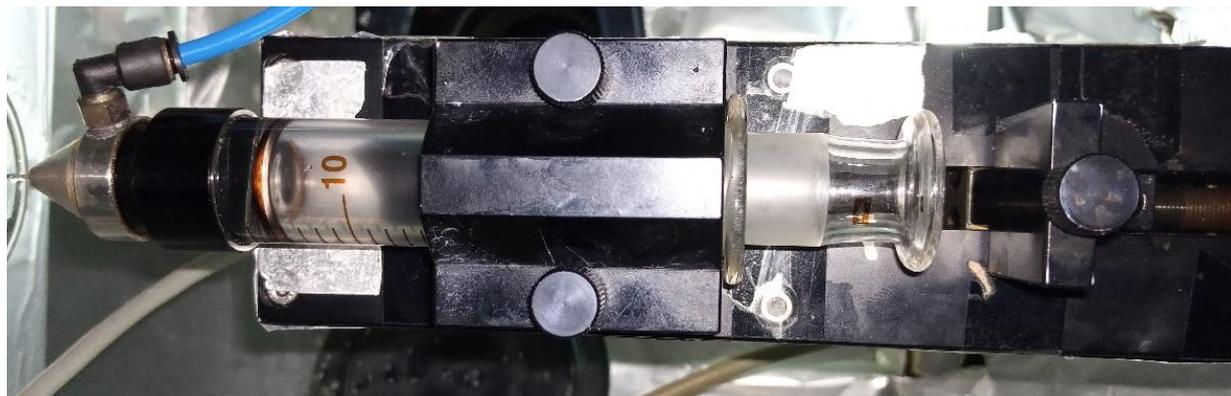


Figure 3-4 :pompe seringue

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 3-5 : 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 3-5 représente une fenêtre de programme de commande.

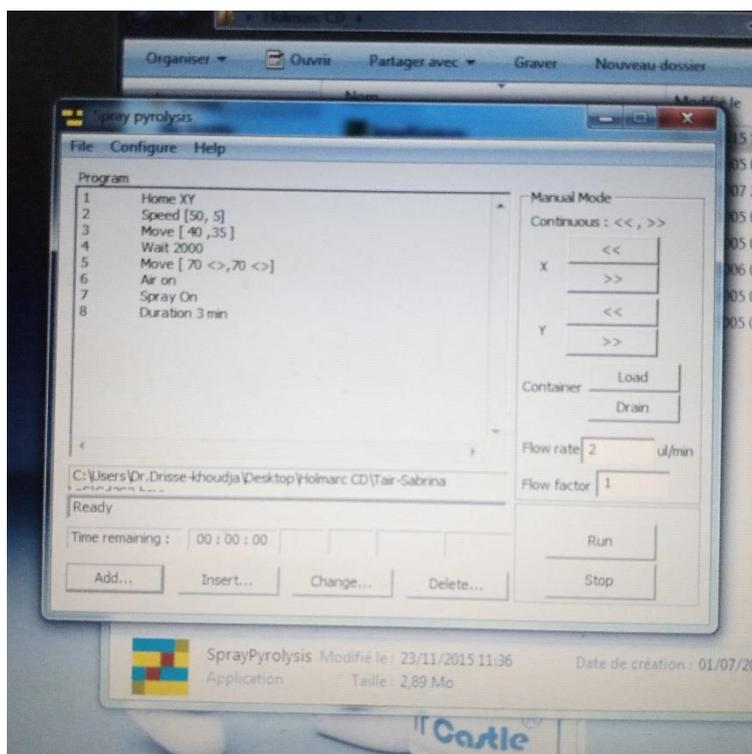


Figure 3-6 : Fenêtre de programmation des processus de dépôt de films par HOLMARC.

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).[87]

3.4 Procédure expérimentale

3.4.1 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).

3.4.1.1 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 ($\alpha_{\text{verre}}=8,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}}=7,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons économiques [88]

3.4.1.2 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).

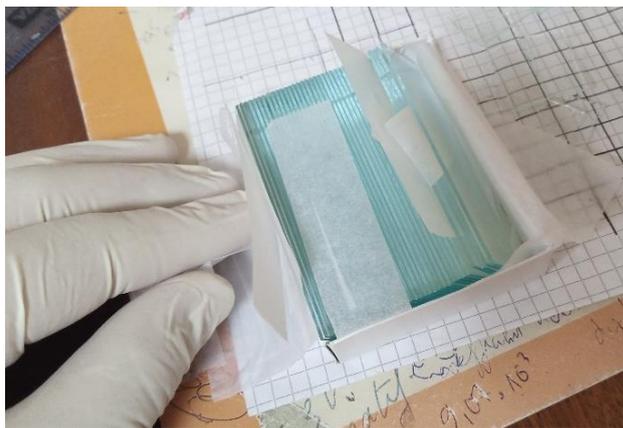


Figure 3-7 :substrat

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.

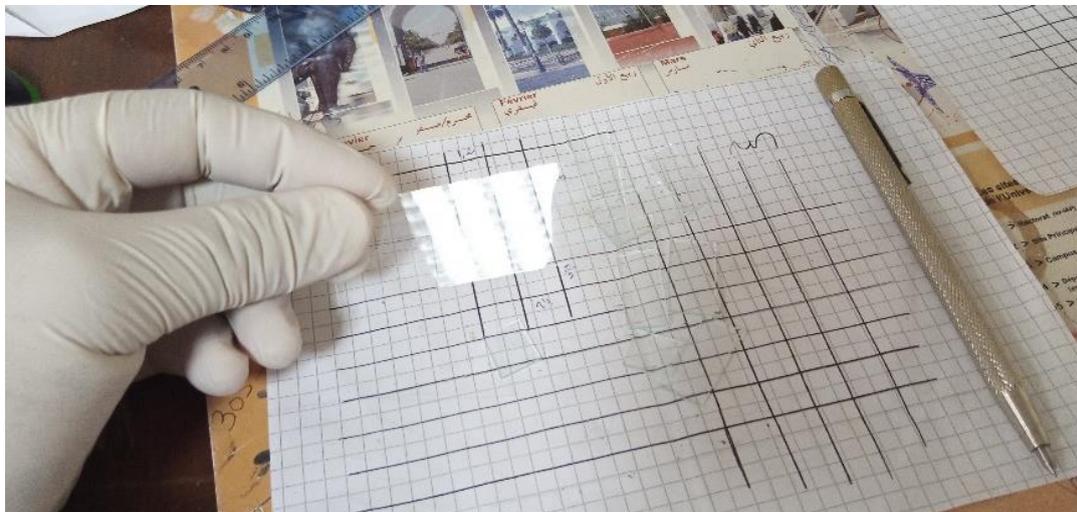
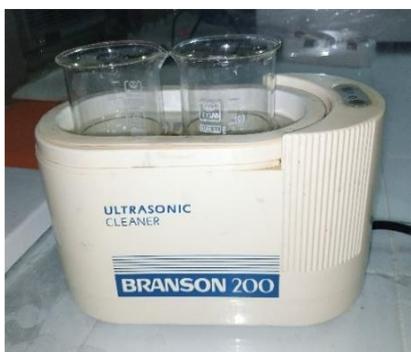


Figure 3-8 :Substrats en verre et stylo à pointe de diamant

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

Les lames nettoyées sont immergées dans un bain

1. D'acétone 5 minutes
2. Puis un bain d'eau distillée 5 5 minutes
3. Puis un bain d'éthanol 5 5 minutes
4. On sèche les lames en les remontant très doucement du bain et en évitant de toucher la surface de substrats
5. Pour prévenir toute contamination. Ensuite, nous avons drainé avec les papiers joseph.

