

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département Génie Mécanique



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Génie des procédés des matériaux

Domaine : Génie des procédés

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Thème

**Étude des propriétés de photoluminescence et morphologiques
des couches minces de ZnO dopées à l'azote**

- ❖ Présenter par : 1) MOULKRALOUA RIM RAJAA
2) MOHAMED ABID YOUSRA

Membres de jury :

- | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------|
| ❖ Mcb.MOHAMEDI Mohamed walid | Universitaire Ain-Temouchent | Président |
| ❖ Pr.Ech-Chergui Abdelkader Nebatti | Universitaire Ain-Temouchent | Examinateur |
| ❖ Dr. HAMAIDA Kheira | Universitaire Ain-Temouchent | Encadrant |
| ❖ Dr. GUEZZOUL M'hamed | Ecole nationale polytechnique d'Oran | Co-Encadrant |

Année Universitaire 2023/2024

Remerciement

*Nous remercions tout d'abord, notre dieu qui nous a donné la
force pour*

Terminer ce travail de recherche.

*On tient à remercier Madame Hamaidakheira, pour avoir
encadré ce modeste travail. Et Dr GUEZZOUL M'hamed
Ecole nationale polytechnique d'Oran On tient à lui exprimer ici
toute notre gratitude de nous avoir accueilli dans son groupe de
recherche, et de nous avoir permis de faire ce travail.*

*Nous voudrions remercier aussi les membres du jury qui nous ont
fait l'honneur d'examinerCe travail,*

*Monsieur le professeur comme président du jury qui ont
manifesté l'amabilité d'examiner ce travail.*

*Ce travail est achevé aux seins du laboratoire « labmat » de
l'ENPO-MA (Ecole Nationale Polytechnique MAURICE Audin
d'Oran.*

*Enfin, on tient à remercier nos familles et particulièrement nos
parents, qui nous ont*

Toujours soutenue pendant nos études.

Dédicace :

A nos parents

A nos frères et sœurs

A nos familles

A tous ceux et celles qui nous sont

Chers

Résumé :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau TCO possédant des propriétés physiques intéressantes qui font de lui un matériau parmi les matériaux les plus prometteurs pour l'utilisation dans différents domaines tels que la piézoélectricité, l'effet photovoltaïque et l'optoélectronique.

Cette recherche contribue au corpus croissant de connaissances sur les couches minces de ZnO dopées à l'azote, offrant une investigation détaillée de leurs propriétés morphologiques et de photoluminescence. Les résultats de cette étude peuvent avoir des implications pour la conception et l'optimisation de matériaux de ZnO dopés à l'azote, notamment pour des applications dans les capteurs, les cellules solaires et d'autres dispositifs optoélectroniques. De plus, l'utilisation de la technique de spray pyrolyse offre une méthode évolutive et rentable pour la synthèse de ZnO dopé à l'azote, renforçant ainsi son potentiel pour des applications industrielles.

Mots clés : Spectroscopie, Microscopie, oxydes de zinc, dopage, Luminescence, XPS.

Abstract:

Zinc oxide (ZnO) is a TCO material possessing interesting physical properties which place it among the most promising materials for use in different fields such as piezoelectricity, the photovoltaic effect, optoelectronics.

This research contributes to the growing body of knowledge on nitrogen-doped ZnO thin films, providing a detailed investigation of their morphological and photoluminescence properties. The results of this study may have implications for the design and optimization of nitrogen-doped ZnO materials, particularly for applications in sensors, solar cells, and other optoelectronic devices. Additionally, the use of spray pyrolysis technique offers a scalable and cost-effective method for the synthesis of nitrogen-doped ZnO, thereby enhancing its potential for industrial applications.

ملخص:

أكسيد الزنك (ZnO) عبارة عن مادة TCO ذات خصائص فيزيائية مثيرة للاهتمام تضعها بين أكثر المواد الواعدة للاستخدام في مجالات مختلفة مثل الكهرباء الضغطية، والتأثير الكهروضوئي، والإلكترونيات الضوئية. يساهم هذا البحث في تنامي المعرفة حول الأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك المشبعة بالنيتروجين، مما يوفر دراسة تفصيلية لخصائصها المورفولوجية والضيائية. قد يكون لنتائج هذه الدراسة آثار على تصميم وتحسين مواد أكسيد الزنك المشبعة بالنيتروجين، خاصة بالنسبة للتطبيقات في أجهزة الاستشعار والخلايا الشمسية والأجهزة الإلكترونية الضوئية الأخرى. بالإضافة إلى ذلك، فإن استخدام تقنية الانحلال الحراري بالرش يوفر طريقة قابلة للتطوير وفعالة من حيث التكلفة لتخليق أكسيد الزنك المخدر بالنيتروجين، مما يعزز إمكاناته للتطبيقات الصناعية.

Liste des figures :

Chapitre I :

Figure I.1 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rock Salt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. [2]

Figure I.2 : Schéma de la structure d'une cellule solaire [3].

Figure I.3 : Diagramme schématisé du dépôt CVD.

Figure I.4 : Schéma de principe de dépôt de films par la voie sol-gel.

Figure I.5 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en courant continu.

Chapitre II :

Figure II.1 : Techniques de dépôt des couches minces.

Figure II.2 : schéma descriptif du principe de spray.

Figure II.3 : Schéma de la technique de pulvérisation spray. 1-hotte aspirante, 2-plaque chauffante, 3-régulateur de température, 4-substrat, 5-gicleur, 6-solution, 7-pompe doseuse, 8-système d'entraînement, 9-moteur d'entraînement, 10-pompe à air et 11- thermocouple de contrôle.

Figure II.4 : Présentation des différents processus Spray en fonction de la température de dépôt.

Figure II.5 : Modes de croissance de la couche mince.

Figure II.6 : Schéma d'un diffractomètre de rayons X (<http://lermps.utbm.fr>).

Figure II.7 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (<http://neel.cnrs.fr>).

Figure II.8 : Schéma récapitulatif d'un microscope à force atomique [10].

Figure II.9 : Equipement du microscope AFM utilisé au niveau du Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique MAURICE Audin d'Oran (ENPO-MA).

Figure II.10 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM en mode dynamique.

Figure II.11. : fenêtrés principales de traitement d'images AFM suivant le logiciel Nano surf 3000.

Figure II.12 : Spectrophotomètre UV-Visible-IR, de marque Agilent type Carry 5000.

Figure II.12 : schéma de principe de spectrophotomètre UV-Visible-IR, de marque Agilent type Carry 5000.

Figure II.13 : Expérience typique d'une mesure de spectre de photoluminescence.

Figure II.14: Schéma de principe de la luminescence induite par l'interaction rayonnement-matière.

Figure II.15: Equipement de la PL.

Figure II.16: Schéma de principe de l'effet photoélectrique en XPS.

Figure II.17: Schéma de principe d'une mesure de photoémission.[19].

Figure II.18: Représentation schématique d'une analyse de surface sous ultravide (UHV).

Figure II.19: Image des équipements du système UHV-scient omicron, installé au niveau du laboratoire matériaux « LABMAT » -ENP-MA Oran.

Chapitre III :

Figure III. 1 : spectre XPS générale du film ZnO dopée azote enregistré en utilisant ($h\nu = 1486.6$ eV).

Figure III. 2 : Images AFM (2D) et (3D) de ZnO de dimension ($2 \mu\text{m}$) enregistré (0% ,1%, 7%, 15%).

Figure III.3: Spectre PL de film ZnO dopée azote (0%, 1%, 7%,15%) avec la déconvolution Gaussienne.

Liste des tableaux :

Chapitre I :

Tableau I.1.Électronégativité ainsi que les rayons ioniques des atomes d'oxygène et d'azote en coordinence tétraédrique.

Chapitre III :

Tableau III. 1 : Energies de liaisons des pics attribués aux états électroniques de Zn, O, N et C

Tableau III.2: défauts correspondant au pic déconvolué dans les spectres PL de ZnO et NZnO.

Liste des abréviations :

- **ZnO:** l'oxyde de zinc
- **SnO₂ :** dioxyde d'étain
- **TCO :** Les oxydes transparents conducteurs
- **ITO :** oxyde d'indium -étain
- **DEL :** de la diode électroluminescente
- **TLC :** Thin Layer Chromatography.
- **CVD :** Le dépôt chimique en phase vapeur
- **MOCVD :** dépôt chimique métallo-organique en phase vapeur

- **ALD** : dépôt de couche atomique
- **PVD** : Physical Vapor Déposition
- **PLD** : pulsed laser déposition
- **MBE** : Épitaxie par jet moléculaire
- **DRX** : diffraction par rayons X
- **FWHM**: Full Width at Half Maximum
- **PDF** : Powder Diffraction File
- **JCPDS** : Joint Commette Powder Diffraction Standards
- **AFM** : microscopie à force atomique
- **Ra** : Rugosité moyenne
- **RMS** : Rugosité moyenne quadratique
- **PL** : photoluminescence
- **XPS** : spectrométrie photo électronique X.
- **ESCA** : spectroscopie électronique pour l'analyse chimique
- **UHV** : ultra high voltage.
- **At%** : concentration atomique
- **(VO)** : Défaut de zinc d'oxygène,
- **(Zni)** : Défaut de zinc interstitiel,
- **(VZn)** : Défaut de zinc vacances,
- **(Nsi)** : Défaut d'azote interstitiel,
- **(VN)** : Défaut d'azote vacances,
- **(VN_ON)** : Défaut de complexe d'azote

Table des matières

Remerciement

Dédicace	
Résumé	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction Général	02

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction	05
I.1 Propriétés du ZnO	05
I.1.1 propriétés structurales	05
I.1.2 Propriété électroniques	06
I.1.3 Propriétés optiques	06
I.1.4 Propriétés électriques.....	06
I.1.5 Propriétés thermiques.....	07
I.2 le choix du ZnO	07
I.3 Applications des couches minces ZnO	07
I.3.1 Capteurs de gaz.....	08
I.3.2 cellules solaires	08
I.3.3 Diodes électroluminescentes	09
I.3.4 Autre applications.....	09
I.4 Définition d'une couche mince	09
I.5 Synthèse du ZnO en couche mince.....	10
I.5.1 Processus chimique	10
I.5.2 processus physique.....	12
I.5.2.1 processus thermique	12
I.5.2.2 processus pulvérisation cathodique.....	12
I.6 dopage ZnO.....	13
I.6.1. DOPAGE TYPE-N DE L'OXYDE DE ZINC.....	13
I.6.2. DOPAGE TYPE-P DE L'OXYDE DE ZINC.....	13
I.6.2.1. DOPAGE EXTRINSEQUES AVEC LES METAUX DES GROUPES 1 ET 11.	14
I.6.2.2. DOPAGE A L'AZOTE ET SUBSTITUTION DES SITES D'OXYGENE.	14
Conclusion	16

Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc dopée

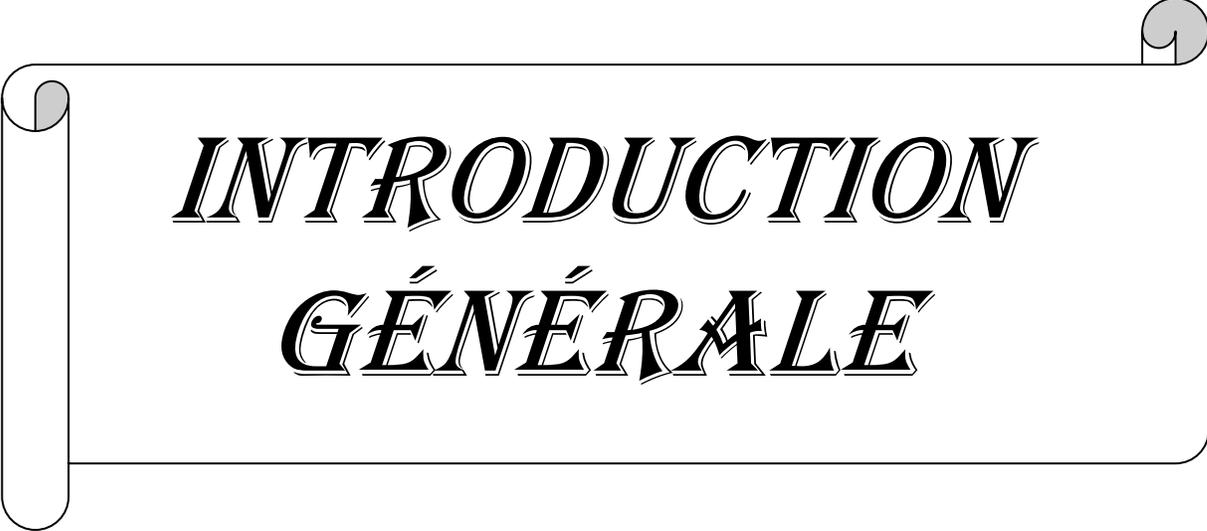
I. Introduction.	18
II Processus de dopage....	41

II.1. Préparation des Précurseurs.....	41
II.2. Préparation de la Solution de Pulvérisation....	41
II.3. Préparation du Substrat.....	41
II.4. Configuration du Système de Pulvérisation.....	42
II.5. Procédure de Dépôt par Pulvérisation....	42
II.6. Traitement Thermique Post-Dépôt.....	42
III. Techniques d'élaborations des couches minces d'Oxyde de Zinc	18
III.1. Technique de dépôt « Spray pyrolyses »	19
III.1.1. définition... ..	19
III.1.2. Principe.....	19
III.1.3. Equipement de la technique.....	20
Système de chauffage.....	21
Pulvérisateur (ou Gicleur....	21
Moteur d'entraînement.....	21
Thermocouple de contrôle.....	21
III.1.4. Processus de dépôt.....	21
1). Génération de l'aérosol....	21
2). Transport de l'aérosol....	21
3). Décomposition du précurseur....	21
III.1.5. Mécanismes de la formation de la couche.....	22
1). Nucléation....	22
2). Croissance.....	22
IV.1.6. Paramètres de dépôt....	23
IV. Méthodes de caractérisation des films obtenus....	24
IV. 1. Microscope à force atomique (AFM)....	24
IV.1.1. Principe.....	24
IV.1.2. Equipement AFM "Nano surf Flex AFM".....	26
Le contrôleur C3000....	26
Tête de scan Flex AFM....	27
Caméra vidéo Flex AFM.	28
IV.1.3. Modes de scan.	29
Mode statique.....	29
Mode dynamique.	29
IV.1.4. Traitement des images.....	30
IV. 2. Photoluminescence....	31
IV.2.1. Définition....	31
IV.2.2. Principe.....	32
IV.2.3. Instrumentations....	33
V. La spectroscopie XPS.....	35

V.1. Principe de la photoémission.....	36
V. 2. Instrumentation : Description du bâti ultravide (système UHV)	37
VI. Conclusion.....	39

Chapitre III : Résultats et discussions

III. 1. Introduction...	41
III.2. Détails expérimentaux.....	41
III.2.1. Détails de caractérisation.....	42
III.2.2. L'effet de dopage de l'azote sur couche mince ZnO.	43
III.3.1. Les résultats XPS.....	43
III.3.2. Les résultat AFM.....	45
III.3.3. Résultats Photoluminescence.....	47
III.2. Conclusion.....	49
Conclusion générale.....	51
Référence	

A decorative scroll graphic with a black outline and a light gray shadow, featuring a rolled-up edge on the left and a small circular tab on the right. The text is centered within the scroll.

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) en couches minces, sont des matériaux qui présentent une bonne transparence optique dans le domaine du visible et une conductivité électrique élevée. Ces deux caractéristiques des TCO dépendent de la nature, du nombre et de l'arrangement atomique des cations métalliques dans la structure oxyde cristalline, de la morphologie de la couche et de la présence des défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène et des interstitiels du métal) ou extrinsèques (dopants)

L'oxyde de zinc est actuellement une option privilégiée en raison de sa disponibilité élevée et de sa non toxicité. En outre, il est possible d'augmenter de plusieurs ordres de grandeurs la conductivité électrique du ZnO en le dopant avec des cations trivalents ou des anions adaptés. Grâce à sa bande interdite étendue de 3,37 eV, elle est transparente aux rayonnements visibles et infrarouges. En outre, le ZnO possède une énergie de liaison excitonique élevée (60 meV). Ainsi, l'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur qui présente des caractéristiques physiques intéressantes qui le positionnent parmi les plus prometteurs dans divers domaines tels que la piézoélectricité, l'utilisation de l'électrode de contact dans l'effet photovoltaïque ou la conversion des photons (up et down). L'optoélectronique, la spintronique, la détection de gaz, l'optique non linéaire...

Différentes techniques sont employées afin d'obtenir des films en couche mince de ZnO. On peut citer différentes méthodes telles que le spray ultrasonique [1], le dépôt chimique en phase vapeur, le sol gel [2], la précipitation [3], l'oxydation en phase vapeur [4] et l'hydrothermique [5]. Cependant, ces techniques ont des limitations techniques pour appliquer des couches de manière adéquate et obtenir des propriétés électriques, optiques et structurales adaptées aux exigences industrielles. Ainsi, leurs caractéristiques physiques en couches minces sont fortement influencées par les conditions opératoires et le processus d'élaboration. On a exploré une nouvelle méthode pour déposer des films minces : le procédé de spray pyrolyse, C'est une méthode qui présente plusieurs avantages tel que : la possibilité d'utiliser des précurseurs de grande pureté, facilité de dépôt sur des substrats de grandes surfaces et de forme complexe, à des températures variées et avec un faible coût.[6]

L'objectif de ce travail de fin d'étude est la synthèse et l'étude des propriétés photoluminescences et morphologiques des couches minces de ZnO dopées à l'azote.

Notre rapport de ce projet est axé sur trois chapitres complémentaires :

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à exposé des généralités sur ZnO, leurs applications, leurs propriétés optiques et électriques en générale et en particulier les propriétés physiques de ZnO (structurales, optiques), aussi le domaine de son application dans les technologies avancées (détection de gaz, les cellules solaires...). Ce chapitre définit aussi le dopage ainsi que ces différents types.

