

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

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**N° d'ordre :
Série :**

MEMOIRE

**PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE
PHYSIQUE
SPECIALITE : CRISTALLOGRAPHIE**

THEME

**Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou
amorphes purs et dopés**

Par:

Hannane Benelmadjat

SOUTENU LE: 08/ 05 / 2011

Devant le jury :

Président :	M. SEBAIS	Prof.	Univ. Mentouri Constantine.
Rapporteur :	B. BOUDINE	Prof.	Univ. Mentouri Constantine.
Examineurs :	O. HALIMI	Prof.	Univ. Mentouri Constantine.
	A. NOURI	Prof.	Univ. Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi.
	M. ZAABAT	Prof.	Univ. Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi.
	T. SOLTANI	Prof.	Univ. Aboud Khider Biskra.

Ce travail est dédié à mes chers parents pour leur aide et leur soutien continuel ainsi qu'à mes sœurs et tous les membres de ma famille

Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Cristallographie, du département de physique, de la faculté des sciences, de l'Université Mentouri de Constantine.

Je tiens tout d'abord à présenter mes remerciements à Monsieur **B. Boudine** professeur à l'université Mentouri Constantine et le directeur de mon travail, pour ses directives, son aide et ses conseils avisés pendant la réalisation de la thèse.

Je présente également mes sincères remerciements à Monsieur **M. Sebais** professeur à l'Université Mentouri Constantine, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Madame **O. Halimi** professeur à l'université Mentouri Constantine, Monsieur **A. Nouri** et Monsieur **M. Zaabat** professeurs à l'Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi ainsi que Monsieur **T. Soltani** professeur à l'université Aboud Khider Biskra pour avoir accepté de juger mon travail.

Un grand merci à **Foued. Amrani** doctorant à l'Université d'Angers, France pour son aide précieuse dans la réalisation de cette thèse, aussi durant le stage effectué à l'Université d'Angers et aussi pour son soutien moral et ses conseils.

Je souhaiterai aussi exprimé ma profonde reconnaissance à Madame **M. Girtan** maitre de conférences au laboratoire de photonique LPhiA à l'Université d'Angers, France pour m'avoir accueillie dans son équipe et

m'avoir permis de faire le maximum de caractérisations durant le court stage que j'ai effectué dans le laboratoire du LPhiA.

Je remercie aussi Monsieur **B. Sahraoui** pour m'avoir permis de caractériser optiquement mes échantillons dans son laboratoire moltech, Angers France.

Je remercie aussi vivement toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail, je citerai **Hasnaa. El Ouazzani** pour la partie optique non linéaire, **Fatima. Ghomrani** pour l'ellipsométrie, Monsieur **N. Guabouze** pour les testes de détection de gaz et l'équipe du laboratoire des couches minces et interfaces de l'Université Mentouri Constantine pour les caractérisations de courant-tension.

Je remercie également tous mes camarades et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, en particulier **Noudjoud. Hamdouni** pour son aide précieuse et son amitié.

Table des matières

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO et leurs applications

I.1 Introduction.....	04
I.2 Généralité sur les couches minces	04
I.2.1. Bref historique.....	04
I.2.2 Enjeux technologiques des couches minces.....	06
I.3 Propriétés des couches minces de ZnO.....	06
I.3.1 Propriétés structurales	07
I.3.2 Propriétés électriques.....	09
I.3.3 propriétés optiques	11
I.3.4 Propriétés piézoélectriques	13
I.3.5 Propriétés magnétiques.....	14
I.3.6 Propriétés catalytiques	14
I.4 Domaines d'application des couches minces de ZnO.....	15
I.4.1 Cellules photovoltaïques	15
I.4.2 Photodetection.....	17
I.4.3 Diodes électroluminescentes.....	18
I.4.4 Oxyde transparent conducteur.....	20
I.4.5 Capteur de gaz.....	21
I.4.6 Photoprotecteur (polycarbonate).....	24
I.4.7 Capteur piézoélectrique.....	24
I.4.8 Photocatalyseur.....	25
I.5 Conclusion.....	26

Chapitre II : Méthodes d'élaborations et de caractérisations des couches minces de ZnO

II.1 Introduction	27
II.2 Elaboration des couches minces de ZnO.....	27
II.2.1 Méthodes d'élaboration par voie colloïdale et sol-gel.....	27
II.2.1.1.1 Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions...	28
II.2.1.1.2 Processus réactionnels intervenant dans la formation du ZnO.....	29
II.2.2 Techniques utilisées pour le dépôt des couches minces de ZnO.....	30
II.2.2.1 dépôt par Spin-coating.....	30
II.2.2.2 dépôt par Dip-coating.....	32
II.2.3 Substrats	33
II.2.3.1 Choix des substrats.....	33
II.2.3.2 Nettoyage des substrats.....	34
II.2.4 Choix des dopants	34
II.3 Techniques de caractérisations utilisées.....	34
II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	34
II.3.2 Spectroscopie μ -Raman.....	36
II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	38
II.3.4 Microscopie à force atomique (AFM).....	39
II.3.5 Spectrophotométrie UV-visible.....	40
II.3.6 Spectroscopie de photoluminescence.....	41
II.3.7 Ellipsométrie	42
II.3.8 Caractérisation de courant-tension.....	43
II.3.9 Génération de la seconde harmonique.....	44
II.4 Conclusion	45

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sn, Sb, Al et codopées Al/Sb

III.1 Introduction.....	46
III.2 Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sn et Sb par voie sol-gel.....	46
III.2.1 Procédé expérimental.....	46
III.2.1.1 Préparation de la solution pure.....	46
III.2.1.2 Préparation de la solution dopée par Sn.....	47
III.2.1.3 Préparation de la solution dopée par Sb.....	47
III.2.1.4 Dépôt des couches minces de ZnO pure et dopées par Sn et Sb.....	47
III.2.2 Résultats.....	48
III.2.2.1 Caractérisations structurales.....	48
III.2.2.1.1 Diffraction des RX.....	48
III.2.2.1.2 μ -Raman.....	50
III.2.2.2 Caractérisations optiques.....	52
III.2.2.2.1 Spectrophotométrie UV-Visible.....	52
III.2.3 Constat.....	54
III.3 Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sb par voie colloïdale.....	54
III.3.1 Procédé expérimental.....	55
III.3.1.1 Préparation de la solution dopée Sb.....	55
III.3.1.2 Dépôt des couches minces de ZnO dopées Sb.....	55
III.3.2 Résultats.....	55
III.3.2.1 Caractérisations structurales.....	56
III.3.2.1.1 Diffraction des RX.....	56
III.3.2.1.2 μ -Raman.....	57
III.3.2.1.3 Microscopie électronique à balayage.....	57
III.3.2.2 Caractérisations optiques.....	58
III.3.2.2.1 Spectrophotométrie UV-Visible.....	58
III.3.2.2.2 Photoluminescence.....	59
III.3.3 Constat.....	59
III.4 Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Al et codopées Al/Sb par voie sol-gel sur silicium.....	60

III.4.1 Procédé expérimental.....	60
III.4.1.1 Solution dopée Al.....	60
III.4.1.2 Solution codopée Al/Sb.....	61
III.4.1.3 Dépôt des couches minces de ZnO dopées Al et codopées Al/Sb....	61
III.4.2 Résultats.....	62
III.4.2.1 Caractérisation structurale.....	62
III.4.2.1.1 Diffraction des RX.....	62
III.4.2.2 Caractérisation optique et électrique.....	65
III.4.2.2.1 UV-Visible-Proche infrarouge.....	65
III.4.2.2.2 Courant-tension.....	67
III.4.2.2.2.1 Photoconduction.....	67
III.4.2.2.2.2 Détection de gaz.....	69
III.5 Conclusion.....	71

Chapitre IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Cu

IV.1 Introduction.....	73
IV.2 Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Cu.....	73
IV.2.1 Procédé expérimental.....	73
IV.2.1.1 Préparation des solutions de ZnO dopées Cu 1%, 5% et 10%.....	73
IV.2.1.2 Dépôt des couches minces de ZnO dopées Cu.....	74
IV.2.2 Résultats.....	74
IV.2.2.1 Caractérisation structurale.....	74
IV.2.2.1.1 Diffraction des RX.....	74
IV.2.2.2 Caractérisation morphologique.....	77
IV.2.2.2.1 Microscopie électronique à balayage.....	78
IV.2.2.2.2 Microscopie à force atomique.....	79
IV.2.2.3 Caractérisation optique.....	85
IV.2.2.3.1 Ellipsométrie.....	85
IV.2.2.3.2 Spectrophotométrie UV-Visible.....	89
IV.2.2.3.3 Génération de la seconde harmonique.....	91
IV.3 Conclusion.....	95
Conclusion générale et perspectives.....	96
Références bibliographiques.....	99
Publications, conférences et distinctions.....	105

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes semi-conducteurs en couche mince envahissent de plus en plus le monde en raison de l'extraordinaire apport qu'ils procurent et la possibilité d'utiliser des matériaux en dimensionnalités nanométriques dont l'intérêt majeur réside dans la modification de leurs propriétés d'origine par des effets de confinement quantique. Dans ce contexte, une recherche vaste a été développée pour l'utilisation de semi-conducteurs de taille nanométrique. Sous forme de couches minces, ces derniers ont permis l'intégration de milliers de composants conduisant ainsi à la miniaturisation des dispositifs utilisés dans des applications technologiques tel que les diodes électroluminescentes, les dispositifs laser et les cellules photovoltaïques [1-3].

A l'avant garde de ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) est un oxyde semi-conducteur qui présente des propriétés très intéressantes. A l'état naturel, il est de couleur rouge rubis et se trouve abondamment dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc. Si les propriétés de ZnO naturel sont connues depuis longtemps, les chercheurs se sont penchés ces dernières années sur l'oxyde de zinc obtenu artificiellement. Le ZnO est un candidat potentiel pour les systèmes émettant dans l'UV car il possède un large gap (3,37 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante [4].

En raison de l'intérêt croissant que revêt le ZnO nous avons choisi dans ce travail de thèse d'élaborer des couches minces de ZnO pures, dopées et codopées en vue d'améliorer ses propriétés structurales, optiques et électriques.

Le premier chapitre comprend un aperçu sur les propriétés de ZnO en couche mince (électriques, optiques, piézoélectriques et catalytiques) ainsi que ses principales applications dans les domaines technologiques (cellules solaires, détection de gaz, TCO...etc).

Le deuxième chapitre concerne la présentation des méthodes d'élaboration, de dépôts et de caractérisation utilisées dans ce travail. L'élaboration des couches minces de ZnO pures, dopées et codopées a été réalisée par deux méthodes à savoir la méthode colloïdale et la méthode Sol-Gel. Le dépôt des couches a été fait par Spin et Dip-coating sur des substrats en verre, ITO et Silicium. Les propriétés du ZnO ont été modifiées grâce à l'introduction de dopants, ces derniers sont l'étain, l'antimoine, l'aluminium et le cuivre. Plusieurs techniques

de caractérisation ont été utilisées, dont la diffraction des rayons X, la spectroscopie μ -Raman, la microscopie électronique à balayage et à force atomique, la spectrophotométrie UV-Visible, la photoluminescence, l'ellipsométrie, la génération de la seconde harmonique et les mesures de courant-tension.

Le troisième chapitre est consacré aux processus d'élaboration et de caractérisation des couches minces de ZnO pure, dopées par Sn, Sb et Al et au codopage Al/Sb. Dans un premier temps, nous avons tenté d'élaborer des couches de ZnO pures et dopées par Sn et Sb par la méthode Sol-Gel. La caractérisation structurale a été réalisée par diffraction des rayons X afin d'identifier les modes de vibration du ZnO et de prouver l'incorporation des dopants. La spectrophotométrie UV-Visible a permis d'étudier les propriétés optiques des couches. Cette technique a également été utilisée pour la détermination du gap optique, ce dernier peut être contrôlé (blue ou red shift) avec un dopage approprié. Le Sb c'est révélé être intéressant, de ce fait nous avons essayé de reproduire les résultats intéressants trouvés par sol-gel mais cette fois en utilisant la méthode Colloïdale. Bien que le résultat ait été retrouvé, l'inconvénient de cette méthode réside dans la très faible épaisseur des dépôts. Vu l'importance et l'effet du dopage par Sb, nous avons pensé à l'introduire dans les couches de ZnO dopées Al déposées sur Silicium. Des structures Si/(ZnO :Al)/Al et Si/(ZnO :Al) :Sb/Al ont été réalisées. Les résultats des caractérisations structurales, optiques et électriques indiquent l'effet de l'introduction de Sb sur les propriétés du ZnO: Al. Des mesures de courant-tension ont été effectuées à l'obscurité et sous illumination afin de tester la sensibilité des couches à la lumière. La présence du gaz H₂ modifie également la réponse électrique de la couche (ZnO : Al): Sb, ceci indique une sensibilité à la présence du gaz.

Dans le quatrième chapitre et afin de contribuer toujours à l'amélioration des propriétés du ZnO, un dopage par Cu a été étudié. Ce matériau très connu par sa capacité à améliorer les propriétés magnétiques du ZnO a également été cité dans des travaux très récents comme dopant du ZnO pour des applications en optoélectronique et plus exactement dans les LED [5]. Nous présentons dans ce chapitre, les propriétés du ZnO dopé Cu avec différents taux de dopage allant du faible 1% au fort 10% en passant par l'intermédiaire 5%. Plusieurs caractérisations ont été effectuées, comme la diffraction des rayons X, les microscopies électronique à balayage et à force atomique qui nous ont permis d'étudier l'effet du taux de dopage sur la morphologie des couches. Les mesures par ellipsométrie nous ont renseignés sur les épaisseurs des couches ainsi que sur leurs constantes optiques. Les mesures

Introduction générale

par UV-Visible quant à elles, nous ont permis d'étudier l'effet du dopage sur le gap optique du ZnO. Enfin, les mesures d'optique non linéaire ont permis d'étudier la génération de la seconde harmonique et de constater l'effet du taux de dopage par Cu sur la réponse des couches et sur les valeurs de la susceptibilité du second ordre.

Chapitre I
Généralités sur les couches minces
de ZnO et leurs applications

I.1 Introduction

Au cours des dernières décennies, le développement des matériaux sous forme de couches minces a contribué à l'expansion des performances de l'électronique et de l'optoélectronique, en abaissant notamment le coût des composants par une production de masse. Les couches minces peuvent être élaborées à partir d'une grande gamme de compositions telles que les matériaux conducteurs, isolants, semi-conducteurs et polymères [6-10]. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées aux paramètres de dépôt [11-12]. Un des semi-conducteurs actuellement très étudié est l'oxyde de zinc. Les progrès réalisés en matière de techniques de synthèses de films minces et les résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p et la possibilité de contrôler la texture des couches ont fait de lui un matériau très convoité [13-15]. La révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour les applications en optoélectroniques, ceci est dû à ces multiples avantages que nous présenterons dans ce chapitre.

I.2 Généralités sur les couches minces

Une couche mince d'un matériau donné, est par définition un empilement d'atomes déposés sur une surface appelée substrat et dont l'une des dimensions à savoir l'épaisseur est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres.

I.2.1 Bref historique

Les couches minces sont utilisées depuis bien longtemps dans des domaines aussi variés que l'optique, la mécanique, l'électronique...etc. Celles-ci servaient de couches réfléchives dans la fabrication des miroirs, de couches antireflets, dans la verrerie, comme couches abrasives ou protectrices ou encore comme couches conductrices dans les dispositifs électriques. Au milieu du 20ème siècle, le développement de l'électronique dévoila de nouveaux horizons et apporta à la technologie des couches minces un intérêt majeur. Delà sont apparus les circuits intégrés qui utilisent des matériaux en couches minces au lieu des

matériaux habituels à l'état massif ce qui constitua un pas vertigineux vers la minimisation des dispositifs.

En effet, vers la fin des années cinquante, les couches minces ont été extrêmement utilisées essentiellement dans la réalisation des dispositifs électroniques, ensuite au début des années soixante, Weimer a proposé les premiers transistors à films minces (TFTs) à base de CdS [16], néanmoins leur instabilité a constitué un obstacle à leur utilisation industrielle.

Vers le milieu des années soixante, d'autres domaines d'application des couches minces sont apparus, comme les SAWs (onde acoustique de surface). Les ondes acoustiques ont été utilisées durant plusieurs années en électronique, notamment dans les résonateurs à quartz. En 1965, le premier dispositif à ondes acoustiques de surface a été réalisé [17]. Une grande variété de couches minces fut ensuite développée. A cette époque, un matériau a révolutionné la microélectronique, le silicium amorphe (a-Si). Ce semi conducteur est à ce jour un matériau clé dans beaucoup de domaine de l'électronique, la photonique et l'optoélectronique. L'intérêt porté aux énergies renouvelables et à leur exploitation lui conféra une place privilégiée, pas seulement dans la recherche mais aussi dans l'industrie par l'apparition des premières cellules solaires en couches minces de silicium amorphe permettant ainsi la conversion énergie solaire-électricité. A savoir que la première cellule en silicium a été réalisée en 1954 et avait un rendement de 4.5% [18].

Au milieu des années quatre vingt, la technologie du silicium amorphe s'est encore développée en matière de qualité, des LEDs (diode électroluminescente) à base de a-Si ont été réalisées et ont trouvées leurs applications dans le marché des téléviseurs à cristaux liquide à base de a-Si TFT.

Aujourd'hui, le développement technologique qui été concentré au part avant à près de 99% sur l'utilisation du Silicium comme matériau de base pour l'industrie photovoltaïque [19], est allé encore plus loin en exploitant d'autres matériaux comme les oxydes en couches minces et plus particulièrement les oxydes de semi conducteurs. Ces matériaux très intéressants ont trouvé des applications variées, nous citons par exemple les SAWs à base de couches minces de ZnO pour la technologie des téléviseurs en couleurs [20, 21], les téléphones mobiles et les systèmes de communications.

I. 2.2. Enjeux technologiques des couches minces

A l'aire des nanotechnologies, tous les dispositifs existants sont intégrés dans des espaces de plus en plus petits imposant ainsi une utilisation de matériaux de faibles dimensions, c'est la minimisation qu'impose un nanomatériau. Un nanomatériau, est défini comme étant un matériau ayant une ou plusieurs dimensions de tailles nanométriques. On peut donc les classer en trois catégories à savoir les nanomatériaux à zéro dimension ayant trois dimensions de taille nanométrique (point quantique), les nanomatériaux à une dimension ayant deux dimensions de taille nanométrique (fil quantique) et les nanomatériaux à deux dimensions ayant une dimension de taille nanométrique (couche mince). La très faible taille des nanomatériaux leur confère des propriétés très intéressantes. Ces propriétés engendrées par la faible taille donnent naissance à des phénomènes quantiques qui modifient le comportement du matériau en couche mince par rapport au même matériau à l'état massif. En effet, un confinement quantique peut être à l'origine de la modification des propriétés du matériau par exemple le décalage du gap optique vers les grandes énergies.

En plus de l'enjeu technologique qu'offre la minimisation, un enjeu biologique est également en cause suite aux applications médicales et la possibilité offerte d'interagir de façon ciblée avec les entités biologiques telles que les tissus, les cellules, voir les molécules. Une discipline nouvelle a donc vu le jour, la nanomédecine, qui utilise les micro- et nanotechnologies dans un but médical avec des applications telles que l'exploration plus précise et moins traumatisante des patients ainsi que le diagnostic le plus précoce des maladies pour aboutir à une médecine plus préventive [22].

I.3 Propriétés des couches minces de ZnO

Les couches minces de semi-conducteurs font actuellement l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, vue leurs multiples champs d'applications. Plus particulièrement, les couches minces d'oxydes. Ces matériaux contribuent efficacement aux bouleversements technologiques responsables de la performance et de la minimisation des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Parmi ces matériaux notant le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) et l'oxyde de zinc

(ZnO), ce dernier offre beaucoup d'avantages grâce à ses propriétés physiques très intéressantes.

L'oxyde de zinc, est un matériau abondant sur terre et non toxique, il est également de faible cout contrairement à d'autres matériaux comme l'ITO et le TiO₂. L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Il est très convoité de part ces propriétés intéressantes. Ces multiples avantages font de lui un matériau qui rivalise avec les autres oxydes régnant sur le marché de l'optoélectronique en films minces. C'est dans ce contexte que nous avons élaboré des couches de ZnO en essayant d'optimiser au maximum leur processus de fabrication.

I.3.1 Propriétés structurales

Le ZnO est un semi conducteur appartenant au groupe II-VI du tableau périodique. Sa structure peut être sel gemme (symétrie cubique), zinc blende ou wurtzite (symétrie hexagonale). Toutefois, le ZnO en couches minces cristallise généralement dans la structure wurtzite dont le groupe d'espace est P6₃mc [23].

Cette structure est constituée d'une interpénétration de mailles hexagonales séparées le long de l'axe (c) par la coordonnée u définie par :

$$u = 1/4 + c^2/3a^2$$

La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont :

O²⁻ : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) et Zn²⁺ : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8).

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa.

Les ions d'oxygènes O²⁻ sont disposés suivant un réseau hexagonal compact, et les ions de zinc Zn²⁺ occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes (Voir Figure I.1). La maille compte donc 12 atomes : 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les bases et 2 sur les arrêts.

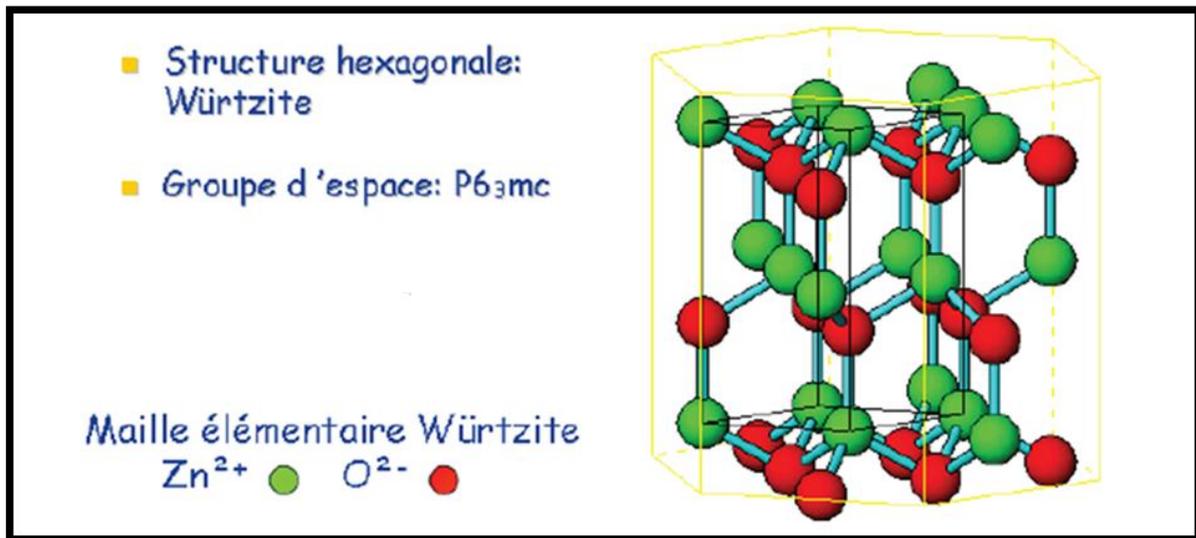


Figure I.1 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite). [24]

Le tableau I.1 récapitule les principales caractéristiques cristallographiques du ZnO :

Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	$a=3,2499$ (Å) $c=5,2060$ (Å) $c/a=1,6019$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+}	Suivant l'axe c $d=1,96$ (Å) Pour les autres Voisins $d=1,98$ (Å)
Rayon ionique	$Zn^{2+}=0,60$ (Å) $O^{2-}=1,38$ (Å)
Rayon atomique	$Zn=1,31$ (Å) $O=0,66$ (Å)

Tableau I.1: Caractéristiques cristallographiques du ZnO.

L'orientation des cristallites joue un grand rôle dans l'éventuelle application des couches minces, c'est pour cela qu'il est impératif de la déterminer. Par exemple, pour exploiter au maximum l'effet piézoélectrique, il est impératif que les cristallites constituant la couche soient orientées suivant l'axe (c) perpendiculaire à la surface du substrat [25].

Généralement, les couches minces de ZnO présentent une texture, suivant l'axe (c), toutefois d'autres orientations ont été rapportées comme l'orientation suivant l'axe (a) [26]. De nombreux chercheurs se sont focalisés sur ce point et ont étudié les paramètres qui

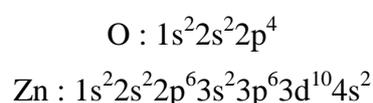
déterminent l'orientation. Morinaga et al [27] ont suggéré que l'orientation préférentielle des cristallites formant une couche mince est liée à la minimisation de l'énergie libre de surface de chaque plan cristallin, de ce fait les films croissent pour minimiser leur énergie libre de surface. En tenant compte de cette théorie, les couches minces de ZnO croissent facilement suivant l'axe (c). La valeur de l'énergie de surface du plan (0001) étant de 0.099 eV [28].

Effectivement, l'orientation suivant l'axe (c) est prépondérante dans beaucoup de travaux [29-31] quelle que soit la méthode d'élaboration utilisée en respectant des conditions expérimentales bien définies. Dans le cas du dépôt par sol-gel, en plus de la concentration des solutions utilisées, les solvants influent également sur l'orientation. Young-Sung Kim et al [32] ont démontrés que les couches élaborées à partir du 2-methoxyethanol comme solvant sont orientées suivant l'axe (c) alors que les couches issues de solutions utilisant d'autres solvants comme l'éthanol, le propanol...etc ne donnent pas cette orientation. Cette dépendance du solvant a été expliquée par la différence du point d'ébullition entre les deux solvants et à leur habilité à former des complexes. Dans le cas de l'éthanol, le point d'ébullition est égal à 79°C alors que celui du 2-methoxyethanol est de 124°C, de ce fait, l'éthanol s'évapore plus facilement et donc la solution est formée de petites agglomérations incapables de définir une orientation, contrairement au 2-methoxyethanol qui peut mieux former des complexes avec les ions Zn^{2+} .

Un autre facteur très déterminant est le traitement thermique appliqué, c'est-à-dire le choix de la température de séchage et de recuit. Un choix judicieux des températures améliore les propriétés structurales de la couche. Certains auteurs ont fait varier les températures de séchage et de recuit, ils ont remarqué que plus le traitement thermique augmente plus la cristallinité est améliorée et plus l'orientation suivant l'axe (c) est atteinte et l'intensité du pic correspondant est augmentée. Or, Xue et al [33] ont démontré à travers leurs travaux qu'au-delà d'une certaine température (750°C) la cristallinité est détériorée.

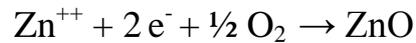
I.3.2. Propriétés électriques

Les structures électroniques de l'oxygène et du zinc sont :



Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO et leurs applications

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc, pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ses deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation du ZnO est la suivante :



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

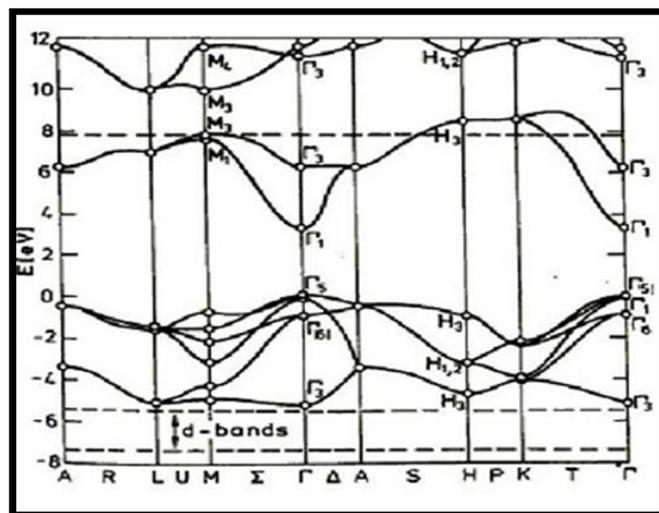


Figure I.2 : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [34].

Cette figure indique que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même axe Γ .

Quant à ses propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant, mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle. Il peut présenter également une conduction de type P dans le cas d'un dopage approprié. À température ambiante, le ZnO

massif présente un gap de 3.37 eV [35], or lorsqu'il est sous forme de couches minces la largeur de sa bande interdite varie en fonction de la nature et du taux de dopage.

Un paramètre très important qui influe énormément sur les propriétés électriques, surtout sur la capacité de l'oxyde à conduire l'électricité ou à la générée, est le type et la concentration du dopage.

Par exemple, dans le cas du dopage à l'yttrium (Y), la résistivité est inférieure à celle du ZnO non dopé, ceci est dû à la contribution des ions Y^{3+} substituant les ions Zn^{2+} . Dans le cas d'un dopage à l'aluminium (Al), la résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant et atteint sa valeur minimale de $9 \Omega\text{cm}$ à 2% de Al. Ensuite, elle augmente à nouveau. Cette diminution a été expliquée par l'augmentation du nombre de porteurs de charges provenant des ions Al^{3+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations Zn^{2+} . L'accroissement de la concentration est dû à une diminution dans la mobilité des porteurs résultants de l'excès d'Al. [36].

Les mobilités des électrons rapportées dans le cas des couches minces de ZnO, sont typiquement de l'ordre de 20 à $30 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [34].