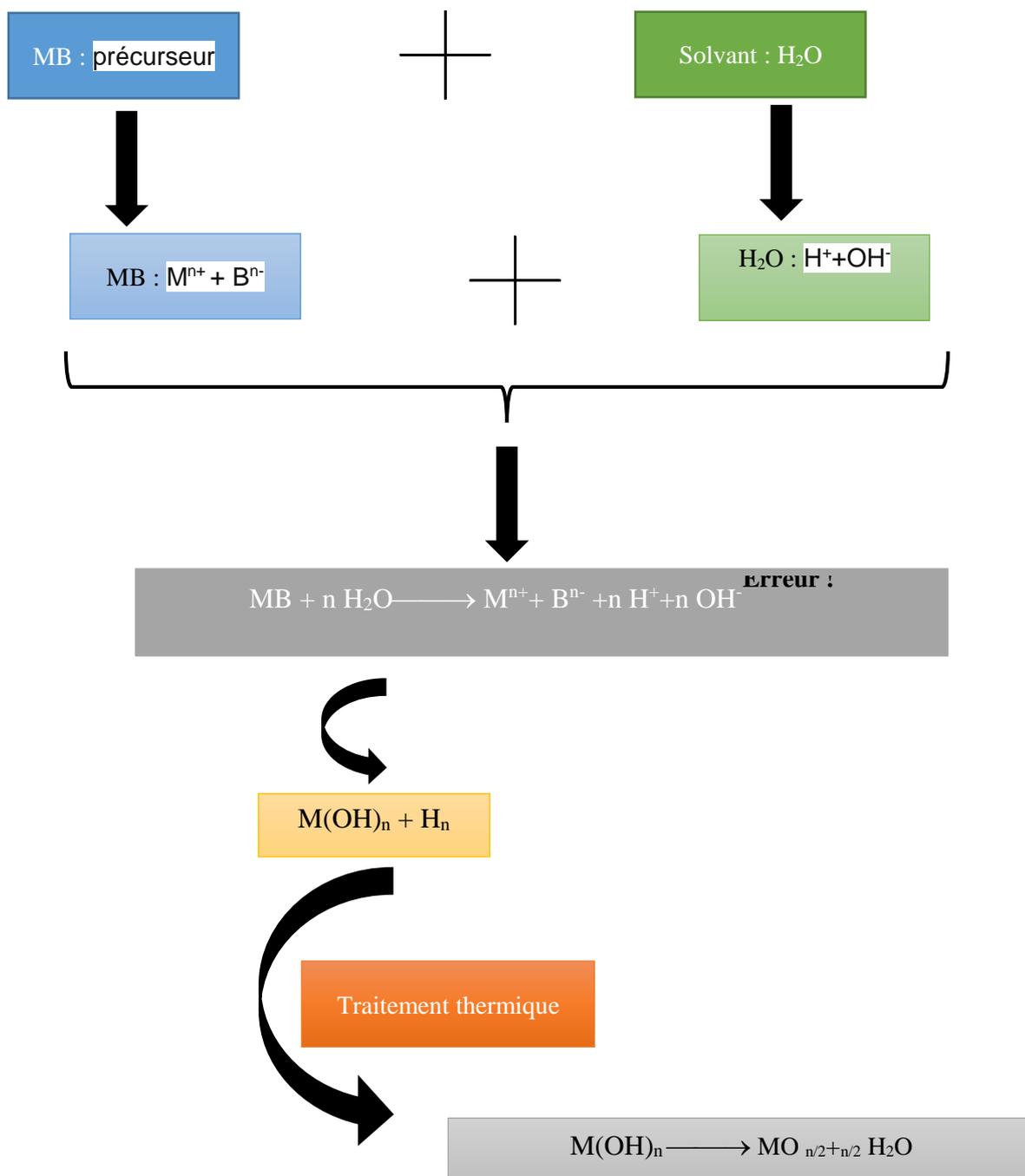


Branson 200 Ultrasonic
Cleane



Papiers joseph

3.5 Mécanisme de formation de métal oxyde dans le cas général



3.6 Mécanisme de formation de métal oxyde : (ZnO)

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

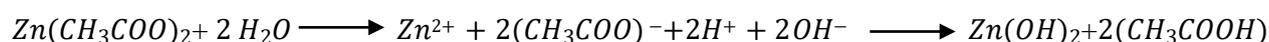
Précurseur : $Zn(CH_3COO)_2$



Solvant : H_2O



Première étape



Deuxième étape : Traitement Thermique

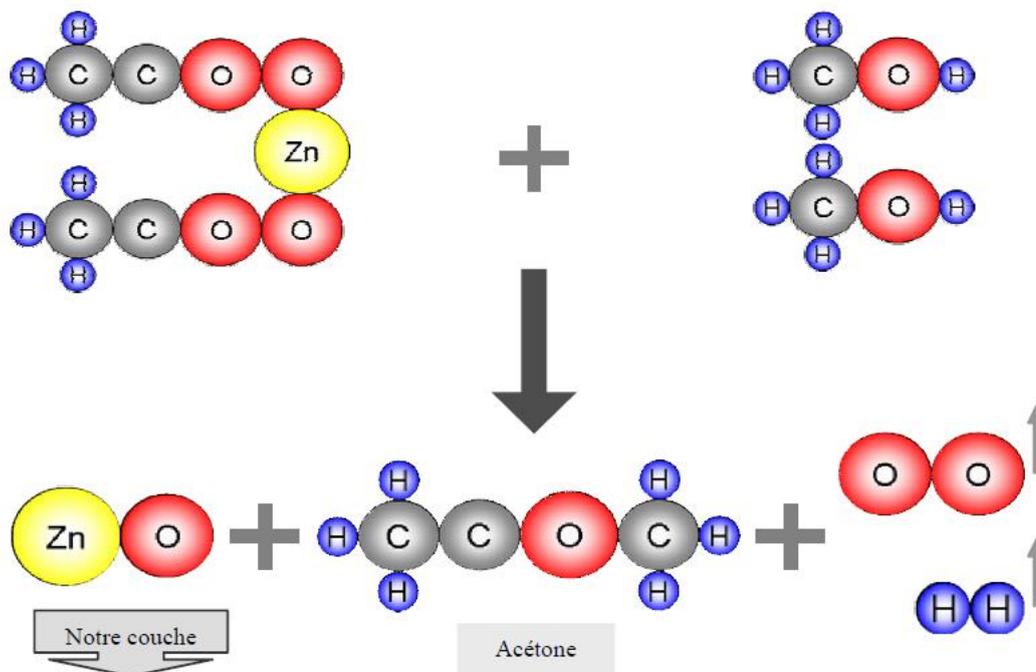


Figure 3-9 : Mécanisme de formation de métal oxyde

3.6.1 Préparation des solutions

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

3.6.2 Pour une solution ZnO non dopé

- Un précurseur (source de ZnO), qui est l'acétate de zinc hydraté ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$)
- Le solvant : 50% de méthanol (CH_4O) et 50% eau ionisé avec une 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.

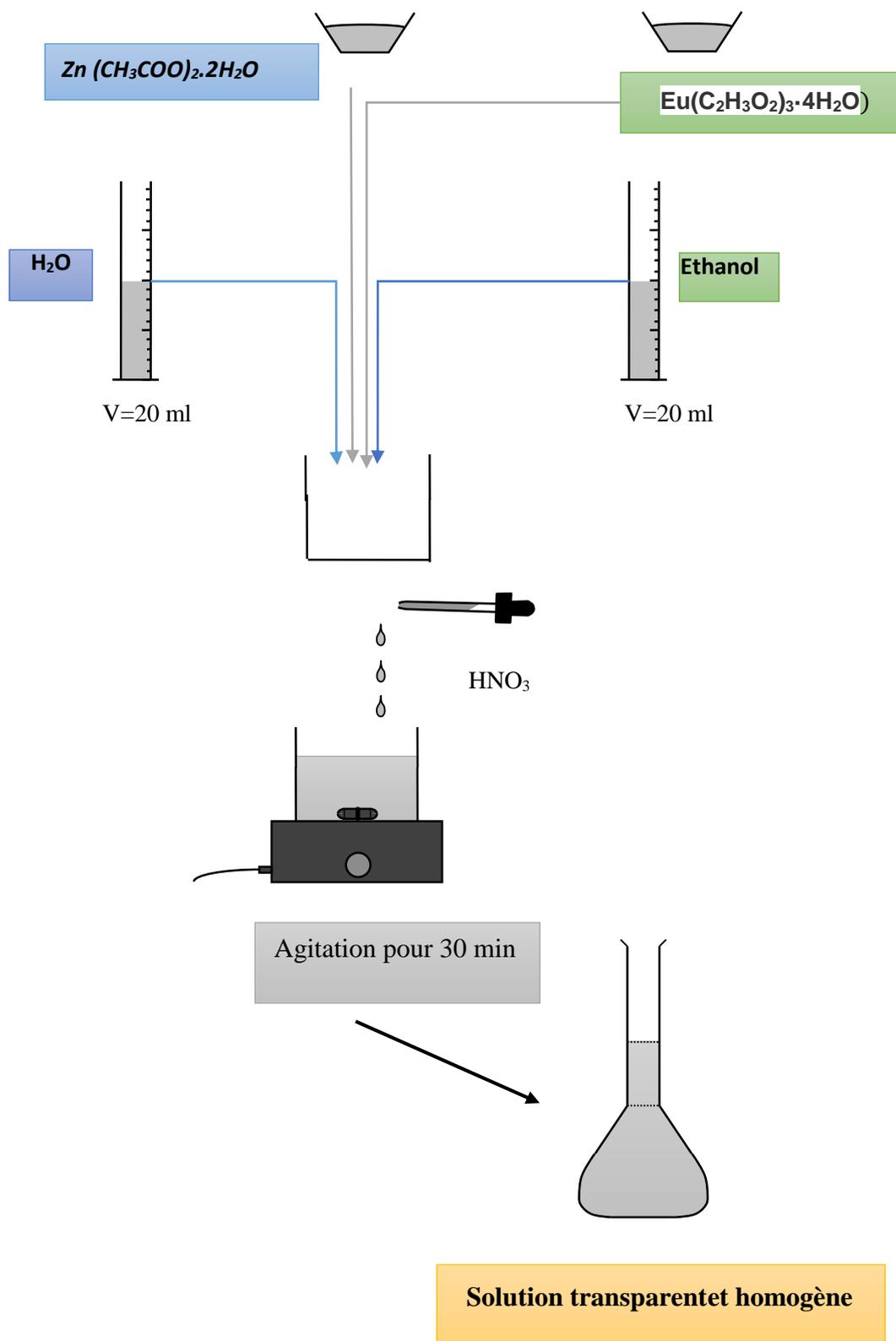


Figure 3-10: Organigramme présentées les différentes étapes de l'élaboration de ZnO pur et dopé E