Le deuxième chapitre est dédié aux différents équipements utilisés pour l'élaboration et la caractérisation de nos échantillons. Nous y décrirons la technique de synthèse "spray pyrolyse" ainsi que les paramètres importants qui contrôlent les propriétés et la croissance de la couche. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales et physiques à savoir la technique de diffraction par rayons X (DRX), La technique microscopie à force atomique (AFM), la spectrophotométrie UV-Visible, la technique de photoluminescence (PL) et la technique XPS.

Quant au troisième chapitre, il sera réservé à une interprétation détaillée de l'élaboration des différentes couches dopées par l'azote à différentes concentrations. Les résultats de leurs caractérisations structurale, morphologique, optique et électrique y seront présentés et discutés.

Ce travail sera achevé par une conclusion sur les résultats obtenus dans cette étude ainsi que des perspectives ouvrant les voies sur des études ultérieures.

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction :

Les matériaux élaborés sous forme de couches minces ont connu un grand succès au cours de ces deux dernières décennies. Les films minces ont une structure planaire dont l'épaisseur est généralement inférieure à un micron. Par ailleurs, l'élaboration de structures multicouches, obtenues en alternant des matériaux de nature différente, présente alors des propriétés nouvelles liées aux effets d'interfaces entre couches qui deviennent prépondérants.

Le premier chapitre est consacré à l'oxyde de zinc ; nous nous intéressons à ses domaines d'application. Ensuite nous reportons ses principales caractéristiques telles que sa structure cristalline, sa structure de bande électronique, ses propriétés électriques, optiques ou thermiques. A la fin de ce chapitre, une description est donnée pour différents modes utilisés de production de fines couches d'oxyde de zinc.

I. L'oxyde de Zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composant de la famille des oxydes transparents (TCO). Le ZnO, à l'origine est un semi-conducteur, il a été documenté comme tel à partir des années 1900. Ce matériau a connu une popularité croissante au cours des années 2000 car les méthodes utilisées pour le développer étaient avancées et ses propriétés physiques étaient mieux comprises théoriquement, ce matériau pourrait être utilisé dans divers domaines de l'optoélectronique (lasers, notamment bleus), en spintronique, et il était prévu qu'il serait utilisé en nanotechnologie.

I.1 Propriétés du ZnO :

I.1.1 Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc (ZnO) est fréquemment appelé Zincite. Cela peut apparaître comme trois types structuraux différents : la structure hexagonale Wurtzite, la structure cubique et la structure rectangulaire. Oxyde de zinc B3 ou forme cubique de sel gemme périssable B1 (Rock Salt) qui est forme haute pression (10-15 GPa). Chaque atome de zinc est entouré de quatre autres atomes d'oxygène et leur inverse. La 4 coordination est représentative des liaisons Valente type sp^3 [1]

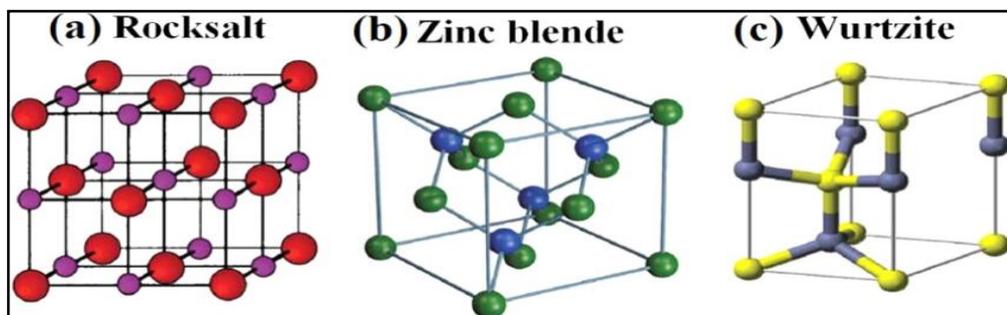


Figure 1. Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. [2]

I.1.2 Propriétés électroniques :

On rappelle que les configurations électroniques de l'oxygène et du zinc sont :

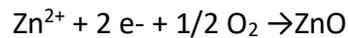
O: 1s² 2s² 2p⁴

Zn: 1s² 2s² 2p⁶ 3s⁶ 3d¹⁰ 4s²

L'état 2p de l'oxygène sert de bande de valence et l'état 4s du zinc constitue la bande de conduction. La bande inférieure du semi-conducteur ZnO. Combiner les ions en une liaison aux propriétés anioniques.

L'atome de zinc doit céder ces deux électrons à un atome d'oxygène qui a l'orbitale 4s.

La prochaine étape consiste à avoir une simple orbitale 2p avec 6 électrons. Le processus de formation de ZnO est le suivant :



Lorsque les atomes de Zn et d'O se lient dans le matériau, ils deviennent un semi-conducteur. La largeur de bande interdite du ZnO est de 3,37 eV à température ambiante. Cette valeur dépend de la température, qui est d'environ 4,5 degrés Celsius, soit le seuil d'absorption est d'environ 380 nm. Cet attribut du ZnO est d'une grande importance en optique, car un électron dans la bande de conduction peut être excité. En émettant un photon ultraviolet. Une énergie supérieure ou égale au gap créera un électron libre dans la bande de conduction qui laissera un trou dans la bande de valence.

Ces deux particules sont reliées par la loi de Coulomb, qui forme une seule quasi-particule appelée l'exciton, d'énergie estimée à 60 meV, cette énergie de liaison est supérieure à l'énergie thermique à 300 °K, qui est d'environ 25 meV, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas détruit thermiquement.

I.1.3 Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc, une substance claire, possède un indice de réfraction de 2 lorsqu'il est à l'état solide et volumineux. Lorsqu'il est utilisé en couches minces, ce matériau conserve son indice de réfraction. Le coefficient d'absorption fluctue en fonction des conditions dans lesquelles il est mesuré. Selon la littérature, la valeur de réfraction varie de 1,90 à 2,20. Il y a eu une amélioration dans cet aspect. La modification de la stœchiométrie du ZnO diminue le coefficient d'absorption et augmente l'énergie de la bande interdite.

I.1.4 Propriétés électriques :

Dans la plupart des cas, l'oxyde de zinc non dopé est classé comme semi-conducteur de type n. La résistivité électrique de l'oxyde de zinc peut être altérée.

La résistivité électrique du matériau peut être réduite par l'introduction d'atomes de zinc en excès dans la position interstitielle ou par la création de lacunes en oxygène, obtenues par dopage au zinc. Cela entraîne la formation d'interstitiels de zinc et de lacunes d'oxygène, qui agissent comme donneurs d'électrons.

I.1.5 Propriétés thermiques :

Semblable à d'autres solides, les atomes d'un semi-conducteur sont à une température de non nulle sont toujours en mouvement, ils oscillent autour de leurs états d'équilibre originels. Les différents modes d'oscillation sont caractérisés par différents phonons. L'amplitude des vibrations augmente température, et les propriétés thermiques du semi-conducteur ont un effet sur la température. La réponse de la substance aux changements de température. Expansion et conductivité La chaleur spécifique de l'énergie thermique et la pyroélectricité de l'électricité sont toutes deux des propriétés standards matériaux. Ces propriétés thermiques sont affectées par la température ambiante et la température la plus élevée que l'on puisse étudier est la température de fusion, c'est la limite ultime des effets de ce phénomène. 75 °K pour ZnO.

I.2 Le choix du ZnO :

Un avantage important du ZnO est sa nature non toxique, contrairement à l'utilisation de l'indium dans l'ITO. De plus, le ZnO est disponible en abondance sur Terre, ce qui en fait une ressource précieuse. Le ZnO, une fois exposé, permet indéniablement de réduire les coûts de production Par rapport au SnO₂ et à l'ITO, dont l'optique de transmission est affectée négativement par un plasma d'hydrogène, la stabilité des couches de silicium est nettement supérieure. Étant donné que les boîtiers sont placés sur la couche TCO, ils deviennent inévitablement sensibles à ce type particulier d'exposition plasma.

I.3 Applications des couches minces ZnO :

L'oxyde de zinc (ZnO) est une composition chimique dérivée du zinc et de l'oxygène. Le zinc a le symbole Zn et le nombre 30 ? C'est un métal de couleur bleu-gris. Couvre environ 0,02 % de la lithosphère, c'est le 24ème élément le plus répandu dans la croûte. Terrestre. On le trouve naturellement sous forme de minerais, comme le sulfure de zinc (ZnS), franklinite (ZnFe₂O₄), willémitte (Zn₂SiO₄) et oxyde de zinc (ZnO). Le zinc est réutilisable sans sacrifier ses propriétés physiques ou chimiques. D'un point de vue chimique, le zinc est un agent réducteur important et il se combine avec l'oxygène et d'autres substances qui ne sont pas des métaux. Il se combine avec des acides doux, qui libèrent de l'hydrogène.

Le zinc peut se combiner avec d'autres éléments, notamment l'humidité, l'oxygène et le dioxyde de carbone, etc. L'exposition au flux d'air, par exemple, entraîne la production d'une fine couche d'oxyde en surface. Résistant à l'eau, connue sous le nom de rouille blanche.

L'utilisation principale du zinc est la galvanisation de l'acier : pour déposer d'une fine couche de zinc à la surface de l'acier le protège de la corrosion. Il existe deux types principaux :

Protection anticorrosion, protection organique (peintures, revêtements) et Protection des métaux (zinc, cuivre, aluminium). Parmi les protecteurs de métaux, le zinc sans aucun doute dominant. La production mondiale de zinc atteint près de 3,5 millions de tonnes Les métaux sont utilisés chaque année pour protéger l'acier. Le zinc a également utilisé la fabrication d'alliages tels que le laiton et secteurs de laminage pour la fabrication de piles électriques.

Les progrès dans les techniques de synthèse de couches minces et d'épitaxie ont montré la possibilité de modifier la conductivité de ce semi-conducteur du type n au type p. De plus, la structure cristalline hexagonale est bien adaptée au développement de nanostructures telles que des nano fils, des nano anneaux et des nano spirales pour produire des nano dispositifs tels que des nano capteurs, des actionneurs, des résonateurs et même des transistors.

L'oxyde de zinc peut être considéré comme l'un des rares matériaux multifonctionnels que l'on puisse trouver aujourd'hui. Nous présentons ci-dessous les principales applications possibles de l'oxyde de zinc en mettant l'accent sur les propriétés qu'il met en jeu.

I.3.1 Capteurs de gaz :

À mesure que l'industrie évolue et que de nouvelles recommandations en matière d'environnement et de sécurité apparaissent, les capteurs de gaz font l'objet d'efforts de recherche. Pour plusieurs années. Les capteurs semi-conducteurs sont constitués de couches sensibles au gaz à détecter. Le paramètre mesuré est généralement la résistance du capteur, qui dépend de la composition de l'atmosphère entourant le capteur.

Le principe de la détection de gaz sur les matériaux semi-conducteurs repose sur des réactions d'oxydation et de réduction entre les molécules d'oxygène et de gaz, entraînant des modifications de la résistance du matériau. Le gaz à détecter peut-être de l'hydrogène (H₂), monoxyde de carbone (CO₂), ammoniac (NH₃), éthanol (C₂H₅OH), gaz de pétrole liquéfié (GPL), chlore (Cl₂), dioxyde d'azote (NO₂), sulfure d'hydrogène (H₂S), monoxyde de carbone (CO), oxygène (O₂), ozone (O₃)

I.3.2 Cellules solaires :

Les matériaux semi-conducteurs constituent la base des cellules solaires, permettant la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Ce processus remarquable est rendu possible par l'effet photovoltaïque, qui permet l'absorption de photons pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence vers la bande de conduction. Le silicium est actuellement le matériau le plus couramment utilisé pour les cellules solaires. Cependant, dans certaines applications, l'oxyde de zinc peut être utilisé comme électrode transparente sur la couche supérieure, connue sous le nom de « front de contact », permettant la circulation du courant électrique tout en permettant la transmission de la lumière (voir Figure I-2).

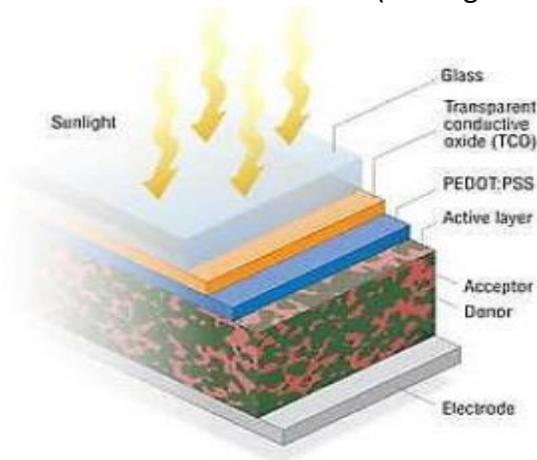


Figure I-2 Schéma de la structure d'une cellule solaire [3].

I.3.3 Diodes électroluminescentes :

Contrairement à la cellule solaire, le concept fondamental de la diode électroluminescente (DEL) implique la conversion de l'énergie électrique en énergie lumineuse. L'oxyde de zinc, similaire au nitrure de gallium, est utilisé dans la production de LED émettant du bleu en raison de sa large bande interdite (3,37 eV). Bien que ces matériaux partagent certaines caractéristiques, le ZnO possède certains avantages par rapport au GaN. Un avantage notable est son énergie de liaison aux excitons élevée (60 meV par rapport aux 21 meV du GaN), qui permet potentiellement une émission de lumière efficace même à température ambiante.

Contrairement au GaN, le ZnO pose des défis lorsqu'il s'agit de créer des couches stables de type P, cruciales pour la production de LED. En conséquence, les recherches actuelles sont centrées sur les hétérostructures ZnO/GaN afin de tirer parti des avantages du ZnO et du GaN.

Par ailleurs, les propriétés variées présentées par l'oxyde de zinc, notamment piézoélectriques, ferroélectriques, magnétoélectriques et physico-chimiques, ouvre une multitude d'applications potentielles dans divers domaines. Quelques exemples notables incluent le développement de dispositifs à ondes acoustiques de surface, les progrès de la spintronique et l'utilisation de l'oxyde de zinc comme photo catalyseurs.

I.4 Définition d'une couche mince :

En principe, la fine couche de matériau est reliée à l'une de ses dimensions (appelée épaisseur) qui est fortement réduite pour pouvoir être exprimée en Angströms, et cette petite distance entre les deux surfaces limites peut entraîner des perturbations dans la plupart des propriétés physiques. La différence essentielle entre les matériaux en volume et les matériaux en couches minces est liée au fait que dans le cas de grandes masses, nous ignorons généralement à juste titre le rôle des limites dans les propriétés en couches minces, à l'inverse, l'effet associé à la surface limite en couche mince est dépassé. Il est évident que plus l'épaisseur n'est faible, plus cet effet est marqué.

La dimension sera importante et vice versa lorsque l'épaisseur de la couche mince Au-delà d'un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera sa forme bien connue des matériaux en volume.

En principe, étant donné une fine couche de matériau et un élément de ce matériau, une de ses dimensions (appelée épaisseur) a été considérablement réduite pour pouvoir être exprimée par l'intérêt pour les couches minces vient principalement de l'exploitation économique des propriétés physiques du matériau et de la simplicité de la technologie de production. Une grande variété de matériaux est appliquée pour produire ces fines couches.

Il s'agit notamment des métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), Composés intermétalliques et polymères. La deuxième caractéristique fondamentale des lamelles est que, quel que soit le procédé par lequel elles sont réalisées, les lamelles adhèrent toujours au support à construire (même si une séparation du film du support se produit parfois).

En conséquence, Il est crucial de prendre en compte un facteur important lors du processus de conception : le support a un impact profond sur les caractéristiques structurales de la couche déposée. Par conséquent, même une couche mince avec un matériau et une épaisseur identique peut présenter des propriétés différentes.

La physique du processus de dépôt peut varier considérablement selon qu'il est appliqué sur un substrat isolant amorphe comme le verre ou sur un substrat de silicium monocristallin, par exemple.

La nature inhérente d'une couche mince donne lieu à un résultat important : elle est intrinsèquement anisotrope. Concrètement, il existe deux approches principales pour créer des couches minces. La première consiste à utiliser un gaz porteur pour transporter le matériau d'un conteneur au substrat, ressemblant aux techniques de diffusion utilisées dans la production de composants actifs. La deuxième approche consiste à opérer dans un environnement à basse pression, où le matériau est propulsé par une première impulsion thermique ou mécanique.

I.5 Synthèse de couches minces de ZnO :

L'oxyde de zinc présente d'excellentes performances pour les applications industrielles et joue un rôle de plus en plus important dans nos applications dans la vie quotidienne. Des recherches sur ce matériau sont nécessaires pour bien comprendre ses propriétés pertinentes aux méthodes de préparation. Couche mince est un matériau dont l'épaisseur est très faible par rapport aux deux autres dimensions (largeur et longueur). En pratique, une couche est considérée comme mince lorsque son épaisseur est inférieure à quelques centaines de nanomètres. Petite distance entre deux surfaces Les limitations du matériau entraînent une modification des propriétés physiques en fonction de cette taille.

L'intérêt des couches minces vient de la spécificité des propriétés physico-chimiques obtenues par les matériaux dans cette direction.

C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important dans les nanotechnologies et ont connu un développement de plus en plus accéléré au cours des deux dernières décennies. Les techniques utilisées pour synthétiser des couches minces de ZnO peuvent être divisées en deux catégories en fonction de la nature du procédé : les procédés chimiques et les procédés physiques.