I.3.3 Propriétés optiques

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

Par exemple, un dopage des couches minces de ZnO à l'aluminium donne lieu à un décalage du gap optique lorsque la concentration du dopant augmente. M. Sahal et al [36] ont montré que le gap augmente de 3.22 eV pour des couches de ZnO non dopées à 3.44 eV pour celles dopées par l'Al à une concentration de 3%.

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions

d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1,90 et 2,20 [37]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de luminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda=350$ nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550$ nm). La luminescence visible est dû aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage.

Dans le cadre de l'exemple précédant et pour la même concentration de dopage en Al il y a apparition d'une large bande verte à 500 nm dans le spectre de la photoluminescence qui est dû, selon M. Sahal et al [36], aux défauts provoqués dans la structure de ZnO par l'incorporation de l'aluminium. Des traitements thermiques dans le domaine de (600-950°C) provoquent également un grand changement dans le comportement optique, il a été reporté que le bord d'absorption est déplacé vers le bleu (blushift) pour des traitements thermiques inférieurs à 700°C et vers le rouge (redshift) pour des traitements thermiques supérieurs à 700°C. Ce décalage a été attribué au changement de la qualité des couches minces de ZnO avec l'augmentation de la température, car à partir de 700°C elles commencent à se dégrader [33].

Les mesures de la transmission montrent qu'elle est élevée dans la région visible avec une limite d'absorption abrupte à 375 nm. L'augmentation du nombre de couches révèle une diminution de la transmission et un décalage du gap optique vers les grandes longueurs d'ondes (basses énergies) (Figure I.3)

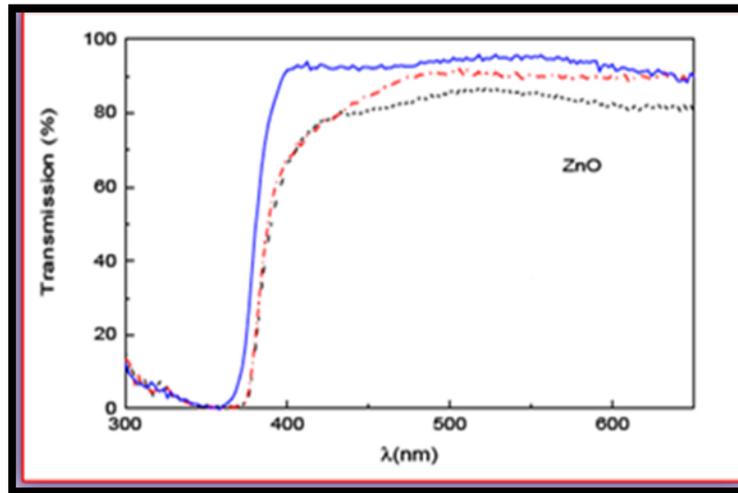


Figure I.3 : Spectre de transmission des couches minces de ZnO en fonction du nombre de couches : 9 couches en noir, 8 couches en rouge et 7 couches en bleu. [34]

I.3.4 Propriétés piézoélectriques:

Les principaux avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. En effet, la surface du ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} le long de l'axe (c). L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement $\left(0001\right)$ de Zn et négativement $\left(000\bar{1}\right)$ de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe (c).

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [38]) cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité du ZnO a été

intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique [39].

I.3.5 Propriétés magnétiques

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés “ Semi-conducteurs magnétiques dilués ” (DMS) [40]. En particulier, le but est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante.

Les principaux dopants susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques du ZnO sont les métaux de transitions. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO avec des teneurs importantes (5 à 40 % suivant l'ion inséré) [41].

Par exemple, l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence [42].

I.3.6 Propriétés catalytiques

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [43]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont également été utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [44].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour des applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation

acoustique à partir de Zn (OH₂). Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH₃ et Zn (OH₂) par activation ultrasonique en milieu aqueux [45].

I.4 Domaines d'application des couches minces de ZnO

De nos jours, l'utilisation des couches minces de ZnO est devenue fréquente, ses propriétés sont très intéressantes ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications. Que ce soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique, le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix. Dans ce qui suit, nous citons quelques unes de ses principales applications.

I.4.1 Cellules photovoltaïques :

Par définition, l'effet photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique utilisable de type continu. Une cellule photovoltaïque comporte deux parties, une partie dopée n et une autre dopée p, lorsque la première est mise en contact avec la deuxième les électrons en excès dans le matériau de type n diffusent dans le matériau de type p. Ainsi, la zone initialement dopée n devient chargée positivement tandis que la zone dopée p devient chargée négativement, il se crée donc un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous dans la zone p ce qui forme une jonction p-n. L'ajout de contacts métallique sur les deux zones n et p donne une diode.

Lorsque la diode est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieur à l'énergie de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes puis chacun fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et laisse un trou capable de se mouvoir engendrant une paire électron-trou (Figure I.4). Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p à travers la connexion extérieure donnant naissance à une différence de potentiel. Donc sous éclairement, les photons vont générer des paires électrons trous et donner un courant électrique mesurable. C'est la conversion énergie lumineuse-électricité [46].

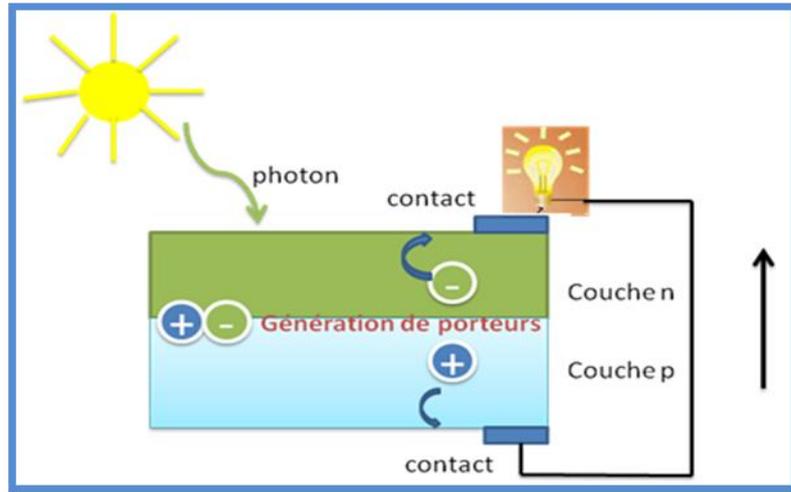


Figure I.4 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

La conversion photovoltaïque nécessite donc l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction, c'est-à-dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une jonction Schottky, c'est-à-dire un contact métal-semi-conducteur.

Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchissante ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant d'une photopile de CIGS (Figure I.5).

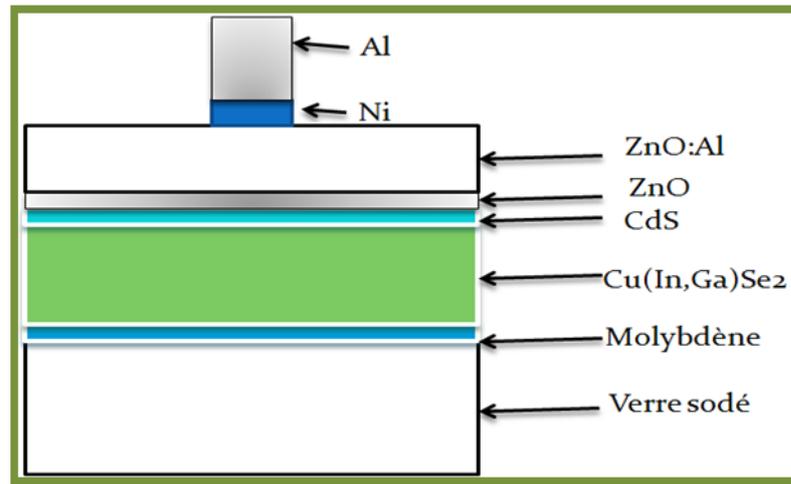


Figure I.5 : Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO [47]

Cette figure nous permet de constater que deux couches de ZnO sont utilisées, une pure et l'autre dopée à l'aluminium. La couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Cette couche pourrait être évitée si on dépose une couche tampon (CdS par exemple) plus épaisse. Quant à la couche dopée, elle sert de contact transparent, car pour qu'elle soit utilisable dans une telle structure, la couche de ZnO doit être simultanément transparente et conductrice c'est-à-dire un TCO (transparent conductive oxide).

I.4.2 Photodétection

Les détecteurs de rayonnement sont des convertisseurs d'information. Un photodétecteur absorbe un signal optique et le transforme en signal thermique, mécanique ou dans la majorité des cas en signal électrique. Pour ce dernier cas, on distingue principalement deux types de photodétecteurs : les photodétecteurs passifs qui génèrent un signal électrique sans l'aide d'une source d'énergie auxiliaire comme les cellules photovoltaïques et les photodétecteurs actifs qui nécessitent une tension de polarisation comme les photoconducteurs, les photodiodes et les phototransistors...etc.

Une cellule photoconductrice est constituée d'un semi-conducteur photosensible placé entre deux électrodes sur lesquelles une différence de potentiel est appliquée. Quand la

surface du photoconducteur est éclairée par des photons d'énergie suffisante, la densité des charges libres augmente par effet photoélectrique.

Les technologies d'imagerie électronique sont basées sur la détection photonique. Cette détection se fait à travers l'effet photoélectrique, la transition de bande est donc à l'origine de la photodétection. Cette transduction lumière/électricité peut être effectuée soit par une photodiode ou par une photoMOS.

Le principe utilisé dans une photodiode consiste à utiliser la zone de déplétion pour séparer les porteurs créés par les photons incidents. La photo MOS, est basée sur une capacité MOS (Métal Oxyde Semiconductor). Sa structure consiste en un substrat de silicium dopé P, une couche d'oxyde mince et une grille en polysilicium fortement dopée. L'application d'une tension sur la grille de la cellule fait apparaître une zone de dépeuplement. Cette zone constitue un puits de potentiel qui permet de collecter et de retenir des charges photoniques.

Ces deux structures de phototransduction (Photodiode et PhotoMOS) sont à la base des technologies d'imagerie CMOS et CCD. Elles sont exploitées au sein d'architectures matricielles qui permettent un échantillonnage spatial et temporel du flux lumineux. Munies d'un circuit de lecture de l'information, ces composants constituent un imageur.

Ziqiang Xu et al [48], ont réalisés un photodétecteur UV basé sur le ZnO en couche mince déposé sur silicium et élaboré par sol-gel, en utilisant l'Or (Au) comme contact métallique. Sous illumination un photocourant de 44.89 μA est généré à 6V.

I.4.3 Diodes électroluminescentes :

Une diode électroluminescente (LED: Light Emitting Diode) est un composant optoélectronique transformant l'électricité en lumière. La grande force des LEDs est due au fait qu'elles permettent de produire de la lumière avec une très faible tension (quelques volts) et un très bon rendement lumière / énergie, elles ne chauffent presque pas et ont une très longue durée de vie.

Les LEDs ont envahi le marché de l'éclairage, que ce soit par la lumière rouge, jaune, bleu ou blanche. Le facteur clé pour une efficacité maximale est la génération et l'extraction

Chapitre I : Généralités sur les couches minces de ZnO et leurs applications

de la lumière. Les LEDs classiques sont fabriqués à base d'une jonction p-n constituée de deux couches de GaN, une dopée n et l'autre dopée p, le tout déposé sur silicium ou saphir.

Afin d'améliorer la génération de la lumière, le ZnO en couche mince est introduit [49]. Son utilisation réduit considérablement les dislocations dans le GaN (figure I.6). Ainsi, les LEDs classiques dont les dislocations limitent la luminosité et la durée de vie de la diode se voit changer avec un dépôt d'une couche mince de ZnO. Les diodes obtenus sont plus brillantes ce qui augmente leur efficacités et leur durée de vie.

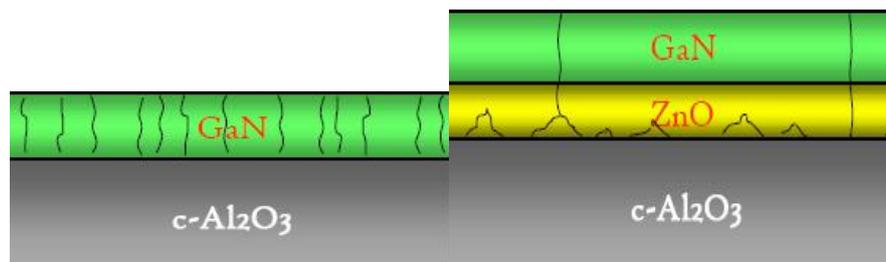


Figure I.6 : Réduction des dislocations sur le GaN par l'introduction de ZnO

Selon Chen et al.[50], le ZnO est capable de générer de la lumière mieux que le GaN, le tableau I.2 montre que pour la même structure, des constantes de mailles et un gap optique proches, le ZnO et le GaN diffèrent considérablement dans l'énergie de liaison des excitons, de ce fait majeur le ZnO possède intrinsèquement un potentiel d'émission lumineuse plus importante que le GaN.

Matériau	Structure cristalline	Constante de maille		Gap (eV)	Energie excitonique (eV)
		a (Å)	c (Å)		
ZnO	Wurtzite	3.249	5.207	3.37	60
GaN	wurtzite	3.189	5.185	3.39	21

Tableau I.2 : Propriétés du ZnO et du GaN

Afin d'améliorer l'extraction de la lumière, deux approches sont actuellement utilisées sur les couches de ZnO. L'approche cristaux photoniques, permet de moduler périodiquement l'indice de réfraction par l'expulsion de certaines longueurs d'ondes. L'approche texturation

de surface en créant des nano-colonnes sur la surface, ce qui donne une extraction estimée à 70% (figure I.7).

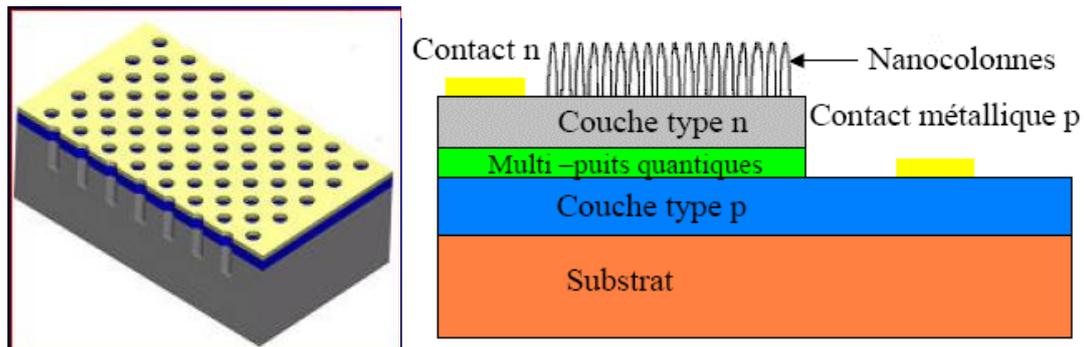


Figure I.7 : Introduction de cristaux photonique et de nano-colonnes à base de ZnO [49]

I.4.4 Oxyde transparent conducteur :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau qui fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur terre de ses composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

Un TCO est un oxyde à la fois transparent et conducteur. De nombreux matériaux sont actuellement utilisés comme TCO, nous citons : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO, Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), ZnO:Al, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, ZnO:Al, CdInOx, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc [51]. L'obtention de tels matériaux présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique constitue un enjeu industriel important.

Le facteur de qualité Q d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport entre la conductivité électrique et l'absorbance optique dans le visible.

Roy G. Gordon [52], a calculé les facteurs de qualité des TCO les plus utilisés, les résultats montrent que le ZnO dopé fluore (ZnO : F) et le Cd_2SnO_4 présentent la plus grande valeur de $7 \Omega^{-1}$, suivi du ZnO dopé aluminium (ZnO : Al) avec un facteur de $5 \Omega^{-1}$ puis vient l'indium dopé étain ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) avec un facteur de $4 \Omega^{-1}$.

La majorité des dispositifs utilisent l'ITO comme TCO, or sa toxicité a poussé à rechercher d'autres matériaux susceptibles de le remplacer. Des travaux récents [53], ont établie une étude comparative entre les propriétés de l'ITO et du ZnO. Avec un dopage approprié et des conditions expérimentales optimales, le ZnO est arrivé à rivaliser avec l'ITO. Il se peut même qu'il le remplace complètement à l'avenir d'autant plus qu'il est non toxique et présente des propriétés de transparence et de conduction similaire.

Tadatsugu [54], a également traité la possibilité de remplacer l'ITO par d'autre TCO pour l'application dans les dispositifs à cristaux liquides LCDs (liquide cristal displays). A la fin d'une étude détaillée introduisant plusieurs candidats il a trouvé que le meilleur matériau susceptible de remplacer l'ITO est le ZnO dopé Al (AZO).

De ce fait, le ZnO est devenue un concurrent redoutable pour l'ITO, il est désormais utilisé comme substrat dans beaucoup de dispositif comme les OLEDs (organic light emitting diodes), les cellules solaires,...etc.

I.4.5 Capteur de gaz :

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) par la surface de la couche (adsorbant), suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur. Alors, on peut définir un capteur de gaz comme étant un composant dont au moins une de ses propriétés physiques (généralement la conductivité électrique) change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux.

La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. La figure I.8 présente des exemples d'utilisations de détecteurs de gaz dans le quotidien.

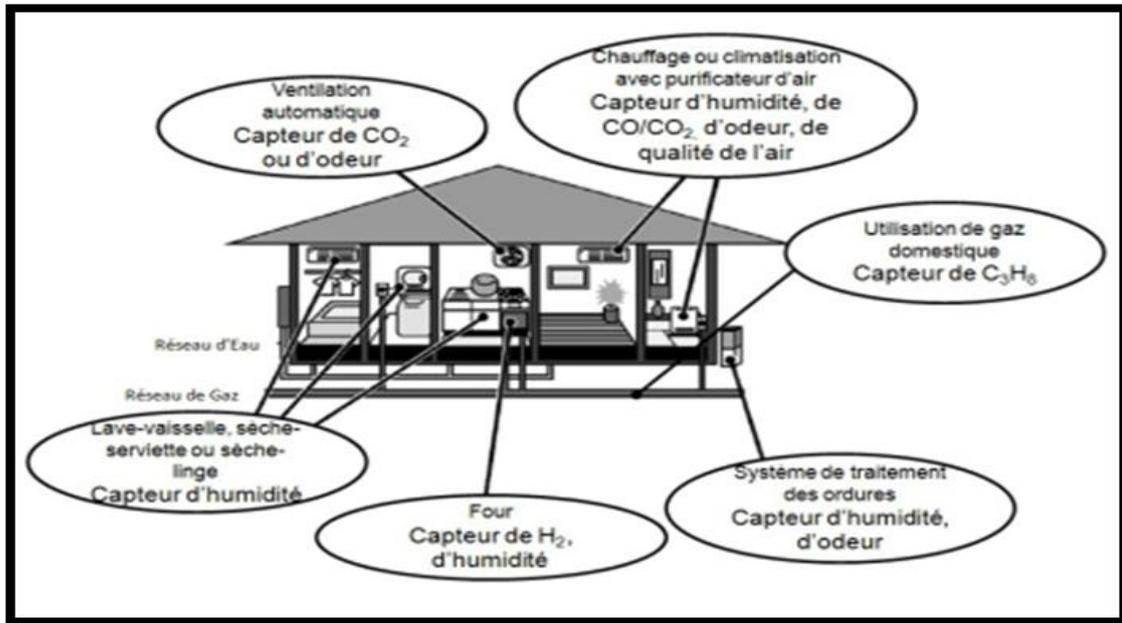


Figure I.8 : Utilisation de détecteurs de gaz au quotidien [55]

Les matériaux les plus utilisés comme détecteur sont les oxydes semi-conducteurs et principalement le SnO_2 et le ZnO [56], ces derniers jouent un grand rôle dans cette filière étant donné leur réponse favorable aux gaz et également leur stabilité.

D'une manière générale, un capteur est composé d'un élément sensible qui constitue le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse et d'un dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal électrique ou optique facilement mesurable. La figure I.9 illustre un schéma du dispositif de détection.

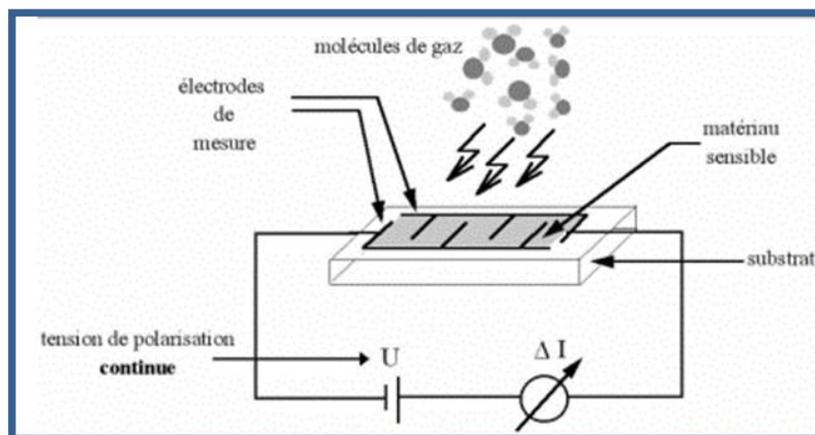


Figure I.9 : Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz

Le principe de détection des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques (capteur MOX) repose sur la variation de la conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux. Les MOX ont été développés par Seiyama et Taguchi dans les années 60 en utilisant le ZnO et le SnO₂ comme matériaux sensibles pour la détection des gaz de pétrole liquéfiés LPG (liquid petroleum gases). Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour améliorer leurs performances.

Cette capacité à détecter les gaz ne c'est pas limiter uniquement au domaine pétrolier mais également à la possibilité de détection d'autre gaz surtout les gaz néfastes et inflammables, contrôlant ainsi le degré de pollution et permettant de réduire les risques d'explosions. Actuellement, énormément de travaux sont menés sur la possibilité de détection de gaz, nous citons :

- Détection du CO : Hong Youl Bae et al [57], ont étudié la détection du gaz CO en utilisant le ZnO polycristallin et le composite ZnO-CuO élaborés par la méthode sol gel.

- Le gaz de méthane : c'est un gaz très volatil lorsqu'il est mélangé à l'air, il peut même exploser suite à son inflammabilité, il est vingt fois plus néfaste que le CO₂ c'est pourquoi des recherches sont en cours pour détecter sa présence dans notre environnement et dans notre atmosphère. P. Bhattacharyya et al [58] ont démontré que le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection de ce gaz néfaste.

-Détection d'éthanol : F. Paraguay D et al [59], ont étudié l'effet du dopage sur les couches minces de ZnO pour la détection des vapeurs d'éthanol, ils ont trouvé que les couches de ZnO dopées Al et Sn présentent une grande sensibilité lors d'un dépôt par spray pyrolysis et à la température de 675 K.

-Détection de l'acétone : P. P. Sahay [60], a étudié la réponse du ZnO en présence d'acétone, il a défini la sensibilité par le pourcentage du changement de la résistance du film en présence d'acétone par : $(((R_a - R_g)/R_a) \times 100\%)$.

Ou R_a est la résistance électrique du film dans l'air et R_g est la résistance après exposition à l'acétone.

- Détection du C_2H_5OH : Ki-Won Kim et al [61], ont étudié la détection sélective du C_2H_5OH par le composite SnO_2 -ZnO. Ce dernier présente une bonne réponse au C_2H_5OH par rapport à d'autres gaz comme C_3H_8 , CO, H_2 , et NO_2 .

I.4.6 Photoprotecteur (polycarbonate)

Les matériaux polymères font constamment l'objet de développements industriels. Cependant, lorsqu'ils sont utilisés à l'extérieur, ils sont sensibles à différents types d'agressions, au premier rang on peut citer l'action conjuguée de l'oxygène, de la chaleur et de la lumière. L'oxydation thermique ou photochimique qui est alors induite conduit à une sévère altération de leurs propriétés d'usage. Afin d'augmenter la durée de vie du matériau, il est nécessaire de le stabiliser.

A. Moustaghfir [62], a étudié le polycarbonate de bisphénol-A (PC). Ce dernier lorsqu'il est exposé à la lumière solaire, subit une importante dégradation de ses propriétés et jaunit. Afin de remédier à ce problème un filtre ultraviolet doit être utilisé. Des revêtements d'oxyde de zinc ont été réalisés par pulvérisation cathodique, car ce matériau possède des propriétés qui permettent de protéger photochimiquement le PC tout en maintenant sa transparence. De plus, le ZnO est transparent dans le visible et absorbe les radiations ultraviolettes au-dessous de 380 nm.

I.4.7 Capteur piézoélectrique

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteur de pression.

La piézoélectricité est un processus physique réversible et on distingue : L'effet piézoélectrique direct où, sous l'action d'une déformation mécanique le matériau voit sa polarisation électrique variée. Ainsi, en appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, il apparaît une d.d.p proportionnelle à la force appliquée. Ceci, permet de mesurer des grandeurs physiques telles que : l'accélération, la pression...etc. On a alors un capteur piézoélectrique. L'effet piézoélectrique inverse est obtenu lorsqu'on applique un champ électrique sur le solide celui-ci se déforme.

La figure I.10 présente un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO.

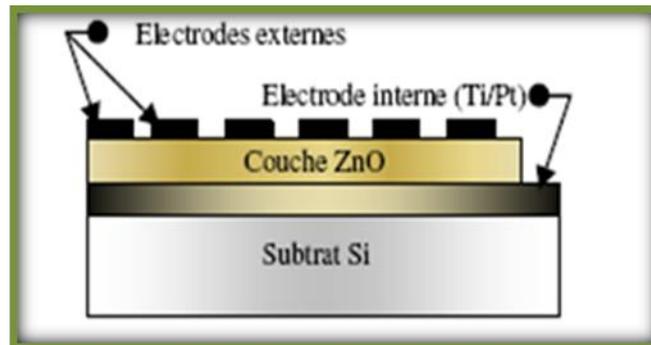


Figure I.10 : Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO [63]

Pour que le ZnO soit performant comme capteur piézoélectrique, il est nécessaire que les cristallites formant la couche de ZnO soient orientées suivant l'axe (c), pour cela les conditions expérimentales et particulièrement le traitement thermique doivent être optimale.

I.4.8 Photocatalyseur :

Un catalyseur, est une substance généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. La photocatalyse se produit au niveau du catalyseur suite à l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap, des paires électrons-trous sont créées dans le semi-conducteur, respectivement des photoélectrons dans la bande de conduction et des photo-trous dans la bande de valence. Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée. Ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes soit diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel provoqué par la courbure des bandes.

L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photoélectrons tandis que l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine la capacité oxydante des photo-trous. Simultanément, se produit le transfert de molécules vers la zone interfaciale, puis la diffusion de celles-ci et enfin leur chimisorption sur un site actif de la surface du catalyseur. Des réactions d'oxydoréductions sont alors possibles. La particule adsorbée est photo-réduite si elle présente un potentiel supérieur à celui des photo-électrons. Dans le cas contraire, elle peut-être photo-oxydée si son potentiel est inférieur à celui des photo-trous.

Les matériaux catalyseurs les plus employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite, bien souvent des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , ...) [64, 65]. De ce fait, l'énergie potentielle des porteurs de charges photogénérés dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques de couples redox (O_2 , H_2O , OH et composés organiques) et peuvent réagir via des réactions d'oxydo-réduction.

La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées.

I.5 Conclusion

L'oxyde de zinc a des propriétés très intéressantes, il est piézoélectrique, bon conducteur, absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. Il trouve des applications dans d'innombrables domaines allant du photovoltaïque aux systèmes de détection. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique.

Chapitre II
Méthodes d'élaborations et de
caractérisations des couches minces
de ZnO

II.1 Introduction

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive, car les propriétés physiques du matériau résultant en dépendent, il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application recherchée et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration.

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces, ces dernières peuvent être classées en deux catégories, des méthodes physiques et des méthodes chimiques. Pour les méthodes physiques, nous citons la technique PVD (physical vapor deposition), la pulvérisation cathodique, la pulvérisation ionique, l'ablation laser et la technique MBE (molecular beam epitaxy). Quant aux méthodes chimiques, elles comportent la méthode CVD (chemical vapor deposition), électrochimie, spray pyrolyse et la méthode colloïdale et sol-gel.

Dans ce travail de thèse, les deux méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces de ZnO sont la voie colloïdale et sol-gel.

II.2 Elaboration des couches minces de ZnO

L'élaboration d'une couche mince est une étape très importante et délicate, elle consiste dans notre cas à une succession d'étapes qui résultent à la formation du ZnO en couches minces. Les méthodes utilisées imposent la préparation d'une solution dite précurseur, à la déposer par une technique de dépôt appropriée sur un substrat adéquat et préalablement choisi et nettoyé, enfin à appliquer des traitements thermiques pour cristalliser la couche et former le ZnO.

II.2.1 Méthodes d'élaboration par voie colloïdale et sol-gel

Dans ce travail, le choix des méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO c'est porté sur la méthode colloïdale et sol-gel suite aux multiples avantages qu'elles offrent [66-68]. En effet, elles conduisent à des produits de grande pureté et permettent de contrôler la composition du matériau final à l'échelle moléculaire. Elles permettent également une maîtrise du dopage et de l'épaisseur du revêtement, celui-ci peut être très faible offrant ainsi

une moindre utilisation du produit, une faible émission de toxicité et donc un minimum de cout de production.