Pour une solution ZnO dopé Eu

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

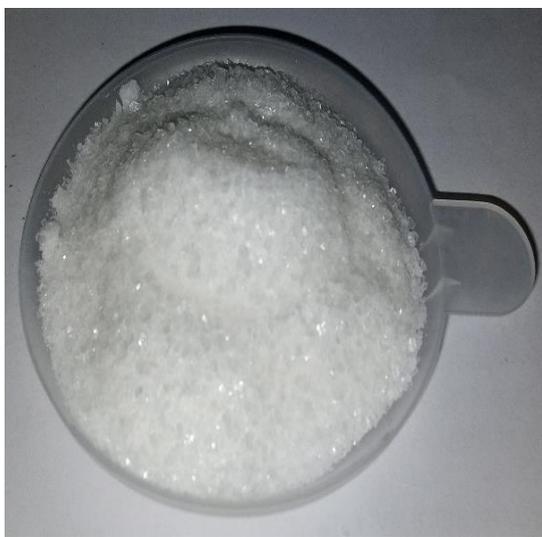
Même procédure que solution non dopée mais cette fois-ci on ajoute dans la solution précédente un élément dopant.

La source des éléments de dopage :

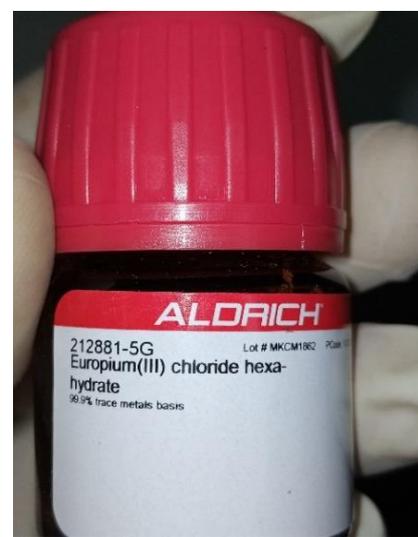
- Europium(III) Acetate Hydrate($\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (source de Eu).



« a »



« b »



« c »

Figure 3-11: « a » :Acétate de Zinc .« b » :Acétate de Zinc « c » :Europium (Iii) Chloride Hexahydrate

L'objectif de ce travail est d'étudier les effets de dopant (Eu), 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 (Eu) :

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

Les masses de l'acétate de zinc et Europium(III) Acetate Hydrate sont pesés à l'aide d'une

balance très sensible, couverte avec du verre pour éviter les grains de poussière.



Figure 3-12: (a) Balance et (b) Agitateur thermique

Propriétés physiques : Europium(III) Acetate Hydrate

	Apparence	Formule moléculaire	Masse molaire (g/mole)	État physique	Densité g/ml à 20°C	Point defusion °C
Acétate de Zinc	Solide cristallin, blanc	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	219,5	Solide poudre	1,735	237
Europium(III) Acetate Hydrate	Solide cristallin, blanc	$Eu(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$	400.97	Solide poudre	4.890 g/mL	850.0°C

Tableau 4: Propriétés physiques : Acétate de Zinc et Europium(III) chlorure hexahydraté

Conditions expérimentales

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

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des 4 séries de dépôt.

Solution Acétate de Zinc $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ (0,1 M)	Concentration Des dopants ($Mol.l^{-1}$)	Temps de dépôt (min)	Température du substrat ($^{\circ}C$)	Pression d'air (bar)	Distance bec-substrat (cm)	Débit de la solution (ml/min)	La masse de dopant (g)
Non dopé	0	08	450	2	13	2	0
Dopé Eu	1	08	450	2	13	2	0,0179
	2	08	450	2	13	2	0,0358
	3	08	450	2	13	2	0,0537

Volume de solvant (ml)	50% H_2O ; 50% Méthanol
La masse de précurseur	$m_{ZnO} = 2.195 g$; $m_{Eu} = 1,79 g$
Volume d'acide nitrique	4,5 ml

3.7 Synthèse des couches minces

Le processus 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 ($450^{\circ}C$) 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 régle 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, parpyrolyse, 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 mêmétravail se répète pour les 4 échantillons.

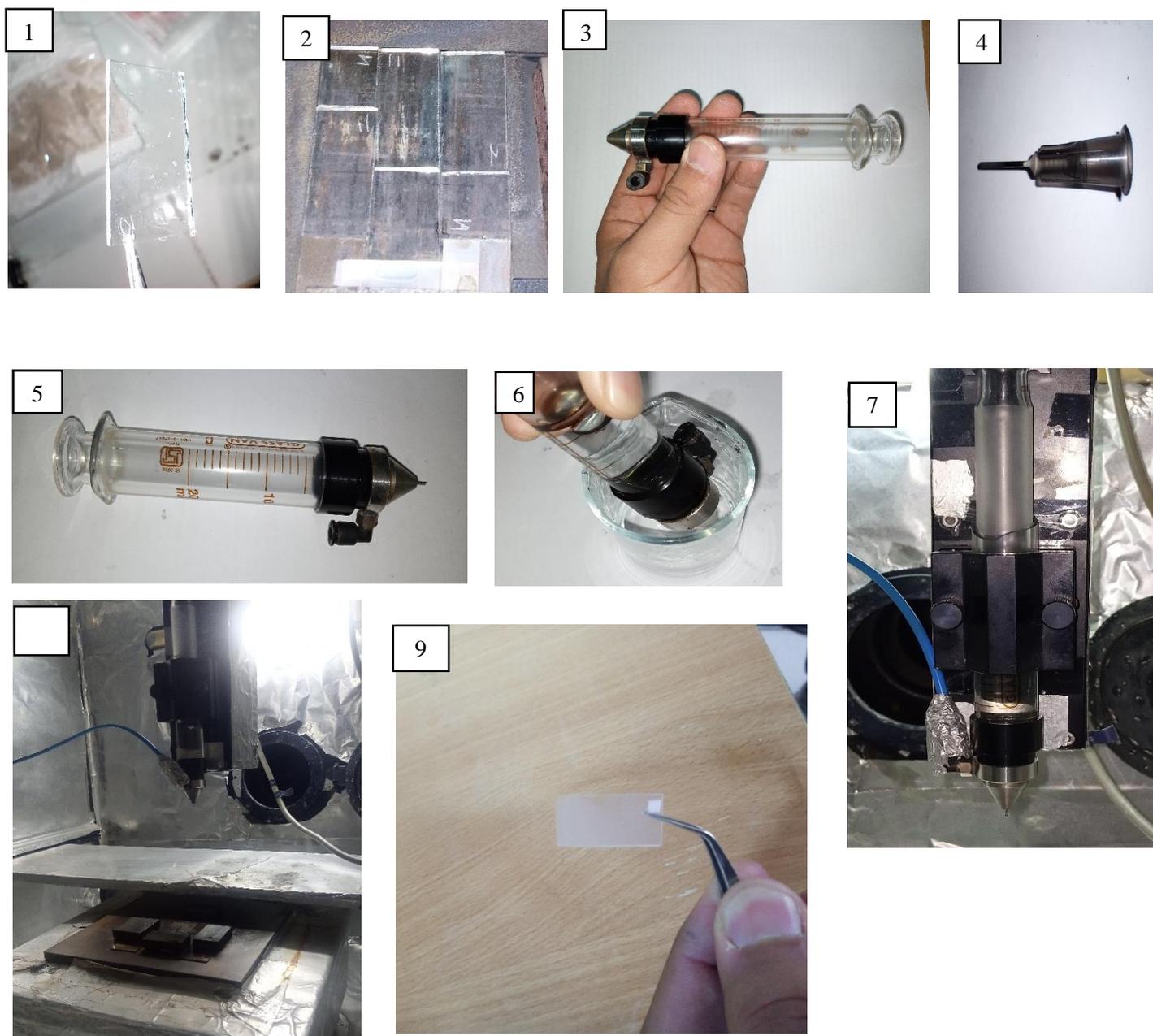


Figure 3-13 les etapes depot

Chapitre 4 : *Résultats et Discussions*

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail, portant sur l'élaboration Et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopé et non dopé, déposés par La technique de spray pyrolyse. L'influence du dopage sur les différentes propriétés Structurales, optiques a été étudiée.