I.5.1 Processus chimique :

Les méthodes chimiques impliquent la production de matériaux par des réactions chimiques, ou décomposition des molécules. Les méthodes de dépôt chimique peuvent être divisées en deux types :

i) Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un Procédé de dépôt sous vide de précurseurs gazeux ayant réagi ou décomposés Former la couche souhaitée sur la surface du substrat (voir Figure I-3). Dans la littérature, la méthode la plus couramment utilisée est le dépôt en phase métallo-organique.

Vapeur (« dépôt chimique organique en phase vapeur » MOCVD) et dépôt de couche atomique (« dépôt de couche atomique » ALD).

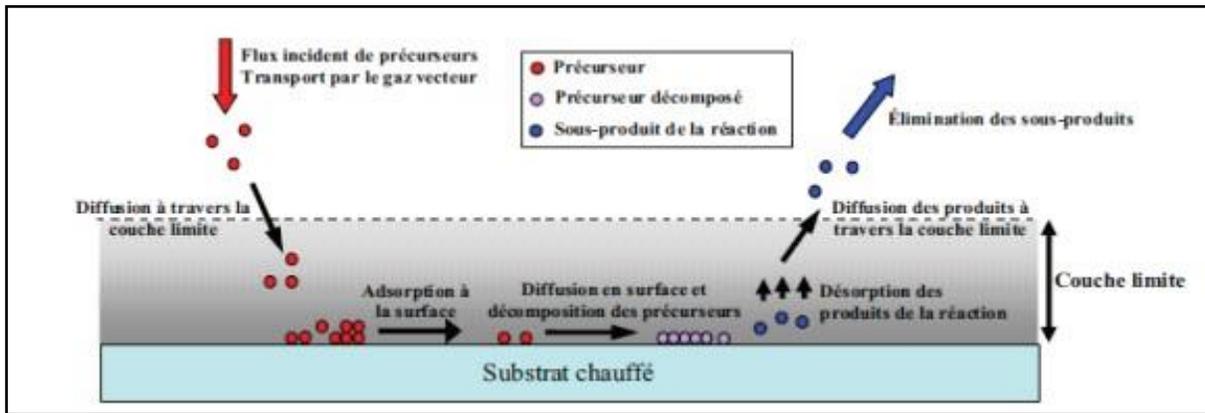


Figure I-3 Diagramme schématique du dépôt CVD.

Le principal inconvénient de ces méthodes de dépôt chimique en phase vapeur est que raison de la complexité de son installation, tout un système de sécurité a dû être ajouté une toxicité des précurseurs organométalliques dans les gazoducs.

L'installation ne peut donc pas être ignorée. De plus, la stabilité du précurseur dans le temps Difficile à maîtriser. Les films produits ne nécessitent pas de recuit de cristallisation

Parce que les réactions de formation chimique sont activées par des températures assez élevées à environ 400 °C, la vitesse de dépôt est d'environ 1 µm par heure.

ii) Les méthodes de pyrolyse par pulvérisation, sol-gel et électrochimiques (« électrochimiques » ECD) sont des techniques qui utilisent des solutions comme précurseurs. Pour ce type de technologie de solution, le taux de drainage du liquide est un paramètre important qui affecte directement la porosité de la couche. L'avantage de la méthode de dépôt sol gel est qu'elle est très simple et peu coûteuse à mettre en œuvre. Le principe de cette méthode est illustré à la figure 1.4. Elle ne nécessite pas d'équipement lourd et spécial comme le MOCVD et peut être réalisée sans vide. En principe étalez simplement la solution contenant le solvant et le réactif précurseur ZnO sur le substrat. Le solvant est ensuite évaporé et traité thermiquement pour cristalliser la couche.

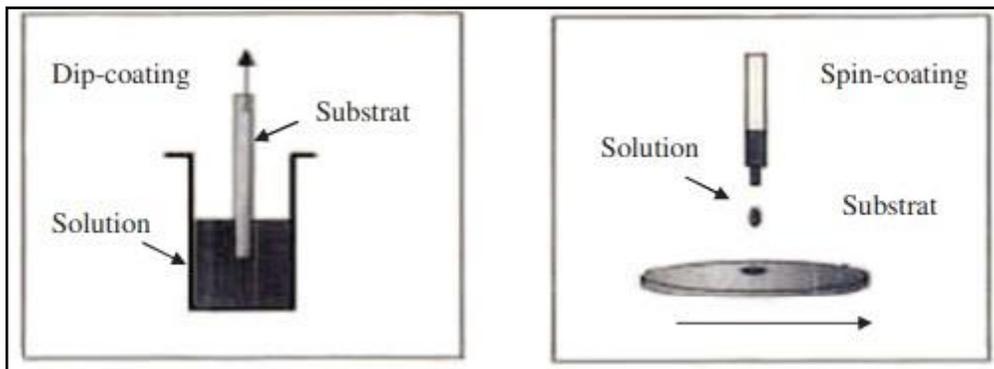


Figure I-4 Schéma de principe de dépôt de films par la voie sol-gel

Un inconvénient de la méthode sol-gel est l'épaisseur limitée du matériau déposé, typiquement seulement quelques dizaines de nanomètres par étape. En conséquence, plusieurs itérations de

filage et d'évaporation du solvant sont nécessaires pour obtenir l'épaisseur souhaitée de plusieurs unités.

Le risque de fissuration est d'autant plus élevé que les couches initiales déposées subissent des recuits d'évaporation successifs, aboutissant à une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres. Ceci, à son tour, augmente la probabilité de rencontrer des courts-circuits lors des tests électriques.

Le contrôle de la composition lors du dépôt constitue un avantage notable du procédé chimique. Cependant, la qualité des couches peut être compromise par les températures de réaction élevées nécessaires à des méthodes spécifiques, affectant ainsi leurs caractéristiques. De plus, les couches déposées ne sont pas suffisamment denses et sont susceptibles d'être contaminées par des gaz hautement réactifs produits par la réaction chimique. Il est important de noter que tous les matériaux ne peuvent pas être déposés par des procédés chimiques.

I.5.2 Processus physique :

Dans les méthodes physiques, les matériaux sont produits par extraction de substances. L'avantage du procédé physique est qu'il peut être utilisé non seulement pour déposer des films et composés métalliques, mais également pour déposer des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs et même des polymères. Les couches résultantes sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a aucune pollution. Cette technologie est largement utilisée dans l'industrie, l'aérospatiale, l'électronique, l'optique et les machines.

Le procédé de dépôt physique en phase vapeur (« Physical Vapor Deposition » PVD) comprend principalement :

I.5.2.1 Processus thermique :

Comme son nom l'indique, ce processus implique simplement une évaporation ou une sublimation sous vide en chauffant le matériau à déposer à haute température. Le matériau évaporé se dépose sur le substrat par condensation. Selon la méthode de chauffage utilisée, on distingue l'évaporation par effet Joule, l'évaporation par faisceau d'électrons, l'implantation ionique, l'ablation laser (« pulsed laser déposition » PLD) [3] et l'épitaxie par jet moléculaire (« pulsed laser déposition » PLD Épitaxie par jet moléculaire » (MBE).

I.5.2.2 Pulvérisation cathodique :

Le principe est de bombarder la surface du matériau à déposer avec des ions d'un gaz neutre (généralement de l'argon) (voir Figure I-5). Lorsqu'ils heurtent une surface, ils transfèrent de l'énergie cinétique. Les particules sont ensuite éjectées du matériau et déposées sur le substrat. L'ionisation des atomes d'argon est obtenue par collisions avec des électrons libres toujours présents dans le gaz, L'accélération est obtenue par la différence de potentiel entre la cathode de la cible sur laquelle le matériau doit être déposé et un substrat mis à la terre. Le résultat est un plasma froid visible car les ions argon sont désexcités et émettent des photons lorsqu'ils récupèrent leurs électrons.

Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, selon la manière dont le plasma est généré Ou ciblez les propriétés des matériaux : diodes et pulvérisation DC, triodes DC,

diodes RF et triodes RF. Le revêtement par pulvérisation reste la technologie la plus proche de la microélectronique. Elle est dotée de nombreux laboratoires de recherche et industriels et a fait l'objet de nombreuses études, notamment pour les gisements métalliques. Contrairement aux procédés chimiques, la pulvérisation cathodique ne nécessite pas de traitement de la structure à haute température. Cela pourrait être intéressant pour la réalisation de capteurs, car il peut être nécessaire de contrôler la morphologie du matériau en fonction de la température de dépôt.

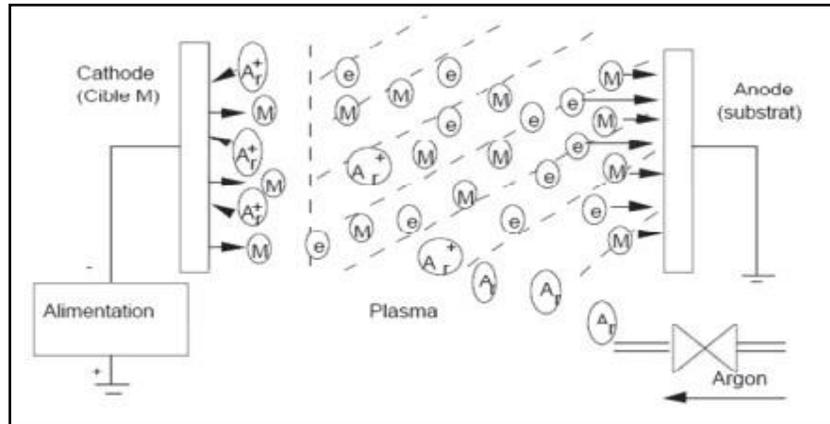


Figure I-5 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en courant continu.

I.6 dopage ZnO :

Le dopage d'un matériau consiste à introduire des atomes étrangers dans sa matrice. Ce dernier remplace alors une partie des atomes initiaux et introduit davantage Les électrons ou les trous modifient les propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs. Il existe deux types :

I.6.1 DOPAGE TYPE-N DE L'OXYDE DE ZINC :

ZnO non dopé présente une conductivité de type n due à la présence des défauts intrinsèques. Afin de modifier ces défauts intrinsèques, les technologies du dopage sont largement utilisées. Le dopage avec les anions ou les cations a comme effet d'éliminer les défauts intrinsèques ou d'induire de nouveaux états de défauts qui peuvent contribuer à la conductivité de type n ou p ou former des niveaux profonds. Le dopage type-n de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments du groupe III (Al, Ga, In ...), il permet d'améliorer la conductivité du matériau et d'augmenter le nombre de porteurs de charge. Le problème qui s'impose pour la méthode sol-gel, c'est que le dopage avec certaine teneur des éléments du groupe III détériore la cristallinité du matériau, dégrade leur transmission optique, et modifie largement leur bande interdite [4].

I.6.2 DOPAGE TYPE-P DE L'OXYDE DE ZINC :

La conductivité de type-p dans ZnO peut être envisagée par deux stratégies de dopage différentes :

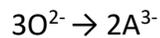
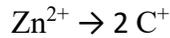
Soit la substitution d'un cation Zn^{2+} bivalent par un cation C^+ monovalent (exemple des métaux alcalins) comme le montre l'équation suivante :



Soit la substitution de l'ion O^{2-} par un anion A^{3-} selon l'équation suivante :



Pourtant, cela est considéré comme une première approche simpliste, dont on ignore l'hypothèse de l'auto compensation de charges qui empêcherait l'apparition de trous selon les équations suivantes :



Les différentes difficultés rencontrées pour avoir un ZnO de type p sont résumées comme suit :

La métastabilité de quelques dopants dans le réseau cristallin, qui entraîne un retour à une conductivité de type n après un certain temps.

La faible solubilité des dopants potentiels est une difficulté supplémentaire à la formation d'une quantité suffisante d'accepteurs permettant d'obtenir une conductivité de type p lorsque le matériau présente un dopage résiduel important de type n

Le phénomène d'auto compensation d'accepteur par les défauts natifs de type n de ZnO comme le zinc interstitiel (Zn_i) ou la lacune d'oxygène (V_o).[5]

I.6.3 DOPAGE EXTRINSEQUES AVEC LES METAUX DES GROUPES 1 ET 11 :

Dans le cas des métaux alcalins (groupe 1) tel que le lithium, le sodium et le potassium, ces derniers peuvent être substitués au zinc afin de créer des niveaux accepteurs proches et en dessous de la bande de conduction, propices à la conductivité de type-p (0,09 eV pour Li ; 0,17 eV pour Na et 0,32 eV pour K). Cependant un comportement de type-n donneur sera obtenu s'ils s'introduisent dans la structure en sites interstitiels (sites octaédriques de la structure wurtzite) selon l'équation suivante :



Les métaux de transitions appartenant au groupe 11 tels que le cuivre et l'argent etc., favorisent à leur tour la conductivité de type-p pour ZnO. En effet, une partie de la bande 3d de ces dopants cationiques, joue un rôle prépondérant au niveau du haut de la bande de valence afin de délocaliser les trous tout en modifiant le type de conductivité. Cependant, il arrive le plus souvent que le caractère-p ne soit pas stable dans le temps et que le matériau retrouve son caractère n au bout d'une période de temps.

I.6.4 DOPAGE A L'AZOTE ET SUBSTITUTION DES SITES D'OXYGENE :

Une recherche bibliographique dans la base de données « Scopus » en utilisant les mots-clés « Sol gel », « ZnO » et « p-type », on recense 1248 documents scientifiques. Cependant, pour le mot clé « Nitrogène », seulement 163 articles sont recensés et font partie de cette étroite enquête menée sur ZnO type-p.

Parmi tous les dopants cités auparavant, l'azote fait office du « premier choix » pour la stabilisation de l'oxyde de zinc type-p en substitution de l'oxygène.

Comme première approche, l'azote sous forme de nitrure N^{3-} et l'oxygène sous forme de O^{2-} , possèdent des rayons ioniques similaires et des propriétés électroniques assez proches en termes d'électronégativité et de configuration électronique comme indiqué dans le tableau I

Tableau I : Electronégativité ainsi que les rayons ioniques des atomes d'oxygène et d'azote en coordinence tétraédrique.

Eléments	Electronégativité	Forme ionique	Rayon ionique (Å) (Environnement tétraédrique)
O	3,44	O ²⁻	1,38
N	3,04	N ³⁻	1,46

De plus, du fait que l'électronégativité de l'azote est inférieure à celle de l'oxygène, le niveau des orbitales 2p de l'azote se trouvera légèrement au-dessus de ceux de l'oxygène, pouvant ainsi en théorie se comporter comme des niveaux accepteurs. La substitution de l'oxygène par l'azote avec la création d'une lacune électronique s'effectue selon l'équation suivante :



Cela revient à considérer N³⁻ comme un cation avec un électron en moins que O²⁻, en créant ainsi un trou électronique dans la bande de valence.

Cependant, le taux d'azote inséré permet aussi d'obtenir une structure riche en oxygène, en favorisant ainsi le phénomène d'auto-compensations de charges selon l'équation suivante :



On tient à signaler une autre alternative dans la littérature qui est le Co-dopage à base d'azote couplé avec certains métaux alcalins tels que le lithium, sodium, aluminium, indium, gallium et l'argent. Ce type de Co-dopage permet l'insertion des dopants à la fois dans les réseaux cationiques et anioniques, il crée une grande densité de niveaux d'énergie au-dessus de la bande de valence, et ainsi favorise la création des porteurs de charges positives dans cette BV à l'origine du type-p

Conclusion :

Le premier chapitre était consacré à la recherche bibliographique sur l'oxyde de zinc. Nous avons présenté dans un premier temps ses propriétés structurales, électriques, optiques et thermiques pour mieux comprendre les avantages de l'utilisation de ce matériau dans certains domaines. Deuxièmement, nous avons présenté ses principales applications possibles impliquant des capteurs de gaz, des cellules solaires et des diodes électroluminescentes. Les performances de ces applications dépendent directement de la méthode de préparation du matériau. Enfin, nous avons conclu ce chapitre en décrivant différentes techniques de production de couches minces d'oxyde de zinc. Dans le cadre de ce travail, nous avons tenté d'étudier l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés microstructurales, électriques et thermiques de la couche déposée. Ce travail est absolument nécessaire pour bien appréhender les paramètres de préparation Une fonction de l'attribut cible.

Chapitre II :
**Techniques d'élaboration et de caractérisation des
couches minces d'oxyde de zinc dopées**

I. Introduction :

Les propriétés optoélectroniques, et structurales des couches minces de ZnO sont liées d'une manière directe aux conditions de leur élaboration. Plusieurs techniques de dépôt et méthodes de caractérisation fiables des couches minces sont développées pour l'obtention des dispositifs optoélectroniques performants et compétitifs.

Dans la première partie de ce chapitre, on s'intéressera aux méthodes physiques et chimiques utilisées pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et plus particulièrement à la technique spray pyrolyse. La deuxième partie du chapitre, sera consacrée aux différentes techniques que nous avons utilisées pour caractériser nos échantillons à savoir la technique de diffraction par rayons X (DRX), La technique microscopie à force atomique, la spectrophotométrie UV-Visible, la technique de photoluminescence, et la technique XPS.[1]

II. Processus de dopage :

Le processus de dopage du ZnO avec l'azote par la technique de pulvérisation (spray pyrolysis) comprend plusieurs étapes précises :

II.1. Préparation des Précurseurs :

- **Précurseur de Zinc** : Sélectionner un précurseur de zinc tel que le nitrate de zinc hexa hydraté ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ou l'acétate de zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$).
- **Source d'Azote** : Choisir une source d'azote comme l'urée ($CO(NH_2)_2$), l'ammonium (NH_4Cl), ou des solutions contenant des ions azotés comme le NH_3 ou les amines.

II.2. Préparation de la Solution de Pulvérisation :

- **Dissolution** : Dissoudre le précurseur de zinc et la source d'azote dans un solvant, généralement de l'eau distillée ou de l'éthanol.
- **Concentration** : La concentration du précurseur de zinc est typiquement de 0,1 M à 0,5 M. La concentration de la source d'azote est ajustée pour obtenir le niveau de dopage souhaité.