II.2.1.1.1 Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions

Les méthodes colloïdale et sol-gel sont deux méthodes dites de chimie douce basées sur l'obtention d'un matériau solide à partir d'une solution liquide par des réactions chimiques ayant lieu à température proche de l'ambiante. Ces deux méthodes se ressemblent mais diffèrent par leurs processus réactionnels. La méthode sol-gel fait intervenir en plus des solvants des additifs (catalyseurs) destinés à augmenter la solubilité du précurseur dans le solvant tout en stabilisant la solution [69]. Ces agents catalyseurs sont nécessaires aux réactions de polymérisations. Alors que la méthode colloïdale, elle repose uniquement sur la dispersion des solutés dans des solvants appropriés sans recourir aux catalyseurs généralement toxiques et par la suite aboutir à l'oxyde dispersé dans la solution.

Afin de préparer les solutions de départ, plusieurs éléments chimiques sont utilisés. Chacun de ces éléments est capitale pour la préparation de la solution précurseur, une modification de la composition ou un dosage inadéquat peut conduire à une solution inutilisable, cette dernière peut se précipiter, recristalliser ou encore s'évaporer rapidement. De ce fait, plusieurs essais doivent être entrepris afin d'ajuster au mieux la composition de la solution ainsi que la quantité de produits ajoutés.

La solution est constituée d'un soluté (précurseur), d'un solvant et d'un catalyseur. Les précurseurs les plus utilisés dans la fabrication du ZnO sont le nitrate [70] et l'acétate de zinc [71, 72], dans notre cas nous avons opté pour l'acétate de zinc dihydraté qui a pour avantage de donner une cristallisation plus homogène et moins aléatoire que le nitrate [73]. L'acétate de zinc dihydraté est un sel métallique de formule générale $M(OR)_n \cdot 2H_2O$ ou M représente le zinc de valance $n=2$ et R une chaîne alkyle de type (C_nH_{2n+1}) .

Beaucoup de solvants ont été utilisés dans la fabrication du ZnO notons l'éthanol absolu [74], le méthanol [25], l'isopropanol [75] et le deux 2-methoxyethanol [76, 77]. Dans ce travail nous avons utilisés deux types de solvants, à savoir le 2-methoxyethanol ayant un point d'ébullition élevé et l'éthanol 96% qui s'évapore plus rapidement (tableau II.1).

Les catalyseurs peuvent être des amines comme le monoethanolamine (MEA) [78] et le diethanolamine (DEA) [79] ou des acides comme l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique [80]. Généralement, le solvant impose le choix du catalyseur. Dans notre cas, nous avons utilisé le monoethanolamine (MEA) qui est le plus adéquat au 2-methoxyethanol.

Le tableau II.1 ci-dessous regroupe les caractéristiques principales des produits utilisés:

Produit	Acétate de zinc dihydraté	Ethanol	2-methoxyethanol	Monoethanolamine
Formule chimique	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	C_2H_6O	$C_3H_8O_2$	C_2H_7NO
Température de décomposition (°C)	237	-	-	-
Température d'ébullition (°C)	-	79	124	170

Tableau II.1 : Principales caractéristiques des produits chimiques utilisés

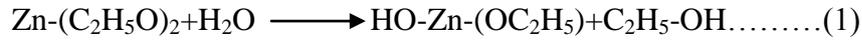
II.2.1.1.2 Processus réactionnels intervenant dans la formation du ZnO

Par définition, l'état colloïdal est un état de la matière demi liquide. Une solution colloïdale est une dispersion de la matière dans un liquide (solvant). L'obtention d'une telle solution est régie par un phénomène de solvation. La solvation est une proche association entre les molécules du solvant et les molécules ou les ions du soluté. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et répulsives qui s'exercent entre les particules.

Le principe de la méthode sol-gel est tout autre. Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation.

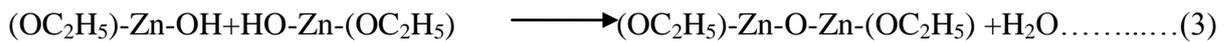
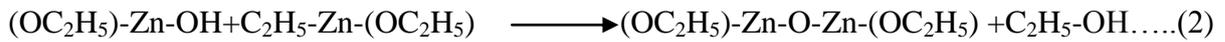
La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique, dans notre cas c'est le $Zn-(OC_2H_5)_2$. Les réactions intervenant dans la formation de l'oxyde de zinc sont l'hydrolyse et la condensation.

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions H^+ et OH^- provenant de la dissolution de l'eau [81]. L'hydrolyse de l'alcoxyde $Zn-(C_2H_5O)_2$ va s'accompagner d'une consommation d'eau, d'une libération d'alcool et de la formation des groupements hydroxyles ($HO-Zn(-OC_2H_5)$) comme le montre la réaction chimique suivante :



Durant la condensation, certains groupements hydroxyles ($HO-Zn (-OC_2H_5)$) générés au cours de l'hydrolyse réagissent entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 3 dite réaction d'oxolation), alors que d'autres réagissent avec des molécules d'alcoxyde $Zn (-OC_2H_5)$ qui n'ont pas encore réagi en donnant une molécule d'alcool (réaction 2 dite réaction d'alcoxolation) [82]. Les deux réactions d'oxolation et d'alcoxolation entraînent la création des ponts $(OC_2H_5)-Zn-O-Zn-(OC_2H_5)$ où chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes de Zinc.

À température ambiante, ces réactions s'écrivent:



Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (taille critique) la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol-gel. A partir de ce point, l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petits. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, les réactions d'hydrolyse et de condensation s'achèvent et le gel est formé [83].

II.2.2 Techniques utilisées pour le dépôt des couches minces de ZnO

Il existe plusieurs types de dépôts de couches minces à partir d'une solution. Dans ce travail de thèse nous avons opté pour les techniques spin et dip-coating.

II.2.2.1 Dépôt par spin-coating

Dans cette technique, quelques gouttes de la solution se répandent de façon uniforme sur la surface du substrat grâce à l'application d'une rotation. Lorsque la vitesse de rotation

devient constante l'excès de liquide est éjecté et la couche déposée devient homogène (figure II.1).

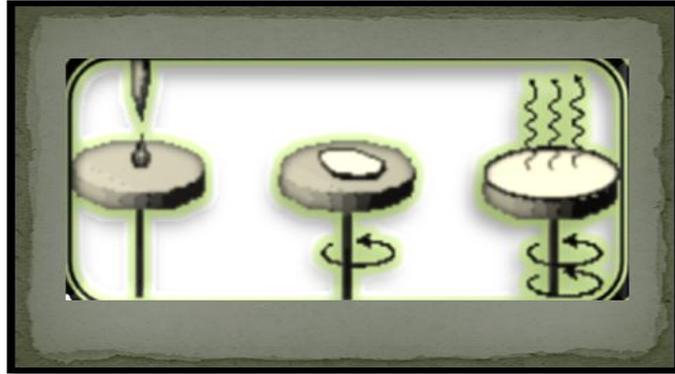


Figure II.1 : Schéma illustratif du dépôt par spin coating. [84]

Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante à n'importe quel point de la couche, néanmoins les couches obtenues ont des épaisseurs faibles ce qui constitue une gêne lors de certaines méthodes de caractérisations comme la détermination des constantes optiques par la spectrophotométrie UV-Visible, qui demande une épaisseur supérieure à 200nm afin de pouvoir observer les franges d'interférences.

La figure II.2 montre le dispositif expérimental utilisé dans ce travail :



Figure II.2 : Photographie du montage expérimental du spin-coating

II.2.2.2 dépôt par dip-coating

Le principe de cette technique consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. La figure II.3 représente les trois étapes de dépôt par dip-coating à savoir le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant à température ambiante.

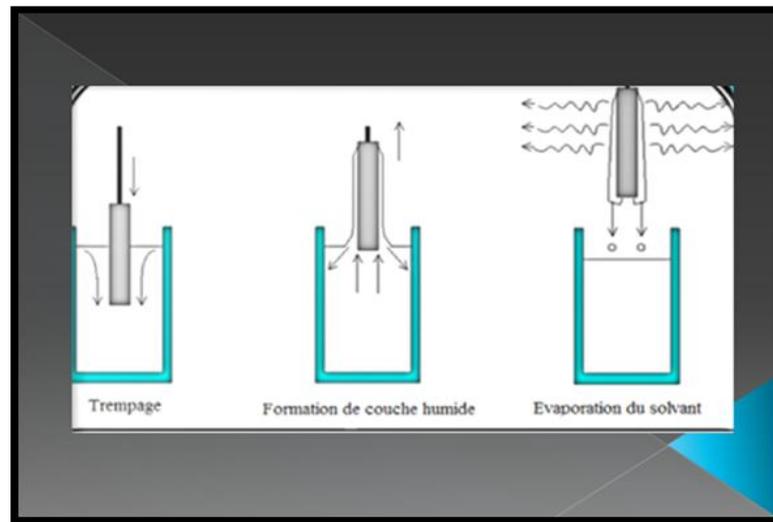


Figure II.3 : Etapes de dépôt par dip coating. [85]

Cette technique offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées et le traitement thermique adéquat.

La figure II.4 représente le dispositif de dépôt par dip-coating utilisé dans ce travail :

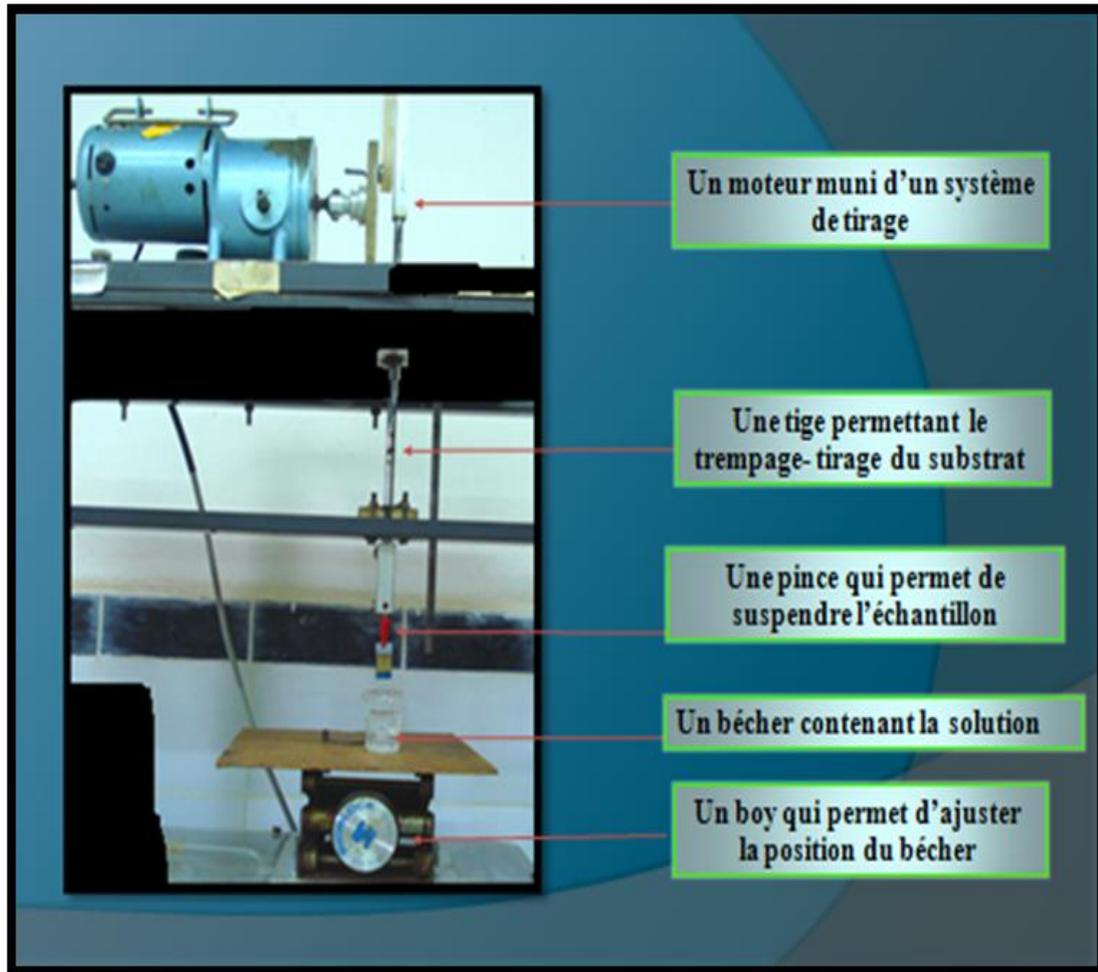


Figure II.4: Photographie du montage expérimental du dip coating

L'échantillon est suspendu au-dessus de la solution à l'aide d'une pince fixée à une tige reliée elle même à un moteur. La tige est animée d'un mouvement de translation et peut ainsi tremper et tirer le substrat de la solution à une vitesse préalablement réglée.

II.2.3 Substrats

II.2.3.1 Choix des substrats

Le choix du substrat est lié à la nature de l'application recherchée. Certaines applications imposent l'utilisation de substrats conducteurs comme l'ITO alors que d'autres demandent des substrats isolants comme le verre. Dans notre travail, nous avons utilisés plusieurs types de substrats, le verre qui constitue le matériau amorphe et non conducteur, l'ITO (l'oxyde d'indium dopé étain) car nous avons remarqué que de meilleurs couches sont obtenus sur ce substrat cristallin et le silicium monocristallin de type n.

II.2.3.2 Nettoyage des substrats

Les substrats en verre et silicium ont été nettoyés dans des bains d'HCL puis d'acétone et ensuite rincés à l'eau distillée. Alors que les substrats en ITO ont été nettoyés uniquement à l'eau distillée pour ne pas risquer d'abimer la couche d'ITO.

II.2.4 Choix des dopants

Le choix des dopants est également régit par le type d'application recherchée, certains sont destinés à améliorer les propriétés électriques comme l'Aluminium (Al) et l'Indium (In) [86, 87], d'autre à améliorer les propriétés magnétiques comme le Cobalt (Co) [88]...etc. Dans notre cas, nous avons utilisés l'étain (Sn), l'antimoine (Sb), l'aluminium (Al) et le cuivre (Cu). L'étain est connu pour sa capacité à réduire le gap optique du matériau alors que l'antimoine constitue une source de dopage type P. L'aluminium quant à lui, est le dopant le plus étudié suite à sa capacité d'augmenter la conductivité électrique du ZnO. Nous avons également dopé avec le cuivre dont les propriétés sont analogues à ceux du ZnO et peut constituer une bonne alternative dans le domaine optoélectronique.

II.3 Techniques de caractérisations utilisées

L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisations, nous citons dans ce qui suit un aperçu des techniques utilisées pour caractériser nos couches minces de ZnO.

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet la détermination des structures élaborées et d'identifier les phases cristallisées présentes en comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés (JCPDS). Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites et les micro-contraintes présentent dans l'échantillon à analyser.

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'un faisceau de RX incident interagi avec le nuage électronique de l'échantillon à analyser [89]. Il peut y avoir un phénomène de diffraction si l'échantillon présente une

structure ordonnée et lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg est satisfaite :

$$2 d (hkl) \sin\theta = n \lambda. \quad (4)$$

Tel que:

$d (hkl)$ représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Pour caractériser nos échantillons, nous avons utilisé un diffractomètre Bruker D8 Advance (figure II.5). Dans ce type de diffractomètre, la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est animé d'un mouvement de rotation de vitesse $2\omega=2d\theta/dt$. Le détecteur donc tourne avec un angle 2θ tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne avec un angle θ . Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle θ correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.



Figure II.5 : Photographie du diffractomètre Bruker D8 Advance (Unité de recherche, Université Mentouri, Constantine, Algérie).

II.3.2 Spectroscopie μ -Raman

La spectroscopie μ -Raman est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, qui permet d'obtenir des informations complémentaires des techniques de diffraction. Elle permet aussi de détecter la présence d'impuretés en faible quantité et également la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes. C'est une des rares méthodes qui permet, à température ambiante, d'obtenir une caractérisation vibrationnelle ou chimique d'un objet. La spectroscopie μ -Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés (nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines....etc). Un spectre Raman se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

La spectroscopie μ -Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique

de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman. Si $\nu(\text{diff}) < \nu_0$ on a une diffusion Raman Stokes, si $\nu(\text{diff}) > \nu_0$ on a une diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible [90].

Le spectrophotomètre μ -Raman utilisé dans ce travail de thèse est de type Jobin - Yvon muni d'un microscope Olympus DX40. Comme tout spectrophotomètre Raman, cet appareil est constitué d'une source de lumière monochromatique intense un laser Helium Neon (He-Ne Raman rouge) de longueur d'onde d'excitation $\lambda = 632,8$ nm dont la puissance est de 6mW et un laser à Argon (Raman vert) de longueur d'onde d'excitation $\lambda = 514,5$ nm et de puissance égale à 10mW, d'un compartiment échantillon pour études en mode macroscopique ou microscopique, d'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman, d'un détecteur monocanal (photomultiplicateur) ou multicanal et d'un ordinateur de pilotage. Le principe de fonctionnement consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (donc une seule couleur, typiquement un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée en retour. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, son intensité est alors mesurée avec un détecteur.

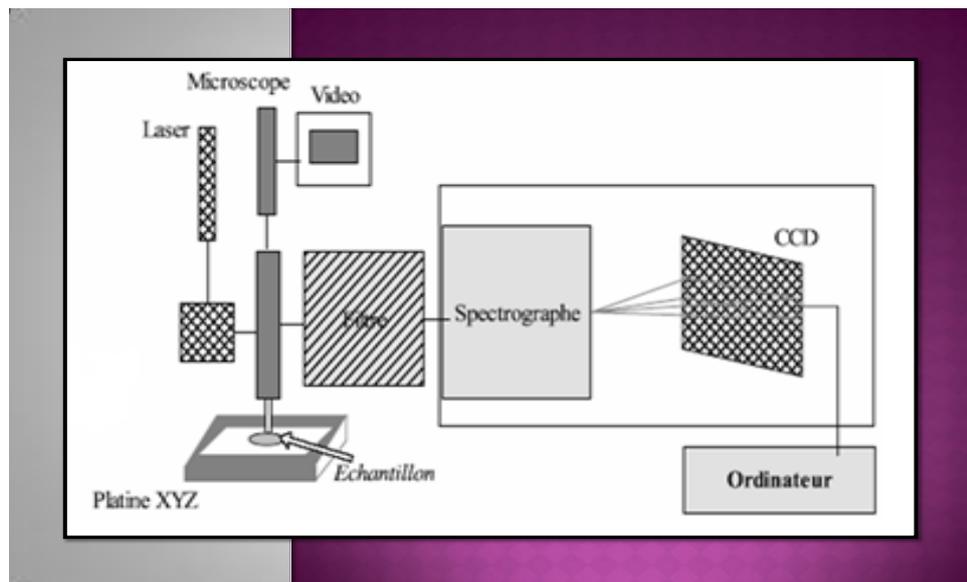


Figure II.6 : Schéma d'un spectrophotomètre μ -Raman [91]

II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale.

Le principe du MEB consiste à balayer ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident.

L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes comme la production des RX, la diffusion élastique et inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons [92]. A coté de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Augers, secondaires et rétrodiffusés.

Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétrodiffusé' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires donc ils vont contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie [93]. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type JEOL JSM-6301F Scanning microscope (figure II.7). Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où les électrons sont émis par un filament de tungstène porté à une température de l'ordre de 2000°C dans un canon à électrons. Dans ce canon les électrons sont accélérés par une tension de l'ordre de 0.5 à 30 eV. Le flux d'électrons est ensuite focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide de lentilles.

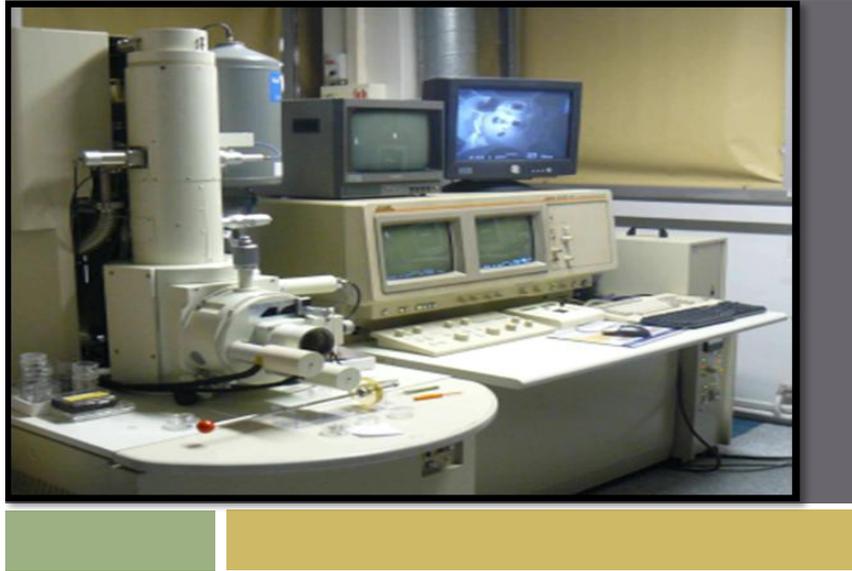


Figure II.7 : Photographie du microscope électronique à balayage (Faculté de médecine, université d'Angers, France)

II.3.4 Microscopie à force atomique (AFM)

La caractérisation par AFM constitue une méthode non destructive d'analyse de la topographie d'un échantillon donné. De là, on peut avoir des renseignements complémentaires au MEB comme la morphologie de la surface par une vue 3D et aussi la rugosité de la surface analysée.

Le mode de fonctionnement du microscope à force atomique repose essentiellement sur le balayage ou le frottement de la surface de l'échantillon par une pointe fixée sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe-levier peut être déplacé suivant les directions X, Y et Z. Sous l'action de forces de types Van der Waals, électrostatique, magnétique, chimique ...etc le levier peut être défléchi. Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau laser émergeant de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photodétecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi [94].

Le microscope à force atomique utilisé dans ce travail est de type Thermomicroscopes Autoproche CP-Research (figure II.8), dont les principales caractéristiques sont, une résolution en Z de 0.1 nm, une résolution latérale de 5 nm, un scanner de 100*100 μm .



Figure II.8 : Photographie du microscope à force atomique Autoproche CP-Research
(Faculté de médecine, université d'Angers, France)

II.3.5 Spectrophotométrie UV-Visible

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

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [95].

Les mesures de densité optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV-Visible UV 3101 PC type Shimadzu, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 190 nm à 3200 nm. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure comme le montre la figure II.9.



Figure II.9 : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans ce travail (Unité de recherche, Université Mentouri, Constantine, Algerie)

A La sortie de la source, la lumière est polychromatique. Un monochromateur aura pour but de rendre le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier, le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traversent ensuite soit la cuve de mesure où l'échantillon est placé soit la cuve de référence. Ensuite, les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur.

Un spectrophotomètre UV-Visible-NIR de type EL01085306 Varian 500 Scan, a également été utilisé afin de réaliser des mesures de réflexion, son mode de fonctionnement est analogue à celui de l'UV-Visible présenté précédemment.

II.3.6 Spectroscopie de photoluminescence

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Elle permet d'étudier la

configuration des bandes d'énergie ainsi que leurs niveaux d'impuretés. Elle peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite.

Son principe de fonctionnement consiste à exciter l'échantillon à analyser par une radiation lumineuse, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure au gap du matériau fait passer un électron dans la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence. Le retour du système à l'équilibre se fait de deux manières, soit par recombinaison radiative, excitonique ou bande à bande [96]. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

Les mesures ont été obtenus par un spectrophotomètre de type Perkin-Elmer LS 50B. La photoluminescence est obtenue par excitation à l'aide d'un laser à Argon, dont le faisceau est rendu parallèle par une lentille en silice puis spectralement filtré par le passage à travers un filtre interférentiel centré à 357 nm (3,47 eV). Chacun des faisceaux, dont l'intensité est modulée temporellement par un hacheur à une fréquence d'environ 420 Hz, est focalisé sur la surface de l'échantillon placé dans un cryostat.

La photoluminescence a été mesurée dans une configuration dite "en arrière" à 60° et 90°. La lumière transmise, réfléchiée ou émise par l'échantillon est dispersée spectralement par un monochromateur (HUET M65, résolution 0,2Å), puis détectée par un photomultiplicateur (de photocathode S20).

II.3.7 Ellipsométrie

Le mot ellipsométrie se rapporte à la polarisation elliptique de la lumière, l'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique qui permet de déterminer les constantes optiques et l'épaisseur de l'échantillon à analyser. Elle est basée sur le changement de la polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence optique sur une surface plane, de ce fait lorsqu'on éclaire une surface avec une onde polarisée rectilignement, l'état de polarisation est modifié. L'analyse d'une couche déposée sur un substrat relève des réflexions aux interfaces couche/Air et couche/substrat.

L'ellipsomètre que nous avons utilisé pour caractériser nos échantillons est de type Horiba Jobin Yvon (figure II. 10) dont la gamme spectral s'étale de 260 à 2100 nm avec un angle d'incidence de 70° . L'appareil est constitué d'une source à laser, un polariseur, un analyseur, un compensateur, un filtre et un détecteur.



Figure II.10: Photographie de l'ellipsomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons (Laboratoire LPhiA, université d'angers, France)

II.3.8 Caractérisation de courant-tension :

La caractérisation de courant-tension est une technique qui permet de renseigner sur la réponse électrique d'un échantillon donné, elle permet aussi de remonter à la résistance du matériau et donc de calculer sa résistivité et sa conductivité.

Le principe est simple, une tension électrique est appliquée entre deux ou quatre points de l'échantillon, le champ électrique induit va orienter les porteurs de charges créant un courant électrique mesurable et variant en fonction de la tension appliquée. Les mesures peuvent être effectuées selon le besoin, à l'air, en atmosphère gazeuse, sous chauffage, dans l'obscurité ou sous éclairage.

Les mesures ont été réalisées sous une tension variant de 0 à 40 V et le courant résultant est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre de type Keithley 617. Les échantillons ont été éclairés à l'aide d'une lampe halogène de type OSRAM Bellaphot de puissance 150W.

II.3.9 Génération de la seconde harmonique:

Les phénomènes optiques relèvent des interactions entre la lumière et la matière. Les interactions classiques comme la diffusion, la réfraction et la réflexion s'effectuent dans le domaine de l'optique linéaire. Dans ce cas, l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente. Cela n'est plus vérifié pour de fortes intensités lumineuses comme celles produites par les lasers. Les propriétés optiques peuvent alors varier, il s'agit du domaine de l'optique non linéaire (ONL) [97].

Dans ce domaine, il est possible d'augmenter la fréquence du faisceau résultant, soit la fréquence est doublée c'est la génération de la seconde harmonique (SHG) soit triplée et c'est la troisième harmonique (THG). Dans ce travail, nous nous intéressons à la SHG dans le but de tester la possibilité de génération d'harmonique dans nos couches à travers la mesure de la susceptibilité $\chi^{(2)}$.

Le principe de cette technique consiste à éclairer l'échantillon avec un fort rayonnement émis par un laser, les photons incidents interagissent avec le matériau et sont combinés pour former de nouveaux photons avec le doublage de fréquence des photons incidents.

Le montage de la génération de la seconde harmonique est représenté sur la figure II.11. La source du rayonnement utilisé est un laser Nd-YAG d'une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm avec une durée de pulsation de 30 ps, et une fréquence de répétition de 10 Hz.

Le montage est constitué d'une lame demi-onde placée entre deux polariseurs afin de contrôler la polarisation du faisceau incident. Un puissance-mètre pour mesurer l'énergie du faisceau d'excitation. Une lentille afin de focaliser le faisceau. Un photomultiplicateur pour détecter le signal émis par l'échantillon et enfin une centrale d'acquisition rapide permettant d'extraire les résultats. L'échantillon est également soumis à un mouvement de rotation à l'aide d'un moteur pas à pas.

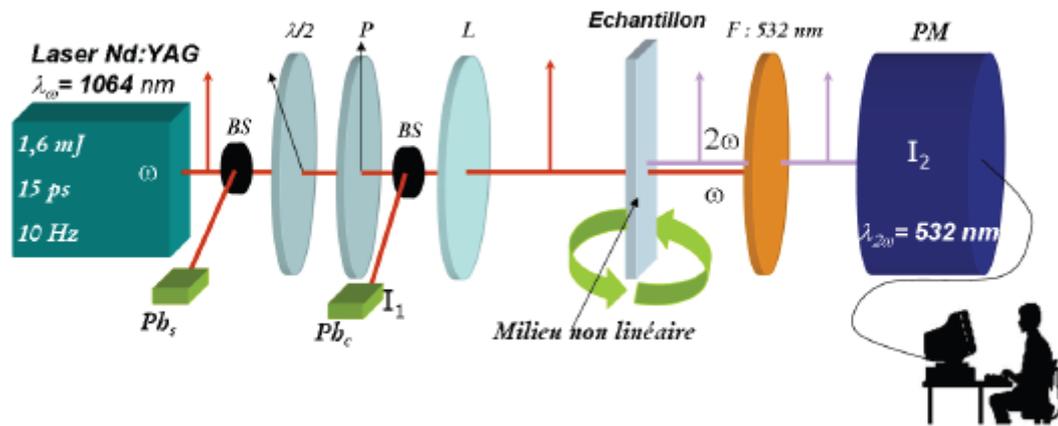


Figure II.11 : Montage de la génération de la seconde harmonique [34]

II.4 Conclusion:

L'élaboration de nos échantillons de ZnO pure, dopés et codopés a été faite par les méthodes sol-gel et colloïdale et déposés sur substrats de verre, ITO et silicium par spin et dip coating. Afin d'obtenir un maximum d'information sur nos échantillons et de bien cerner leurs propriétés physiques et leurs domaines d'applications, plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées. Structuralement par DRX, μ -Raman, MEB et AFM. Alors que la caractérisation optique a été faite par UV-Visible, PL, ellipsométrie, UV-Visible et SHG. Des mesures de courant-tension ont été réalisées afin d'obtenir des renseignements sur les propriétés électriques des couches.