Pour caractériser les films obtenus on utilise différentes techniques :

- **La diffraction des rayons X** pour l'étude de la structure, la taille des cristallites et les Contraintes.
- **La micrographie MEB** pour mettre en évidence la surface de nos couches, mesurer Leurs épaisseurs.
- **L'analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDS)** pour déterminer la composition chimique.
- **La transmission optique dans l'UV-visible** pour la détermination des propriétés Optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique et l'indice de réfraction.

4.1 Analyses par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des couches minces de ZnO déposées sur le substrat, a température 450°C pour différentes concentration de dopage , sont représentés sur la Figure 4-1 .Chaque pic détecté est indiqué par les indices de Miller

Quatre pics de diffraction ont été détectés à des angles de diffraction 2θ qui sont autour de 31.86° , 34.45° , 36.30° et 56.86° attribués aux plans (100), (002), (101) et (110) respectivement. Ce qui montre, que les films présentent une phase polycristalline et tous les pics correspondent à la structure hexagonale Würtzite de ZnO.

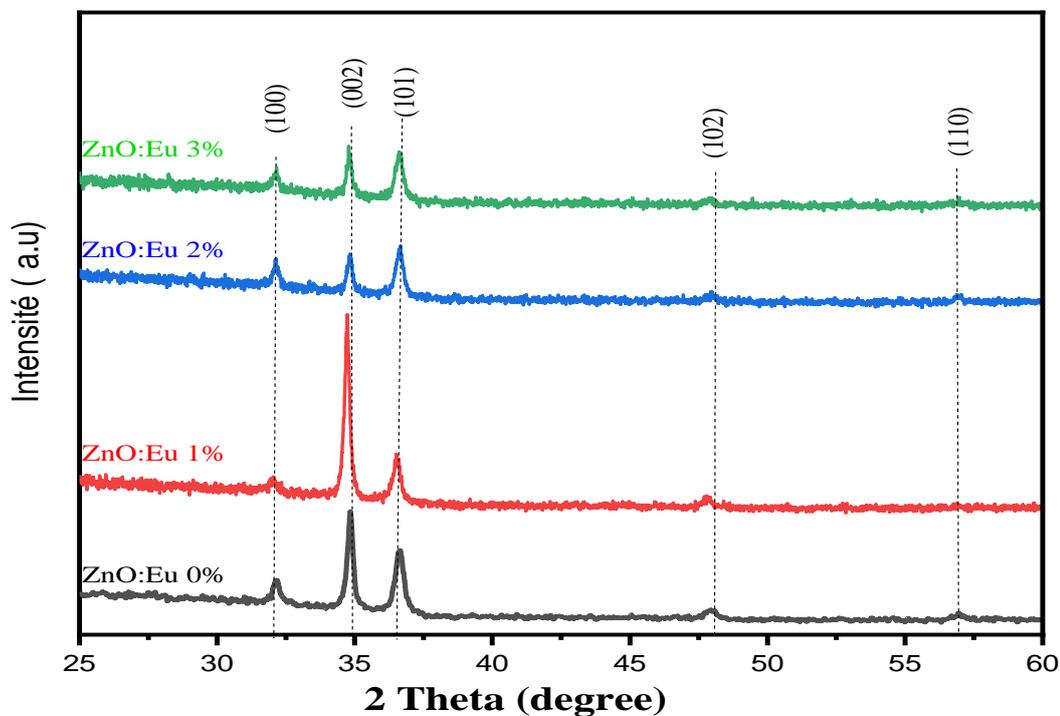


Figure 4-1 : Spectre de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO non dopé et dopé a L'Eu avec différentes concentrations de Eu.

4.1.1 Calcule La taille des cristallites

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des Spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de cristallite de nos films,

nous avons utilisé la relation de **Scherrer** : $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$

D =taille de cristal nm

K=0,9 constante de Scherrer

$\lambda = 0.15406$ nm longueur d'onde des rayons X

β = FWHM radian

θ = position de peak

Détermination de position de peak et FWHM à partir de data XRD et insérer dans l'équation de Scherrer

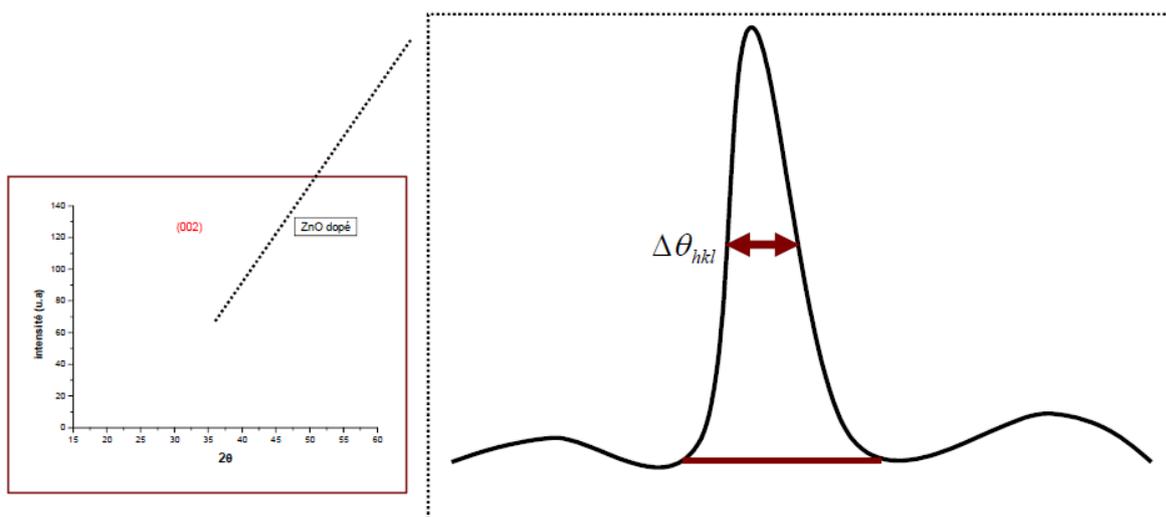


Figure 4-2 :Illustration montrant la définition de $\Delta\theta_{hkl}$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

Tableau 6 :taille de cristallite

l'échantillon	Position de pic	FWHM	taille de cristallite
ZnO Pur	34,83	0,230	36,20
1%	34,72	0,211	39,44
2%	34,81	0,207	40,18
3%	33,49	0,201	41,27

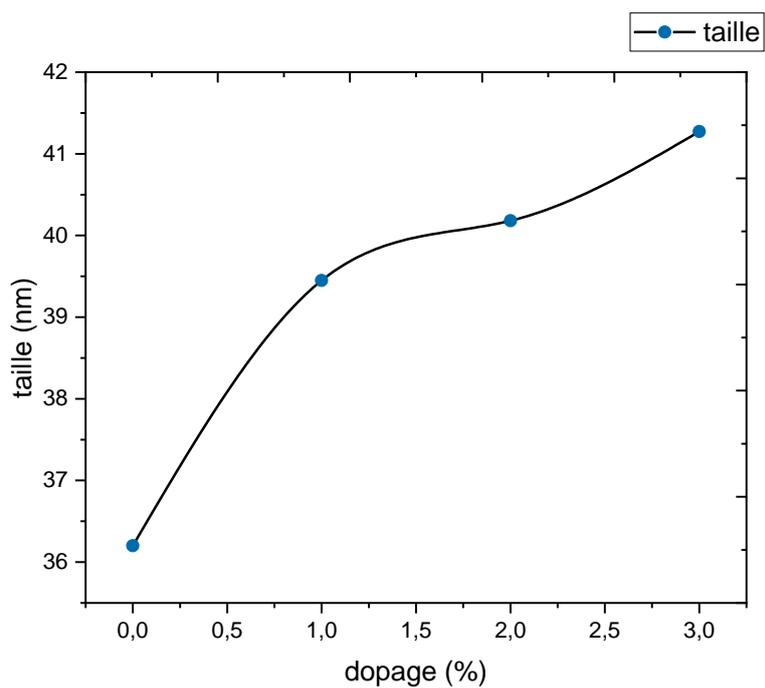


Figure 4-3 : La variation de la taille des cristallites moyenne en fonction du concentration

4.1.2 Analyse de graphe

La figure 4-3 montre qu'il y a une croissance de la taille des cristallites en fonction de dopage

4.2 Analyse de la morphologie (MEB)

L'effet du dopage par l'Eu sur la morphologie de surface des couches minces de ZnO a été étudié à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). La figure 4-4 montre les images de la morphologie de surface des couches minces de ZnO pur et dopé à l'Eu. Les micrographies MEB ont montré que les films ont une morphologie de grain compact, dense et aucune fissure n'est observée sur une large zone de balayage pour tous les films. La morphologie de surface est considérablement influencée par la quantité d'Europium incorporée dans les couches de ZnO.