II.3. Préparation du Substrat :

- **Substrats** : Utiliser des substrats tels que le verre, le silicium, ou l'alumine.
- **Nettoyage** : Nettoyer les substrats par des méthodes standards comme l'ultrason dans une solution de détergent, suivi d'un rinçage à l'eau distillée et d'un séchage à l'air ou à l'azote.

II.4. Configuration du Système de Pulvérisation :

- **Appareil de Pulvérisation :** Utiliser un système de pulvérisation équipé d'un atomiseur pour générer des gouttelettes fines de la solution précurseur.
- **Chambre de Dépôt :** Placer le substrat sur une plaque chauffante dans la chambre de dépôt. La température de la plaque chauffante doit être maintenue entre 300°C et 500°C.

II.5. Procédure de Dépôt par Pulvérisation :

- **Pulvérisation :** Pulvériser la solution précurseur sur le substrat chauffé. Les gouttelettes se décomposent au contact du substrat chaud, formant une couche mince de ZnO dopée à l'azote.
- **Paramètres de Pulvérisation :** Ajuster le débit de la solution, la distance entre l'atomiseur et le substrat, et la température du substrat pour contrôler l'épaisseur et l'uniformité de la couche mince.

II.6. Traitement Thermique Post-Dépôt :

- **Recuit :** Effectuer un recuit après dépôt pour améliorer la cristallinité et activer les dopants. Le recuit est généralement effectué dans une atmosphère contenant de l'azote ou de l'air à des températures comprises entre 500°C et 800°C.
- **Durée et Atmosphère :** La durée du recuit peut varier de 30 minutes à plusieurs heures, et l'atmosphère peut être contrôlée pour optimiser les propriétés des films.

III. Techniques d'élaborations des couches minces d'Oxyde de Zinc :

Dans la science des matériaux, la méthode de synthèse expérimentale des couches minces est une étape décisive et très importante qui contrôle fortement la qualité des échantillons. Il est donc important de choisir la méthode de synthèse la plus appropriée à l'application souhaitée, et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration. Plusieurs méthodes ont été largement utilisées pour la synthèse des films minces d'oxyde de zinc, y compris, le dépôt par voie physique en milieu vide, et le dépôt par voie chimique en milieu vide, évidemment ces méthodes permettent de réaliser des dépôts de très bonne qualité.

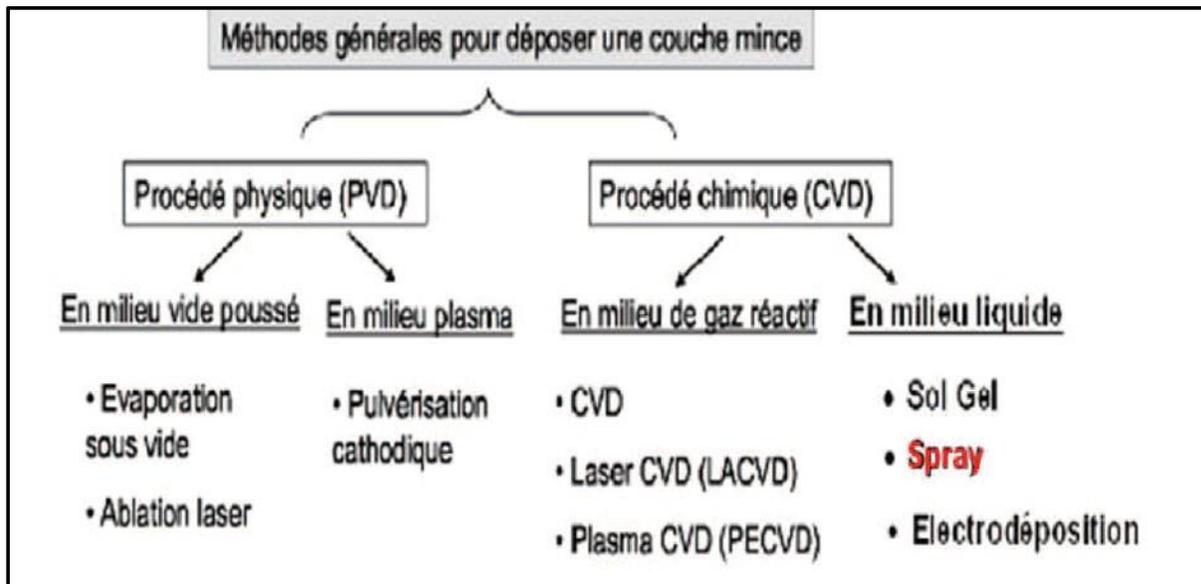


Figure II.1: Techniques de dépôt des couches minces.

En effet, les couches minces peuvent être déposés sur de nombreux types de substrats par différentes techniques de dépôt, telles que l'épitaxie par jet moléculaire, la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt laser pulsé (PLD), les méthodes sol-gel et la pulvérisation chimique réactive (spray pyrolyse).[2] Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à une technique de dépôt par voie chimique en milieu liquide, qui est la technique spray pyrolyse que nous avons utilisée pour l'élaboration de nos couches minces de ZnO.

III.1. Technique de dépôt « Spray pyrolyses » :

III.1.1. Définition :

La méthode repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement du chlorure ou du nitrate facilement soluble dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude, une réaction chimique se produit et les produits volatils de la réaction s'évaporent pour créer un film mince. La température du substrat peut activer des réactions chimiques en surface.[3]

Le spray pyrolyse est une méthode simple utilisée pour préparer des matériaux sous différents formes comme : couches minces, épaisses, denses, poreuses et poudres. Même des dépôts multicouches et des revêtements en céramique peuvent être préparés en utilisant ce système, qui est très employé dans l'élaboration des couches minces d'oxydes semi-conducteurs pour des applications, dans plusieurs domaines, telle que : les cellules solaires et photovoltaïques.

Le terme " spray pyrolyse " est constituée à deux mots :

Spray est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, projeté par un atomiseur. La pyrolyse qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé.

III.1.2. Principe :

On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un composé ou un métal. Le principe de cette technique est basé sur la transformation d'une solution (le précurseur) en un jet des gouttelettes très petites de quelques dizaines de μm de diamètre et même inférieure. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température appropriée afin de permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles d'élaborer le matériau désiré en couches minces par ce système.

Dans ce cas, certains produits des réactions se seront évaporés rapidement et ne reste donc que le composé dissolvant, à déposer sur la surface du substrat chauffé. En générale ce principe est basé sur l'atomisation des précurseurs.[4]

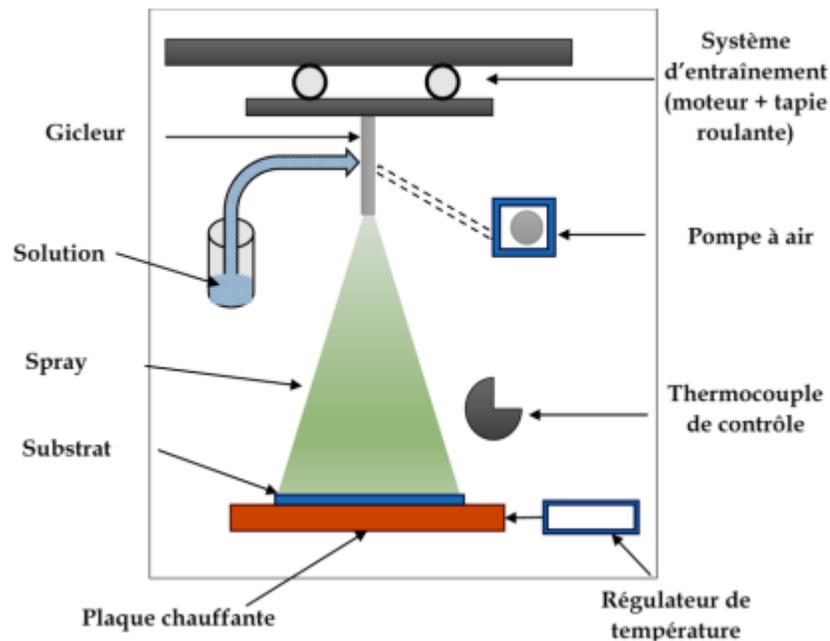


Figure II. 2 : Schéma de principe de la méthode « spray ».

III.1.3. Equipement de la technique :

L'équipement de technique spray utilisé dans le cadre de notre travail est schématisé sur la figure III

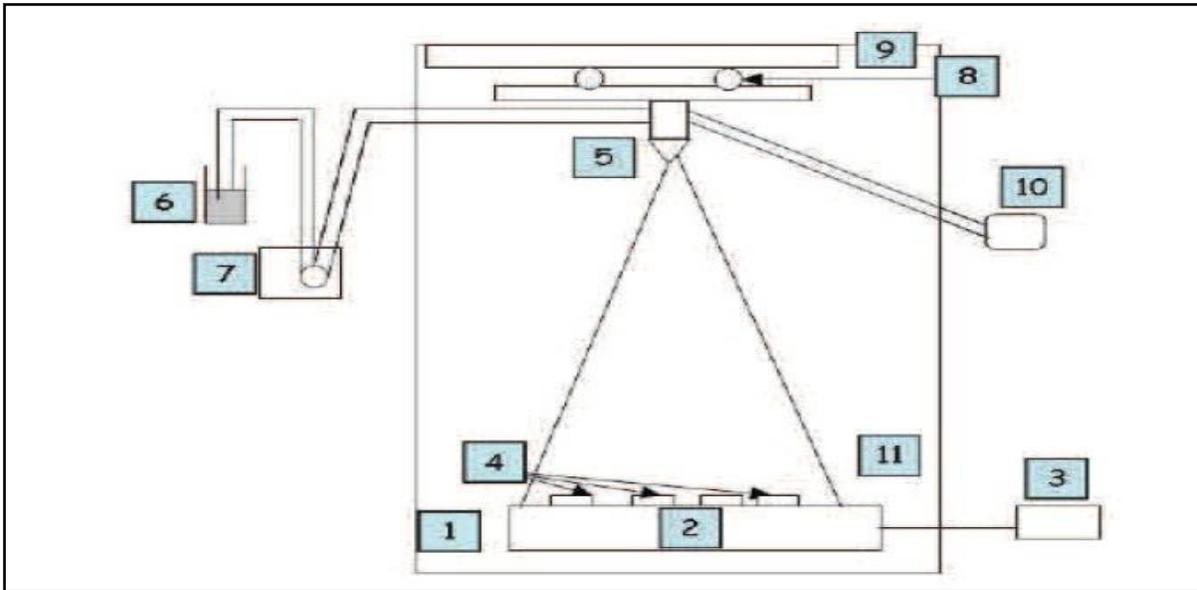


Figure II.3: – Schéma de la technique de pulvérisation spray. 1-hotte aspirante, 2plaque chauffante, 3-régulateur de température, 4-substrat, 5-gicleur, 6-solution, 7pompe doseuse,8-système d'entraînement, 9-moteur d'entraînement, 10-pompe à air et 11- thermocouple de contrôle.

- **Système de chauffage :**

La plaque chauffante est en verre céramique, un matériau 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 le flux du gaz porteur.

- **Pulvérisateur (ou Gicleur) :**

Le pulvérisateur est un atomiseur en acier ou en lucite [9264_{1/4}JLUC] résistant 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 l'extrémité inférieure du gicleur, assurant ainsi la pulvérisation de la solution sur les substrats.

- **Moteur d'entraînement :**

Il est utilisé pour éviter le refroidissement des substrats provoqué par la solution pulvérisée. En effet, une pulvérisation continue sur un même endroit

Du substrat provoquerait une chute de la température de ce dernier. Aussi ce balayage permet-il d'obtenir une grande surface d'échantillons.

- **Thermocouple de contrôle :**

Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un voltmètre permettant ainsi le contrôle et le suivi de la température des substrats.

III.1.4. Processus de dépôt :

Lors de la formation de couches par techniques de pulvérisation, plusieurs processus se déroulent séquentiellement ou simultanément : pulvérisation de la solution de départ, transport

et évaporation du solvant, diffusion et décomposition du précurseur sur le substrat. Comprendre ces processus peut améliorer la qualité de vos couches. Par conséquent, la formation de cette couche peut être divisée en trois étapes : la génération d'aérosols, le transport de l'aérosol et la décomposition des précurseurs.

1). Génération de l'aérosol :

Ce processus se produit à l'extrémité inférieure de la buse lorsque le flux de solution entre en contact avec la pression de l'air. Le type de buse est un paramètre important pour les caractéristiques des gouttelettes d'aérosol, notamment leur taille.

2). Transport de l'aérosol :

Pendant le transport de l'aérosol, les gouttelettes de la solution contenant les précurseurs se dirigent vers le substrat chauffé. Des gouttelettes restent dans l'air et d'autres s'évaporent en se transformant en poudre formant une couche mince déposée sur le substrat.

3). Décomposition du précurseur :

Selon la température du substrat, quatre processus différents (figure II.4) peuvent se produire :

1. Dans le régime de basse température (processus A), les gouttelettes de l'aérosol sont directement projetées sur la surface du substrat et se décomposent.
2. A des températures plus élevées (processus B) le solvant s'évapore complètement avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur se précipite et se dresse la surface. Il se décompose et subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau voulue.
3. A des températures encore plus élevées (processus C), le solvant s'échappe avant que la gouttelette n'atteigne le substrat. Le précurseur se précipite et passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former la couche.
4. A des hautes températures (processus D) le précurseur se vaporise avant d'atteindre le substrat, et par conséquent les particules solides sont formées après la transformation chimique en phase vapeur.

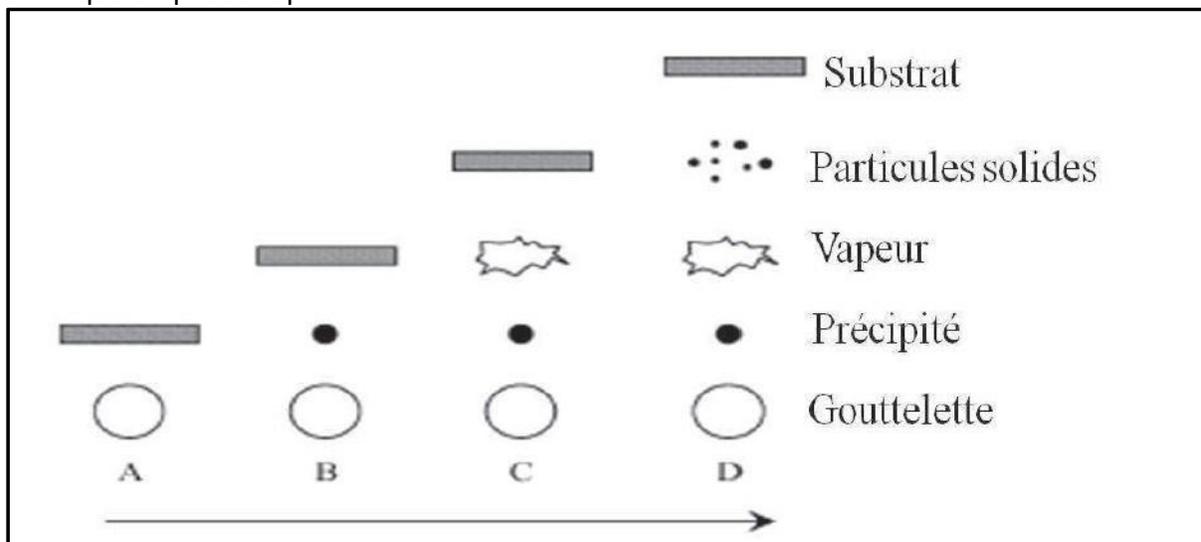


Figure II.4 – Présentation des différents processus Spray en fonction de la température de dépôt.

III.1.5. Mécanismes de la formation de la couche :

Peu importe la méthode de dépôt employée, la couche se forme à la surface du substrat en deux étapes distinctes : une phase de germination ou de nucléation suivie d'une phase de croissance.

1). Nucléation : Lorsque les différentes espèces d'un précurseur (atomes, molécules ou ions) atteignent la surface du substrat, elles ont la capacité de s'y adsorber. Initialement, ces plantes ne sont pas en harmonie thermique avec le substrat. Par conséquent, elles se propageront et interagiront avec d'autres afin de créer des amas (clusters). Ensuite, ces amas se regroupent pour former des îlots qui se regroupent les uns aux autres et englobent l'ensemble de la surface. Cette étape de fusion se poursuit jusqu'à ce que la phase atteigne la saturation.

2). Croissance : correspond à la suite de la nucléation. D'après les paramètres de dépôt, on peut classer la croissance de la couche en trois types :[5]

1. Type de couche (Frank-van der Merwe) : Lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche et le substrat, ce mode de croissance couche par couche (2D) est privilégié. (Voir la figure II.5).
2. Type îlot (Vollmer-Weber) : Ce type de croissance se produit lorsque les atomes déposés interagissent plus intensément que ceux du substrat. Par conséquent, les îlots provenant de la phase de germination se regroupent pour former des couches de colonnes continues en 3D. (voir la figure II.5).
3. Type mixte (Stranski-Krastanov) : Le mode de croissance couche îlot est une combinaison des modes précédents : une expansion en 2D suivie d'une expansion en 3D.