Chapitre III
Elaboration et caractérisation des
couches minces de ZnO dopées Sn, Sb,
Al et codopées Al/Sb

III.1 Introduction

L'élaboration d'un matériau de bonne qualité et la maîtrise de ses propriétés structurales, optiques et électriques est un défi de grande envergure. Une bonne maîtrise des procédés expérimentaux permet de modifier les propriétés physiques du matériau en fonction du besoin imposé par le type d'application.

Dans ce qui suit nous présentons les procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration des couches minces de ZnO dopées par l'étain (Sn), l'antimoine (Sb), l'aluminium (Al) et codopées Al/Sb. Les méthodes d'élaboration utilisées sont la méthode Sol-Gel et Colloïdale. Alors que les techniques de dépôts sont le Spin et le Dip-Coating. Nous avons utilisé différents types de substrats: le verre, l'ITO et le silicium.

Ce travail a pour but d'optimiser les propriétés du ZnO par différents dopants, afin de réaliser des structures sur silicium et tester par la suite leur aptitude à être utilisées dans divers applications et plus particulièrement tester leur capacité à générer de l'électricité (cellules solaires) ou à détecter les gaz (capteur de gaz).

III.2 Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sn et Sb par voie Sol-Gel

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'obtention de couches minces de ZnO pures et dopées et déposées sur ITO, de bonne qualité par la méthode Sol-Gel en utilisant la technique Spin-Coating. Le dopage des couches par Sn et Sb est effectué avec des taux massiques de dopage de 2% et 7% pour les deux dopants.

III.2.1 Procédé expérimental

III.2.1.1 Préparation de la solution pure

Pour élaborer les couches minces de ZnO pures, une solution de molarité 0.17 mol/l a été préparée par la dissolution de l'acétate de zinc dihydraté dans le 2-methoxyethanol. Après agitation magnétique pendant quelques minutes à température ambiante, la solution est devenue blanche. L'ajout goutte à goutte du monoethanolamine (MEA), avec une proportion

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sn, Sb, Al et codopées Al/Sb

molaire $n_{\text{MEA}} / n_{\text{acétate}} = 1$, augmente la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente. La solution est ensuite portée sous agitation magnétique (Figure III.1) à 60°C pendant 2h. La solution finale est transparente et homogène. Elle est laissée au repos à l'air libre pendant 24h.



Figure III.1 : Solution de ZnO pure sous agitation magnétique

III.2.1.2 Préparation de la solution dopée par Sn

Afin de préparer la solution dopée Sn, nous avons suivi le même procédé utilisé pour la préparation de la solution pure. Notons que le précurseur du dopant (SnCl_4) et l'acétate de zinc dihydraté ont été dissous dans le même solvant (le 2-methoxyethanol).

III.2.1.3 Préparation de la solution dopée par Sb

La solution dopée Sb a été élaborée par la dissolution du dioxyde d'antimoine (SbO_2) dans l'acide sulfurique (H_2SO_4). Après agitation pendant quelques minutes, une solution de couleur orange est obtenue. Cette solution est directement mélangée avec la solution pure.

III.2.1.4 Dépôt des couches minces de ZnO pure et dopées par Sn et Sb

Le dépôt des couches a été fait par spin coating. Les solutions dopées semblent plus visqueuses que la solution pure. Donc, elles demandent une vitesse de rotation plus élevée (pour un étalement homogène des gouttes déposées sur le substrat). Comme la vitesse de

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sn, Sb, Al et codopées Al/Sb

rotation maximale du moteur utilisé est de 3200 tr/min, nous avons pensé à augmenter le temps de rotation pour compenser cette différence de viscosité. En effet, plusieurs essais de dépôts ont été effectués afin de déterminer les conditions optimales. Les meilleures conditions obtenues sont :

- Pour les couches pures, une vitesse de rotation de 3200 tr/min pour un temps de rotation de 30 s.
- Pour les couches dopées, une vitesse de rotation de 3200 tr/min pour un temps de rotation de 45 s.

Une fois déposées, les couches sont séchées à 250°C pendant 15 min suivit d'un recuit à 500°C pendant 1h. Ce processus de dépôt-traitement thermique a été répété plusieurs fois sur un même échantillon afin d'augmenter l'épaisseur de la couche finale. Pour les couches dopées Sb, les dépôts successifs étaient impossible à réaliser vue l'instabilité de la solution.

III.2.2 Résultats

Après élaboration des couches minces de ZnO pures et dopées Sn et Sb par voie sol-gel et déposées par spin-coating, nous présentons dans ce qui suit les résultats de leur caractérisations structurales et optiques.

III.2.2.1 Caractérisations structurales

L'étude structurale a été réalisée par DRX et μ -Raman, alors que l'étude optique a été faite par UV-Visible.

III.2.2.1.1 Diffraction des RX

La figure III-2 représente le diagramme DRX d'une couche mince de ZnO pure. On observe deux pics de diffractions situés à $2\theta = 31.19^\circ$ et $2\theta = 36.102^\circ$. Ces pics correspondent respectivement aux plans (100) et (101) de ZnO de structure hexagonale (wurzite) (Card. JCPDS N° 36-1451, Figure III.3).

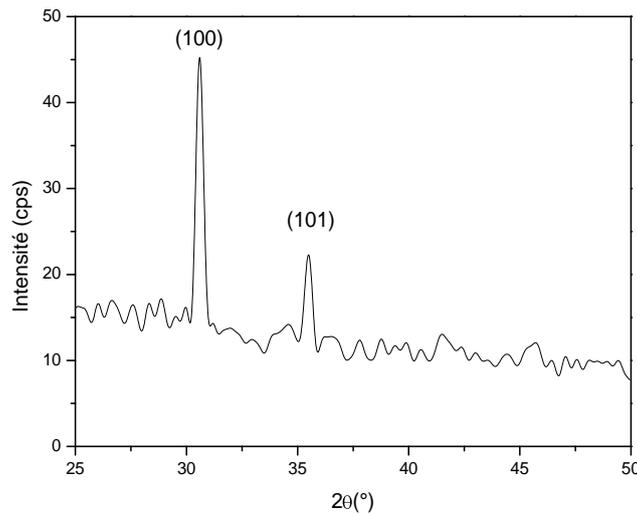


Figure III.2 : Diagramme DRX d'une couche mince de ZnO pure.

36-1451		Wavelength= 1.5418				
ZnO		2θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide		31.796	57	1	0	0
		34.451	44	0	0	2
		36.283	100	1	0	1
Zincite, syn		47.580	23	1	0	2
Rad.: CuKα1	λ: 1.540598	Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.			
		56.653	32	1	1	0
Cut off: 17.7	Int.: Diffract.	62.921	29	1	0	3
	I/Cor.:	66.441	4	2	0	0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		68.025	23	1	1	2
		69.164	11	2	0	1
		72.630	2	0	0	4
		77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9)	b:	c: 5.20661(15)	A:	C: 1.6021		
		89.699	7	2	0	3
α:	β:	γ:	Z: 2	mp:		
			92.881	3	2	1
Ref: Ibid.		95.405	6	2	1	1
		98.720	4	1	1	4
		103.062	2	2	1	2
		104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675	Dm:	SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0
			110.525	3	3	0
ωα:	ηβ: 2.013	εγ: 2.029	Sign: + 2V:			
			116.428	8	2	1
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504			121.737	4	3	0
			125.367	1	0	6
			134.150	3	2	0
			136.752	1	1	0
Color: Colorless			138.758	2	2	1
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). α(l _{obs}) = ±0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.			143.195	3	2	0

Figure III.3: Fiche JCPDS numéro 36-1451

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sn, Sb, Al et codopées Al/Sb

Nous avons estimé les tailles des cristallites en utilisant la relation de Scherrer [98]:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\Delta(\theta)\cos\theta} \quad (1)$$

Où

d : la taille des cristallites

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

$\Delta(\theta)$: la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction.

θ : l'angle de diffraction de bragg de chaque pic de diffraction.

Les diamètres trouvés ont une valeur moyenne de 35.59 nm pour les cristallites correspondant au plan (100) et 46.31 nm pour le plan (101). Ce qui donne un rayon moyen de 20.47 nm (tableau III.1)

2θ (°)	FWHM (°)	Plan (hkl)	D (nm)
31.190	0.226	(100)	35.59
36.102	0.176	(101)	46.31

Tableau III.1: Position des pics et tailles des cristallites de la couche de ZnO pure

Les couches dopées Sn et Sb n'ont données aucun pic de diffraction car leur épaisseur est très faible (1 seul dépôt).

III.2.2.1.2 μ -Raman

La spectroscopie μ -Raman a confirmé la formation de ZnO de structure wurtzite suite à l'apparition des modes de vibrations relatifs au ZnO (figure III.4) [116], elle a également prouvé l'incorporation des dopants.

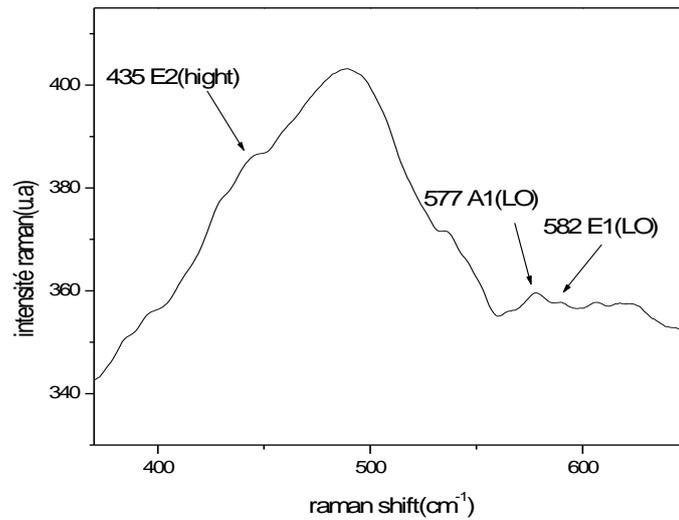


Figure III.4: Spectre μ -Raman des couches de ZnO pures

A partir des figures III.5 (a) et (b), on note l'incorporation de Sn dans le ZnO par l'apparition des pics relatifs aux modes de vibration des liaisons Sn-O. En effet, pour un taux de dopage de 2%, on note la présence de pics additionnels à ceux du ZnO. Ces derniers sont situés à 313 cm^{-1} , 632 cm^{-1} et 690 cm^{-1} (figure III.5. a). Le pic à 632 cm^{-1} correspond au mode de vibration A_{1g} de la structure rutile de SnO_2 massif, alors que les deux autres pics situés à 313 et 690 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes de vibration $E_u(3)\text{ TO}$ et $A_{2u}\text{LO}$ de la structure rutile de SnO_2 [99, 100] (Figure III.5. a et b). L'augmentation du taux de dopage laisse apparaître d'autres pics (figure III.5.b) situés à 474 et 774 cm^{-1} correspondant aux modes de vibrations E_g et B_{2g} de la structure rutile de SnO_2 . Ces résultats indiquent la formation de la phase rutile de SnO_2 .

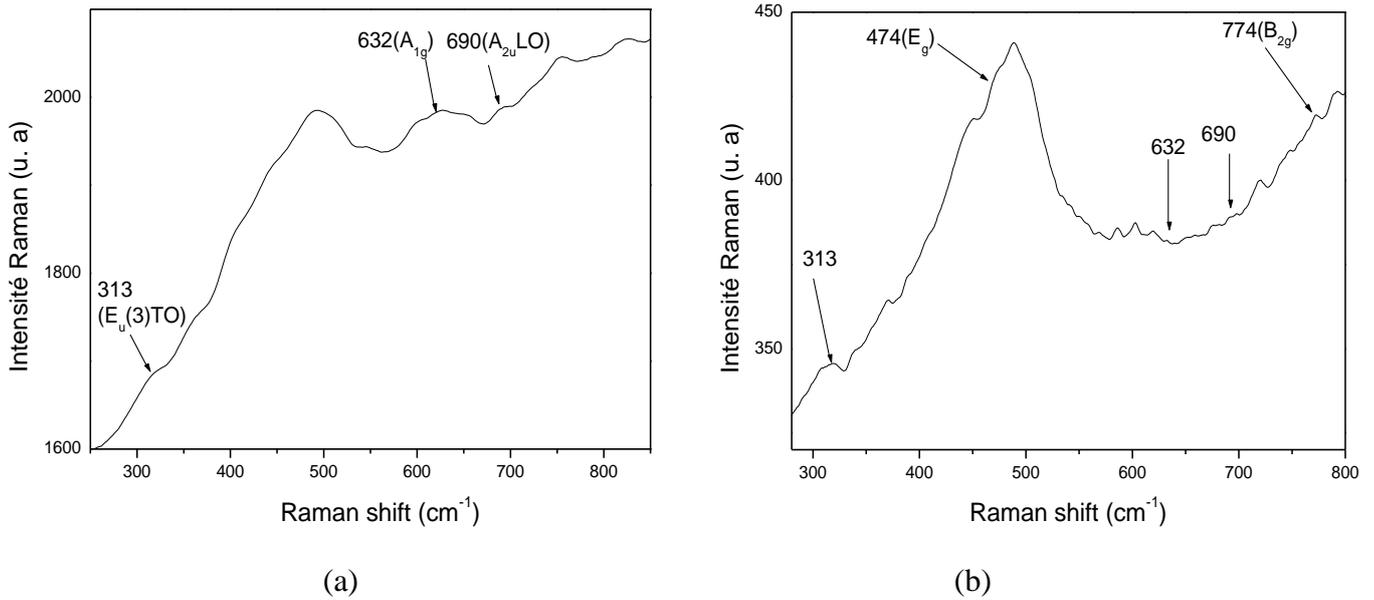


Figure III.5: Spectre μ -Raman des couches de ZnO dopées Sn

(a) taux de dopage de 2%

(b) taux de dopage de 7%

Concernant le dopage par Sb, on constate sur la figure III.6 (a) et (b) des bandes situées à 400 cm^{-1} pour un taux de dopage de 2% et à 400 et 320 cm^{-1} pour le taux de 7%. L. Koudelka et al [101] ont attribué la bande à 400 cm^{-1} à la vibration de la liaison Sb-O-Sb. Alors que R. Viennois et al [102] ont assigné la bande à 320 cm^{-1} à la vibration de la liaison Sb-Sb.

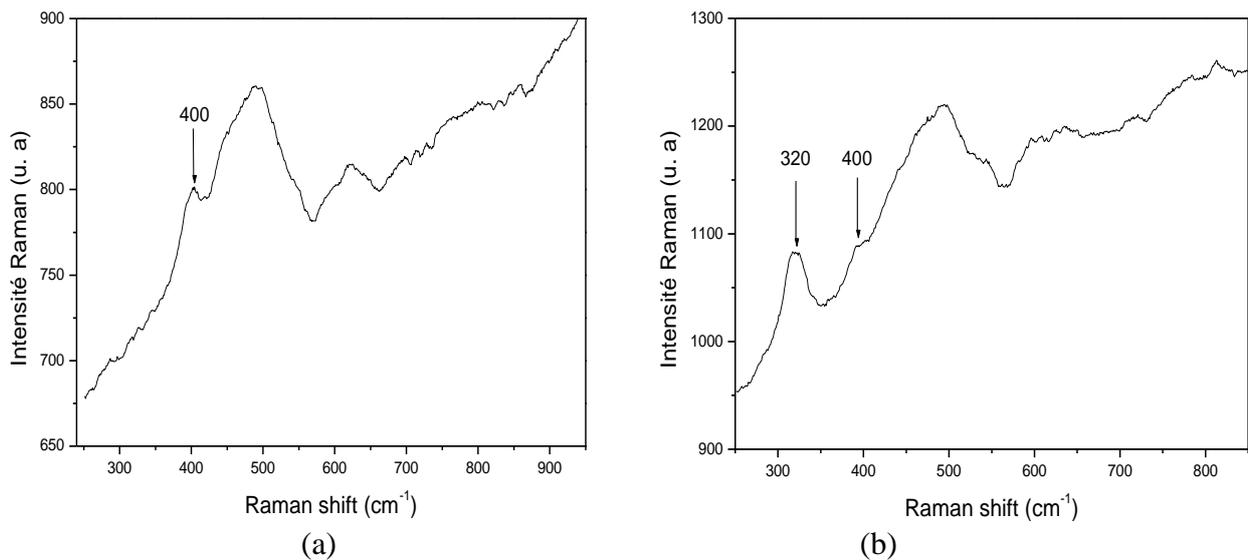


Figure III.6: Spectres μ -Raman des couches de ZnO dopées Sb

(a) taux de dopage de 2%

(b) taux de dopage de 7%

III.2.2.2 Caractérisations optiques

III.2.2.2.1 Spectrophotométrie UV-Visible

La caractérisation optique par la spectrophotométrie de densité optique des couches minces de ZnO dopées Sn et Sb (Figure III.7) a permis de constater que les couches sont transparentes dans le visible et présentent un bord d'absorption dans le proche UV avec un shift de ce bord vers les faibles ou les grandes énergies suivant le type et le taux de dopage. En effet, lorsqu'on dope avec Sb ce bord se décale vers les grandes énergies alors que l'effet inverse apparaît lors du dopage par Sn. Ces effets sont plus apparents lorsque le taux de dopage est plus important.

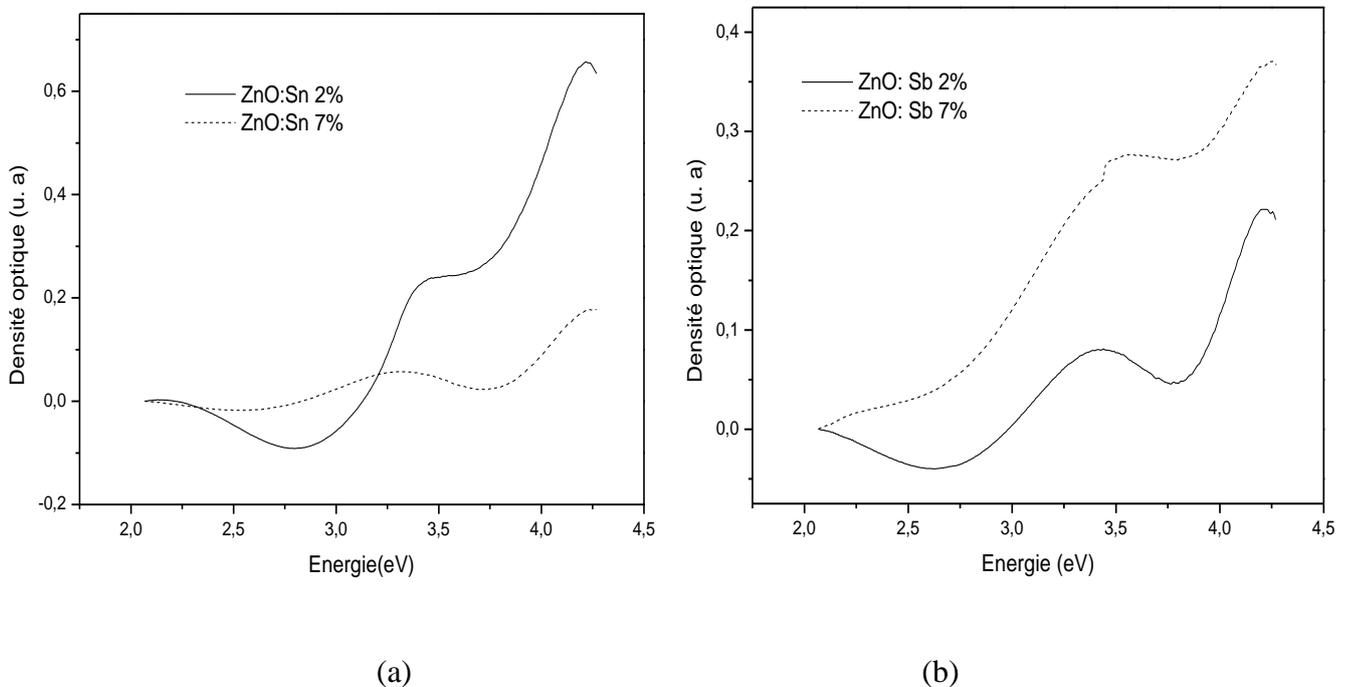


Figure III.7: Spectre de densité optique des couches minces de ZnO
(a) dopées Sn 2% et 7%, (b) dopées Sb 2% et 7%.

L'estimation du gap optique par la méthode de la dérivée seconde permet de suivre son comportement en fonction du type et du taux de dopage. Nous avons trouvé que le gap optique augmente lors d'un dopage par Sb de 3.419 eV pour un taux de dopage de 2% à 3.510 eV pour un taux de 7% et diminue lorsqu'on dope par Sn de 3.379 eV pour 2% à 3.302 eV pour 7%.

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sn, Sb, Al et codopées Al/Sb

Dans le cas du dopage par Sn, nous pensons que cette diminution du gap optique est liée à l'introduction de niveaux profonds dans le gap ce qui modifie le potentiel cristallin et induit une diminution de l'énergie de la bande interdite. Par contre, nous pensons que l'augmentation du gap par dopage Sb est due à l'effet Burstein-moss [103]. Il est également possible que le dopage par Sb a affecté la cristallinité de la couche et a donné lieu à de faibles tailles des cristallites et de ce fait induit un effet de confinement quantique se traduisant par le blue shift du gap optique.

III.2.3 Constat

A partir des caractérisations structurales et optiques effectuées, nous avons constaté que cette méthode (Sol-Gel) permet d'obtenir, selon les conditions d'élaboration présentées, des couches minces de ZnO pure et dopées orientées suivant l'axe (a). Le gap optique du ZnO peut être modifié par un choix judicieux du dopant et du taux de dopage. Or, l'inconvénient majeur de ces couches réside dans les faibles épaisseurs, ce qui peut constituer un obstacle pour certaines caractérisations.

III.3 Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sb par voie Colloïdale

Suite aux résultats trouvés précédemment, le dopage par Sb se révèle être intéressant vu son effet sur le gap optique du ZnO qui peut constituer un enjeu technologique considérable étant donné la possibilité de travailler dans l'UV et donc de gagner en puissance dans les performances des dispositifs optoélectroniques.

Delà, nous avons élaboré des couches minces de ZnO dopées Sb mais avec la méthode colloïdale. Le choix de cette méthode est dicté par deux facteurs importants, d'une part l'enjeu technologique qu'offre cette méthode car elle est peu coûteuse et utilise des solvants abondants et d'autre part un enjeu biologique du fait qu'elle est nettement moins toxique que la méthode sol-gel.

En plus de ces facteurs, il est nécessaire d'essayer de résoudre le problème de la solubilité de l'antimoine qui est à l'origine de la faible épaisseur des couches obtenues suite au nombre de dépôts limité par l'instabilité de la solution.

C'est dans ce contexte que nous avons élaboré des couches minces de ZnO dopées Sb par voie colloïdale tout en essayant de reproduire le résultat préalablement trouvé à savoir le blue shift du gap optique.

III.3.1 Procédé expérimental

III.3.1.1 Préparation de la solution dopée Sb

La solution de ZnO dopée Sb a été préparée par la dissolution de l'acétate de zinc dihydraté dans l'éthanol absolu et l'éthanol 96%. Nous avons constaté que la dissolution dans l'éthanol absolu est partielle et nécessite donc l'addition de catalyseurs, alors que dans l'éthanol 96% elle est complète et conduit à la formation d'une solution de molarité 0.068 mol/l, transparente et homogène après agitation à 60°C pendant 1h. Une fois la solution prête, le Sb_2O_3 est incorporé. Afin d'obtenir une solution de ZnO dopée 5% blanchâtre et homogène, le tout est porté sous agitation à 60°C pendant 10min.

III.3.1.2 Dépôt des couches minces de ZnO dopées Sb

Le dépôt des couches a été fait par Spin-Coating sur des substrats en verre à une vitesse de rotation de 3200 tr/min pendant 30s. Les couches ainsi obtenues ont subi un séchage à 100°C pendant 30min suivi d'un recuit à 400°C pendant 2h.

III.3.2 Résultats

L'étude structurale a été réalisée par diffraction des RX à incidence rasante, μ -Raman et microscopie électronique à balayage (MEB). Alors que l'étude optique a été faite par UV-Visible et photoluminescence (PL).

III.3.2.1 Caractérisations structurales

III.3.2.1.1 Diffraction des RX

La caractérisation structurale par DRX indique la présence de pics relatifs au ZnO de structure wurtzite situés à 30.9° et 47.0° correspondant respectivement aux plans (100) et (102) et également un pic attribué au dopant Sb situé à 42.1° (figure III.8).

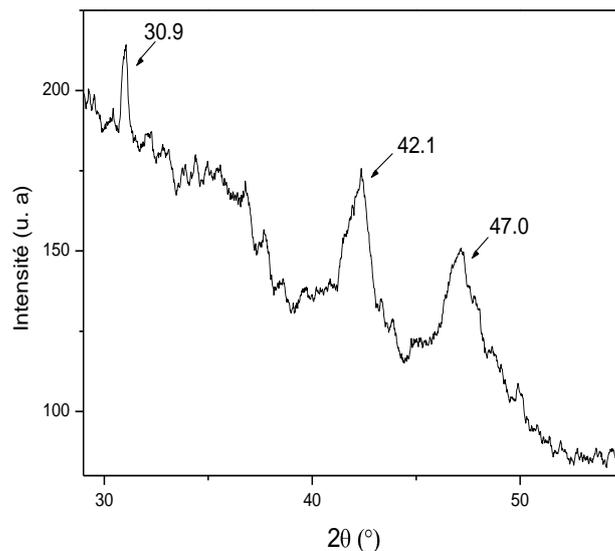


Figure III.8: Diagramme DRX par incidence rasante de ZnO dopé Sb

L'estimation des tailles des cristallites par la formule de Scherrer permet de constater le caractère nanométrique des cristallites, ces dernières sont estimées à 18.5 nm pour le plan (100) et 6.1 nm pour le plan (102). Nous constatons que les cristallites sont de très faibles tailles en comparaison avec les couches élaborées précédemment par la méthode Sol-Gel. Cette taille nanométrique (tableau II.2), est responsable de l'élargissement des pics de diffraction présentés dans la figure III.8.

2θ (°)	FWMH(°)	Plan (hkl)	D (nm)
30.949	0.44482	(100)	18.5
47.064	1.33213	(102)	6.1

Tableau III.2: Positions et tailles des cristallites de la couche de ZnO dopée Sb

III.3.2.1.2 μ -Raman

La spectroscopie μ -Raman a également confirmé la formation de ZnO de structure hexagonale par l'apparition du pic situé à 95 cm^{-1} qui est due au mode de vibration E2 (low). L'incorporation du dopant Sb est aussi prouvé par l'apparition des modes de vibrations qui lui sont propres et qui correspondent aux positions 318 et 394 cm^{-1} . Ces pics ont déjà été trouvés dans le cas des couches de ZnO dopées Sb élaborées par sol-gel (paragraphe III.2.2.1.2). Néanmoins, on note un léger décalage des pics vers les faibles fréquences ce qui est probablement dû aux faibles tailles des cristallites (figure III.9). Ce shift a également été noté par Zang et al. [104] dans le cas des nanowires de ZnO dopé Sb.

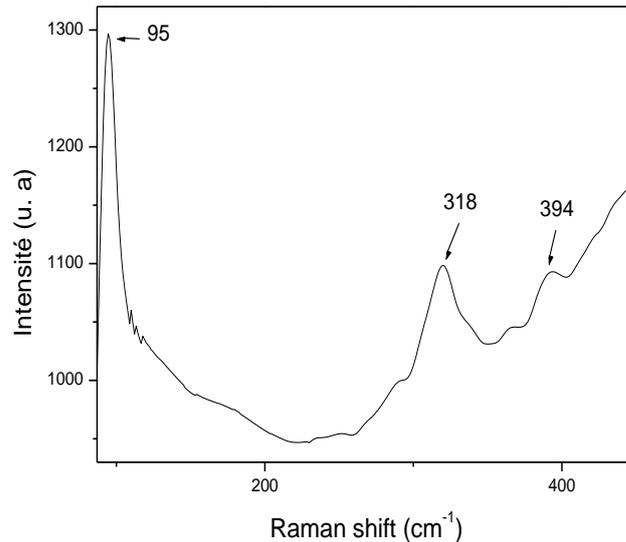


Figure III.9: Spectre μ -Raman de la couche de ZnO dopée Sb

III.3.2.1.3 Microscopie électronique à balayage

La figure III.10 montre l'image MEB prise sur la couche de ZnO dopée Sb. Nous remarquons que la surface de la couche est régulière et paraît de faible rugosité ce qui indique une bonne cristallinité. Il est clair aussi que les tailles des cristallites sont très faibles et difficilement visible ce qui confirme les résultats trouvés par DRX et μ -Raman.