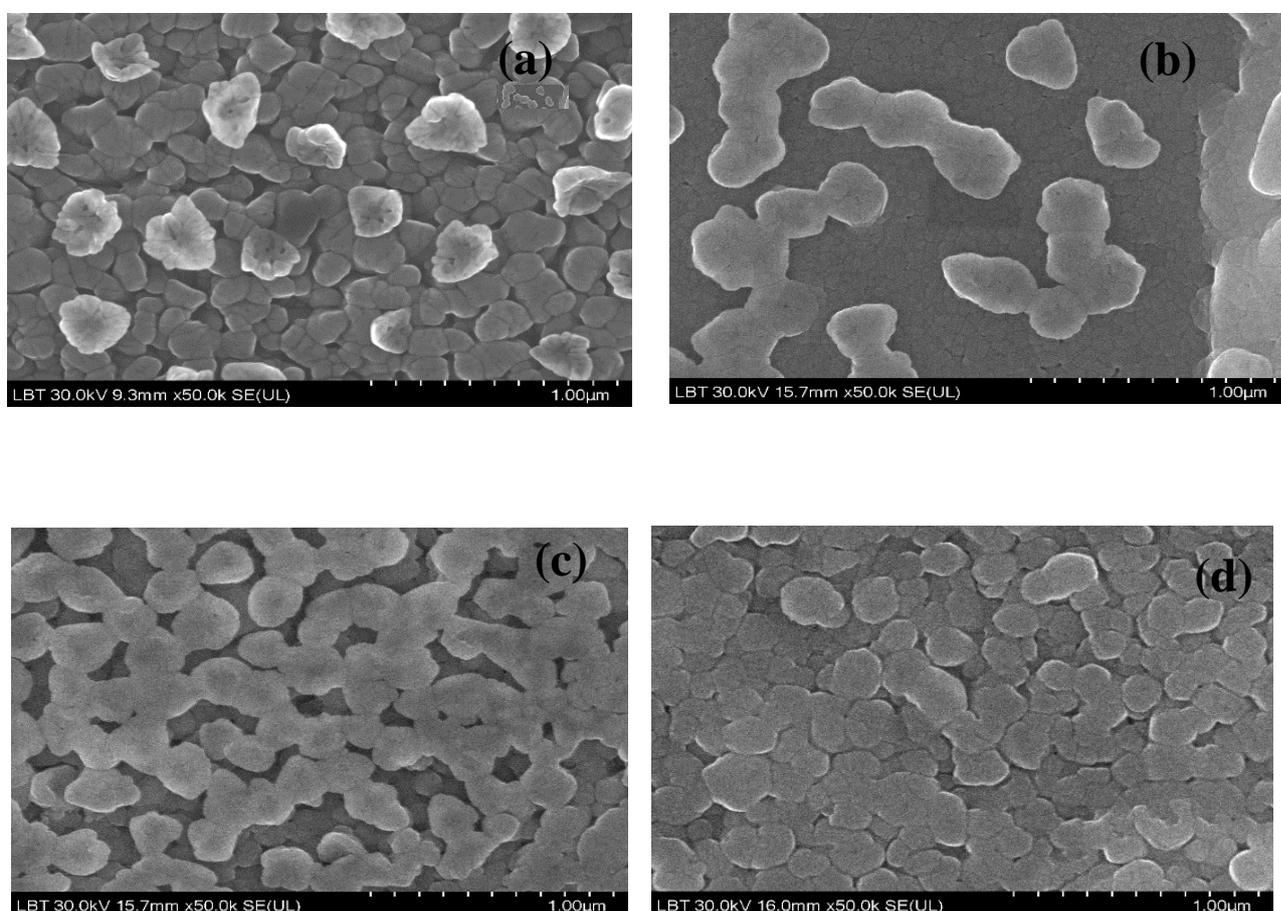


Figure 4-4 : Image de microscopie électronique à balayage MEB de couches minces de ZnO non dopé et dopé à l'Eu avec différentes concentrations de Eu.

4.2.1 Analyse des image

Le calcul statistique de la distribution de la taille des grains de l'échantillon étudié a été analysé à l'aide des logiciels ImageJ. Le nombre de grains en fonction de la taille des grains a été représenté sur la Figure 4-5 (à : ZnO non dopé et b : ZnO dopé à l'Eu). Nous avons estimé la taille moyenne des grains qui est d'environ $0,11 \mu\text{m}$ pour le ZnO non dopé. Mais pour le ZnO dopé à l'Eu, elle est d'environ $0,2 \mu\text{m}$.

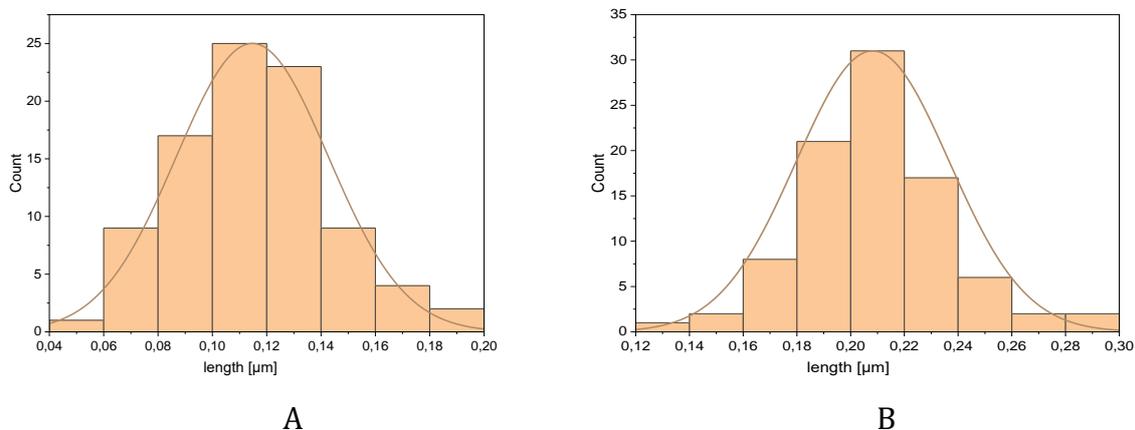


Figure 4-5 : la distribution statistique gaussien

4.2.2 Analyse de la composition chimique

L'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) nous a permis de vérifier la composition chimique de ces couches.

Les cartographies des éléments de Zn, O et Eu présentées dans la Figure 4-6, montrent la même distribution spatiale, indiquant une distribution uniforme des éléments dans les couches synthétisées et démontrant que les couches de ZnO sont dopées de manière homogène avec Eu. Comme le montre la Figure 4-6, Zn, O, Eu étaient les éléments dominants dans les couches déposées.

Par conséquent, la cartographie EDX et MEB confirme le dopage Eu dans les couches de ZnO.