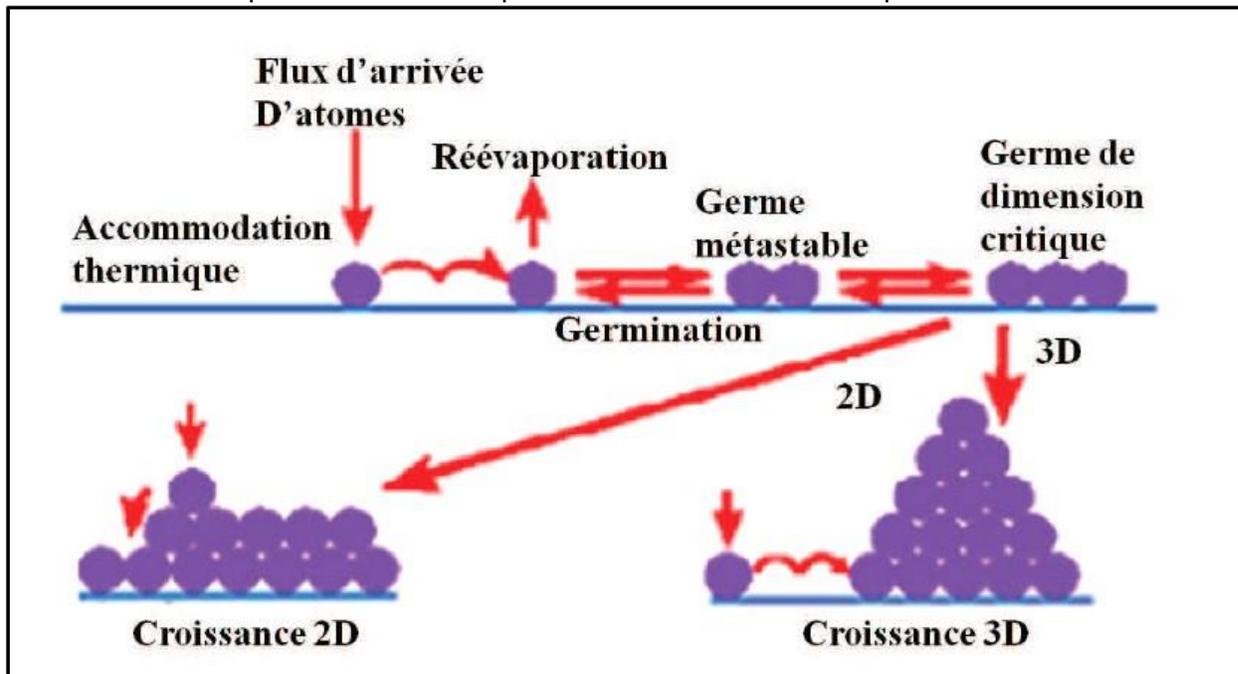


Figure II.5 – Modes de croissance de la couche mince.

III.1.6. Paramètres de dépôt :

Plusieurs facteurs influencent les caractéristiques de la couche mince formée par la technique spray, tels que la nature des précurseurs et leur concentration dans la solution, les solvants utilisés, le type de substrat utilisé, la température de dépôt, la distance entre le gicleur et le

substrat, le débit de la solution, le débit de l'air, la vitesse du système d'entraînement, et bien d'autres encore.

1). Précurseurs : Le choix des précurseurs doit être conforme à plusieurs critères. Il est important qu'ils soient stables à des températures basses et qu'ils ne soient pas oxydés à l'air ou en présence de vapeur d'eau. Il est nécessaire qu'ils se décomposent à une température inférieure à 500 °C et qu'ils soient solubles dans de l'eau distillée.

- 2). Solvant : Le choix du solvant revêt une grande importance afin d'éviter la précipitation de la solution et d'obtenir une solution homogène et limpide. Il est important que le solvant ne soit pas inflammable afin d'éviter la combustion pendant la synthèse.
- 3). Température : La température du substrat joue un rôle crucial dans la détermination des caractéristiques structurales, optiques et électriques de la couche déposée. Sa maîtrise est donc essentielle.

Dans le chapitre trois, nous allons décrire en détails les conditions de préparations de nos échantillons élaborés par la technique spray.

IV. Méthodes de caractérisation des films obtenus :

IV.1. Microscope à force atomique (AFM) :

En 1986, Binnig, Quate et Gerber ont créé la microscopie à force atomique (AFM) [9]. L'utilisation de cette méthode est devenue un standard pour l'analyse de la topographie des surfaces des échantillons, offrant la possibilité d'obtenir une résolution à l'échelle atomique.

Le principe repose sur la mesure des forces d'interactions à très courte portée (attractives ou répulsives) entre les atomes en bout de la pointe nanométrique et les atomes situés à la surface de l'échantillon, ces forces qui apparaissent sont très faibles (de 10^{-12} à 10^{-6} N) et de natures différentes : soit de type Van der Waals, magnétiques, électrostatiques ou même capillaires selon la nature de l'échantillon analysé [10]. La pointe est fixée à l'extrémité d'un micro-levier flexible qui balaye la surface, où les forces s'exerçant entre la pointe et la surface provoquent des déflexions du levier. Afin de mesurer cette déflexion, un faisceau émergent d'une diode laser est focalisé sur l'extrémité du levier, puis il se réfléchit vers une photodiode, où la déflexion du levier provoquera proportionnellement un déplacement du faisceau réfléchi. Le principe est schématisé sur la figure (II.8)

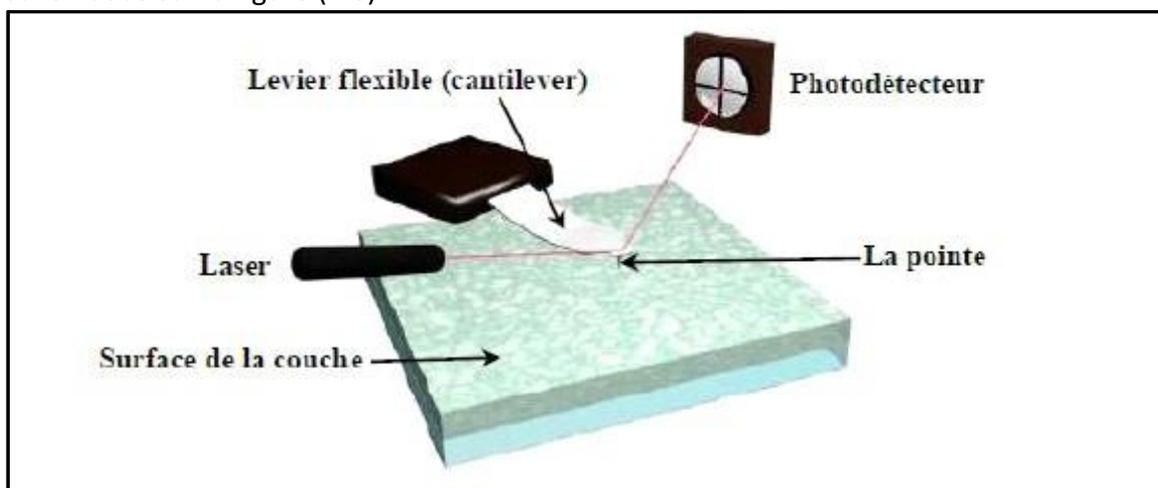


Figure II.8 : Schéma récapitulatif d'un microscope à force atomique [10]

Il existe en fait trois modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact, le mode non contact, et enfin le mode contact intermittent (mode tapotant). Le premier mode est caractérisé par une grande résolution, mais il est inadapté à l'étude de surfaces fragiles. Concernant le second mode, les interactions entre la pointe et la surface dépendent principalement de la nature du matériau et de la distance entre la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe. Le dernier mode utilise une pointe en vibration permanente à sa fréquence de résonance de telle sorte que lorsque la pointe se rapproche de la surface, la fréquence de résonance varie et l'amplitude d'oscillation tend à diminuer. Ce mode permet une résolution latérale meilleure (1 à 5 nm) et permet d'analyser des échantillons mous.

Les forces d'interaction principales entre la pointe et la surface lors du mode contact sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm). Le micro levier maintient la pointe en contact avec la surface de l'échantillon. Deux méthodes d'imagerie peuvent être utilisées en contact :

- Le mode hauteur : également appelé mode à force constante, garantit une déflexion constante de micro levier. On interprète les lignes d'équi-forces comme la structure de l'échantillon : le contraste de l'image est simplement causé par le déplacement en z.
- Le mode force : également connu sous le nom de mode à force constante, consiste à maintenir la hauteur de l'échantillon constante et à enregistrer la déflexion du micro levier. Ce mode fournit également des informations topologiques.

IV.1.1. Principe :

Une pointe souple est utilisée comme base de cette technique, avec un rayon de courbure de quelques nanomètres à son extrémité. L'échantillon est en contact avec cette pointe qui est montée sur un levier (cantilever). Un dispositif piézo-électrique permet de réaliser le balayage sur le plan (x, y) et le changement de position z, ce qui lui permet de se déplacer dans les trois directions de l'espace x, y, z, avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique. Les différentes forces d'interaction entre les atomes de la pointe et les atomes de la surface de l'échantillon sont utilisées pour établir le principe.

Ces forces sont déterminées par les caractéristiques physico-chimiques des matériaux, leur environnement et la distance entre la pointe et l'échantillon. Leur fluctuation provoque un déplacement de la pointe. Enregistrant ce mouvement, on utilise un faisceau laser qui se concentre à l'extrémité du levier, à la verticale de la pointe, et qui est réfléchi sur un photo-détecteur.

Pendant le processus de balayage, on maintient une force de contact constante en ajustant constamment la position en z de la pointe afin de prendre en compte les rugosités présentes à la surface du substrat. Si la pointe souple rencontre un obstacle, elle peut se plier et le laser se déplace dans la photodiode. En fin de compte, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie et de présenter des images de la surface des échantillons.

IV.1.2. Equipement AFM "Nano surf Flex AFM » :

Il s'agit d'un microscope AFM de type « Nano surf Flex AFM ». Ce système associé au contrôleur C3000 offre une meilleure analyse de la structure des matériaux.

a. Le contrôleur C3000 : offre un signal d'acquisition à grande vitesse, des filtres numériques dynamiques, un suivi en temps réel, un traitement de données numériques à ADC/DAC 24 bits, un module FPGA et un processeur.

b. tête de scan Flex AFM :

- Tête autonome de balayage sur support équipée d'un scanner de pointe.
- Actionneur piézoélectrique de position Z, capteur optique de position Z et commande Z en boucle fermée.
- Détecteur à faible bruit de photodiode (4 quadrants)
- Automatisation du marché/arrêt du laser (rouge et proche infrarouge) - Approche avec moteur à courant continu.

- c. Caméra vidéo Flex AFM :

Nous donnons en **figure II.9**, les accessoires du microscope AFM utilisé au niveau du Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique MAURICE Audin d'Oran (ENPOMA).

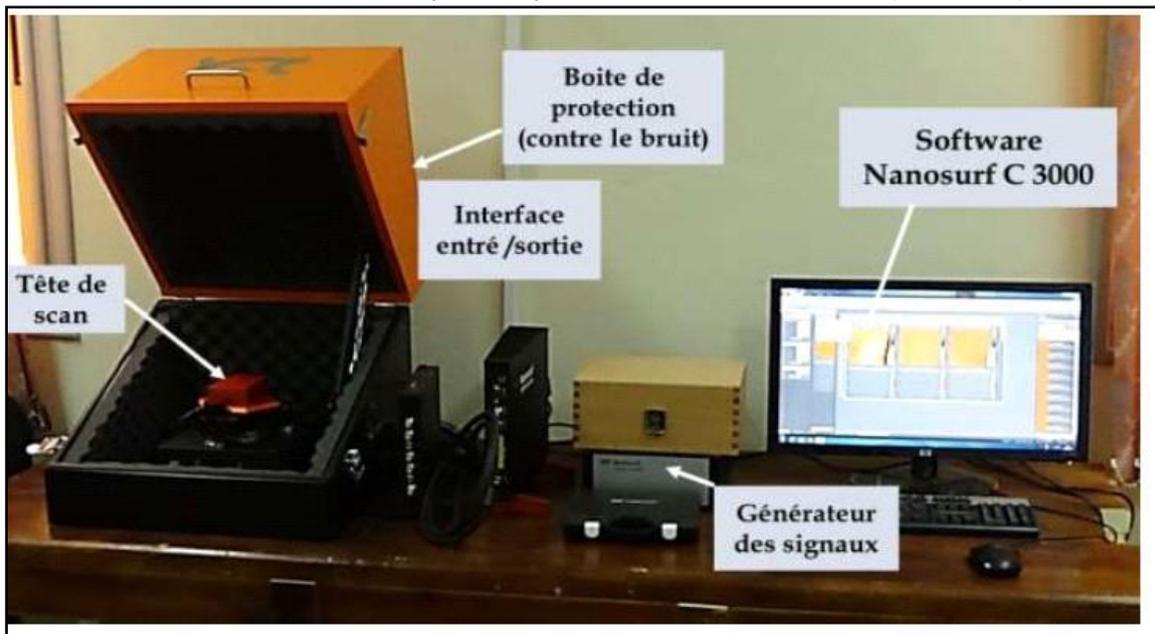


Figure II.9 : Equipement du microscope AFM utilisé au niveau du Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique MAURICE Audin d'Oran (ENPO-MA)

IV.1.3. Modes de scan :

Il y a deux modes principaux d'opération en AFM :

- **Mode statique :**

Pendant le processus de balayage, on maintient une force de contact constante en ajustant constamment la position en z de la pointe afin de prendre en compte les rugosités présentes à la surface de l'échantillon. Quand la pointe souple fait face à un obstacle, elle a la capacité de se plier et le laser se déplace dans la photodiode. De cette manière, l'utilisation du fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie et de fournir des images de la surface de l'expérience. En analysant les images, il est possible de déterminer la rugosité de la surface.

- **Mode dynamique :**

La pointe oscille autour de sa fréquence de résonance à une amplitude suffisamment élevée en tapotant la surface pour mettre en évidence la topographie de la surface. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en Z et conserver l'amplitude constante. (Figure II.10).

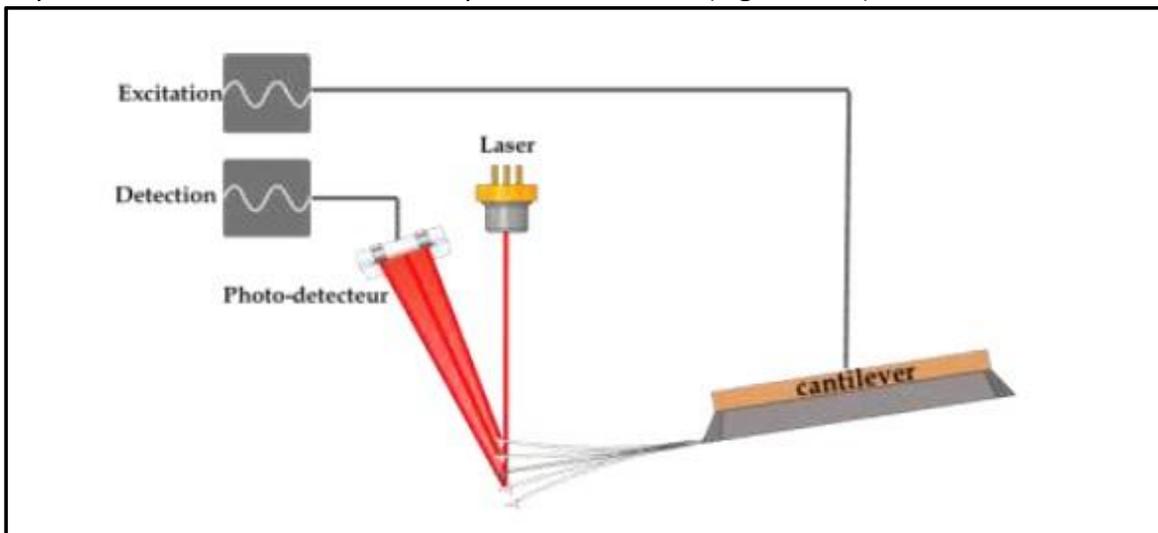


Figure II.10 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM en mode dynamique

IV.1.4. Traitement des images :

Le traitement des images permet de calculer la rugosité des surfaces des échantillons :

- **Rugosité moyenne R_a (Ecart moyen arithmétique) :**

Il s'agit de l'écart moyen de tous les points du profil de rugosité par rapport à une ligne moyenne sur la longueur d'évaluation :

$$R_a = \frac{\sum_i z_i}{n}$$

(II.4)

- **Rugosité moyenne quadratique RMS ou R_q :**

Moyenne quadratique des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation et mesures par rapport à la ligne moyenne :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i z_i^2}{n}}$$

(II.5)

En règle générale, le paramètre RMS est le plus couramment employé. Il présente de manière adéquate les surfaces homogènes. Le mode tapping consiste à faire osciller le biomorphe piézoélectrique situé à la base du levier au-dessus de la surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. L'amplitude d'oscillation est sélectionnée de manière suffisamment élevée (> 20 nm) afin que la pointe puisse traverser la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée à l'air libre. La pointe n'entre en contact que régulièrement avec l'échantillon. [11].

La **figure II.11.** Montre un exemple de calcul de Rugosité moyenne par logiciel d'acquisition « **nano surf 3000** ».

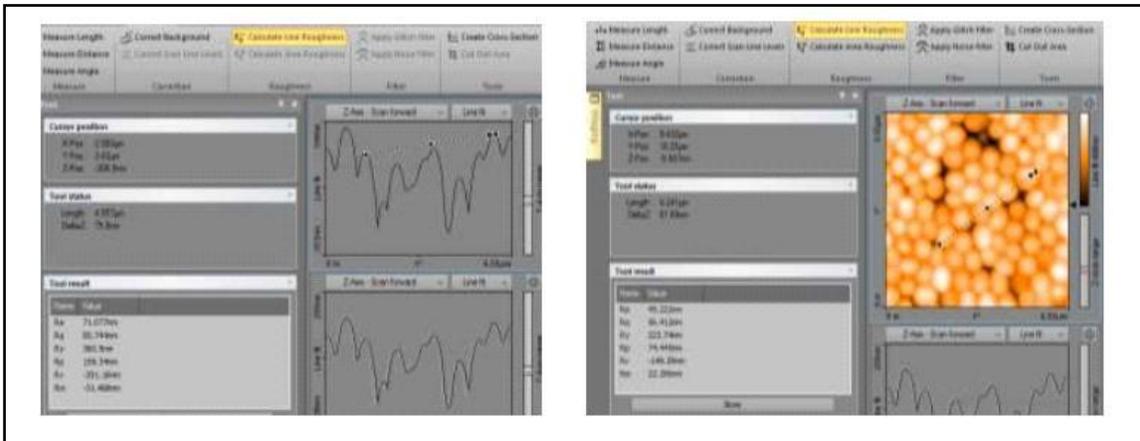


Figure II.11. : fenêtres principales de traitement d'images AFM suivant le logiciel Non surf 3000

IV.2. Photoluminescence :

IV.2.1. Définition :

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique non destructive utilisée pour évaluer les caractéristiques semi-conductrices des couches minces, telles que la largeur de bande interdite (le gap), les niveaux d'impuretés et les mécanismes de relaxation des porteurs de charges présents dans le matériau.