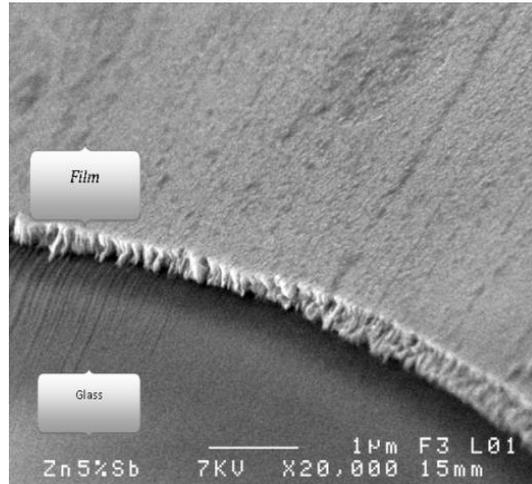


Figure III.10: Image MEB de la couche de ZnO dopée Sb

III.3.2.2 Caractérisations optiques

III.3.2.2.1 Spectrophotométrie UV-Visible

La figure III.11 représente le spectre de densité optique de la couche de ZnO dopée Sb. Nous remarquons que la couche est transparente dans le visible et présente un bord d'absorption dans le proche UV. L'estimation du gap optique par la dérivée seconde donne une valeur de 3.388 eV. Ceci nous confirme la reproductibilité du résultat présenté dans la partie précédente (paragraphe III.2.2.2.1) relatif à l'augmentation du gap par dopage par Sb en utilisant la méthode Sol-Gel.

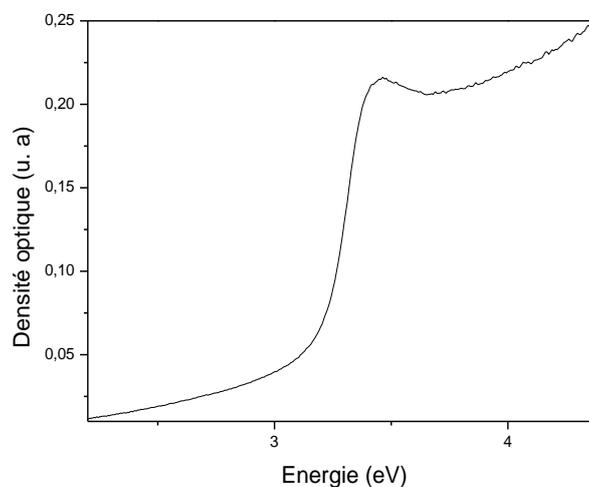


Figure III.11: Spectre de densité optique de la couche de ZnO dopée Sb

III.3.2.2 Photoluminescence

Le spectre de photoluminescence réalisé sur la couche de ZnO dopée Sb (Figure III.12) montre une luminescence dans le proche UV. On remarque la présence de trois pics. Les deux pics situés à 2.91 eV et 3.01 eV sont relatifs aux défauts (zinc ou oxygène en position interstitiel, lacunes d'oxygène...etc). Alors que le pic à 3.24 eV a été attribué au dopant Sb [105].

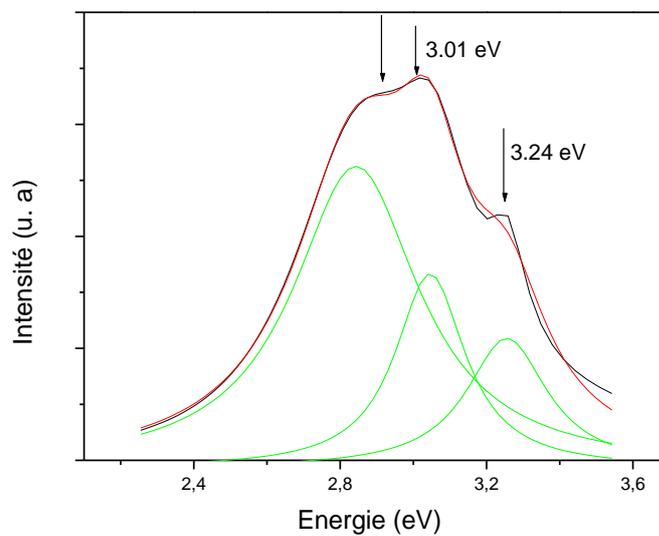


Figure III.12: Spectre de photoluminescence de ZnO dopé Sb

III.3.3 Constat

Ce travail nous permet de constater que :

La méthode colloïdale permet d'élaborer des couches minces de ZnO dopées Sb, elle reproduit le résultat trouvé par Sol-Gel à savoir l'augmentation du gap optique en dopant avec Sb. Cette méthode est économique car elle fait intervenir un solvant abondant, de faible coup et évite l'utilisation d'agents stabilisateurs tel que le monoethanolamine et le diéthanolamine qui comme tous les amines sont connus par leur toxicité. Néanmoins, dans notre cas, le principal inconvénient de cette méthode c'est la très faible épaisseur de la couche résultante et cela malgré plusieurs dépôts successifs, ce qui pose un grand problème lors de la caractérisation des couches.

Pour résoudre le problème de la faible épaisseur des dépôts, nous avons choisi de poursuivre notre travail par la méthode Sol-Gel en changeant la technique de dépôt par l'utilisation du Dip-Coating.

III.4 Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Al et codopées Al/Sb par voie Sol-Gel sur silicium

Suite aux résultats des études présentées précédemment, le dopage par Sb nous a particulièrement intéressé de part son effet sur le gap optique du ZnO et la reproductibilité de ce résultat par deux méthodes d'élaboration bien distinctes. A partir de la, nous avons pensé à introduire le Sb en très faible quantité dans des couches de ZnO dopées Al, dont les propriétés sont très connues et largement étudiées. L'aluminium fait partis des dopants les plus exploités dans le cas des couches minces de ZnO, il permet d'améliorer leur propriétés optiques et électriques et rend leur utilisation capital dans plusieurs filières technologiques tel que les OTC, les LED, les cellules solaires...etc.

De ce fait, notre idée de base est de se penché vers des applications des couches minces de ZnO dopées Al qui sont la photoconduction et la détection de gaz et d'étudier l'effet d'un codopage par Sb sur les propriétés optiques et surtout électriques du ZnO dopé Al. Pour cela, nos dépôts ont été réalisés par sol-gel et déposés par dip-coating sur des substrats en silicium.

III.4.1 Procédé expérimental

III.4.1.1 Solution dopée Al

La solution de ZnO dopée Al a été préparée par la dissolution de l'acétate de zinc dihydraté et le nitrate d'aluminium 9-hydraté dans le 2-methoxyethanol. Une fois que la solution est devenue blanche, on ajoute l'MEA goutte à goutte. Après agitation à 60°C pendant 2h, une solution claire et homogène dopée 1% Al de molarité 0.34 mol/l est obtenue.

III.4.1.2 Solution codopée Al/Sb

Le même procédé utilisé pour préparer la solution dopée Al est suivi. L'acétate de zinc dihydraté, le nitrate d'aluminium et l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) sont dissouts au même moment dans le 2-methoxyethanol. La solution finale est claire et homogène. On obtient une solution dopée 1% Al et 0.3% Sb.

III.4.1.3 Dépôt des couches minces de ZnO dopées Al et codopées Al/Sb

Le dépôt des couches a été fait par dip coating à une vitesse de 4.6 cm/min sur silicium. Une fois le substrat immergé, on le laisse immobile à l'intérieur de la solution pour permettre à la surface de cette dernière de se stabilisée ainsi on évite au maximum les petites vaguelettes qui peuvent nuire à l'homogénéité de la couche. Après 15s, on retire l'échantillon à vitesse constante. Une fois qu'il est complètement sorti, on le laisse immobile au dessus de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils (Figure III.13). Après séchage à température ambiante pendant 5 min, la couche est homogène, elle subit alors un séchage à 350°C pendant 10min puis un recuit à 600° pendant 1h.

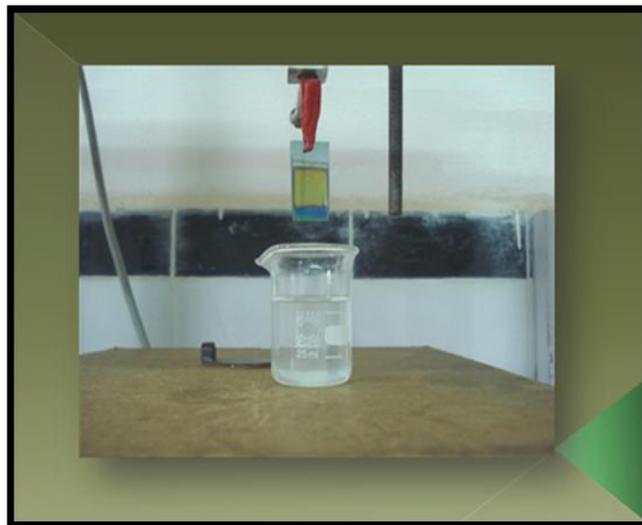


Figure III.13: Couche mince de ZnO codopée Al/Sb déposée sur silicium après séchage à température ambiante.

III.4.2 Résultats

L'étude structurale a été réalisée par diffraction des RX, alors que l'étude optique et électrique a été faite par UV-Visible-proche infrarouge et courant-tension.

III.4.2.1 Caractérisation structurale

III.4.2.1.1 Diffraction des RX

La Figure III.14 Présente les spectres DRX des couches de ZnO dopée Al (ZnO: Al) et codopée Al/Sb ((ZnO: Al): Sb).

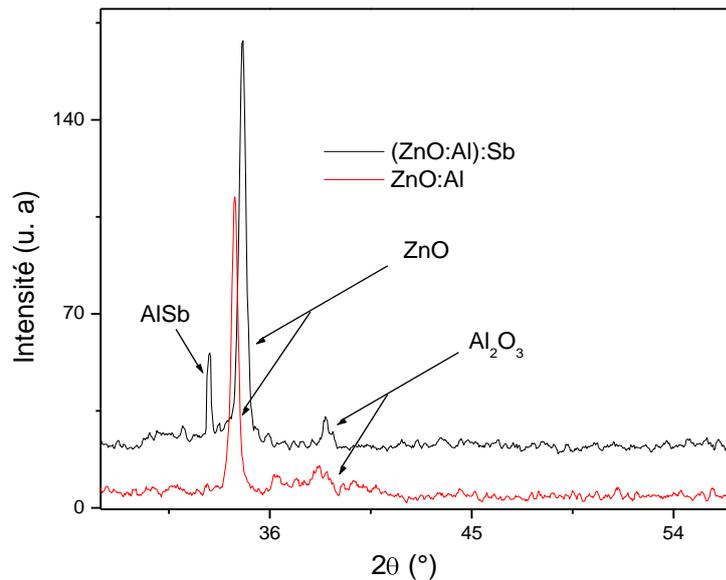


Figure III.14: Diagrammes DRX des couches ZnO: Al et (ZnO: Al): Sb

Le spectre correspondant à la couche ZnO: Al montre la présence de deux pics de diffraction situés à $2\theta = 34.438^\circ$ et $2\theta = 38.234^\circ$. Le pic situé à $2\theta = 34.438^\circ$ correspond au plan (002) de la structure wurtzite de ZnO, alors que le deuxième pic situé à $2\theta = 38.234^\circ$ est probablement dû à la phase Al_2O_3 (Fiche JCPDS n° 120539). On remarque que le pic relatif à Al_2O_3 est décalé vers les faibles angles par rapport à la position donnée dans la fiche JCPDS ($2\theta = 38.438^\circ$).

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sn, Sb, Al et codopées Al/Sb

Quant à la couche (ZnO: Al): Sb, elle révèle la présence de trois pics de diffraction situés à $2\theta = 33.298^\circ$, $2\theta = 34.784^\circ$ et $2\theta = 38.489^\circ$. Le pic à 34.784° correspond à la structure wurtzite de ZnO, ce dernier est décalé vers les grands angles. Nous pensons que les deux autres pics situés à $2\theta = 33.298^\circ$ et $2\theta = 38.489^\circ$ correspondent respectivement aux phases AlSb (Fiche JCPDS n° 430992) et Al_2O_3 (Fiche JCPDS n° 120539).

Les tailles moyennes des cristallites estimées par la relation de Scherrer sont regroupées dans le tableau III.3 ci dessous:

	$2\theta(^\circ)$	FWMH($^\circ$)	Tailles moyennes des cristallites (nm)
(ZnO: Al)	34.438	0.286	29.054
	38.234	0.198	8.591
(ZnO: Al): Sb	33.298	0.163	50.973
	34.784	0.294	28.344
	38.489	0.178	47.292

Tableau III.3: Tailles moyennes des cristallites des couches de ZnO: Al et (ZnO: Al): Sb

Dans le cas du ZnO: Al, les tailles des cristallites de Al_2O_3 sont très faible, nous pensons que le shift du pic de diffraction vers les faibles angles est dû à cette faible taille. Or, pour la couche (ZnO: Al): Sb, nous remarquons que les tailles des cristallites sont plus grandes (47.29 nm). Notons aussi que, les tailles des cristallites correspondant au plan (002) sont proches de celles estimées dans le cas de la couche ZnO: Al.

Afin d'expliquer le shift du pic (002) relatif à la couche (ZnO: Al): Sb vers les grands angles, nous avons calculé le paramètre de maille c en utilisant la relation suivante :

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

Où :

h,k,l sont les indices de Miller

a, c les paramètres de maille

Les valeurs trouvées pour les couches de ZnO: Al et (ZnO: Al): Sb sont respectivement 5.202 et 5.152. Nous remarquons que dans le cas de la couche codopée Al/Sb, la valeur du paramètre de maille c est plus grande que celle de la couche dopée Al. Ceci peut être dû à l'effet de contraintes. Pour cela, nous avons calculé les contraintes qui s'exercent sur les couches. Ce calcul a été fait en utilisant la relation ci-dessous [106]:

$$\sigma = \left[2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{film}}{C_{13}} \right] e_{zz} \quad (3)$$

avec
$$C_{33}^{film} = \frac{0.99C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4}$$

et
$$e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

Où

C_{ij} sont les constants élastiques de la structure wurtzite.

C_0 est le paramètre de maille de la maille non contrainte (JCPDS file 36-1451).

$C_{11}= 209.7$ GPa, $C_{12}= 121.1$ GPa, $C_{13}= 105.1$ GPa, C_{33} (cristal)= 210.9 GPa [107].

La valeur trouvée dans le cas de la couche ZnO: Al est de -0.382 GPa alors que pour la couche (ZnO: Al): Sb elle vaut -4.979 GPa. On constate que les contraintes sont compressives. De plus, on voit bien que la contrainte est plus importante dans le cas du codopage Al/Sb. Ce résultat explique le fait que le paramètre c de la couche codopée est plus petit que celui correspondant à la couche dopée, car la valeur trouvée indique que de fortes contraintes tendent à comprimer les cristallites suivant l'axe (c). Il explique également le shift du pic correspondant à la couche (ZnO: Al): Sb vers les grands angles. On peut dire que

l'introduction de Sb dans la maille ZnO: Al induit des contraintes compressives qui sont probablement dû au grand rayon ionique de Sb (0.245 nm dans le cas de l'ion Sb^{-3}).

III.4.2.2 Caractérisation optique et électrique

III.4.2.2.1 UV-Visible-Proche infrarouge

La figure III.15 montre les spectres de réflexion des couches ZnO: Al et (ZnO: Al): Sb. Les deux couches présentent une grande réflexion dans la région infrarouge. Une diminution brusque de la réflexion est notée dans la région du proche IR.

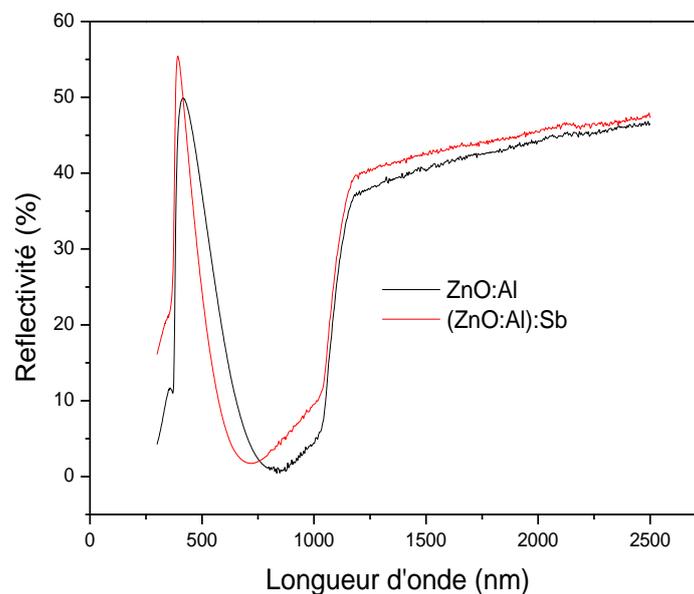


Figure III.15: Spectres de réflexion des couches de ZnO: Al et (ZnO: Al): Sb.

Les spectres de réflexion permettent d'estimer la concentration des électrons libres (N) dans les couches à partir de la fréquence plasma.

D'après le modèle des électrons libres de Drude [117], les électrons peuvent être vus comme un plasma, sachant que la fréquence plasma de vibration des électrons libres a un seuil de résonance ω_p dans le proche IR. A partir de cette résonance, la partie imaginaire de l'indice de réfraction devient non nulle et augmente en fonction de la longueur d'onde. Juste avant cette fréquence, la courbe de la réflexion passe par un minimum noté ω_{min} qui se trouve dans

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sn, Sb, Al et codopées Al/Sb

le proche IR pour les semi-conducteurs ou légèrement décalé vers le visible, ce minimum permet de calculer N à partir de la relation (4) [108]:

$$\omega_{\min} = \{Ne^2 / \epsilon_0 (\epsilon_{\infty} - 1) m^*\} \quad (4)$$

Où:

ω_{\min} la valeur minimale de la réflexion

N la concentration des électrons libres

ϵ_0 la permittivité du vide

ϵ_{∞} la constante diélectrique du ZnO

m^* la masse effective de l'électron

e la charge de l'électron

L'effet du codopage par Sb est bien visible sur les spectres de réflexion. Cet effet se traduit par un shift du spectre de réflexion vers les faibles longueurs d'onde, ceci laisse prévoir une augmentation de N, car plus N est grand plus ω_{\min} se rapproche du visible. Ce résultat est bien vérifié par les valeurs de N calculés précédemment et présentés dans le tableau III.4.

Nous pouvons également calculer la résistivité et la mobilité de Hall [108] des couches en utilisant les relations ci-dessous:

$$\rho = R_{sq} \cdot d \quad (5)$$

$$\rho = 1/e \cdot \mu \cdot N \quad (6)$$

Où

ρ est la résistivité des couches

R_{sq} la résistance carrée des films obtenue par la mesure deux pointes

d l'épaisseur des films

e la charge de l'électron

μ la mobilité de Hall

N la concentration des électrons libres

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sn, Sb, Al et codopées Al/Sb

A partir des valeurs trouvées (tableau III.4), nous constatons que la résistivité de la couche de ZnO codopée Al/Sb est plus faible que celle de la couche dopée Al. Ceci est probablement dû à l'introduction de Sb qui augmente le nombre d'électrons libres dans la couche.

	λ_{\min} (nm)	$\omega_{\min}(\text{cm}^{-1})$ $* 10^{12}$	$N (\text{cm}^{-3})$ $* 10^{19}$	d (nm)	$R_{sq} (\Omega)$ $* 10^3$	$\rho (\Omega \text{ cm})$	μ (cm^2/Vs)
ZnO: Al	833.52	3.59	4.99	80.15	39.36	0.315	0.39
(ZnO: Al) : Sb	718.06	4.18	6.73	84.00	2.41	0.188	0.79

Tableau III.4: Estimation des propriétés électrique de ZnO: Al et (ZnO: Al): Sb

III.4.2.2.2 Courant-tension

III.4.2.2.2.1 Photoconduction

Des structures Si/ (ZnO: Al)/Al et Si/ ((ZnO: Al): Sb)/Al ont été réalisées (figure III.16) afin d'évaluer la réponse électrique par les mesures de courant-tension effectuées dans l'obscurité et sous illumination en utilisant une lampe Halogen de type OSRAM bellaphot avec une puissance de 150W.

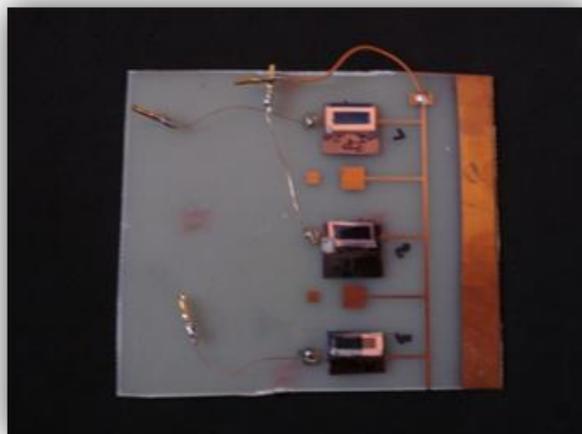


Figure III.16: Structures à base de ZnO dopé Al et codopé Al/Sb

Les mesures de courant-tension dans l'obscurité et sous illumination sont représentées dans la figure III.17.

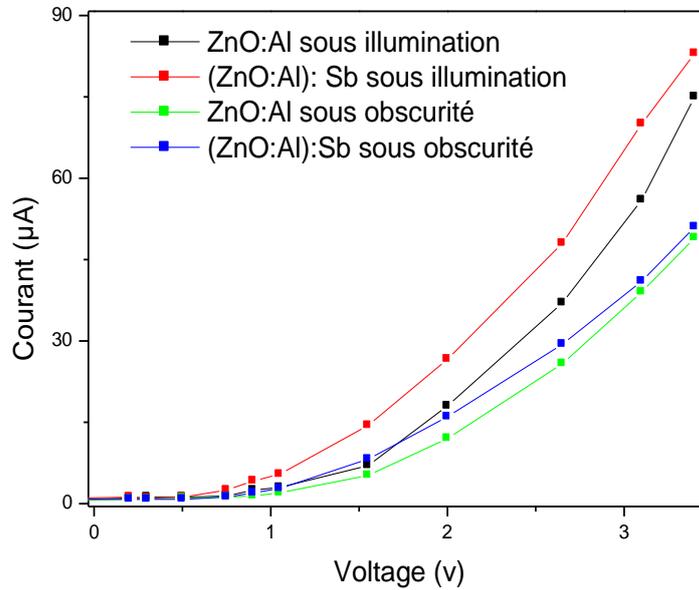


Figure III.17: Mesure de Courant-tension de ZnO: Al et (ZnO: Al): Sb sous illumination et sous obscurité

Nous remarquons que le courant électrique augmente en fonction de la tension appliquée dans les cas des deux couches dopée Al et codopée Al/Sb sous illumination et également dans l'obscurité (figure III.17). Le courant est plus important lorsque les couches sont illuminées, ceci indique qu'elles sont sensibles à la lumière.

Cette mesure permet donc de constater l'augmentation de la réponse électrique du semi-conducteur suite à la création de porteurs sous éclairage. En effet, des électrons de la bande de valence sont passés vers la bande de conduction, ainsi les densités de charges résultantes sont modifiées et deviennent $n+\Delta n$ pour les électrons et $p+\Delta p$ pour les trous, le niveau de Fermi E_F du semi-conducteur à l'équilibre cède la place aux quasi-niveaux de Fermi des électrons E_{Fn} et des trous E_{Fp} qui se rapprochent respectivement du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence.

On note également que la couche codopée Al/Sb présente un courant plus important que celui qui est dû à la couche dopée Al dans les deux cas d'obscurité et d'illumination. Nous pensons que ce résultat est dû à l'introduction de Sb, ce dernier améliore la réponse électrique et la photosensibilité du ZnO dopée Al en apportant plus d'électrons libres. Ceci est en accord avec les résultats trouvés précédemment lors des mesures de réflexion. De ce fait, nous pensons que le codopage par Sb peut être une bonne alternative pour des applications en photovoltaïque.

III.4.2.2.2 Détection de gaz

Afin d'étudier la possibilité de détecter les gaz, les structures préalablement caractérisées structurellement, électriquement et optiquement ont été utilisées. La mesure de courant-tension a été effectuée à l'air libre et sous atmosphère gazeuse par l'injection du gaz H_2 .

La figure III.18 ci-dessous présente la réponse électrique de la couche (ZnO: Al): Sb en présence et en l'absence du gaz H_2 . Nous remarquons un décalage entre les deux courbes de courant-tension prise sur l'échantillon avant et après injection du gaz H_2 . Sachant qu'un détecteur est défini comme étant un matériau dont au moins une de ses propriétés change lorsqu'il est soumis à un environnement gazeux et généralement on parle de propriétés électriques et plus particulièrement de résistance électrique. Donc, cette différence entre les deux courbes indique que la couche de (ZnO: Al): Sb est sensible à la présence du gaz H_2 et peut alors présenter un intérêt dans la détection de gaz.

Notons que la structure Si/(ZnO: Al)/Al, n'a donné aucune réponse à l'injection du gaz.

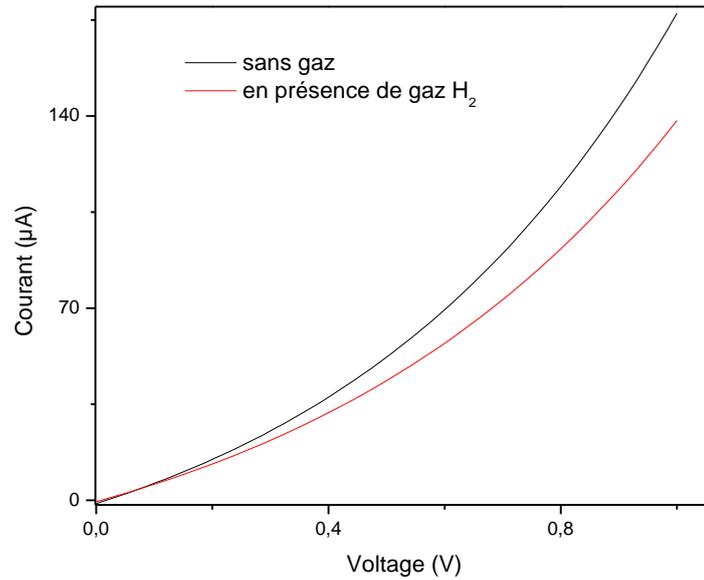


Figure III.18: Mesure de Courant-tension de (ZnO: Al): Sb sans illumination et en présence du gaz H₂

A partir de ce résultat, nous avons tenté d'étudier la réponse de ce même échantillon lors de changement de pression du gaz H₂ injecté de 0.3 à 5 mbar. Les résultats sont présentés dans la figure III.19.

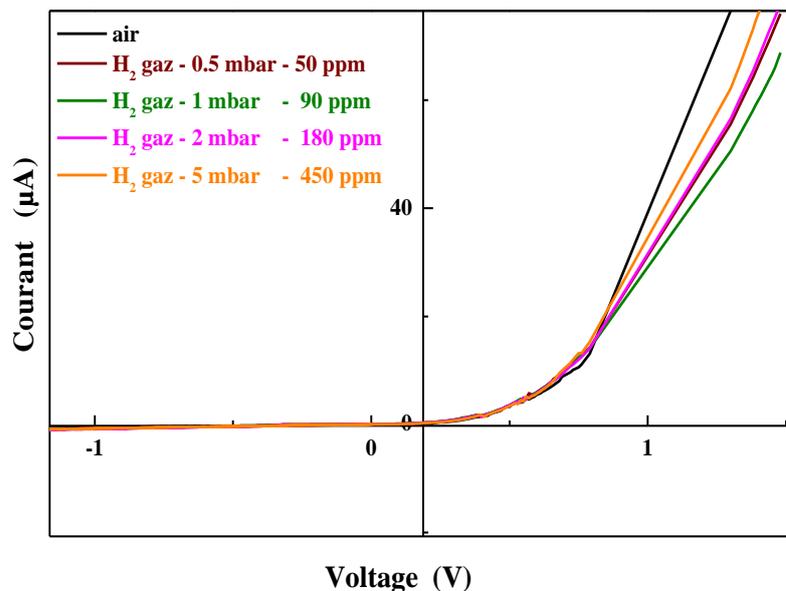


Figure III.19: Mesure de courant-tension de (ZnO: Al): Sb sans illumination et en présence du gaz H₂ avec différentes pressions

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sn, Sb, Al et codopées Al/Sb

La figure III.19 montre un décalage apparent entre les courbes de courant-tension prises sans et avec injection de gaz H₂ avec différentes pressions. Cette différence entre les réponses électriques prouve la sensibilité de la couche en présence du gaz H₂ et également l'effet de la pression du gaz injecté sur la réponse électrique de la couche.

On remarque que toutes les courbes se trouvent en bas de la courbe de référence prise avant injection de gaz, ceci confirme que le H₂ est un gaz réducteur.

De plus, on note que le courant diminue lors d'un passage de 0.5 mbar à 1 mbar indiquant que la détection la plus adéquate est celle enregistrer par la pression de 1 mbar étant donné qu'elle donne la meilleur réponse (la plus grande différence entre les courbes issues de différentes pressions de gaz et celle prise à l'air). Au delà de cette pression (1 mbar), on remarque une augmentation du courant au fur et à mesure que la pression augmente (de 2 mbar à 5 mbar) et on se rapproche de plus en plus vers le cas de la courbe de référence. Nous pensons que ce résultat indique un régime de saturation de la surface de la couche par le gaz adsorbé. Ceci peut s'expliquer par le principe même de la détection de gaz qui fait intervenir une adsorption des molécules du gaz à la surface de la couche, or arriver à un certain seuil, la couche sensible devient saturée et adsorbe de moins en moins de molécules de gaz jusqu'à atteindre le maximum qui se traduit par l'absence total de sensibilité de la couche face à la présence du gaz.