4.2.3 Microanalyse EDX

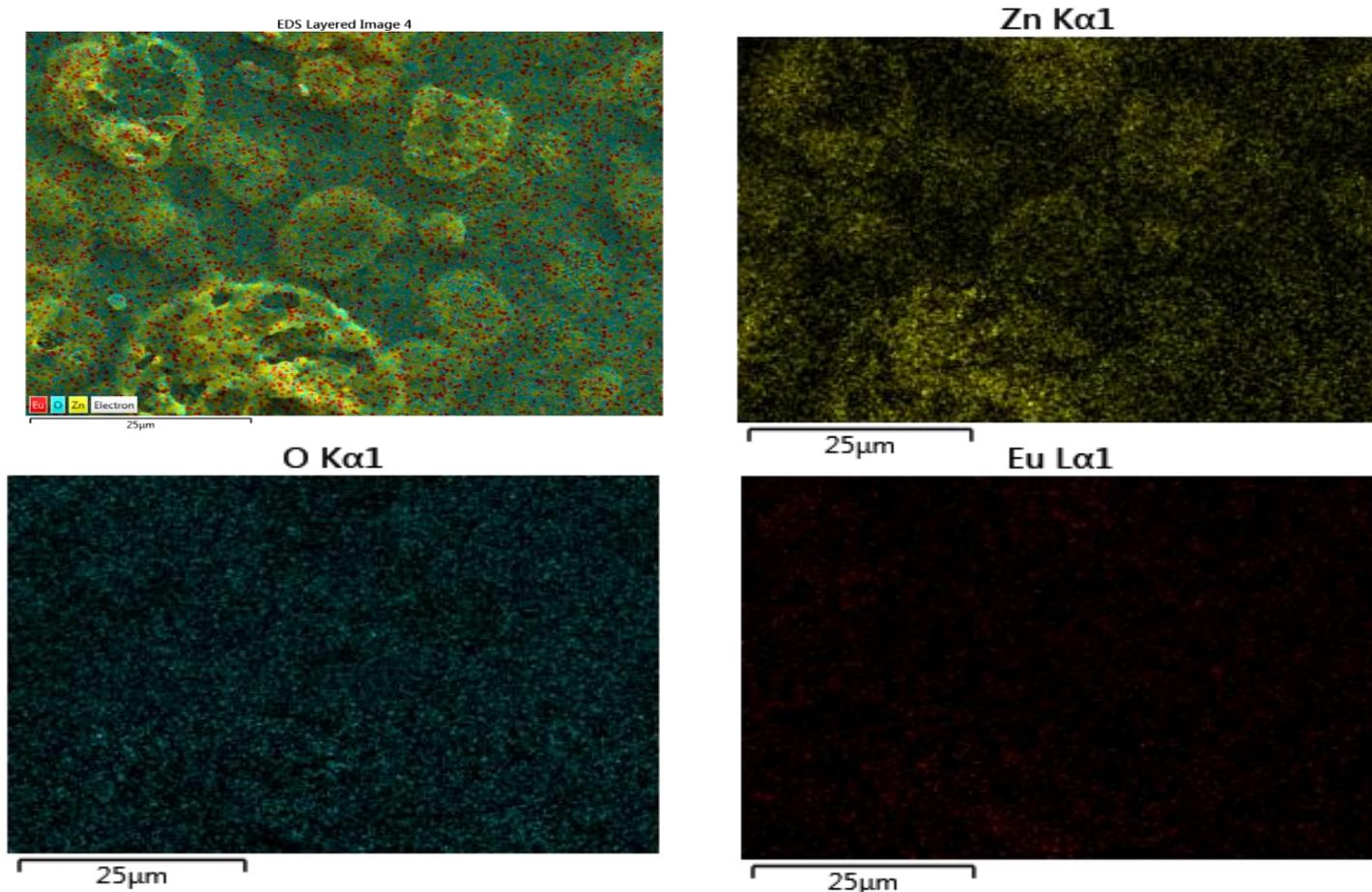


Figure 4-6 Image de cartographie par MEB pour une couche de ZnO dopé à l'Eu à 3 at %.

Figure 4-6 : Image de cartographie par MEB pour une couche de ZnO dopé à l'Eu à 3 at %.

Analyse Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) des couches de ZnO et de ZnO dopé à l'Eu

Afin d'évaluer la composition chimique de la surface et les états chimiques des couches de ZnO et de ZnO dopé à l'Eu obtenues. Une analyse XPS a été réalisée sur les couches de ZnO et de ZnO dopé à 4% d'Eu. Les niveaux de cœur XPS suivants ont été analysés pour des déterminations quantitatives : O 1s, C 1s, Zn 2p, et Eu 3d. La déconvolution a été réalisée à l'aide du logiciel spécialisé CASA. Les intensités intégrales ont été calibrées en utilisant les facteurs de sensibilité relative (RSF), de transmission (T) et de libre parcours moyen électronique (MFP) tels qu'indiqués par la base de données du logiciel CASA. Un fond de Shirley a été extrait de tous les spectres. L'étalonnage des spectres a été effectué en fixant la ligne adventice du C 1s à 284,6 eV. La pulvérisation d'ions Ar a été effectuée pendant 30 minutes à 1000V Ar, ce qui équivaut à une profondeur de $\sim 0,3$ nm. Une pulvérisation supplémentaire d'ions Ar n'a pas été envisagée car elle pourrait endommager l'échantillon et réduire artificiellement l'état d'oxydation réel des éléments.

Les spectres XPS des lignes de niveau du noyau de Zn 2p et Eu 3d correspondant à l'échantillon de ZnO dopé à 4%Eu sont présentés dans la Figure 4-7. Les états chimiques observés selon [NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2000), doi:10.18434/T4T88K] sont Zn²⁺ et Eu³⁺.

La déconvolution du spectre 2p de Zn a obtenu les pics du doublet 2p (3/2) et 2p (1/2) positionnés à 1020,91 et 1043,97 eV. Le doublet positionné à des énergies de liaison plus faibles, à savoir 1018,84 et 1041,90 eV, est attribué aux états de surface de Zn²⁺. Deux satellites positionnés à 1022.2 et 1045.44eV ont également été utilisés dans la déconvolution des spectres. Des études précédentes [M. Stefan et al. Applied Surface Science 390 (2016) 248-259 ; <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.084>] la déconvolution des spectres Eu 3d a été réalisée en prenant en compte les différentes caractéristiques liées aux états finaux criblés et au fractionnement des multiplets. Les traits principaux sont positionnés à 1132,6 eV pour 3d (5/2) et 1162,2 eV pour 3d (3/2). Deux caractéristiques satellites de type "shake-up" pour chacune des deux raies principales sont présentes à 1134,30 et 1164,15 eV. De même, deux paires de satellites d'abaissement sont observées à 1123,89, 1126,75, 1153,17 et 1155,70 eV.

XPS est une technique d'analyse de surface, donc la stœchiométrie de l'échantillon analysé n'est pas celle attendue, en raison des défauts de surface. La concentration calculée de Eu est de 5,5%.

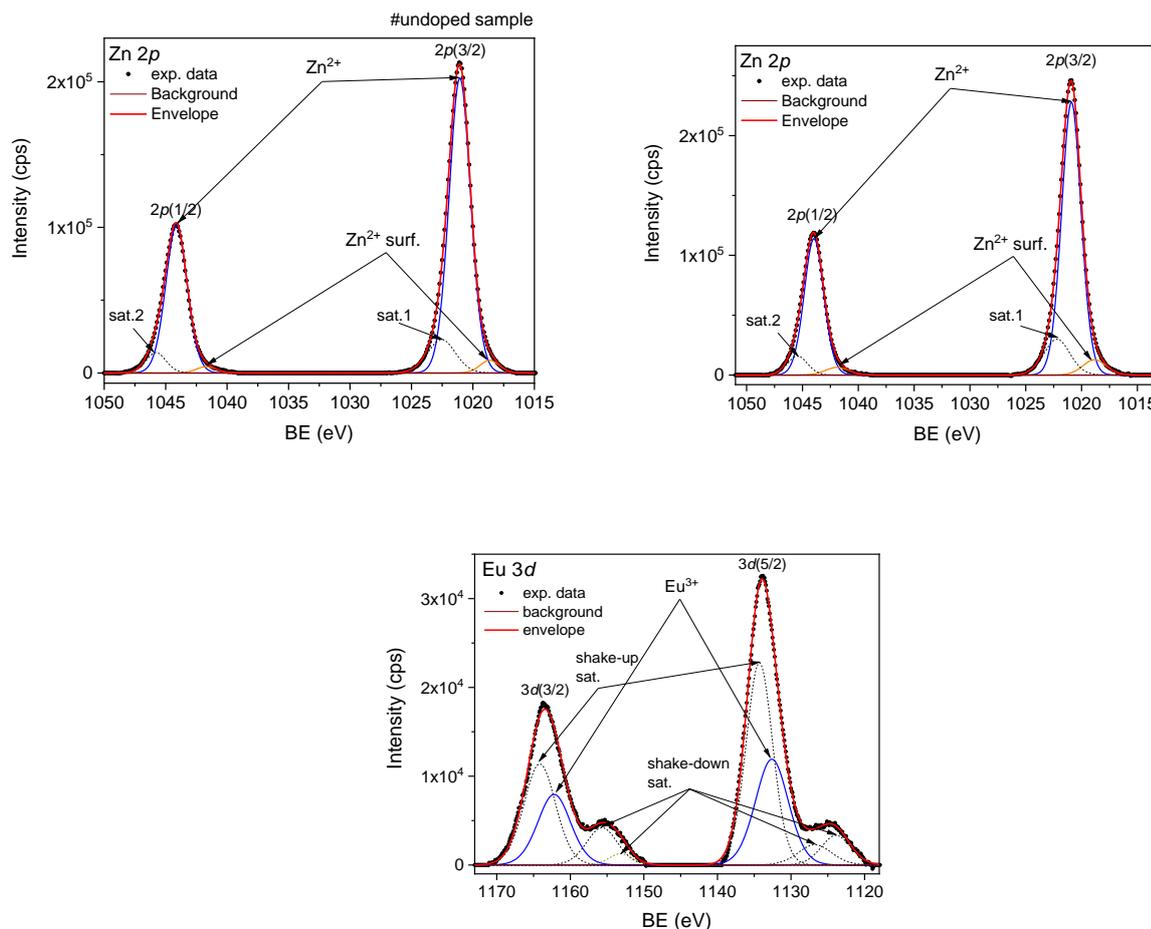


Figure 4-7 : Spectres XPS

Figure 4-7. Spectres XPS de (a) la ligne des niveaux du cœur de Zn 2p correspondant au ZnO, et (b et c) la ligne des niveaux du cœur correspondant à Zn 2p et Eu 3d, de la couche de ZnO dopée à 4% Eu.

Table 7. Atomic concentrations (at%) of zinc, oxygen, and europium elements calculated through the Zn 2p_{3/2}, O 1s, and Eu 3d_{5/2} signals using CasaXPS software.