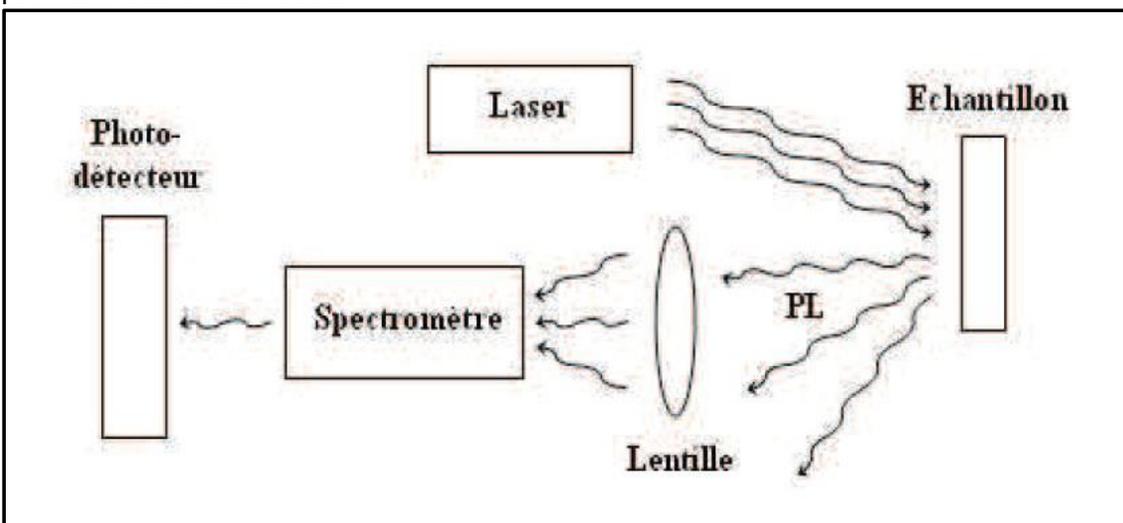


Figure II.13 – Expérience typique d'une mesure de spectre de photoluminescence

IV.2.2. Principe :

Le principe de cette méthode repose sur l'activation des électrons du matériau par une source radiative monochromatique de faible longueur d'onde de type laser et l'étude des réactions du rayonnement émis. La photoluminescence est le spectre émis en retour par cette excitation radiative. Le matériau étudié émet toujours une énergie inférieure à celle de la source excitatrice. Le dispositif de mesure de photoluminescence expérimental est principalement composé de trois éléments : la source d'excitation, la détection et l'échantillon. Lors de la spectroscopie de photoluminescence, les photons incidents monochromatiques provenant de la source laser sont dirigés vers la surface de la couche mince d'un matériau avec une énergie supérieure à l'énergie du gap du matériau étudié. Il est possible que ces photons soient réfléchis, absorbés ou transmis par le matériau. Dans le semi-conducteur, les photons absorbés forment des paires électrons-trous. Effectivement, les électrons présents dans le matériau évoluent d'un état d'énergie plus bas (bande de valence) vers un état d'énergie plus élevé (bande de conduction). Lors de la recombinaison radiative, l'électron perd son énergie et se recombine avec le trou, les photons émis forment le spectre de photoluminescence. En général, la durée entre l'absorption et l'émission est d'environ 10 nanosecondes (10^{-8} secondes). Les diverses longueurs d'onde de ce spectre témoignent des divers niveaux d'énergie quantique autorisés pour les transitions dans le matériau. Ainsi, les spectres PL fournissent des données sur la nature des défauts tels que les lacunes, les atomes interstitiels ou les impuretés présentes dans le réseau. [17].

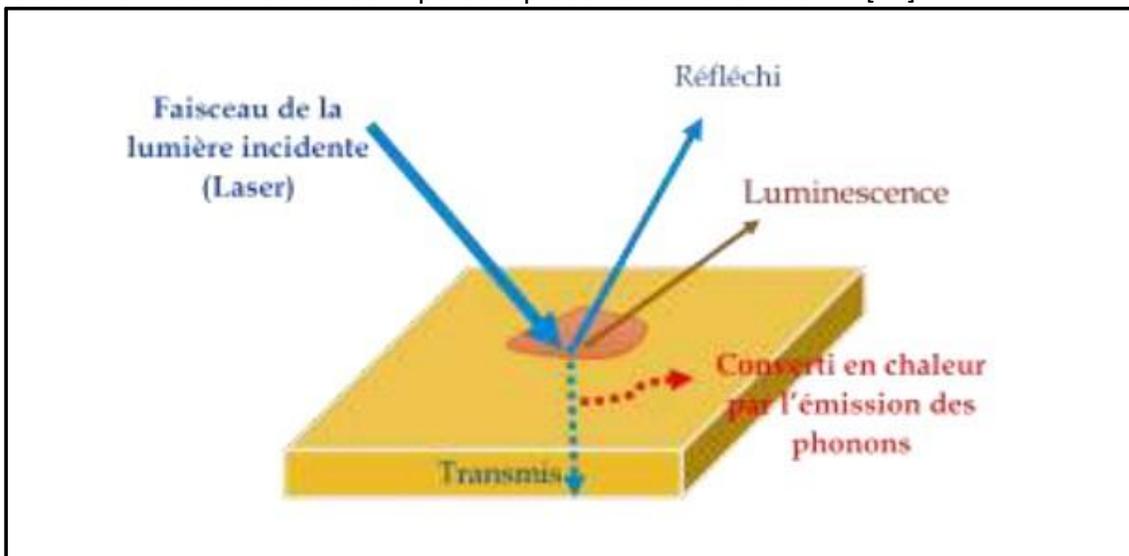


Figure II.14: Schéma de principe de la luminescence induite par l'interaction rayonnement-matière.

IV.2.3. Instrumentations :

L'équipement est principalement constitué de :

- La source d'excitation :

Est un laser He-Cd de 30mW de puissance et de 321 nm de longueur d'onde, ce qui équivaut à une énergie de 3.86eV. Cette quantité d'énergie est adéquate pour exciter les échantillons TCO ayant de grands gaps.

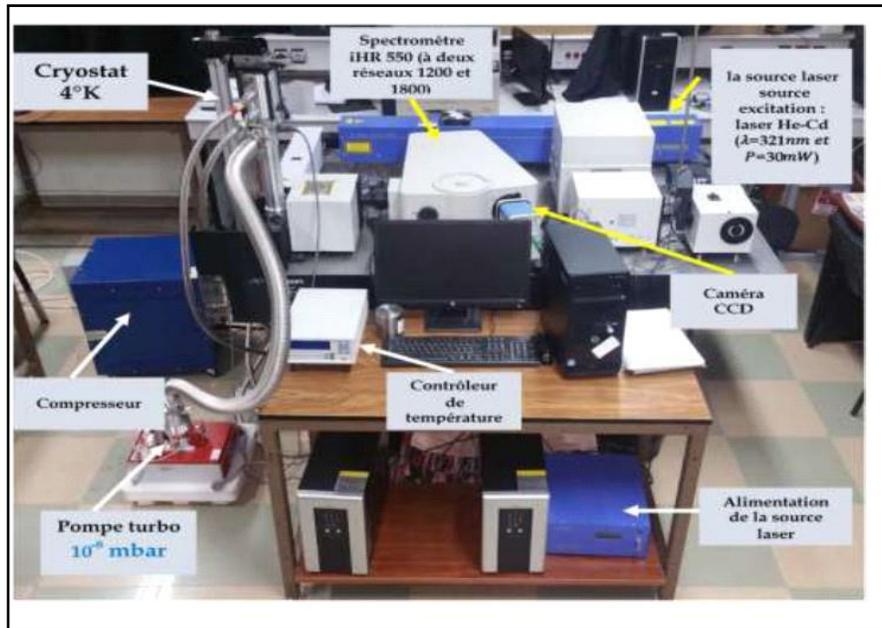


Figure II.15: Equipement de la PL

- Système de détection : La détection est effectuée à l'aide du spectromètre HORIBA iHR-550, qui est équipé d'un détecteur CCD (400-1000nm) et d'un détecteur InGaAs (800-1600nm).

Nous donnons en **figure II.15** les accessoires de la spectroscopie de photoluminescence utilisés au niveau du Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique d'Oran.

V. La spectroscopie XPS :

V.1. Principe de la photoémission :

La spectroscopie par XPS (X-ray) des photoélectrons ou ESCA (spectroscopie électronique pour l'analyse chimique) est une méthode d'analyse de surface utilisant des rayons X. Cette méthode repose sur la notion de photoémission.

La photoémission repose sur le principe de l'effet photoélectrique développé par Hertz et expliqué par Einstein en 1905. La Figure II.4. Montre que lorsque le solide est soumis à un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\nu$, il peut émettre des électrons avec une énergie cinétique E_c d'un niveau d'énergie dont l'énergie de liaison est E_B . Selon la loi de transformation de l'énergie, nous formulons la relation suivante :

$$E = h\nu - E - \phi$$

L'énergie de liaison de l'état initial dans le solide est représentée par E_B , tandis que le travail de sortie du matériau est représenté par ϕ . Évidemment, lors de cette procédure, il est nécessaire que l'énergie des photons incidents soit adéquate afin que l'énergie de l'état final dépasse celle du vide [18].

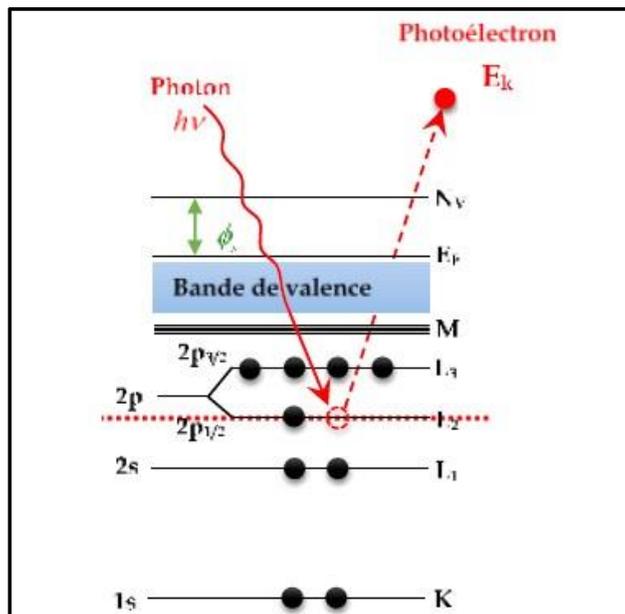


Figure II.16: Schéma de principe de l'effet photoélectrique en XPS.

En utilisant un rayonnement monochromatique dans une expérience de photoémission (XPS et UPS), nous pouvons repérer les photoélectrons émis en fonction de leur énergie et de leur angle d'émission, comme illustré dans la figure II.17.

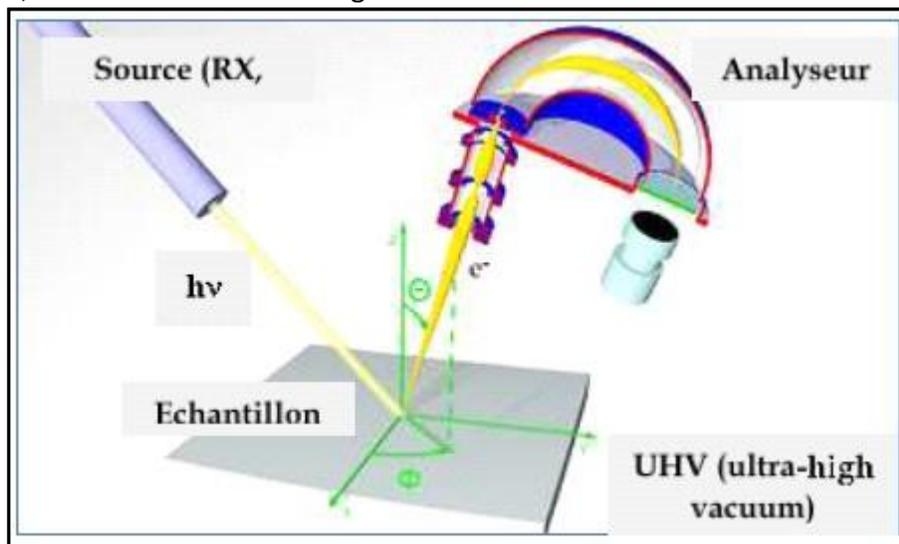


Figure II.17: Schéma de principe d'une mesure de photoémission. [19].

V.2. Instrumentation : Description du bâti ultravide (système UHV) :

Le fonctionnement normal de la technique de spectroscopie XPS requiert une chambre à ultravide (système UHV : 10^{-8} à 10^{-10} mbar) comme illustré dans la figure II.18. Il y a une faible densité moléculaire par rapport aux conditions atmosphériques. Cela empêche ou réduit considérablement les réactions chimiques en surface lors de l'analyse. En outre, le fonctionnement des filaments de la source de rayons X requiert des conditions UHV.

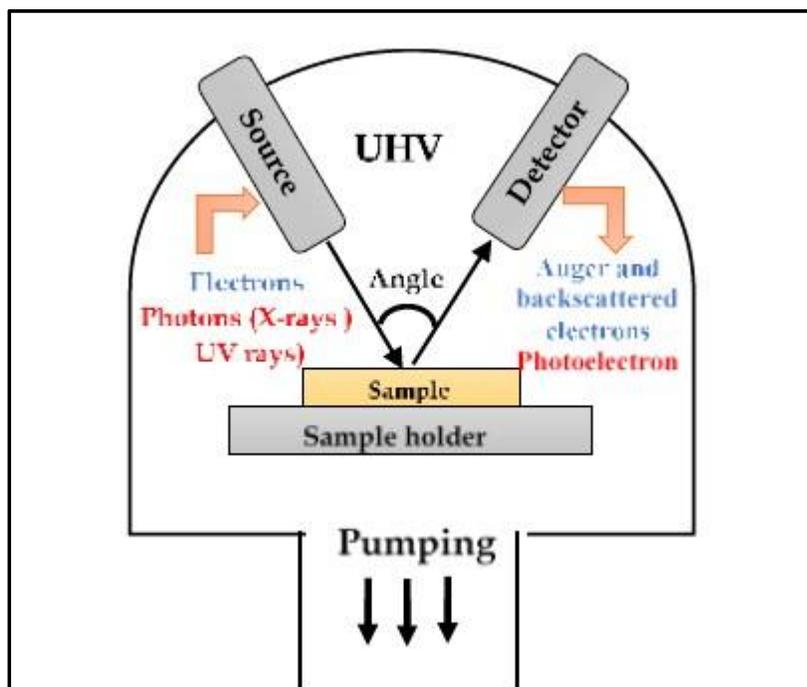


Figure II.18: Représentation schématique d'une analyse de surface sous ultravide (UHV).

L'ensemble des expériences de spectroscopie XPS et de traitement de surface (Bombardement ionique) a été effectué dans cette étude avec l'utilisation du système Scient omicron UHV de type « MULTIPROBE XPS ». Ce dispositif convient parfaitement à l'analyse des matériaux dans le laboratoire « Labmat » (ENP-MA-Oran).

Les principales composantes de notre système UHV sont illustrées dans la figure II.19, qui consiste à effectuer les expériences de caractérisation (AES, EELS, XPS et UPS) ainsi que les traitements physico-chimiques des matériaux TCO.

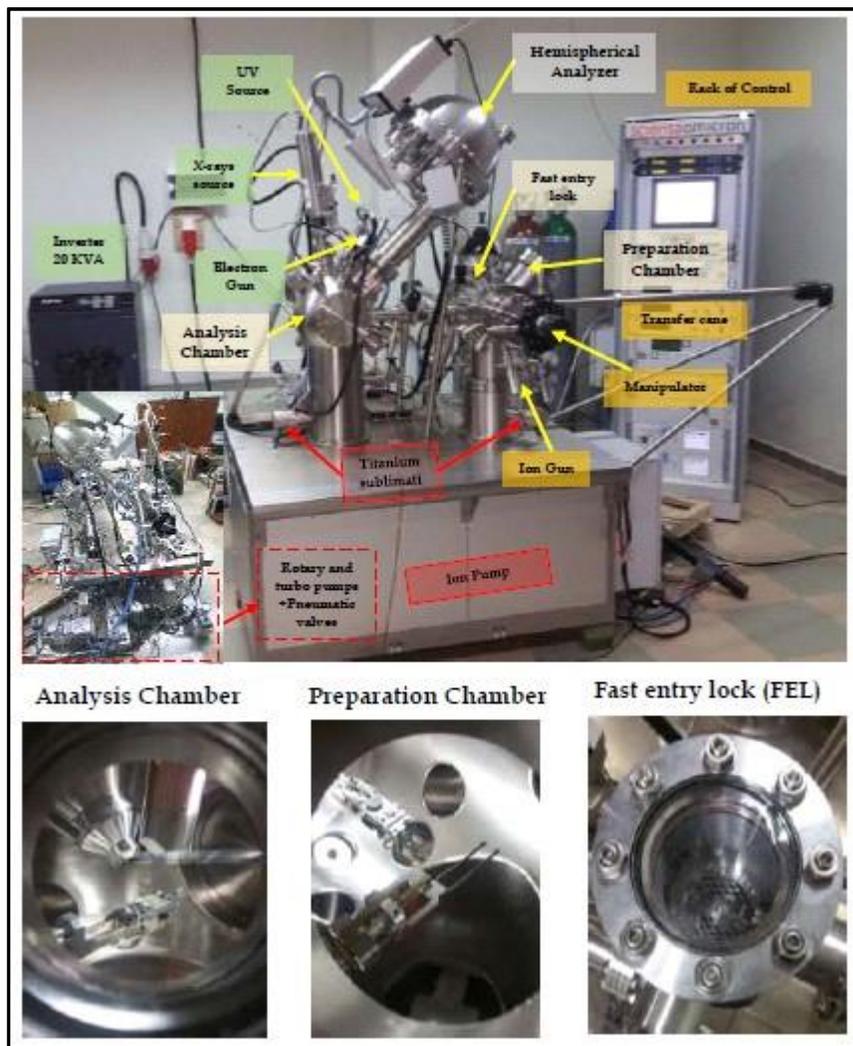


Figure II.19: Image des équipements du système UHV-scientaomicron, installé au niveau du laboratoire matériaux « LABMAT » -ENP-MA Oran.