Donc, la meilleur réponse obtenue dans le cas de notre couche de ZnO codopée Al/Sb correspond à la pression de 1 mbar, cette couche est alors susceptible d'être utilisée dans la détection des faibles concentrations de gaz H₂, ceci offre une perspective de réaliser un détecteur très sensible à la moindre petite fuite de gaz dans l'atmosphère d'autant plus que l'expérience a montré que notre couche revient à son état initial après disparition du gaz injecté.

III.5 Conclusion

Nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO dopées par Sn, Sb, Al et codopées Al/Sb. L'étude du dopage par Sn indique une diminution du gap optique de ZnO alors que le dopage par Sb l'augmente. C'est dans ce

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sn, Sb, Al et codopées Al/Sb

contexte que nous nous sommes intéressés au dopant Sb et à son effet sur le ZnO par voie colloïdale. Cette dernière, a permis de confirmer l'augmentation du gap mais son utilisation constitue une gêne étant donné la faible épaisseur des dépôts. L'introduction de Sb comme codopant dans les couches de ZnO dopées Al permet d'améliorer les propriétés de ce matériau en donnant une meilleure réponse à l'illumination et une sensibilité à la présence du gaz H₂. De ce fait, ce matériau est susceptible d'être utilisé aussi bien en photovoltaïque que dans la détection de gaz.

Chapitre IV
Elaboration et caractérisation des
couches minces de ZnO dopées par
Cu

IV.1 Introduction

Après avoir étudié les propriétés structurales, électriques et optiques des couches minces de ZnO dopées Sn, Sb, Al et codopé Al/Sb dans le chapitre précédent où nous avons démontré que le codopage par Sb améliore les propriétés du ZnO dopé Al et fait de lui un bon candidat aussi bien dans le photovoltaïque que dans la détection de gaz. Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés du ZnO dopé Cuivre (Cu) avec différents taux de dopage.

Le dopage du ZnO par Cu est devenu un sujet de recherche très convoité ces dernières années, étant donné les avantages du Cu et la possibilité d'améliorer les propriétés magnétiques en allant vers le ferromagnétisme [109], optique comme activateur de luminescence [110] et aussi électrique comme dopant pour avoir une conduction type p [111]. Ceci a ouvert les portes vers plusieurs applications comme dans le domaine du ferromagnétisme ou encore dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques comme les LED [112]. C'est dans ce contexte que nous avons entamé l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO dopées Cu. Dans le but d'améliorer les propriétés structurales, électriques et optiques du ZnO, nous avons utilisé plusieurs taux de dopage allant du faible (1%) au fort (10%) en passant par l'intermédiaire (5%).

IV.2 Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Cu

IV.2.1 Procédé expérimental

IV.2.1.1 Préparation des solutions de ZnO dopées Cu 1%, 5% et 10%

Les solutions de ZnO dopées 1%, 5% et 10% Cu, ont été préparées par sol-gel en utilisant l'acétate de zinc dihydraté comme précurseur, l'acétate de cuivre monohydraté comme source de dopage, le 2-méthoxyéthanol comme solvant et le monoéthanolamine comme stabilisateur. Les solutions ont été agitées à 60°C pendant 2h. La molarité des solutions est de 0.34 mol/l.

La figure IV.1 montre la solution turquoise et homogène de ZnO: Cu 5% après 2h d'agitation thermique à 60°C.



Figure IV.1: Photographie de la solution de ZnO dopée Cu 5%

IV.2.1.2) Dépôt des couches minces de ZnO dopées Cu

Les solutions préparées ont été déposées sur des substrats de verre par dip-coating à une vitesse de tirage de 4.6 cm/min.

Un séchage au four est ensuite appliqué à une température de 300°C pendant 10min. le processus de dépôt séchage a été refait 6 fois afin d'obtenir des épaisseurs considérables. Une fois les dépôts terminés, un recuit est effectué à une température de 500°C pendant 1h 30 min. Durant ce temps a lieu la formation du ZnO.

IV.2.2 Résultats

Afin d'étudier les propriétés des couches minces de ZnO dopées Cu plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées. L'étude structurale et morphologique a été faite par DRX, MEB et AFM, alors que les propriétés optiques ont été étudiées par ellipsométrie, UV-Visible et SHG.

IV.2.2.1 Caractérisation structurale

IV.2.2.1.1 Diffraction des RX

La figure IV.2 représente les diagrammes de diffraction des RX des couches minces de ZnO dopées Cu à 1%, 5% et 10%.

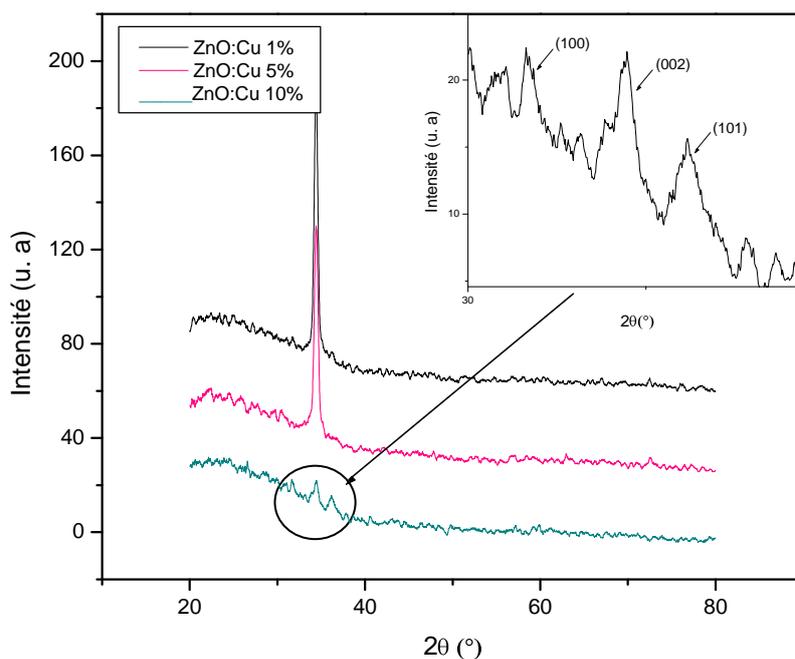


Figure IV.2: Diagrammes DRX des couches de ZnO dopées Cu à 1%, 5% et 10%

A partir de la figure IV.2, on remarque que les couches dopées 1% et 5% présentent un seul pic de diffraction situé vers 34.407° et 34.425° respectivement. Ces pics correspondent au plan (002) de la structure wurtzite de ZnO, donc ces couches présentent une orientation préférentielle des cristallites suivant l'axe (c) perpendiculaire à la surface du substrat.

On remarque aussi que la couche dopée 10% présente trois pics de diffraction de faibles intensités situés à 31.65° , 34.36° et 36.17° relatifs respectivement aux plans (100), (002) et (101) de la structure wurtzite de ZnO. Il est également à noter que l'intensité du pic correspondant au plan (002) a chuté lors du passage à un dopage de 10%. Cette diminution a déjà été reportée dans certains travaux. En effet, D. Wang et al. [113], ont étudié les propriétés structurales du ZnO dopé Cu en fonction de la concentration de dopage, ils ont démontré que l'intensité du pic relatif au plan (002) diminue en fonction de l'augmentation du taux de dopage par Cu.

X. Peng et al. [105], ont également trouvé le même résultat, ils ont indiqué que le pic (002) diminue au fur et à mesure que le taux de dopage augmente jusqu'à apparition d'autres pics caractéristiques de la structure wurtzite de ZnO où on arrive à une orientation aléatoire des cristallites.

De ce fait, nous pensons qu'un fort taux de dopage influe sur la structure des couches de ZnO et provoque un réarrangement des cristallites en favorisant la croissance suivant d'autres directions cristallographiques.

Afin de bien cerner l'effet du dopage par Cu sur la structure des couches minces de ZnO nous avons estimé les tailles des cristallites, les paramètres de maille c ainsi que les micro-contraintes qui s'exercent sur nos couches.

Le tableau IV.1 Présente les estimations des tailles des cristallites pour les trois échantillons, il donne également les valeurs calculées des micro-contraintes σ suivant l'axe (c) ainsi que la constante de maille c .

	2θ (°)	FWMH(°)	Plan (hkl)	D (nm)	c (Å)	σ (GPa)
ZnO: Cu 1%	34.407	0.40850	(002)	20.363	5.207 (1)	0.129
ZnO: Cu 5%	34.424	0.42047	(002)	19.784	5.204 (1)	-0.094
ZnO:Cu 10%	34.364	0.46924	(002)	17.725	5.213 (1)	0.664
	31.651	0.53928	(100)	15.315		
	36.176	0.55570	(101)	15.043		

Tableau IV.1: Taille des cristallites et micro-contraintes des couches de ZnO dopées Cu

A partir du tableau IV.1, on remarque que tous les échantillons présentent un pic (002) situé vers 34° , ce pic est légèrement décalé, par rapport à la position standard à 34.45° (JCPDS Card), vers les faibles angles suivant le taux de dopage. On remarque aussi que les tailles des cristallites sont nanométriques et diminuent au fur et à mesure que le taux de dopage augmente.

Le paramètre de maille c reflète également l'effet du dopage par Cu sur la structure des couches minces de ZnO, ce dernier augmente ou diminue par rapport au paramètre de maille de référence $c_0=5.2066$ en fonction du taux de dopage. L'interprétation de ce

changement est directement liée à l'état de contrainte des couches. C'est dans ce sens que nous avons estimé les micro-contraintes exercées sur nos couches.

Selon les valeurs trouvées (tableau IV.2), les contraintes exercées sur les couches sont faibles. La couche dopée 5% présente une valeur minimale de contrainte compressive, cette compression suivant l'axe (c) est probablement à l'origine de la diminution du paramètre de maille c, contrairement aux deux autres couches pour lesquelles les contraintes sont extensives et causent l'augmentation du paramètre c. Il est à noter que la valeur maximale de la contrainte correspond à l'échantillon dopé 10%.

A partir des résultats trouvés par DRX, à savoir l'apparition et la position des pics de diffraction de la structure wurtzite de ZnO, l'estimation des tailles des cristallites, les valeurs du paramètre de maille c et les micro-contraintes exercées sur les couches, nous pouvons conclure que le dopage par Cu influe sur la structure des couches minces de ZnO. Pour le dopage à 1% et 5%, les tensions présentes dans la couche diminuent et donnent de faibles contraintes, les couches présentent une orientation préférentielle des cristallites suivant l'axe (c). Contrairement au dopage à 10%, ou l'excès de Cu augmente les contraintes exercées sur les couches ce qui a pour conséquence une orientation aléatoire des cristallites. De là, on conclut que le taux de dopage optimal d'un point de vue structural est de 5% puisqu'il donne un état de contraintes minimal.

Ce résultat est similaire au taux de dopage optimal reporté par Wang et al. (4.4%) [114] dans le cas de l'élaboration des couches minces de ZnO dopées cuivre mais élaborées par pulvérisation cathodique magnétron.

IV.2.2.2 Caractérisation morphologique :

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telle que la morphologie, la rugosité et la taille des grains. C'est dans ce contexte que nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (Atomique Force Microscopy: AFM en anglais).

IV.2.2.2.1 Microscopie électronique à balayage

La figure IV.3 et IV.14 montrent les images MEB prises sur les échantillons de ZnO dopés Cu 1%, 5% et 10% avec différents agrandissement.

Ces images indiquent que les couches sont de structure granulaire dont les grains sont très petits et nanométriques. On remarque aussi la présence d'îlots à la surface de l'échantillon dopé 1%, ces derniers se développent avec l'augmentation du taux de dopage en structures de directions aléatoires (figure IV.3. c et IV.4. c).

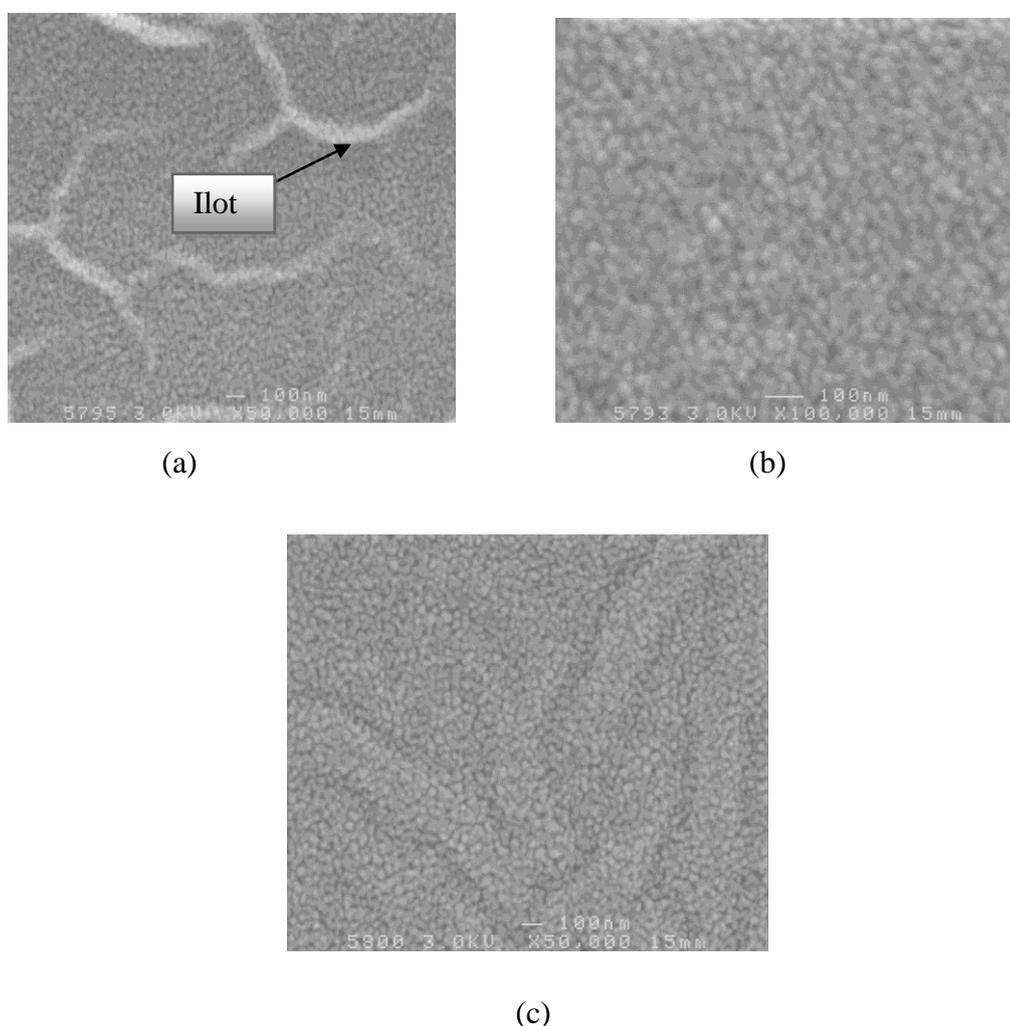
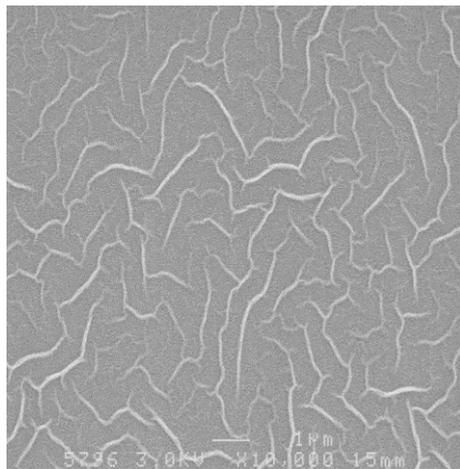
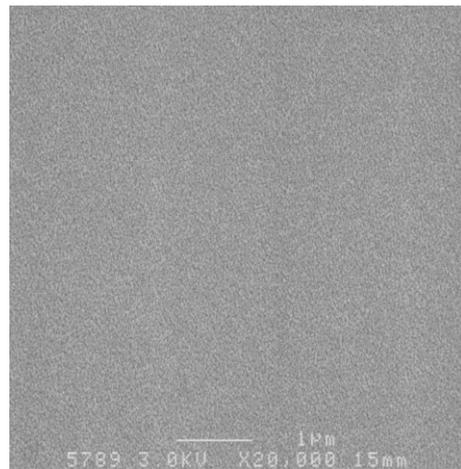


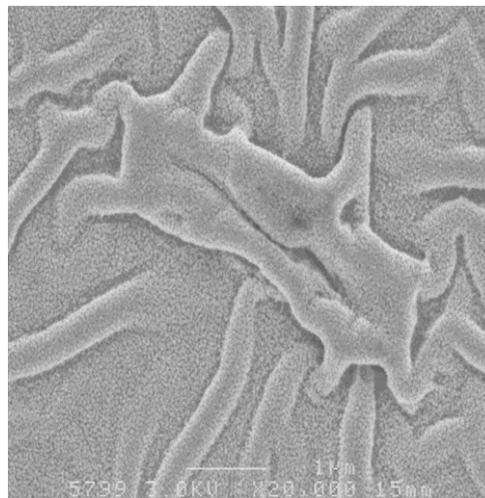
Figure IV.3: Images MEB avec grossissement de 100 nm de ZnO dopé Cu
(a) à 1%, (b) à 5%, (c) à 10%



(a)



(b)



(c)

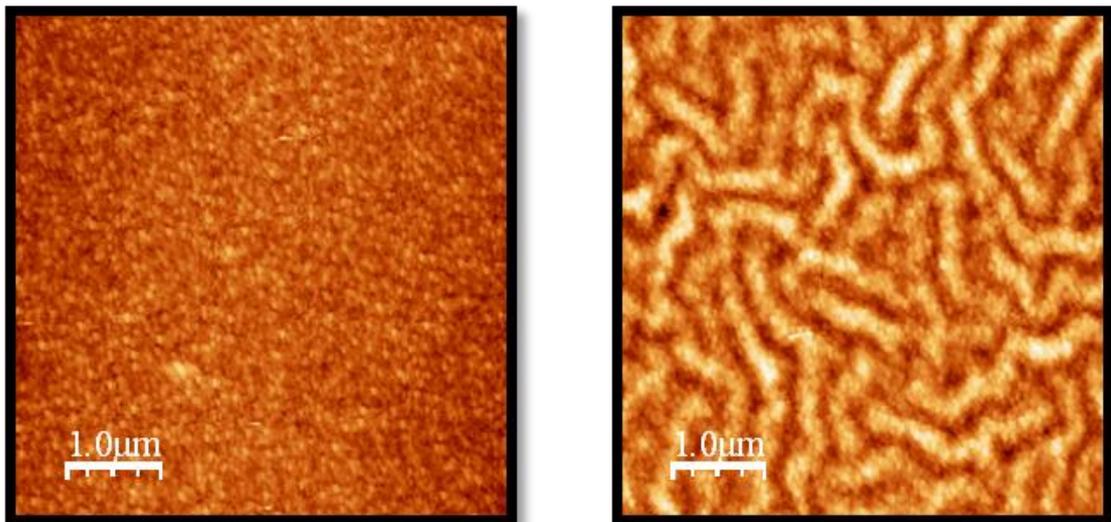
Figure IV.4: Images MEB avec grossissement de $1\mu\text{m}$ de ZnO dopé Cu

(a) à 1%, (b) à 5%, (c) à 10%

IV.2.2.2.2 Microscopie à force atomique

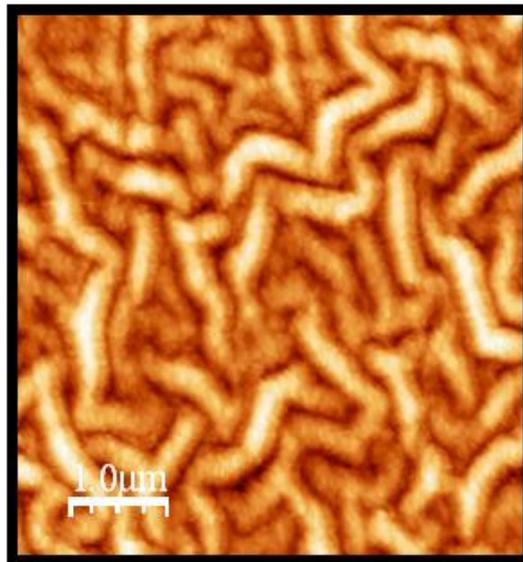
La microscopie à force atomique effectuée sur nos échantillons a permis d'avoir des images de la surface des couches à 2 et 3 dimensions.

La figure IV.5 représente les images AFM à 2D des couches de ZnO dopées Cu à 1%, 5% et 10% :



(a)

(b)



(c)

Figure IV.5: Images AFM à 2 dimensions des couches minces de ZnO dopé Cu (1 μm)

(a) à 1%, (b) à 5%, (c) à 10%

La figure IV.6 montre les mêmes images mais avec un autre agrandissement :

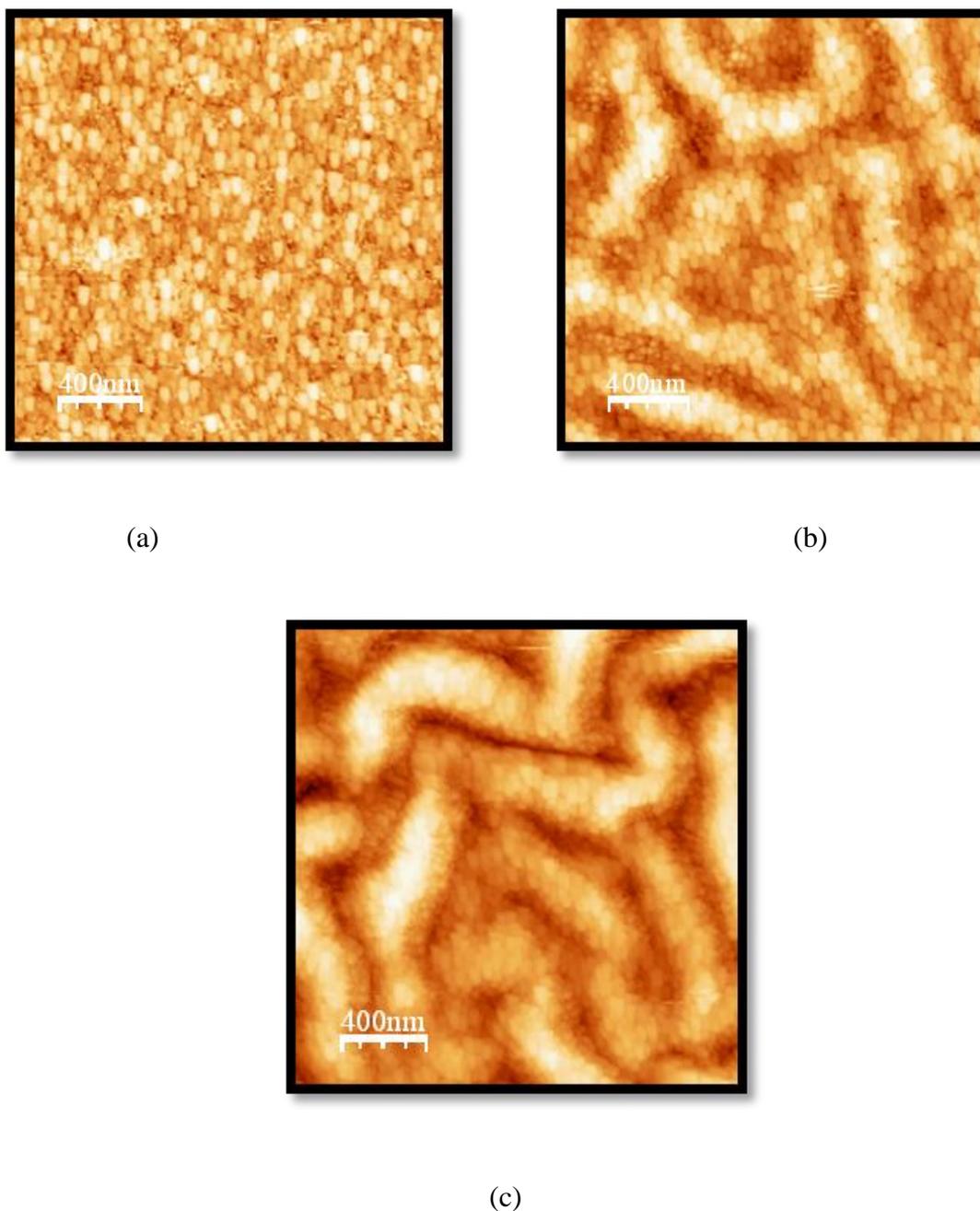


Figure IV.6: Images AFM à 2 dimensions des couches minces de ZnO dopé Cu (400nm)

(a) à 1%, (b) à 5%, (c) à 10%

Sur les images 2D des couches, on retrouve la structure granulaire donnée par les images MEB, ainsi que les structures aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons dopés à 5% et 10%. On note également que les tailles des cristallites sont de plus en plus petites jusqu'à être invisible dans le cas du dopage à 10% malgré l'augmentation

de la résolution de l'image. Ce constat est conforme à l'évolution des tailles des cristallites en fonction du taux de dopage donné par DRX.

Afin de mieux visualisé l'état de surface des couches nous avons représenté les images 3D des échantillons sur la figure IV.7:

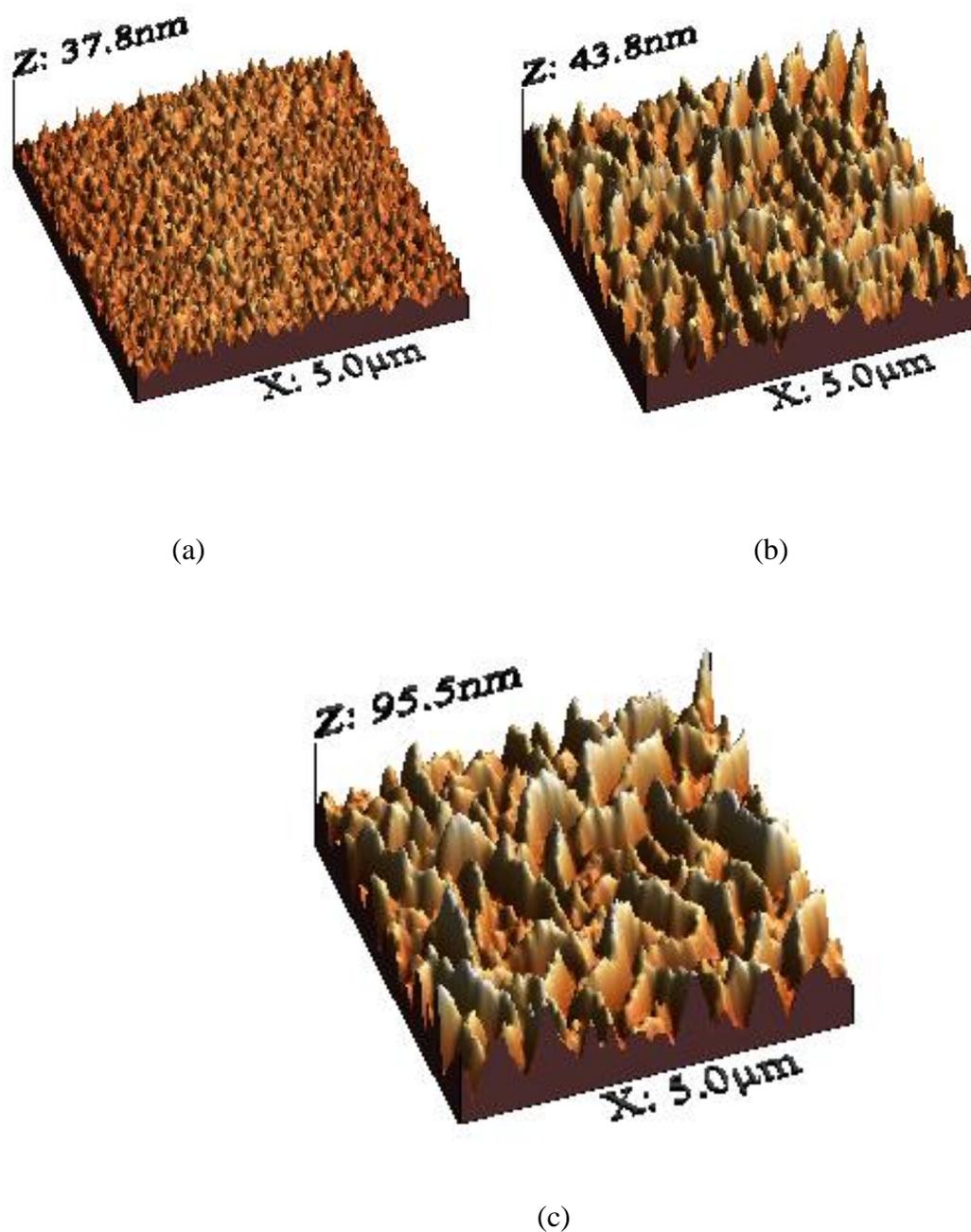


Figure IV.7 : Images AFM à 3 dimensions des couches minces de ZnO dopées Cu (5 μ m*5 μ m)

(a) à 1%, (b) à 5%, (c) à 10%

La figure IV.8 représente les mêmes images avec un plus grand agrandissement :

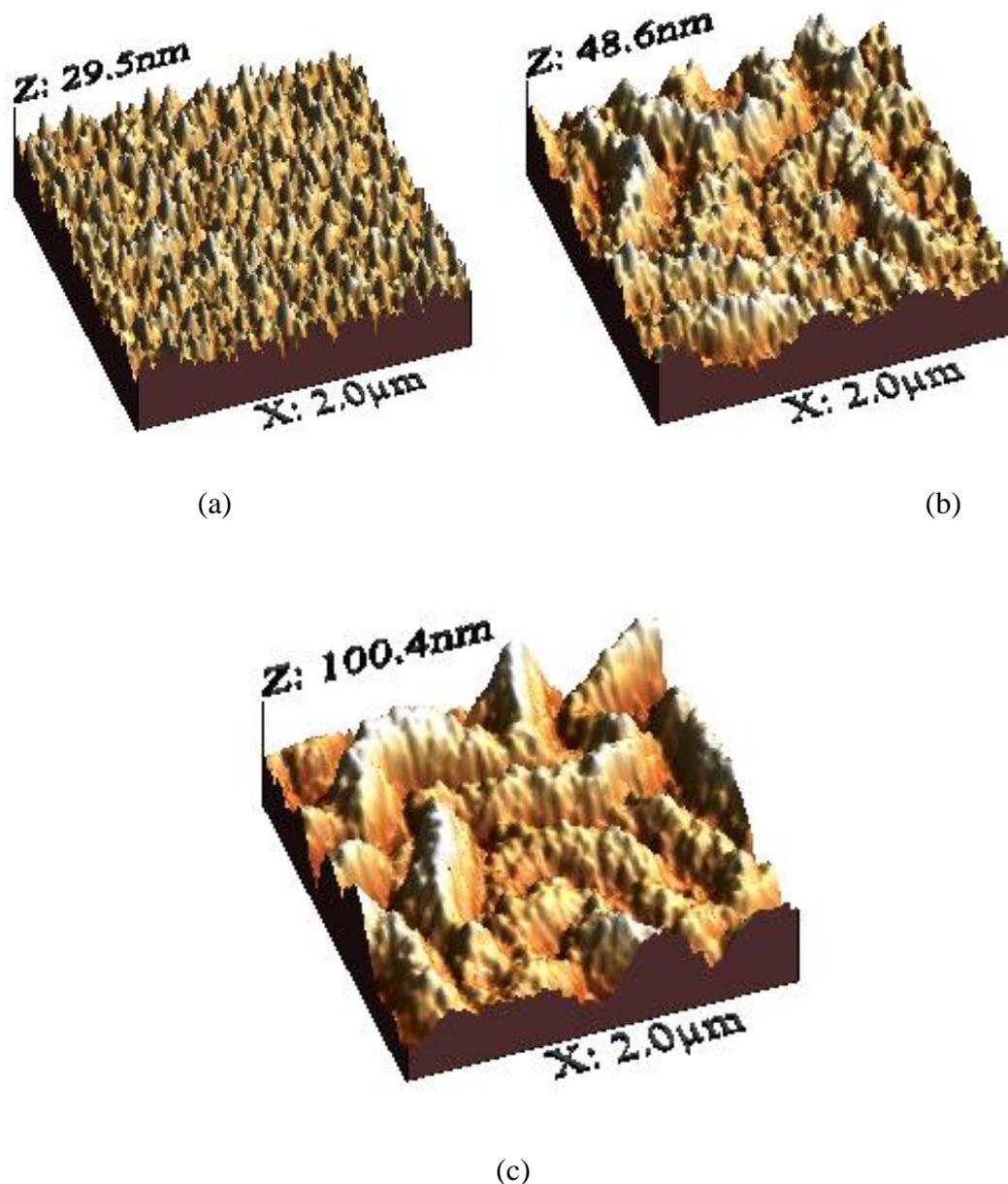


Figure IV.8: Images AFM à 3 dimensions des couches minces de ZnO dopées Cu ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$)

(a) à 1%, (b) à 5%, (c) à 10%

A partir de ces images, on remarque que le dopage à 1% donne une couche texturée et homogène. L'augmentation du taux de dopage à 5% donne lieu à une coalescence visible par la formation de structures interconnectées qui renferment un assemblage de petites cristallites

et s'étendent sur toute la surface de la couche et qui se développent encore plus dans le cas du dopage à 10%.