Sample	Element (at%)		
	Zn	O	Eu
ZnO	43.95	56.05	0.00
4%Eu-ZnO	40.26	55.56	4.18

Tableau 7 résultat de XPS

4.3 Les propriétés optiques

Propriétés optiques

Transmittance et énergie de bande interdite

L'énergie de la bande interdite optique des couches de ZnO non dopé et ZnO dopé à l'Eu a été étudiée à l'aide d'un UV-visible dans la gamme 200-1100 nm.

La figure 4-8 montre les propriétés optiques des couches de ZnO dopé et ZnO dopé à l'Eu (déposées sur un substrat de verre) mesurées au moyen d'une mesure de transmission dans la gamme 200-1100 nm (a). Les couches présentent une transmittance moyenne d'environ 70% dans la région visible et une forte augmentation de l'absorption à environ 375 nm qui est due à l'absorption de la bande interdite optique (transition de bande à bande) du ZnO. Le dopage à l'Eu a eu un impact léger sur la transmission des couches, alors qu'il n'y avait pas de diminution ou d'augmentation systématique due à la concentration de Eu.

Les bandes interdites optiques des échantillons ont été calculées à partir des données de transmission en utilisant l'équation de Tauc donnée comme suit [89]

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^{0.5} \quad \text{Équation 11}$$

Où α , h , ν , B et E_g définissent respectivement le coefficient d'absorption, la constante de Planck, la fréquence, une constante et la bande interdite. Les informations détaillées sur l'énergie de la bande interdite à partir de l'équation de Tauc peuvent être trouvées dans les références [90]. Les résultats de la bande interdite obtenus sont donnés dans la figure 4-9.

Les valeurs calculées de E_g sont comprises entre 3.251-3.258 eV. De ces résultats, on peut voir que les valeurs de E_g ont tendance à augmenter avec l'augmentation de la concentration de Eu. Des observations similaires ont été faites dans la littérature pour les couches de ZnO dopées à l'Eu [91]. De plus, certaines variations sont observées dans la figure 4-9. En effet, la valeur E_g de ZnO augmente de 3.251eV à 3.273eV avec 1 at. % d'Eu puis diminue à 3.245eV pour 2 at. % de Eu, puis elle augmente encore à 3.268eV pour 3 at. % de Eu. L'augmentation de E_g de la couche de ZnO avec 1 at. % d'Eu est le résultat possible de l'effet Burstein-Moss (effet BM) qui peut être expliqué comme suit :

Lorsque la concentration de porteurs dans une couche dopée augmente, le niveau de Fermi se déplace dans la bande de conduction, ce qui entraîne une bande optique plus large [92]

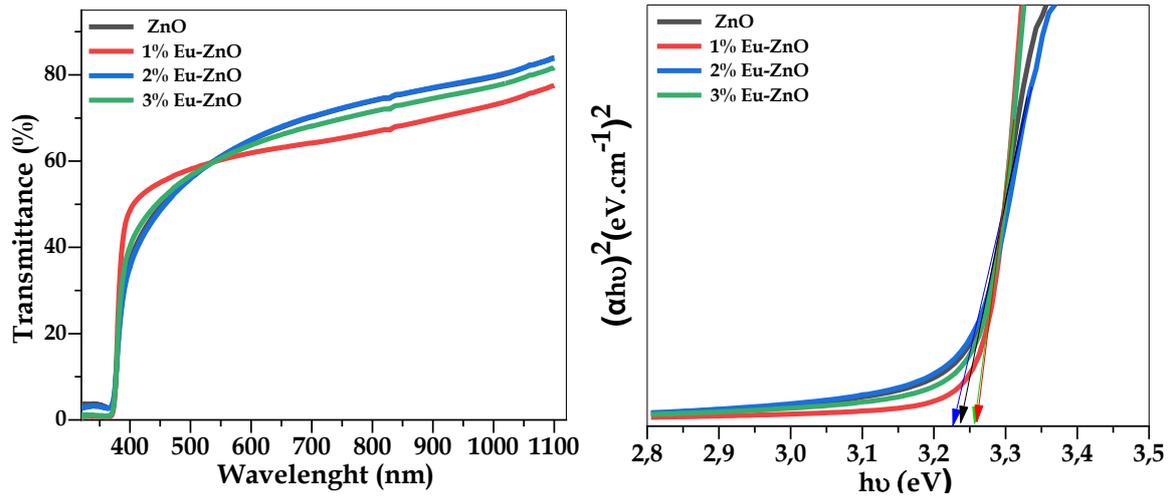


Figure 4-8 : (a) Transmittance optique et (b) énergies de la bande interdite des couches minces de ZnO non dopé et ZnO dopé à l'Eu à 1, 2 et 3 %.

Références:

- [1] H. Alloul, Physique des électrons dans les solides: Structure de bandes, supraconductivité et magnétisme. I, Editions Ecole Polytechnique, 2007.
- [2] Y.G. Habba, in, Université Paris-Est, 2017.
- [3] Z.C. Feng, Handbook of zinc oxide and related materials: volume two, devices and nano-engineering, CRC press, 2012.
- [4] A. TAABOUCHE, in, Université de Constantine 1, 2010.
- [5] in.
- [6] J. Gröttrup, I. Paulowicz, A. Schuchardt, V. Kaidas, S. Kaps, O. Lupan, R. Adelung, Y.K. Mishra, Ceramics International, 42 (2016) 8664-8676.
- [7] Y.A. Chibane, C. Bencharif, S. Benzitouni, (2020).
- [8] A. DJAFOUR, M.S. AIDA, B. AZOUI, Annals of Science and Technology, 7 (2015) 9-9.
- [9] T.K. Gupta, Journal of the American Ceramic Society, 73 (1990) 1817-1840.
- [10] Z.-J. Liu, J.-Y. Gan, T.-R. Yew, Applied Physics Letters, 100 (2012) 153503.
- [11] J. You, X. Zhang, S. Zhang, H. Tan, J. Ying, Z. Yin, Q. Zhu, P.K. Chu, Journal of Applied Physics, 107 (2010) 083701.
- [12] J. Xu, Q. Pan, Z. Tian, Sensors and Actuators B: Chemical, 66 (2000) 277-279.
- [13] V.K. Yemmireddy, in, University of Georgia, 2015.
- [14] S.E. Cross, B. Innes, M.S. Roberts, T. Tsuzuki, T.A. Robertson, P. McCormick, Skin pharmacology and physiology, 20 (2007) 148-154.
- [15] D. Craig, W. Davidson, A. Juve, Rubber Chemistry and Technology, 24 (1951) 275-284.
- [16] M. HADJAB, in, Université de Sidi Bel Abbès-Djillali Liabes, 2020.
- [17] T. Suntola, Thin solid films, 216 (1992) 84-89.
- [18] D. Ochoa, (2001).
- [19] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee, Thin solid films, 17 (2009) 5157-5160.
- [20] S. Boubenia, in, Université de Tours, 2019.
- [21] H.-I. Lin, D.-S. Wu, K.-C. Shen, R.-H. Horng, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2 (2013) P400.
- [22] A. Jouy, in, Université Paris-Saclay (ComUE), 2018.
- [23] W. Geng, Y. Du, W. Jin, W. Wei, Y. Hu, J. Li, Scientific reports, 6 (2016) 1-8.
- [24] F. Pan, C. Song, X. Liu, Y. Yang, F. Zeng, Materials Science and Engineering: R: Reports, 62 (2008) 1-35.
- [25] M. Raybaut, M. Barbier, J.-M. Melkonian, J.-B. Dherbecourt, A. Godard, M. Lefebvre, Photoniques, (2011) 39-43.
- [26] L. Zhu, W. Zeng, Sensors and Actuators A: Physical, 267 (2017) 242-261.
- [27] A. Fujishima, K. Honda, nature, 238 (1972) 37-38.
- [28] J.L. Yang, S.J. An, W.I. Park, G.C. Yi, W. Choi, Advanced materials, 16 (2004) 1661-1664.
- [29] F. Xu, Z.-Y. Yuan, G.-H. Du, T.-Z. Ren, C. Bouvy, M. Halasa, B.-L. Su, Nanotechnology, 17 (2006) 588.
- [30] H. Katto, Y. Koga, Journal of the Electrochemical Society, 118 (1971) 1619.
- [31] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N.H.M. Kaus, L.C. Ann, S.K.M. Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad, Nano-micro letters, 7 (2015) 219-242.
- [32] C. Corinaldesi, F. Marcellini, E. Nepote, E. Damiani, R. Danovaro, Science of The Total Environment, 637 (2018) 1279-1285.
- [33] W. Lin, Y. Xu, C.-C. Huang, Y. Ma, K.B. Shannon, D.-R. Chen, Y.-W. Huang, Journal of Nanoparticle Research, 11 (2009) 25-39.
- [34] T. Ait-Ahcène, (2007).
- [35] S. Benramache, in, Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.
- [36] Y. Benkhetta, in, 2013.
- [37] Ü. Özgür, V. Avrutin, H. Morkoç, Zinc oxide materials and devices grown by molecular beam Epitaxy, in: Molecular Beam Epitaxy, Elsevier, 2018, pp. 343-375.