VI. conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté en détail la technique spray pyrolyse qui a été utilisée pour l'élaboration de nos couches minces du ZnO. Nous avons également présenté l'ensemble des différentes techniques de caractérisation chimiques et physiques qui ont été employées dans cette étude, et qui vont nous renseigner dans ce qui suit à identifier les propriétés optiques, structurales de nos films.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Nous avons obtenu diverses couches minces de ZnO dopées avec différentes concentrations d'Azote élaborées par la méthode spray pyrolyse. La compréhension des propriétés de ZnO nous permet de trouver des solutions et d'améliorer ses performances. Dans ce chapitre nous allons présenter les méthodes de caractérisation et les résultats de nos échantillons.

III.2. Détails expérimentaux :

III.2.1. Paramètres caractéristiques des analyses expérimentales

Avant et après le dopage à l'azote, les échantillons de ZnO ont été analysés à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM) (Flex-Axiom Nanosurf) et du contrôleur C3000 puissant. Le calcul des grandeurs statistiques et le traitement des images AFM ont été réalisés en utilisant le logiciel d'analyse de données Gwyddion de grande précision.

Avant et après le traitement physique UHV, on a également effectué la photoluminescence (PL) à température ambiante en utilisant le spectromètre HORIBA iHR-550 avec un détecteur CCD (400-1000 nm). On a utilisé le laser He-Cd d'une longueur d'onde de 325 nm (UV) et d'une puissance de 30 mW pour exciter. La source utilisée pour les mesures XPS a été bien décrite dans le chapitre II. Les spectres XPS ont été enregistrés en utilisant la raie d'excitation Al-K α ($h\nu=1483.7\text{eV}$) et en ajustant la tension d'anode et le courant d'émission à 15 KV et 15 mA respectivement ($P=225\text{W}$). Les énergies de liaison des spectres XPS ont été calibrées en utilisant l'état des photoélectrons C 1s à 285 eV de carbone pour éliminer l'effet de charge. Afin d'étudier la composition chimique des échantillons ZnO non dopée et ZnO dopée Azote de concentration 7 %, les concentrations atomiques (at%) de Zn, N, O et C ont été calculées à l'aide des signaux Zn2p $_{3/2}$, N1s, O1s et C1s par le logiciel CasaXPS, à l'aide des spectres d'analyse des surfaces non traitées et traitées. Chaque élément utilisé dans le calcul a été dérivé des facteurs de sensibilité relative (RSF) de CasaXPS.

III.3. L'effet de dopage de l'azote sur couche mince ZnO:

III.3.1 Etude par XPS :

L'analyse par spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) des couches minces de ZnO dopée à l'azote (7%) fournit des informations détaillées sur la composition chimique et les états de valence des éléments présents dans les échantillons.

Le spectre XPS de film mince de ZnO dopée azote est présenté dans la Figure III.1, montrant les niveaux de cœur de ZnO ($Zn 2p_{3/2}$, C 1s, O 1s, N 1s) ainsi que les transitions Auger (Zn-LMM, O-KLL et C-KLL). Selon le spectre, il est observé que la surface du ZnO est contaminée en fonction de l'intensité du signal C 1s et C-KLL associé au carbone. Nous constatons que les signaux de carbone C 1s et C-KLL ont disparu et que les états de photoémission ($Zn 2p_{3/2}$, O 1s et N 1s) ont été améliorés après le dopage, comme le montre le spectre.

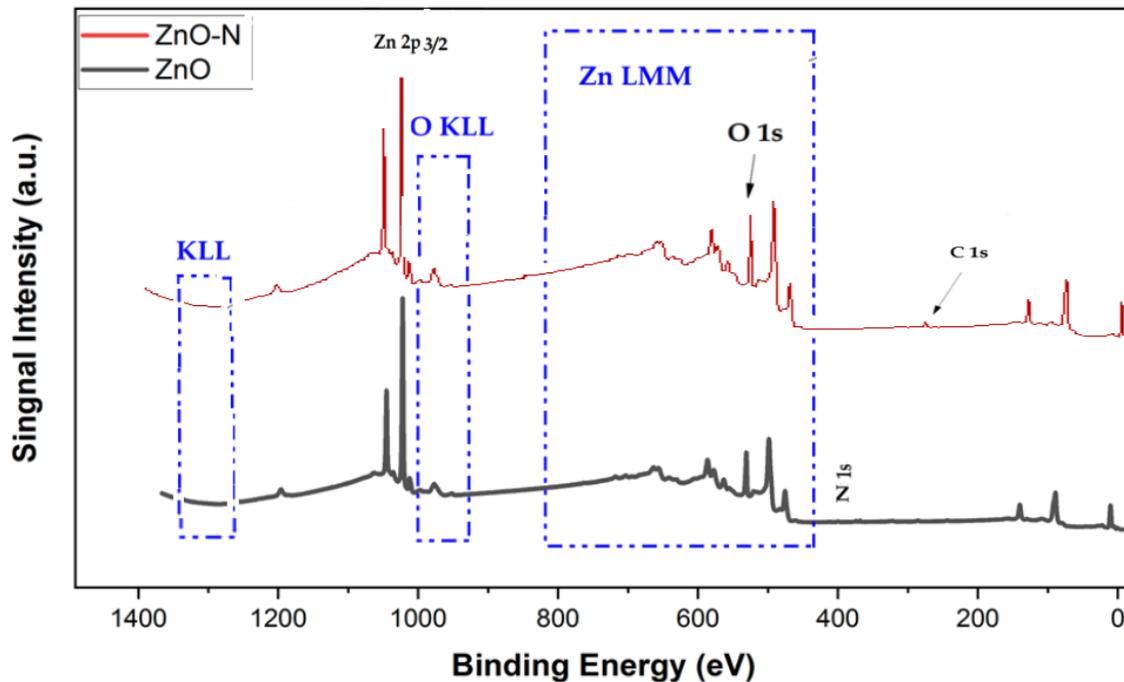


Figure III. 1 : spectre XPS générale du film ZnO dopée azote (7%) enregistré en utilisant l'anode Al de rayon X ($h=1486.6$ eV)

Dans le Spectre XPS, le N 1s est localisé plus précisément entre (396-398) eV, indiquant un dopage substitutionnel où l'azote remplace l'oxygène. Par contre entre (399-400) eV la présence d'Azote est interstitiel ou avec des liaisons de composés organiques azotés [1]. Ainsi que l'existence de Zn $2p_{3/2}$ à 1021 eV indique la présence de Zn dans l'état d'oxydation +2.

Et finalement dans le Spectre pour O 1s se trouvant entre 530-531 eV. Il y'a l'existence d'un pic principal d'oxygène lié au Zinc. Alors qu'entre 531-532 eV, nous suggérons la présence de groupements hydroxyles ou d'autres espèces oxygénées liées à l'azote [2].

Nous montrons par cette analyse XPS, la concentration relative des éléments présents, et nous déduisons la proportion de N/Zn et O/Zn qui dit que les ratios des concentrations atomiques de N par rapport à Zn et de O par rapport à Zn peuvent être déterminés, alors nous voyons que les éléments Zn et N se présentent avec une très faible concentration atomique (at%) car le carbone domine la surface en tant que couche de contamination. Ces ratios aident à comprendre le niveau de dopage et la stœchiométrie du matériau. Ainsi que l'uniformité du dopage qui compare entre les intensités des pics sur différentes zones de l'échantillon, nous constatons que le signal Zn $2p_{3/2}$ est de haute intensité par rapport à celui de N 1s et O 1s.

Ainsi que dans l'état de valence du Zinc (Zn2p) , nous voyons que les pics Zn 2p doublet (autour de 1021 eV pour Zn $2p_{3/2}$) montrent des variations mineures malgré l'incorporation de l'azote qui affecte l'environnement électronique du zinc. D'une autre part le pic O 1s (autour de 530 eV) présente un décalage en fonction de la présence de l'azote et de la formation de nouvelles liaisons chimiques [1].

Pour obtenir un signal distinctif pour le dopant N, il est nécessaire d'utiliser les deux anodes alternativement. Dans certains cas, les pics des photoélectrons et des électrons Auger générés dans XPS peuvent se chevaucher, ce qui rend difficile la distinction entre les deux spectres. Ce chevauchement se produit parce que les niveaux d'énergie des photoélectrons et des électrons Auger sont souvent assez similaires. Pour améliorer la précision de l'analyse, le déplacement des échelles d'énergie XPS en utilisant différents types de rayons X pour l'excitation peut être une solution efficace [1]. Nous récapitulons dans le tableau III-1 les énergies des pics caractéristiques d'XPS des niveaux étudiés.

	Energie de liaisons (eV)				
	Zinc		Carbone	Oxygène	Azote
Etat de surface	Zn 2p1/2	Zn 2p3/2	C 1s	O 1s	N 1s
ZnO	1020	1021	1200	530	399
NZnO	1022	1021	1200	530	400

Tableau III. 1 : Energies de liaisons des pics attribués aux états électroniques de Zn, O, N et C

III.3.2. Résultat de l'AFM :

L'analyse par microscopie à force atomique (AFM) des couches minces de ZnO dopées à l'azote fournit des informations détaillées sur la topographie de surface, la rugosité, et la morphologie des échantillons.

Les images AFM 2D et 3D de ZnO enregistrées sont représentées en **figure III.2**. Nous constatons des surfaces rugueuses pour des films ZnO montrées par l'AFM

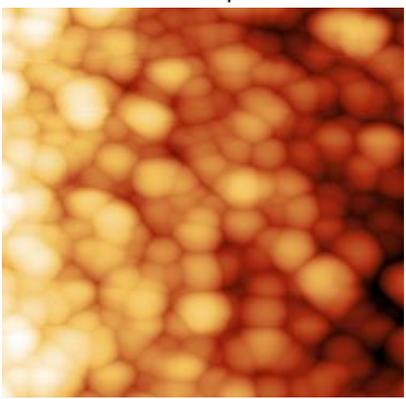
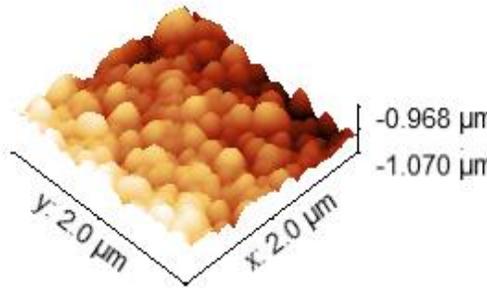
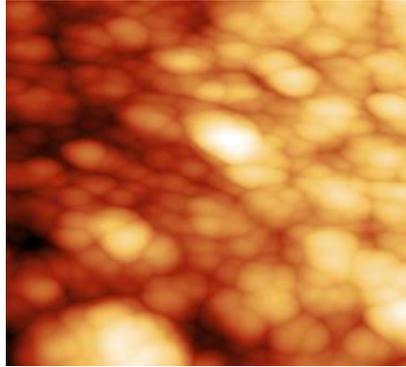
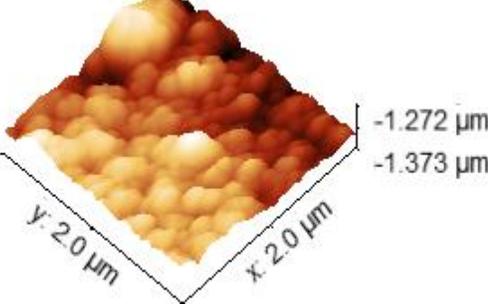
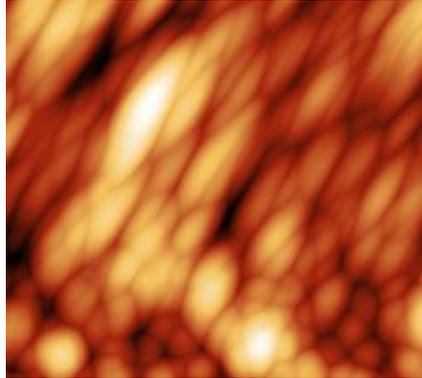
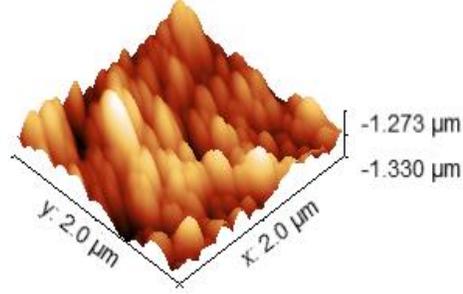
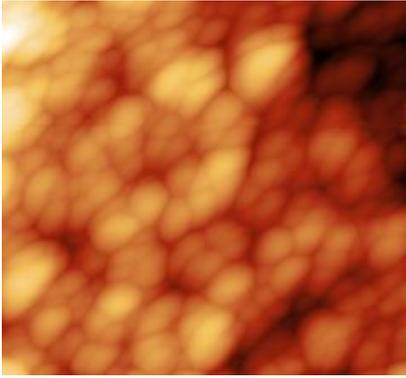
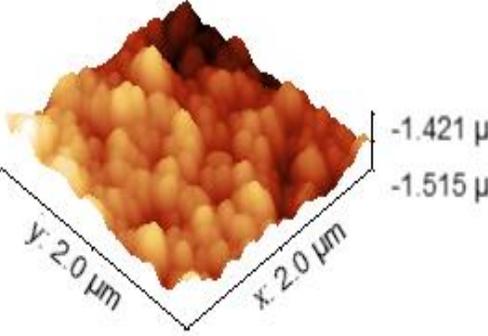
ZnO pure 0%	<p>10 μm</p> 	 <p>-0.968 μm -1.070 μm</p> <p>y: 2.0 μm x: 2.0 μm</p>
ZnO-N 1%	<p>10 μm</p> 	 <p>-1.272 μm -1.373 μm</p> <p>y: 2.0 μm x: 2.0 μm</p>
ZnO-N 7%	<p>10 μm</p> 	 <p>-1.273 μm -1.330 μm</p> <p>y: 2.0 μm x: 2.0 μm</p>
ZnO-N 15%	<p>10 μm</p> 	 <p>-1.421 μm -1.515 μm</p> <p>y: 2.0 μm x: 2.0 μm</p>

Figure III. 2 : Images AFM (2D) et (3D) de ZnO de dimension respectivement (10 μm) et (2 μm) enregistré (0%, 1%, 7%, 15%)

Sur la figure III. 2 montre les grains de ZnO et leur distribution, Par ailleurs, les principales grandeurs statistiques liées à chaque morphologie de surface (hauteur maximale, Z_{max} , rugosité moyenne de surface, S_a , nombre de grains, N , et taille moyenne des grains, D) et au contraste de phase de surface s'obtiennent par des images AFM à l'aide du logiciel Gwyddion, Les grains peuvent avoir une taille variant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, et doit être compris entre 40 et 60 % de la hauteur maximale afin de calculer la quantité souhaitée[3]. Les grains sont de forme sphérique, et leur distribution est homogène. Ainsi l'augmentation du niveau de dopage en l'azote réduit la taille des grains en raison de la modification des conditions de nucléation et de croissance. Cependant, La rugosité de surface est un paramètre clé mesuré par AFM, d'après les images on note que les valeurs de rugosité RMS pour le ZnO dopé à l'azote sont de l'ordre de 5 à 50 nm, selon les conditions de dépôt et de dopage, Les valeurs de R_a donnent une idée similaire de la rugosité de surface. Et concernant le Changements dans la Rugosité, Le niveau de dopage en azote influence la rugosité de surface. Un dopage élevé peut entraîner une augmentation de la rugosité en raison de la formation de structures secondaires ou de la perturbation de la croissance cristalline.

III.3.3. Résultats de la Photoluminescence :

L'image affiche une série de spectres de photoluminescence (PL), utilisés pour mesurer l'émission de lumière de couches de ZnO non dopée et dopées en azote, lorsqu'ils sont excités par le laser HeCd. Il y a quatre spectres empilés verticalement, chacun représentant différents niveaux d'intensité indiqués en pourcentage de l'azote (15 %, 7 %, 1 % et 0 %). Dans une gamme de Longueur d'onde (nm) allant de 300 à 800 nanomètres, et en "Énergie (eV)" avec des valeurs d'environ 4,1 à 1,6 électronvolts. Chaque spectre contient plusieurs pics déconvolués, suggérant différentes caractéristiques ou composants d'émission analysés à ces énergies ou longueurs d'onde spécifiques. L'axe des y pour tous les spectres indique "Intensité PL (normalisée)". Cette image est pertinente car elle offre un aperçu des propriétés optiques et de la structure électronique de ZnO en montrant comment sa photoluminescence varie avec les puissances d'excitation variables. Les résultats obtenus montrent que tous les spectres PL sont dominés par les recombinaisons d'excitons liés à des impuretés de type donneur à une énergie voisine de 3.36 eV. Ceci indique que tous les échantillons sont sans doute de type n. Le pic (3.333 eV) ainsi que le pic de défauts (3.308 eV) sont peu observables sur les échantillons dopés. Ceci peut s'expliquer par la nature de la couche des échantillons produits qui est essentiellement dominée par des cloisons dont l'émission PL se rapproche au spectre d'un ZnO massif, et où ces deux pics sont quasiment absents du spectre. Dans la littérature, l'énergie de la bande est souvent

comprise entre 3.22 et 3.24 eV et elle se présente semblable aussi dans les spectres PL de ZnO dopés avec d'autres éléments comme l'arsenic, le phosphore ou l'antimoine.