Nous pensons que l'augmentation du taux de dopage est à l'origine des changements morphologiques des couches.

Ainsi, une quantité modérée de Cu (1%) donne une couche texturée malgré les ilots émergents à la surface (figure IV.4.a), alors que l'augmentation du taux de dopage affecte les mécanismes de nucléation et de croissance. Cette instabilité causée par les atomes de cuivre va inciter à la croissance des ilots pour déstresser la couche et diminuer l'énergie du système. Ces ilots vont se développer et croître en englobant les cristallites les plus petites pour former les structures visibles sur les figures IV.7.c et IV.8.c pour un dopage à 5% et 10%.

Nous pouvons conclure que les résultats de la caractérisation par MEB et AFM se rejoignent et sont conformes aux résultats obtenus par DRX.

La caractérisation par AFM donne également la valeur de la rugosité de la surface de chaque couche analysée.

L'estimation de la rugosité révèle l'influence du dopage utilisé. En effet, on note une augmentation considérable de la rugosité des couches au fur et à mesure que le taux de dopage augmente. Donc, un minimum de rugosité est obtenu par faible dopage. Un résultat similaire a été trouvé par B. Bahsi et al. [115] lors de l'étude des couches de ZnO dopées Cu et Mn par sol-gel.

Les valeurs de la rugosité minimale (RMS: root-mean square) des couches de ZnO dopées Cu à 1%, 5% et 10% sont représentées sur le tableau IV.2:

Echantillon	ZnO: Cu 1%	ZnO: Cu 5%	ZnO: Cu 10%
RMS (nm)	3.2139	6.5127	15.477

Tableau IV.2: Rugosité des couches de ZnO dopées Cu à 1%, 5% et 10%

Ces résultats sont en bon accord avec les images MEB et AFM présentées précédemment. Or, nous pensons que sur un plan morphologique le dopage optimal est de 1% étant donné la faible rugosité et la bonne structuration de la couche dopée à 1% et qui peut se révéler avantageux pour les propriétés optiques.

IV.2.2.3 Caractérisation optique

IV.2.2.3.1 Ellipsométrie

Les mesures d'ellipsométrie effectuées sur nos échantillons permettent d'accéder aux constantes optiques et d'avoir le profil d'indice de réfraction ainsi que le coefficient d'extinction et la constante diélectrique des couches.

Le tableau IV.3 ci-dessous regroupe les résultats trouvés :

	ZnO: Cu 1%	ZnO: Cu 5%	ZnO: Cu 10%
n	2.912	2.869	2.929
k	0.043	-0.119	-0.110
e (nm)	61.75	75.366	70.152

Tableau IV.3 : Indice de réfraction, coefficient d'extinction et épaisseurs des couches de ZnO dopées Cu

A partir de ces résultats, on constate que l'introduction du dopant influe sur l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. En effet, l'indice de réfraction est élevé pour les trois couches à comparer avec la valeur théorique $n=2$ (chapitre 1), ceci est probablement dû au dopage par Cu. On constate aussi que n diminue lors d'un dopage à 5% puis augmente à nouveau à 10%. Ceci peut être lié à la variation des épaisseurs des couches comme il est indiqué dans le tableau IV.3. Alors que le coefficient d'extinction diminue au fur et à mesure que le taux de dopage augmente indiquant ainsi une meilleure transparence des couches.

La figure IV.9 présente le profil d'indice et de coefficient d'extinction des couches de ZnO dopées Cu :

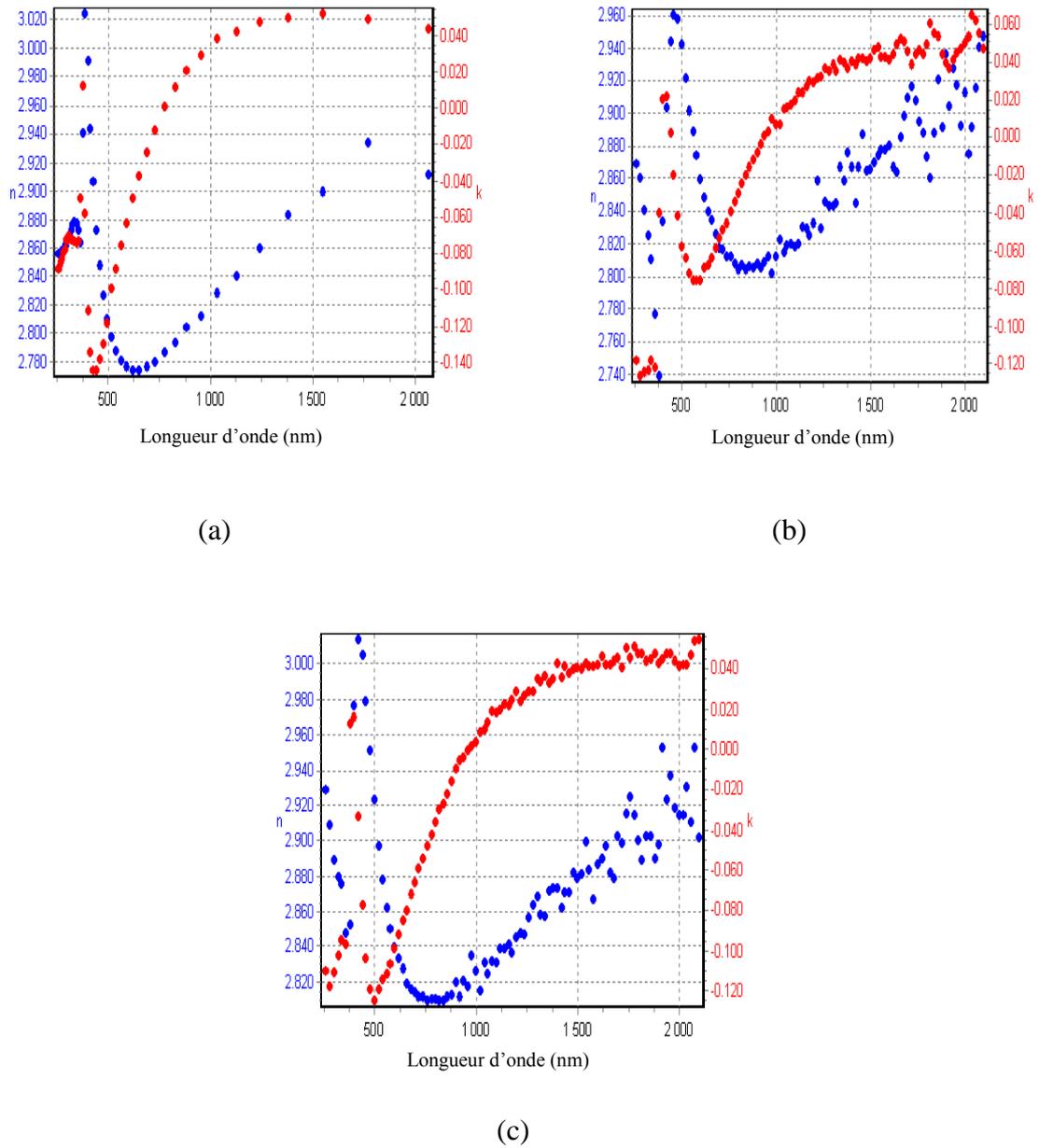


Figure IV.9: Profils d'indice et coefficient d'extinction des couches minces de ZnO

- (a) dopé Cu à 1%
- (b) dopé Cu à 5%
- (c) dopé Cu à 10%

Le coefficient d'extinction K caractérise l'atténuation de l'énergie lumineuse incidente lors de sa traversé du matériau [118], ce coefficient est proportionnel à l'absorption optique comme le montre la relation (1) :

$$K = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha(\lambda) \dots \dots \dots (1)$$

L'indice de réfraction quant à lui caractérise l'atténuation de la vitesse de propagation de l'onde lumineuse lorsqu'elle traverse le matériau. L'indice de réfraction complexe est défini par :

$$n = n_r + i n_i \dots \dots \dots (2)$$

La partie imaginaire de n correspond au coefficient d'extinction, donc il s'écrit :

$$n = n + i K \dots \dots \dots (3)$$

On remarque à partir des courbes présentées dans la figure IV.9 que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction changent en fonction de la longueur d'onde. Dans l'ultra violet par exemple, la valeur de K est élevée étant donné la forte absorption dans cette région alors que dans le visible la valeur de K chute jusqu'à une valeur minimale puis commence à augmenter à nouveau en allant vers l'infra rouge, ceci indique que les couches sont transparentes dans le visible. L'indice de réfraction dépend également de la longueur d'onde et comme il a été mentionné dans le chapitre III, la partie imaginaire de n devient non nulle en allant vers l'infra rouge, elle augmente au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente, c'est ce qui explique l'allure de la courbe dans la région IR. Cette allure est analogue à celle de la courbe de réflexion dans le ZnO (figure III. 14, Chapitre III). En effet, la réflexion chute dans le proche infrarouge indiquant une forte absorption des électrons libres qui forment le plasma selon la théorie de Drude. A partir de ce seuil, toutes les propriétés optiques changent et la réflexion augmente suite à l'augmentation de l'indice de réfraction.

La figure IV.10 montre les spectres de permittivité des couches de ZnO dopées Cu :

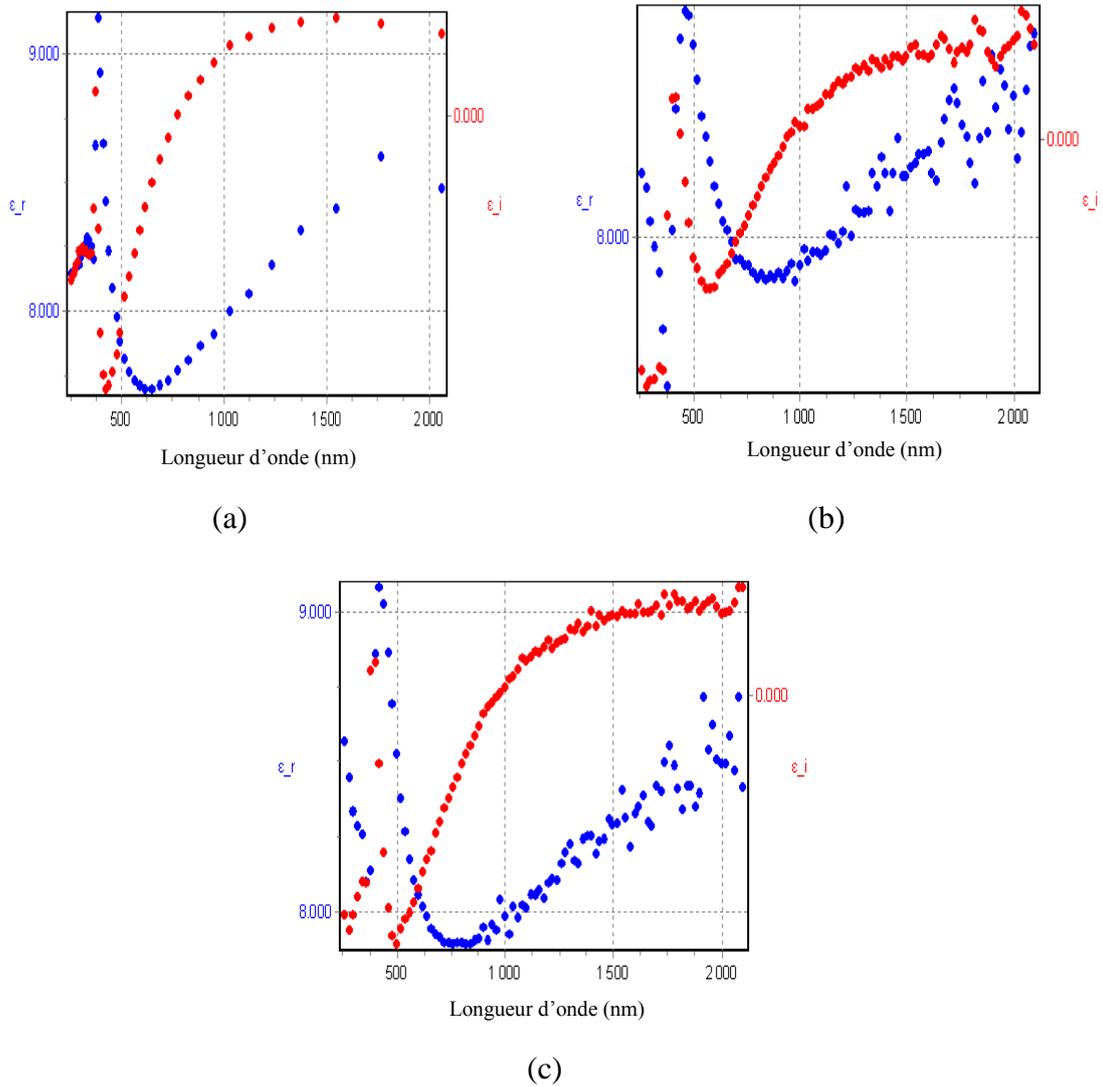


Figure IV.10: Spectres de permittivité des couches minces de ZnO

- (a) dopé Cu à 1%
- (b) dopé Cu à 5%
- (c) dopé Cu à 10%

La constante diélectrique ϵ appelée aussi permittivité, décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique, elle est liée à la polarisabilité électrique des molécules constituant le matériau. La constante diélectrique complexe est définie par [118]:

$$\epsilon = (n - ik)^2 \dots \dots (4)$$

Les parties réelle et imaginaire sont reliés respectivement à l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k , et comme nous avons vu précédemment k détermine l'absorption alors que n détermine la réflexion du matériau.

On remarque à partir des courbes présentées dans la figure IV-10 que la permittivité est élevée dans le domaine IR car au delà de la fréquence plasma la partie imaginaire ϵ_i devient grande et la partie réelle diminue.

Ces résultats laissent prévoir une absorption élevée des couches dans le proche UV ainsi qu'une grande transparence dans le visible. Afin de vérifier ça, nous avons effectué des mesures de densité optique et de transmission que nous présentons dans ce qui suit.

IV.2.2.3.2 UV-Visible

Afin d'étudier l'influence du dopage sur l'absorption optique, le gap et la transmission, nous avons eu recours à la spectrophotométrie UV-Visible. La figure IV.11 représente les courbes de densité optique des couches de ZnO dopées 1%, 5% et 10% Cu.

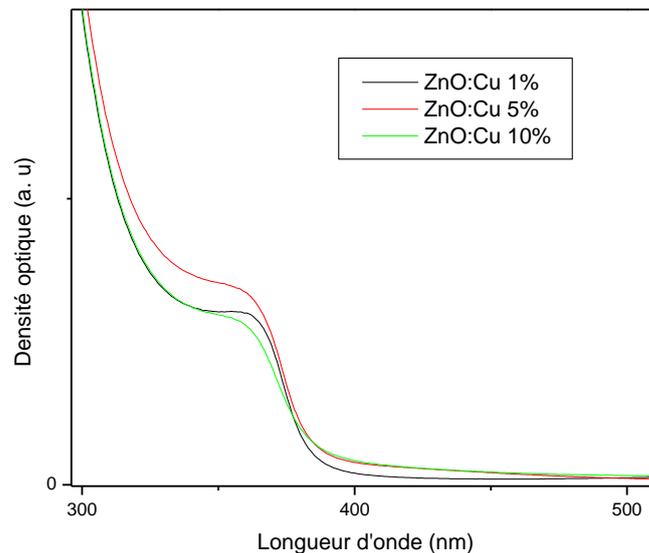


Figure IV.11: Spectres de densité optique des couches minces de ZnO dopées Cu 1%, 5% et 10%.

Nous remarquons que les couches de ZnO dopées Cu avec des taux de dopage de 1%, 5% et 10% sont transparentes dans le domaine visible et présentent une forte absorption dans le proche ultra violet avec l'apparition d'une large bande excitonique centrée autour de 360 nm. L'élargissement de cette bande peut s'expliquer par la présence d'une dispersion de tailles des cristallites de ZnO à l'intérieur de la couche. Ce résultat est conforme à celui trouvé par ellipsométrie. Notons également que pour un fort taux de dopage de 10% le bord d'absorption est décalé vers les grandes énergies. On remarque aussi que la couche dopée 5% présente la plus grande absorption.

Les valeurs du gap optique déterminées par la méthode de la dérivée seconde sont présentées dans le tableau IV.4.

	ZnO : Cu 1%	ZnO : Cu 5%	ZnO : Cu 10%
Gap optique (eV)	3.365	3.356	3.403

Tableau IV.4 : Gap optique des couches de ZnO dopées Cu.

A partir du tableau IV.4 nous constatons que le taux de dopage par Cu influe énormément sur le gap optique du ZnO. Un faible taux de dopage par Cu (1%) diminue le gap du ZnO (3.365 eV), cette diminution est accentuée lors du dopage intermédiaire par Cu (3.356 eV). La diminution du gap optique peut s'expliquer comme dans le cas du dopage par Sn par l'introduction de niveaux profonds dans le gap suite à l'augmentation du nombre d'électrons libres. Or, notons que le passage à un fort taux de dopage (10%) donne lieu à une augmentation considérable du gap optique de ZnO (3.403 eV). Selon la théorie de Moss Burstein [103], un fort taux de dopage induit le décalage du niveau de fermi dans la bande de conduction ce qui a pour conséquence d'augmenter le gap optique du semi-conducteur c'est pourquoi nous pensons que cette effet est à l'origine de cette augmentation.

La figure IV.12 présente les spectres de transmission optique des couches de ZnO dopées Cu.

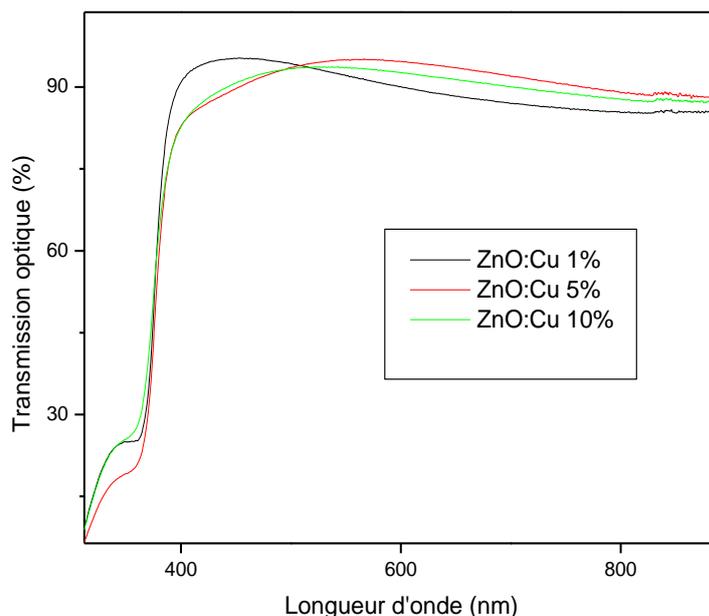


Figure IV.12: Spectres de transmission optique des couches de ZnO dopées Cu

A partir de cette figure on remarque que toutes les couches présentent une forte transmission optique dans le domaine visible au environ de 94%. On note aussi que la couche dopée 5% présente la plus grande transparence dans le visible, ce résultat explique les faibles valeurs du coefficient d'extinction reportées dans le tableau IV.3.

IV.2.2.3.3 Génération de la seconde harmonique

Afin d'étudier la réponse non linéaire de nos couches face à une forte excitation lumineuse par laser, nous avons effectué des mesures de SHG. La grandeur caractéristique de la génération de la seconde harmonique est la susceptibilité électrique du 2^{ème} ordre notée $\chi^{(2)}$.

La susceptibilité d'ordre 2 n'est pas identique selon la polarisation de la lumière incidente sur les couches, donc pour l'étude de la génération d'harmonique on décompose la polarisation en deux modes notées s et p. Ainsi, la polarisation notée s est perpendiculaire au plan d'incidence alors que la polarisation p est contenue dans ce plan (parallèle). La réponse SHG va donc dépendre du mode de polarisation utilisé et aussi de l'angle d'incidence.

La figure IV.13 représente l'intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence des couches de ZnO dopées Cu à 1%, 5% et 10% selon les modes de polarisation ss et pp:

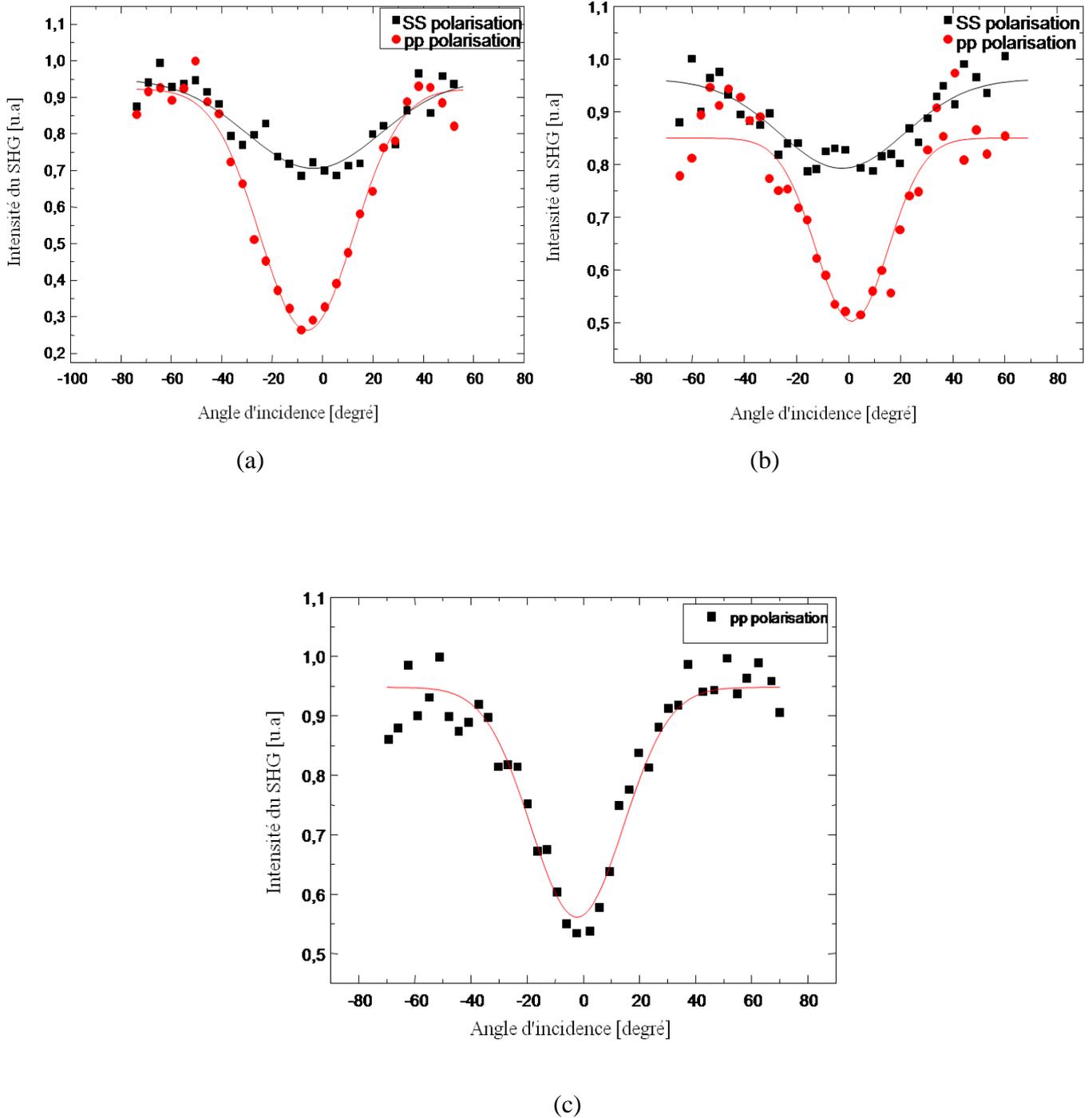


Figure IV.13: Susceptibilité du second ordre des couches de ZnO dopées Cu
(a) à 1%, (b) à 5% et (c) à 10% (le fit est représenté en trait continu)

A partir des trois courbes on remarque que les 3 échantillons donnent une bonne réponse à comparer avec la courbe de référence du quartz présentée dans la figure IV.14.