- [38] V.A. Coleman, C. Jagadish, Basic properties and applications of ZnO, in: Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures, Elsevier, 2006, pp. 1-20.
- [39] E.H. Kisi, M.M. Elcombe, Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 45 (1989) 1867-1870.
- [40] D. Mora Fonz, in, UCL (University College London), 2016.
- [41] Q. Wang, D. Zhang, Z. Xue, X. Zhang, Optical Materials, 26 (2004) 23-26.
- [42] C. Tang, M.J. Spencer, A.S. Barnard, Physical Chemistry Chemical Physics, 16 (2014) 22139-22144.
- [43] R. Parize, in, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2017.
- [44] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins, Advanced materials, 24 (2012) 2945-2986.
- [45] F.-G. Kuang, X.-Y. Kuang, S.-Y. Kang, M.-M. Zhong, X.-W. Sun, Materials Science in Semiconductor Processing, 31 (2015) 700-708.
- [46] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, Morkoç, Journal of Applied Physics, 98 (2005) 11.
- [47] E. Bachari, G. Baud, S.B. Amor, M. Jacquet, Thin solid films, 348 (1999) 165-172.
- [48] T. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography, 35 (2000) 1193-1202.
- [49] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.-H. Fischer, Applied Physics Letters, 80 (2002) 3518-3520.
- [50] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. Gu, T. Fahidy, Journal of Physics D: Applied Physics, 31 (1998) L71.
- [51] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, Journal of Crystal Growth, 201 (1999) 627-632.
- [52] J. Phillips, Science, 169 (1970) 1035-1042.
- [53] M. Toubane, in, Université M'hamed Bougara: Faculté des sciences, 2017.
- [54] L. Yang, in, Littoral, 2012.
- [55] A. Mortezaali, R. Moradi, Sensors and Actuators A: Physical, 206 (2014) 30-34.
- [56] L. Rocha, C. Foschini, C. Silva, E. Longo, A. Simões, Ceramics International, 42 (2016) 4539-4545.
- [57] K. Byrappa, A. Subramani, S. Ananda, K. Rai, R. Dinesh, M. Yoshimura, Bulletin of materials science, 29 (2006) 433-438.
- [58] S. Navarro, J. Fenoll, N. Vela, E. Ruiz, G. Navarro, Journal of hazardous materials, 172 (2009) 1303-1310.
- [59] G. Hunter, C.H. Rochester, A.G. Wilkinson, J. Paton, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 92 (1996) 5093-5101.
- [60] R. Saravanan, V.K. Gupta, V. Narayanan, A. Stephen, Journal of Molecular Liquids, 181 (2013) 133-141.
- [61] P. Martin, Introduction to surface engineering and functionally engineered materials, John Wiley & Sons, 2011.
- [62] K. Seshan, D. Schepis, Handbook of thin film deposition, William Andrew, 2018.
- [63] R.F. Bunshah, Deposition technologies for films and coatings: developments and applications, 1982.
- [64] D. Mattox, John Wiley & Sons, New York, (1998).
- [65] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Vacuum, 56 (2000) 159-172.
- [66] P. Kelly, R. Arnell, W. Ahmed, Surface engineering, 9 (1993) 287-292.
- [67] S. Ricciardi, Germany: LAP Lambert Academic Publishing, (2012) 978-3659190117.
- [68] J. Stokes, in, PhD thesis, 2003.
- [69] G. Cao, Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications, Imperial college press, 2004.
- [70] J.-O. Carlsson, P.M. Martin, Chemical vapor deposition, in: Handbook of Deposition Technologies for films and coatings, Elsevier, 2010, pp. 314-363.
- [71] K.K. Schuegraf, K. Seshan, Handbook of thin film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications, Elsevier, 2001.
- [72] O.O. Abegunde, E.T. Akinlabi, O.P. Oladijo, S. Akinlabi, A.U. Ude, AIMS Materials Science, 6 (2019) 174-199.
- [73] M. Perotin, J. Bougnot, J. Marucchi, M. Marjan, M. Savelli, Revue de Physique Appliquée, 15 (1980) 585-593.
- [74] A. Douayar, (2013).
- [75] R. Chamberlin, J. Skarman, Journal of the Electrochemical Society, 113 (1966) 86.
- [76] D.B. Williams, C.B. Carter, X-ray Spectrometry, in: Transmission Electron Microscopy, Springer, 2009, pp. 581-603.
- [77] A. Guinier, in, Dunod, 1964.
- [78] A. El Fakir, (2017).

- [79] Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen, A. Wang, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 4543-4547.
- [80] J. Pannetier, *Formation permanente du CNRS, Nantes*, (1995).
- [81] F. Bouaichi, in, *UNIVERSITE DE MOHAMED KHIDER BISKRA*, 2010.
- [82] D. Joy, C. Joy, *Journal of microscopy*, 221 (2006) 84-88.
- [83] E. Haye, in, *Université de Lorraine*, 2016.
- [84] S. Amelinckx, D. Van Dyck, J. Van Landuyt, G. van Tendeloo, *Electron microscopy: principles and fundamentals*, John Wiley & Sons, 2008.
- [85] S. Boulmelh, (2015).
- [86] T. Taouririt, in, 2014.
- [87] M. Gerl, J.-P. Issi, *Physique des matériaux*, PPUR presses polytechniques, 1997.
- [88] F. Caillaud, A. Smith, J.-F. Baumard, *Journal of the European Ceramic Society*, 7 (1991) 379-383.
- [89] J. Tauc, *Optical properties of amorphous semiconductors*, in: *Amorphous and liquid semiconductors*, Springer, 1974, pp. 159-220.
- [90] S.T. Tan, B. Chen, X. Sun, W. Fan, H.S. Kwok, X. Zhang, S. Chua, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 013505.
- [91] M. Najafi, H. Haratizadeh, *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11 (2015) 101-113.
- [92] E. Burstein, *Physical Review*, 93 (1954) 632.

Conclusion général

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces de ZnO non dopé et de ZnO dopé à l'euporium et nous avons présenté les résultats de la synthèse par spray pyrolyse et leur caractérisation par une étude structurale, chimique, optique des couches minces.

Le procédé de spray pyrolyse est la méthode la plus adaptée pour l'élaboration de couches minces 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 physico-chimiques de l'oxyde de zinc. Le dopage du ZnO avec des éléments appropriés peut améliorer les caractéristiques pour ses applications.

الملخص

في هذا العمل قمنا بتطوير أغشية رقيقة من ZnO و ZnO منشط باليوروبيوم (0% إلى 3%) بواسطة الانحلال الحراري بالرش. طورت العينات عند درجة حرارة 450 درجة مئوية. تم معاينة الأغشية الرقيقة التي تم الحصول عليها بواسطة: -حيود الأشعة السينية، -القياس الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية ، -الفحص المجهر الإلكتروني (SEM) و EDX التركيب الكيميائي. (أكد XRD تكوين ZnO بهيكل سداسي الشكل هيكل Wurtz مع اتجاه تفضيلي على طول (002). تحليل SEM لأفلام ZnO غير منشطة و ZnO منشطة 1 (Eu) 2% 3% . قدم شكلاً متجانساً. أظهر توصيف الأغشية الرقيقة بواسطة القياس الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية أن جميع الأفلام قدمت إرسال بصري أعلى من 80% في المرئي.

Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces de ZnO et de ZnO dopé à l'Europium (0% à 3%) en utilisant spray pyrolyse. Les échantillons ont été élaborés à des températures (450°C).

La caractérisation des couches minces obtenues a été faite par

- Diffraction des rayons X,
- spectrophotométrie UV-visible,
- microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX (composition chimique).

La XRD a permis de confirmer la formation de ZnO avec une structure hexagonale de type Würtzite avec une orientation préférentielle suivant (002).

Analyse MEB des couches de ZnO non dopées et dopées (Eu) 1% 2% 3%. Il présente une morphologie de surface homogène.

La caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible des couches minces obtenues a montré que toutes les couches présentent une transmission optique supérieure à 80% dans le visible.

Abstract

In this work, we developed thin films of ZnO and Europium-doped ZnO (0% to 3%) using spray pyrolysis. The samples were grown at temperatures (450°C).

The characterization of the thin films obtained was done by

- X-ray diffraction,
- UV-visible spectrophotometry,
- scanning electron microscopy (SEM) and EDX (chemical composition).

XRD confirmed the formation of ZnO with a hexagonal structure of Würtzite type with a preferential orientation following (002).

SEM analysis of undoped and doped ZnO layers (Eu) 1% 2% 3%. It presents a homogeneous surface morphology.

The characterization by UV-Visible spectrophotometry of the obtained thin films showed that all the layers present an optical transmission higher than 80% in the visible.