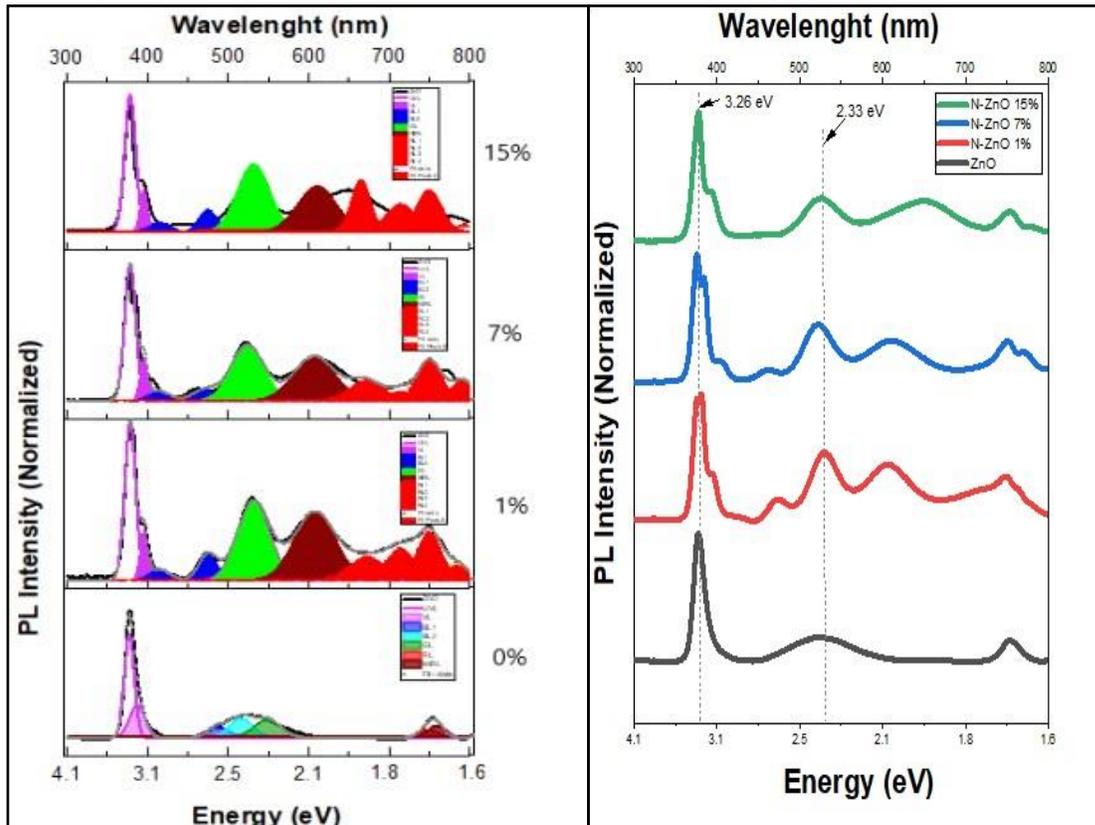


Figure III.3: Spectre PL de film ZnO dopée azote (0%, 1%, 7%, 15%) avec la déconvolution Gaussienne

Tableau III.2: le tableau suivant présente les mécanismes possibles pour les émissions de défauts correspondant au pic déconvolué dans les spectres PL de ZnO et N-ZnO.

Abréviations :

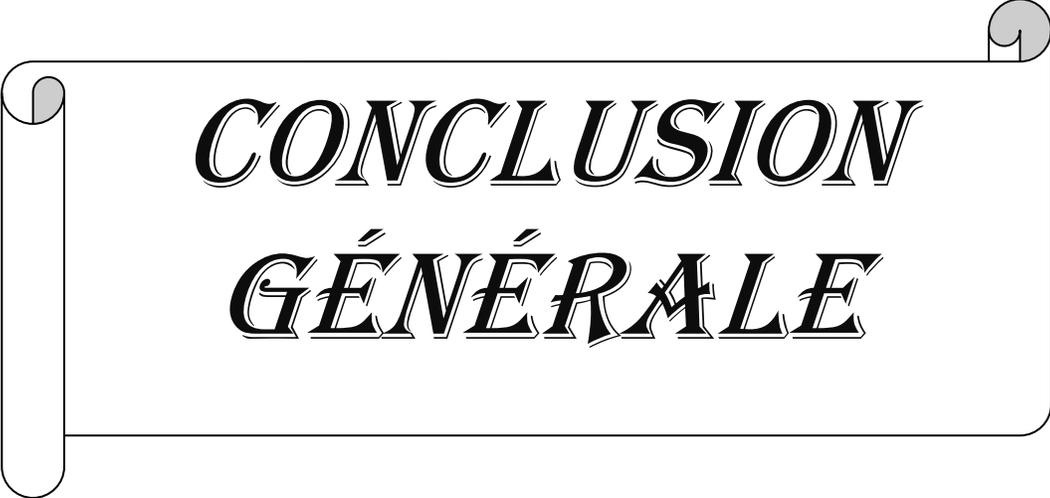
(VO) : Défaut de zinc d'oxygène, (Zni) : Défaut de zinc interstitiel, (VZn) : Défaut de zinc vacances, (Nsi) : Défaut d'azote interstitiel, (VN) : Défaut d'azote vacances, (VN_ON) : Défaut de complexe d'azote

Mécanisme de défaut	ZnO	N-ZnO
Défaut de zinc d'oxygène (VO)	Présent	Réduit en raison de L'introduction d'azote
Défaut de zinc interstitiel (Zni)	Présent	Réduit en raison de L'introduction d'azote
Défaut de zinc vacances (VZn)	Réduit en raison de L'introduction d'azote	Réduit en raison de L'introduction d'azote
Défaut d'azote interstitiel (Nsi)		Présent en raison de L'introduction d'azote
Défaut d'azote vacances (VN)		Présent en raison de L'introduction d'azote
Défaut de complexe d'azote (Par exemple, VN_ON)		Présent en raison de L'introduction d'azote

Tableau III.2: défauts correspondant au pic déconvolué dans les spectres PL de ZnO et NZnO.

III.4. Conclusion :

Nous avons montré dans ce chapitre, l'effet du taux du dopage en azote sur les propriétés optiques, structurales des films minces de ZnO, en basant sur une interprétation détaillée sur la technique d'élaboration à différentes concentrations, et les résultats des différentes méthodes de caractérisation.

A decorative scroll graphic with a white background and a black border, featuring a grey shadow on the left and right sides. The text is centered on the scroll.

*CONCLUSION
GÉNÉRALE*

Le travail présenté dans ce mémoire de master porte sur un perçu d'élaboration et l'étude des propriétés structurales et optoélectronique des couches minces d'oxyde de zinc dopé Nitrogène.

Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique dite : spray pyrolyses. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés très intéressantes pour des applications en optoélectronique. Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées : la spectrométrie de photoélectrons X (XPS), Microscope à force atomique (AFM) et la Photoluminescence (PL).

La synthèse de couches de ZnO dopées à l'azote par la technique de spray pyrolyse nous implique plusieurs étapes et la manipulation de différents paramètres, tels que le choix des précurseurs, la température de dépôt qui est un paramètre crucial qui influence la croissance des couches de ZnO dopé à l'azote et elle doit être optimisée pour favoriser la formation de films de haute qualité avec une bonne cristallinité et une densité de défauts minimale. Aussi le niveau de dopage à l'azote qui doit être contrôlé en ajustant la concentration du précurseur dans le mélange de gaz. et pour maintenir une bonne cristallinité de ce matériau ,Il est important d'optimiser ce paramètre pour obtenir les propriétés électriques et optiques désirées du ZnO dopé à l'azote.et finalement on a le contrôle de la croissance et post-traitement ,la durée de dépôt doit être contrôlée pour obtenir l'épaisseur de film souhaitée et des étapes de post-traitement telles que le recuit thermique sont nécessaires pour améliorer la cristallinité et les propriétés du matériau.

L'analyse XPS (X-ray Photoélectron Spectroscopy) du ZnO dopé à l'azote dans ce travail nous fournit des informations précieuses sur la composition chimique et les états de liaison des éléments présents dans le matériau.

Tout d'abord on a la présence des pics tels que le pic N 1s qui est un pic caractéristique dans la région de 395-403 eV correspondant au niveau d'énergie des électrons N 1s. La position exacte de ce pic varie légèrement en fonction de l'environnement chimique de l'azote dans le réseau de ZnO. La présence de ce pic N 1s confirme l'incorporation de l'azote dans le ZnO. La forme et la position du pic donne également des informations sur la nature des liaisons chimiques de l'azote, 396 eV suggère la formation de liaisons Zn-N, tandis qu'un pic autour de 400 eV peut indiquer des liaisons N-O. comme aussi le Pic de O 1s : L'analyse montre un pic O 1s typiquement situé autour de 530 eV. Ce pic peut être décomposé en plusieurs composantes, indiquant les différents environnements chimiques de l'oxygène dans le matériau: comme la présence de groupes hydroxyles, d'oxygène interstitiel, ou de défauts liés au dopage à l'azote.

et finalement cette méthode indique la présence de d'autres pics dans le spectre , tels

que des pics à des énergies inattendues (le carbone) , qui montre les défauts, les impuretés ou d'autres éléments résultant du processus de dopage.

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique puissante dans ce manuscrit nous montre la caractérisation des propriétés morphologiques des matériaux à l'échelle nanométrique. Lorsqu'elle est utilisée pour étudier l'impact du dopage de zinc à l'azote sur les propriétés des matériaux, elle nous fournit des informations cruciales sur la taille, la forme et la distribution des particules. Ces particules ont une taille variant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, leur forme est de forme sphérique, et leur distribution est homogène. Ainsi que cette méthode constate des analyses avancées, telles que l'analyse de la rugosité de surface, aide également à caractériser la forme des particules de manière quantitative.

Cette situation a provoqué une rugosité de la surface, la présence de grains plus gros avec des limites évidentes, une porosité accrue et une distribution de hauteur inhomogène ont été attribuées à la présence de deux états de valence des ions N dans le réseau ZnO, ainsi qu'à l'abondance d'oxygène.

En résumé, l'AFM est un outil essentiel pour caractériser les propriétés morphologiques des oxydes de zinc dopés à l'azote.

Pour établir une compréhension globale de la relation structure-fonction dans les couches minces de ZnO dopées à l'azote, il est essentiel d'examiner comment les caractéristiques morphologiques influencent les propriétés à l'aide de la photoluminescence. Qui donne des informations sur la taille et la forme des grains, la rugosité de la surface, la structure cristalline et défauts : ces défauts créent des niveaux d'énergie dans la bande interdite, servant de centres de recombinaison radiative qui améliorent l'émission de lumière. Cependant, une trop grande concentration de défauts non radiatifs peut avoir l'effet inverse, en réduisant l'efficacité de la photoluminescence.

Les échantillons de ZnO dopés à l'azote (N) ont démontré une augmentation de la bande interdite du ZnO ainsi qu'un comportement de luminescence différent par rapport au ZnO pur pour les émissions UV et visibles lors de la photoluminescence (PL). Le NZnO se distingue par sa luminescence. Les résultats de cette recherche sont en accord avec celles de la section XPS.

Et enfin l'effet de la température de déposition ; Une meilleure cristallisation à des températures optimales réduit les défauts structurels et favorise une photoluminescence plus intense et stable.

En résumé, il existe une corrélation complexe entre les caractéristiques morphologiques et les propriétés de photoluminescence des couches minces de ZnO dopées à l'azote. Une compréhension approfondie de cette relation permet de mieux contrôler et optimiser les

processus de fabrication pour obtenir des matériaux aux performances optiques supérieures, adaptés à des applications avancées dans les dispositifs optoélectroniques.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que ces techniques et méthodes sont bien adaptées à l'élaboration et la caractérisation de couches minces de ZnO dopées de bonnes qualités optoélectroniques.

References:

References introduction:

- [1] S. Benramache, F. Chabane, D. Bensahal, O. Belahssen, F.Z. Lemmadi, Preparation and characterization of transparent conductive ZnO thin films by ultrasonic spray technique, *Journal of Science and Engineering*, 2 (2013) 97-104.
- [2] J. Yang, L. Fei, H. Liu, Y. Liu, M. Gao, Y. Zhang, L. Yang, A study of structural, optical and magnetic properties of Zn_{0.97} x Cu x Cr_{0.03} O diluted magnetic semiconductors, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 3672-3676.
- [3] Y. Yang, H. Chen, B. Zhao, X. Bao, Size control of ZnO nanoparticles via thermal decomposition of zinc acetate coated on organic additives, *Journal of crystal growth*, 26 (2004) 447-453.
- [4] J. Hu, Q. Li, N. Wong, C. Lee, S. Lee, Synthesis of uniform hexagonal prismatic ZnO whiskers, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 1216-1219.
- [5] R. Savu, R. Parra, E. Joanni, B. Jančar, S.A. Eliziário, R. de Camargo, P.R. Bueno, J.A. Varela, E. Longo, M.A. Zaghete, The effect of cooling rate during hydrothermal synthesis of ZnO nanorods, *Journal of Crystal Growth*, 311 (2009) 4102-4108.
- [6] S. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution, *Journal of Applied Physics*, 83 (1998) 2104-2111

References chapitre I:

- [1] A. Bedia. « Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc pour des dispositifs à applications biomédicales ». Thèses doct. Université Abou BakrBelkaïd Tlemcen (2015).
- [2] M. Leszczynski, T. Suski et I. Grzegory. *AppliedPhysicsLetters*. 69 (1996) 73
- [3] R. Fuente, E. Apinaniz, A. Mendioroz, A. Salazar, Simultaneous measurement of thermal diffusivity and optical absorption coefficient using photothermal radiometry. I. Homogeneous solids, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) pp. 033515(1) -033515(9).
- [4] D.H. Kim, G.W. Lee, and Y.C. Kim, *Solid State Commun.* 152 (2012) 1711.
- [5] D. Li-ping, W. Shu-ya, Z. Zhi-quin, Z. Guo-jun. *OptoelectronicsLetters* 10 (2014) 0111–0114.

Références chapitre II :

- [1] Z. Sofiani, B. Derkowska, P. Dalasiński, M. Wojdyła, S. Dabos-Seignon, M.A. Lamrani. [2] (a) J. De. Merchant, M. Cocivera, Chem. Mater. 7 (1995) 1742 ;(b) P. Nunes, B. Fernandes, E. Fortunato, P. Vilarinho, R. Martins, Thin Solid Films 337 (1999) 176.
- [3] J.H. Jou, M.Y. Han, J. Appl. Phys. 71 (1992) 4333-4336.
- [4] H. Mathieu, H. Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Dunod Paris, 2001.
- [5] M. Zinke-Allmang, Thin Sol. Films 346 (1999) 1.
- [6] P. Scherrer, Gottinger Nachrichten Gesell. 2 (1918) 98.
- [7] P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in: Kolloidchemie Ein Lehrbuch, Springer, 1912, pp. 387-409. [8] H.F. McMurdie, M.C. Morris, E.H. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, L. Ettliger, C.R.
- [9] G. Binning, C.F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930
- [10] Akram Jassim Jawad, "AFM Handbook; Theoretical Principles and Experimental Parameters", Scholars Press, September 2020.
- [11] Boubker FARES These de Doctorat presentee a l'institut national des Sciences appliquees de lyon (2004).
- [12] Heinz-Helmut Perkampus, "UV-VIS Spectroscopy and Its Applications", Springer, Berlin, Heidelberg, 1992.
- [13] W. Hörig, A. Frieser, Exper. Techn. Phys. 19 (1971), 337
- [14] J.I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover, New York (1976). [15] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanacu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, physica status solidi (b), 15 (1966) 627-637.
- [16] F. Urbach, The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids, Physical Review, 92 (1953) 1324. [17]. N. EL JOUHARI - Cours : « Luminescence des matériaux » UNIVERSITE MOHAMMED V- AGDAL.
- [18]. V. Fang, J. Kenedy, J. Futter, J. Manning, A review of infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures, GNS Science Report. 2013;39.23.
- [19]. T. Minami, Substitution of transparent conducting oxide thin films for ndium Tin oxide transparent electrode applications. Thin Solid Films. 2008 ; 516: 1314–1321. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.082>.

References chapter III:

- [1] Wagner CD, Riggs WM, Davis LE, Moulder JF, Muilenberg GE. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, Eden Prairie, MN, USA. 1979.

[2] Thornton G, Dixon D. X-ray photoelectron spectroscopy. John Wiley & Sons, Ltd. 2011.

[3] Nečas D, Klapetek P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. Open Physics. 2012 ;10(1):181-188. doi :10.2478/s11534-011-0096-2.

- Cette référence discute de l'utilisation du logiciel Gwyddion pour l'analyse des données SPM (Scanning Probe Microscopy), y compris les données AFM, et peut fournir des informations sur les grandeurs statistiques telles que la rugosité de surface et la taille des grains.

[3] Bhushan B, Kasai T. Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology. Springer, 2010.