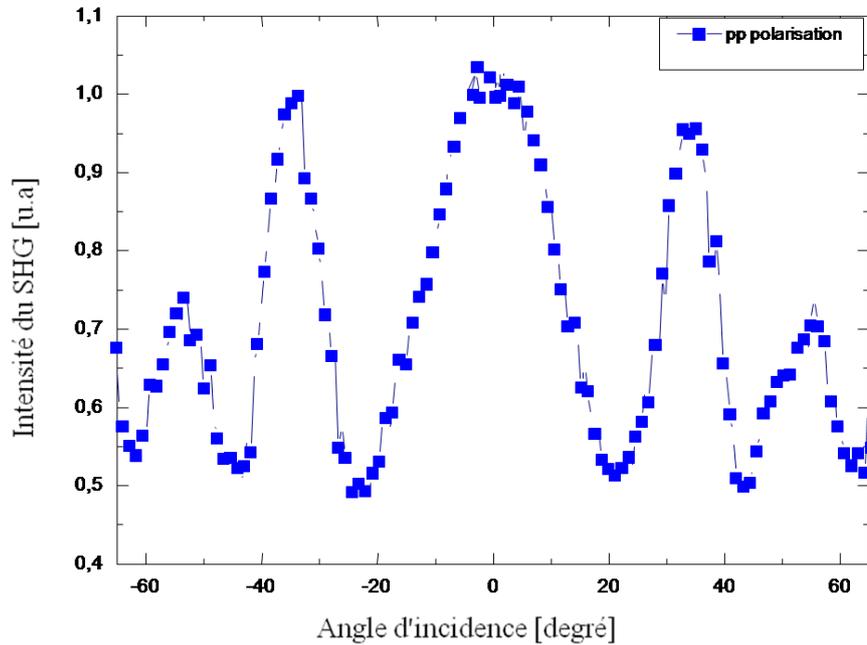


Figure IV.14 : Susceptibilité du second ordre du quartz

Les valeurs de la susceptibilité du second ordre des couches minces de ZnO dopées Cu ont été évaluées en comparant le signal SHG avec celui du quartz et en utilisant la relation suivante [119]:

$$\frac{\chi^{(2)}}{\chi_q^{(2)}} = \frac{2}{\pi} \frac{l_{c,q}}{d} \sqrt{\frac{I^{2\omega}}{I_q^{2\omega}}} \dots\dots\dots (5)$$

Ou

d : Epaisseur de l'échantillon

$I_q^{2\omega}$: Intensité de la seconde harmonique du quartz

$I^{2\omega}$: Intensité de la seconde harmonique du matériau étudié

$l_{c,q}$: Longueur cohérente du Quartz égale à 20.5 μm

$\chi_q^{(2)}$: Susceptibilité non linéaire du deuxième ordre du quartz

Avec : $\chi_q^{(2)} = 1,02 \text{ pm/V}$

Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau IV.5:

Echantillons	$\chi^{(2)}$ (pm/V)	
	SS	PP
ZnO: Cu 1%	3,78	2,67
ZnO: Cu 5%	3,34	2,63
ZnO: Cu 10%	Pas de signal (voir courbe rouge)	4,88

Tableau IV.5: Susceptibilité d'ordre 2 des couches de ZnO dopées Cu à 1%, 5% et 10%

A partir des valeurs de $\chi^{(2)}$ reportées sur le tableau IV.5, on remarque bien qu'en polarisation ss les échantillons dopés Cu à 1% et 5% présentent une bonne réponse supérieure à celle du matériau de référence. Néanmoins, l'échantillon dopé 10% ne donne aucune réponse selon ce mode de polarisation. Notons aussi qu'en polarisation pp la couche dopée 10% donne une grande valeur de $\chi^{(2)}$ à comparer avec les deux autres couches.

On remarque aussi qu'en polarisation ss la valeur maximal de $\chi^{(2)}$ correspond à la couche de ZnO dopée 1%, ceci est dû à l'état cristallin de cette couche puisqu'elle est la couche la moins rugueuse et la plus texturé comme nous l'avant indiqué dans la caractérisation par AFM. Nous pensons que c'est pour cette raison que la couche dopée 10% ne donne aucun signal avec cette configuration du fait de sa grande rugosité. De ce fait, la réponse non linéaire est aussi liée à la cristallinité des couches et à leur morphologie. La même dépendance a été relevée par Z. Sofiani [34] lors de l'étude de couches minces de ZnO élaborées par pulvérisation. La figure IV.15 illustre cette dépendance.

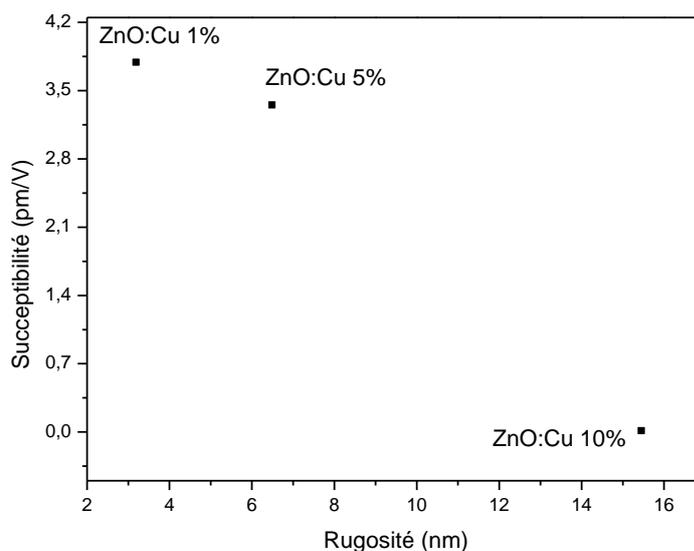


Figure IV.15: Susceptibilité en polarisation ss et rugosités des couches minces de ZnO dopées Cu à 1%, 5% et 10%

Dans tous les cas, une bonne réponse SHG a été relevée pour les 3 échantillons en comparaison avec le matériau de référence (quartz). De ce fait, on conclut que le dopage par cuivre est une bonne alternative pour la génération d'harmonique.

IV.3 Conclusion

Nous avons pu élaborer des couches minces de ZnO dopées par Cu avec des taux de dopage de 1%, 5% et 10%. L'effet du dopage sur les propriétés structurales et optiques du ZnO a été étudié. La caractérisation par DRX a permis de constater que le cuivre influe sur la structure, l'orientation et les tailles des cristallites, ils ont également montré que le dopage à 5% donne les meilleures propriétés structurales contrairement au dopage à 10%. La caractérisation par MEB et AFM ont montré que le taux de dopage influe aussi sur la morphologie des couches et permet à des structures interconnectées de se développer au fur et à mesure que le taux de dopage augmente. Les caractérisations optiques par ellipsométrie et UV-Visible se rejoignent et montrent que les couches sont transparentes dans le visible et absorbent dans le proche UV. Une bonne réponse non linéaire a également été trouvée par les mesures SHG effectuées sur nos couches.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de thèse nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO pures et dopées par Sn, Sb, Al, Cu et codopées Al/Sb par voie colloïdale et sol-gel sur des substrats de verre, ITO et silicium par la technique spin et dip-coating.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX, μ -Raman, MEB et AFM, alors que les caractérisations optiques et électriques ont été faites par UV-Visible, PL, ellipsométrie, UV-Visible-NIR, SHG et courant-tension.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sn et Sb avec des taux de dopage de 2% et 7%. L'élaboration a été faite par sol-gel alors que le dépôt a été réalisé par spin-coating. La caractérisation structurale par DRX a confirmé la formation de couches de ZnO de structure hexagonal orientées préférentiellement suivant l'axe (a). L'analyse par μ -Raman a prouvé l'incorporation des dopants Sn et Sb par l'apparition des modes de vibration qui leur correspondent. Des mesures de densités optiques réalisées par UV-Visible ont permis d'estimer le gap optique des couches, ce dernier diminue par dopage par Sn et augmente lorsqu'on dope par Sb. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés au dopant Sb, or la difficulté d'obtenir une solution dopée Sb stable et durable a constitué un obstacle majeur qui a causé de très faible épaisseurs des couches. De ce fait, nous avons cherché à élaborer des couches minces de ZnO dopées Sb par voie colloïdale.

Les caractérisations structurales par DRX et μ -Raman ont prouvé la formation de couches de ZnO de structure hexagonal ainsi que l'introduction du dopant Sb. Les tailles des cristallites sont nanométriques. La caractérisation par UV-Visible et PL ont permis de prouver la reproductibilité du résultat trouvé par sol-gel, celui de l'augmentation du gap optique par l'introduction de Sb. Néanmoins, malgré les avantages de cette méthode le problème des faibles épaisseurs des couches reste posé.

C'est pourquoi, nous avons décidé de poursuivre notre travail par la méthode sol-gel et la technique dip-coating. Etant donné l'effet de Sb sur les propriétés du ZnO, nous l'avons

Conclusion générale et perspectives

introduit en faible quantité dans les couches de ZnO dopées Al. Deux structures ont été réalisées Si/ZnO:Al/Al et Si/(ZnO :Al) :Sb/Al. La caractérisation structurale par DRX a prouvé la formation de ZnO de structure hexagonal et la formation des phases Al₂O₃ et AlSb. Les micro-contraintes calculées indiquent que la couche codopée Al/Sb présente une valeur plus importante de contraintes que la couche dopée Al.

Or, la caractérisation par UV-Visible-NIR a permis d'étudier les propriétés optiques et électriques des couches. Il c'est avéré que le codopage Al/Sb permet d'améliorer les propriétés électriques du ZnO dopé Al. Pour cela, nous avons fait des testes de photoconduction qui ont permis de conclure que la structure codopée présente une meilleur réponse que celle dopée. Des testes de détection de gaz ont également été effectués, ces derniers ont montré que la couche codopée est sensible aux faibles quantités de gaz H₂ injectées.

A partir des résultats trouvés nous pensons que le codopage du ZnO par Al et Sb constitue une bonne alternative aussi bien dans le domaine du photovoltaïque que dans la détection de gaz.

Ensuite, nous nous sommes intéressés au dopage du ZnO par le cuivre. Nous avons étudié l'effet du dopage par le Cu à 1%, 5% et 10% sur les propriétés du ZnO élaboré par voie sol-gel et déposé par dip-coating. La caractérisation structurale par DRX a permis de prouver la formation de ZnO de structure hexagonale et d'estimer les tailles des cristallites, le paramètre de maille et les micro-contraintes qui s'exercent sur les couches. Les valeurs trouvées indiquent que le dopage par 5% donne les meilleures propriétés structurales. Des images par MEB et AFM ont été analysées afin d'étudier la morphologie des couches, nous avons conclu que le dopage par Cu favorise une croissance granulaire avec la formation de structures interconnectées qui se développent au fur et à mesure que le taux de dopage augmente avec des tailles de cristallites de plus en plus petites ce qui confirme les valeurs trouvées par DRX. Les caractérisations optiques par ellipsométrie indiquent que l'augmentation du taux de dopage augmente la transparence et l'absorption des couches. L'estimation du gap optique indique que le dopage du ZnO par Cu diminue le gap du ZnO, or à fort dopage on assiste à une forte augmentation du gap optique. Les couches réalisées ont donné une très bonne réponse SHG et elles permettent donc de générer une seconde

Conclusion générale et perspectives

harmonique qui se traduit par un faisceau émis avec une fréquence double du faisceau laser incident.

A partir de ces résultats, on conclut que le dopage par Cu permet d'obtenir des couches minces de ZnO avec des propriétés structurales et optiques très intéressantes, faisant de ces couches une bonne alternative pour des applications en optoélectronique telles que les LED et les Lasers.

Finalement, on peut dire que nous avons réussi à élaborer des couches minces de ZnO susceptibles d'être utilisées dans plusieurs domaines selon le type et le taux de dopage utilisés. Le codopage du ZnO par Al/Sb est très prometteur en photoconduction mais aussi dans la détection du gaz H₂. Le dopage du ZnO par Cu constitue une approche intéressante pour l'amélioration des propriétés optiques. On se penchera, dans ce qui suit, à explorer ce domaine et à améliorer les propriétés du ZnO dopé Cu par un codopage par Al. Il est également envisagé d'étudier les propriétés du composite ZnO/CuO dans la détection de gaz.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] N. A. Hill, K. B. Whaley, Chem. Phys. 210 (1995) 117.
- [2] M. V. Artemyev, V. Sperling, U. Woggon, J. of Crystal Growth 184, (1998) 19.
- [3] V. G. Solovyev, S. G. Romanov, C. M. S. Torres, J of Appl. Phys. 94, (2003) 1205.
- [4] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, et al. Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2761.
- [5] S.P. Chang, R.W. Chuang, S.J. Chang, Y.Z. Chiou, C.Y. Lu, Thin Solid Films 517 (2009) 5054–5056
- [6] A. B. Djuris' ic', C.Y. Kwong, T.W Lau, Z.T Liu, H. S. Kwok, L. S. Man Lam and W. K. Chan, Applied Optics, Vol. 42, No. 31 (2003).
- [7] S. Makhseed*, J. Samuel, Dyes and Pigments vol. 82 (2009) 1–5.
- [8] D. Fattakhova-Rohlfing, T. Brezesinski, J. ěRathouský, A. Feldhoff, T. Oekermann, M. Wark, and B. Smarsly*, Adv. Mater. Vol. 18(2006) 2980–2983.
- [9] J.L. Alonso, J.C. Ferrer, M.A. Cotarelo, F. Montilla, S. Fernández de Ávila, Thin Solid Films.vol.517 (2009) 2729–2735.
- [10] D. C. Schnitzler and A. J. G. Zarbin, J. Braz. Chem. Soc. Vol. 15, No. 3 (2004) 378-384.
- [11] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, L.P. Zhu, J.Y. Huang, Y. Z. Zhang and B. H. Zhao, Scripta Materialia.vol. 58 (2008) 21-24.
- [12] C.E. Benouis, A. Sanchez Juarez, M. S. Aida, S. Hamzaoui and M. Benhaliliba, Science et technologie A-N°23, juin (2005) 11-16.
- [13] M. Sahal, B.Hartiti, A.Ridah, M.Mollar, B.Mari', Microelectronics Journal.Vol. 39 (2008) 1425–1428.
- [14] J.G. Lu, L.P. Zhu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, B.H. Zhao,J.Y. Huang, L. Wang, J. Yuan, Journal of Crystal Growth. 283 (2005) 413–417.
- [15] H.S. Yoon, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, D.K. Choi, D.H. Kim, W.M. Kim, Solar Energy Materials and Solar Cells.vol. 92 (2008) 1366-1372.
- [16] P.K. Weimer, « The TFT A New Thin-Film Transistor », dans Proceedings of the IRE, (1962) 1462-1469.
- [17] R. M. White and F. W. Voltmer, Appl. Phys. Lett. Vol. 7 (1965) 314.
- [18] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, J. Appl. Phys. Vol. 25(1954) 676-677.
- [19] M. Gavand, L. Mayet and A. Laugier, Inst. Phys. Conf. Ser., n° 74, Ch 6 (1984) 469-473.
- [20] X. Jiang, F.L. Wong, M.K. Fung, S.T. Lee, Appl. Phys. Lett. Vol. 83 (2003) 1875.
- [21] Lee JB, Lee MH, Park CK, et al. Thin Solid Films. Vol.447(2004)296.

Références bibliographiques

- [22] Dossier de presse : Nanobiotechnologies- Nanomédecine : quels espoirs, quelles limites ? CEA Saclay (2007).
- [23] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J-L. Gardette, Euro. Polym. J. Vol. 38 (2002) 1349.
- [24] A. Fouchet, thèse de doctorat, Université de Caen, novembre 2006.
- [25] A.M.P. Santos, Edval J. P. Santos, materials letters. Vol. 61 (2007) 3432-3435.
- [26] L. Znaidi, G. J. A. A. Soler-Illia, R. Le Guennic, A. Kanaev, C. Sanchez, J. Sol-Gel Sci. Tech. Vol. 26 (2003) 817.
- [27] Y. Morinaga, R. Sakuragi, N. Fujimura, T. Ito, Journal of crystal Growth. Vol. 174 (2007) 691-695.
- [28] S. Suwanboon, Naresuan university journal. Vol. 16 (2) (2008) 173- 180.
- [29] Y.G. Wang, S.P. Lau,*, X.H. Zhang, H.H. Hng, H.W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, Journal of Crystal Growth. Vol. 259 (2003) 335–342.
- [30] J-P. Lin and J-M. Wu, Scripta Materialia. Vol. 60 (2009) 313-316.
- [31] R. Kaur, A.V. Singh, R.M. Mehra, Journal of Non-Crystalline Solids. Vol. 352 (2006) 2335-2338.
- [32] Y-S. Kim, W-P. Tai, S-J. Shu, Thin Solid Films. Vol. 491 (2005) 153-160.
- [33] S. W. Xue, X. T. Zu, W. L. Zhou, H. X. Deng, X. Xiang, L. Zhang, H. Deng. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 448 (2008) pp. 21-26.
- [34] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers-Université d'Ibn Tofail (2007).
- [35] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, Journal of luminescence (2007) 122-123.
- [36] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, Afrique science. Vol. 02(3) (2006) 245-254.
- [37] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films. Vol. 348 (1999) 165.
- [38] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan. Journal of Crystal Growth. Vol. 285 (2005) 30.
- [39] M. Link , Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2006).
- [40] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, Superlattices and Microstructures. Vol. 42 (2007) 246–250.
- [41] Y. Zheng, J.C. Bouilliard, D. Demaille, Y. Bernard, J.F. Petroff, J. Cryst. Growth 274 (2005) 156.

Références bibliographiques

- [42] M. Ivill, D.P. Norton, A.F. Hebard and J. Kelly, Abs. 969, 204th Meeting, The Electrochemical Society, Inc (2003).
- [43] J. M. Davidson, C. H. Lawrie and K. Sohail Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 34 (1995) 2981.
- [44] T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J. Am. Chem. Vol. 57 (1953) 2850.
- [45] Y. Iida, AIST today. Vol. 3 (2003) 14.
- [46] F. Abdo, thèse de doctorat, INSA de Lyon (2007)
- [47] S. Hariech, thèse de magister, Université Mentouri (2009).
- [48] Z. Xu, H. Deng*, J. Xie, Y. Li and Y. Li, Journal of Sol-Gel Science and Technology. Vol. 36 (2005) 223–226.
- [49] T. Fukuda, C. Yokoyama, H. Yamane, F. Orito, D. Ehrentraut, Y. Kagamitani, Y. Mikawa, K. Maeda, T. Ono, T. Ishiguro, H. Ito, S. Kawabata, Semiconductor Oxides for UV Optoelectronics, Surface acoustics and Spintronics SOXESS SOXESS Workshop on ZnO and related compounds Gallipoli (Lecce), Italy 28th September – 1st October 2005.
- [50] Y. Chen, D. Bagnall, T. Yao, Materials Science and Engineering B75 (2000) 190–198.
- [51] K. Daoudi, thèse de doctorat en cotutelle, Université Claude Bernard-Lyon 1 (2003).
- [52] R. G. Gordon, MRS Bulletin, Transparent Conducting Oxides. Vol. 25, No. 8 (2000) 53.
- [53] K. Ellmer, R. Mientus, Thin Solid Films. Vol. 516 (2008) 4620–4627.
- [54] T. Minami, Thin Solid Films. Vol. 516 (2008) 5822–5828.
- [55] C. TROPIS, thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2009).
- [56] P. Ménini, F. Parret, M. Guerrero, K. Soulantica, L. Erades, A. Maisonnat, B. Chaudret, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 103, Issues 1-2. (2004) 111-114
- [57] H. Y. Bae, G.M. Choi, Sensors and Actuators B 55 (1999) 47–54.
- [58] P. Bhattacharyya, P.K. Basu, H. Saha and S. Basu, Sensors and Actuators B 124 (2007) 62-67
- [59] F. Paraguay D and M. Miki-Yoshida, Superficies y Vacío. Vol. 9 (1999) 245-247.
- [60] P. P. SAHAY, Journal of Materials Science. Vol. 40 (2005) 4383 – 4385.
- [61] K-W. Kim, P-S. Cho, S.-J. Kim, J-H. Lee, C-Y. Kang, J-S. Kim, S-J. Yoon, Sensors and Actuators B. Vol. 123 (2007) 318–324.
- [62] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).
- [63] Gérald Ferblantier, Alain Foucaran, Elaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs piézoélectriques, CEM2-CNRS.
- [64] G. Torres Delgado, C. I. Zuñiga Romero, S. A. Maye'nHerna'ndez, R. Castanedo Perez, O. Zelaya Angel, Solar Energy Materials & Solar Cells. Vol. 93 (2009) 55– 59.

Références bibliographiques

- [65] T. Jia, W. Wang*, F. Long, Z. Fu, H. Wang, Q. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 484 (2009) 410–415.
- [66] T. Schuler, T. Krajewski, I. Grobelsek and M.A. Aegerter, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 31(2004) 235–239.
- [67] N. Asakuma, H. Hirashima and H. Imai, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 26 (2003) 181–184.
- [68] N. Asakuma, T. Fukui, M. Aizawa and M. Toki, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 19 (2000) 333–336.
- [69] M. Toyoda, J. Watanabe and T. Matsumiya, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1/2 (1999) 93–99.
- [70] B. J. Noris, J. Anderson, J. F. Wager and D. A. Keszler, *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 36 (2003) L105.
- [71] P. Budrugaec*, V. Muat and E. Segal, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 88 (2007) 699–702.
- [72] G. Srinivasana,b, N. Gopalakrishnanc, Y.S. Yud, R. Kesavamoorthye, J. Kumara, *Superlattices and Microstructures*. Vol. 43 (2008) 112–119.
- [73] H. Bahadur, A. K. Srivastava, R. K. Sharma, S. Chandra, *Nanoscale Res Lett*. Vol. 2 (2007) 469–475.
- [74] X. Zhou, T. Jiang, J. Zhang, J. Wang, Z. Zhu, *Sens. Actuators B: Chem.* Vol. 123 (2007) 299–305.
- [75] M. Wang, J. Wang, W. Chen, Y. Cui, L. Wang, *materials chemistry and physics* 97 (2006) 219-225.
- [76] Y. Huang, J. H. Du, L. Gao, Y. Hu, *materials letters*. Vol. 60 (2006) 3818-3821.
- [77] S. Hwangbo, Y-J. Lee, K-S. Hwang, *Ceramics International*. Vol. 34 (2008) 1237–1239.
- [78] B. K. Choi, D. H. Chang, Y. S. Yoon, S. J. Kang, *J Mater Sci: Mater Electron*. Vol. 17 (2006) 1011–1015.
- [79] N. Kumar, R. Kaur, R.M. Mehra, *Journal of Luminescence*. Vol. 126 (2007) 784–788.
- [80] R.E. Marotti, C.D. Bojorge, E. Broitman, H.R. Cánepa, J.A. Badán, E.A. Dalchiale, A.J. Gellman, *Thin Solid Films*. Vol. 517 (2008) 1077-1080.
- [81] Brinker C.J., Sherrer G.W., *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989.
- [82] F. Collignon, "Cahier technologique sol-gel" Centre de Ressources Technologiques en Chimie (CERTECH), BELGIUM (26 Février 2008).
- [83] S. Rabaste, thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).

Références bibliographiques

- [84] C. D. Poweleit, L. m. Smith and B. T. Jonker: *Physical Review B* 55(8) (1997) 5062-5064.
- [85] D.W. Palmers, edition Mir (2000).
- [86] M.S. Jang, M.K. Ryu , M.H. Yoon, S.H. Lee, H.K. Kim, A. Onodera, S. Kojima, *Current Applied Physics*. Vol. 9 (2009) 651–657.
- [87] E. J. Luna-Arredondo, A. Maldonado, R. Asomoza, D. R. Acosta, M. A. Meléndez-Lira, M. de la L. OLvera, *Thin solid films*. Vol. 490 (2005) 132-136.
- [88] Y. Belghazia,b, G. Schmerberb, S. Colisb, J.L. Rehspringerb, A. Berradaa, A. Diniab, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 310 (2007) 2092-2094.
- [89] J-J. Rousseau, « Cristallographie géométrique et radiocristallographie », Edition Masson, chapitre 9, pp 103.
- [90] A. A. Demidenko, A. A. Dunaev, S. N. Kolesnikova and I. A. Mironov :*Vysokochist. Veshchestva* 1 (1991) 103-109.
- [91] A. Dandeu, B. Humbert, C. Carteret, H. Muhr, E. Plasari, J.M. Bossoutrot, *Récents progrès en Génie des Procédés*, Numéro 92- 2005, ISBN 2-910239-66-7, Ed. SFGP, Paris, France.
- [92] E. Viccario, « pratique de la microscopie électronique à balayage », les éditions de physique, A1 (1985).
- [93] S. Massy, thèse de doctorat, Université de limoges (2004).
- [94] S. DECOSSAS, Thèse ESRF. Grenoble 1-Joseph Fourier, U.F.R de physique (2001) p 159.
- [95] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, *Solid State Electronics*. Vol. 43(1999) 1171-1175.
- [96] D. Plantier, thèse de doctorat Université Joseph Fourier - Grenoble I (2003).
- [97] J. LUC, thèse de doctorat, Université d'Angers (2008).
- [98] A.A Davydov, A.A Glebkin, *IzvAkadNauk SSSR Neorg Mater* 8 (1972) 883–99.
- [99] SH Sun, GW Meng, GX Zhang, T Gao, BY Geng, LD Zhang, et al, *Chem Phys Lett* 376 (2003) 103–7.
- [100] Y.K. Liu, C.L. Zheng, W.Z. Wang, C.R. Yin, G.H. Wang, *Adv Mater* 13 (2001)1883–7.
- [101] L. Koudelka, k .J. Subci´, P. Mosner, L. Montagne, L. Delevoye, *J Non-Cryst Solids* 353 (2007) 1828–33.
- [102] R. Viennois, M-C. Record, V. Izard, J-C. Tedenac, *Alloys Compd (Lett)* L22 (2007) 440.
- [103] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632–633.

Références bibliographiques

- [104] C. H. Zang, D. X. Zhao, Y. Tang, Z. Guo, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, Y. C. Liu, *Chem. Phys. Lett.* 452 (2008) 148.
- [105] X. P. Peng, J. Z. Xu, H. Zang, B. Y. Wang, Z. G. Wang, *J. Lumin.* 128 (2008) 297.
- [106] G. Fang, D. Li, B. Yao, *Vacuum*, 68 (2003) 363.
- [107] T.B. Bateman, *Applied Physics*, 33 (11) (1962) 3309.
- [108] S. Fay, thèse de doctorat es-science, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (2003).
- [109] X. Feng, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 4251.
- [110] P. Dahany, V. Fleurovy, P. Thurianz, R. Heitzz, A. Hoffmannz, I. Broserz, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 2007.
- [111] P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, H. Takasu, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 199 (2003) 190.
- [112] J.B. Kim, D. Byun, S.Y. Ie, D.H. Park, W.K. Choi and J.W. Choi. -W. Choi and B. Angadi, *Semiconductor Science Technology* 23, (2008) p. 095004.
- [113] D. Wang, J. Zhou, G. Liu, *journal of alloys and compounds* 487 (2009) 545-549.
- [114] X. B. Wang, C. Song, K.W. Geng, F. Zeng, F. Pan, *Applied Surface Science* 253 (2007) 6905-6909.
- [115] Z. Banu Bahsi, A. Yavuz Oral, *Optical Materials* 29 (2007) 672-678.
- [116] H. Benelmadjat*, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, *Optics and Laser Technology* 41 (2009) 630–633.
- [117] P. Drude, *Ann. Phys.* 3 (1900) p. 369.
- [118] J. Garnier, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2009).
- [119] J. F. Reintjes, *Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases*, Academic, Orlando (1984).

**Publications, conférences
et distinctions**

Publication, conférences et distinctions

Publications dans des revues scientifiques internationales

-**H. Benelmadjat***, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais. "Fabrication and characterization of pure and Sn/Sb doped ZnO thin films deposited by sol-gel method". Optics and Lasers technology. Vol : 41. P : 630–633, (Elsevier) (2009).

-**H. Benelmadjat***, N. Touka, B. Harieche, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais. "Study of structural and optical properties of Sb doped ZnO thin films deposited by spin coating method", Optical Materials. Vol, 32. p 764–767,(2010).

-**H. Benelmadjat^{1*}**, S. Boudjaadar², B. Boudine¹, A. Chelouche³, O. Halimi¹, A. Boudrioua⁴. "Improvement of structural and optical properties of ZnO thin films by thermal annealing", Journal of optoelectronics and advanced materials. Vol 13 (2011) p 122-125.

Conférences

-**H. Benelmadjat**, B. Boudine, N. Beroual, O. Halimi, M. Sebais et L. Bouhdjer, "Preparation and characterization of thin film of pure and doped ZnO by Sn and Sb", the 1st international conference on materials science and technology. National research centre, Cairo-Egypt, December 2-4,2007, pp89.

- **H. Benelmadjat**, B. Boudine, M. Sebais, O. Halimi, N. Beroual, S. Addala, et L. Bouhdjer "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO pures et dopées par voie sol-gel", the 1st Algerian-German international conference on new technologies and their impact on society (AGICNT), université Ferhat Abbas Sétif, 4-7 mai 2008, pp 58.

- **H. Benelmadjat**, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, " Elaboration and characterization of Sb doped ZnO nanocrystalline thin films by sol gel", the 2nd international seminary : lasers and applications (SILA2008), Constantine, October 14-15,2008.

- **H. Benelmadjat**, B. Boudine, O. Halimi, A. Boudrioua, M. Sebais, "Effect of Sn doping on the optical properties of ZnO thin films deposited by spin coating method", conference internationale d'optique "ICO 2008", Sétif, 08-10 Novembre 2008.

- **H. Benelmadjat**, N. Touka, B. Harieche, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, ‘study of structural and optical properties of Sb doped ZnO thin films deposited by spin coating method’, conference international ‘new material design technology for next generation of performed components NMDT-NGPC 2009’. Centre de recherche nucléaire d’Alger (CRNA) 18-20 Mai 2009.
- **H. Benelmadjat**, B. Boudine, étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO pure, dopées et co-dopées, première école thématique sources lasers et photonique-SLP 2010, Oran 28 Mars-2 Avril 2010.
- Boubekour Boudine, **Hannane Benelmadjat**, Abderrahmane Chaib, Ouahiba Halimi and Miloud Sebais, ZnO thin film prepared by sol-gel method, Fourth Saudi science conference, March 21-24/3/2010.
- N. Touka, **H. Benelmadjat**, B. Harieche, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, Z. Ouili, “Elaboration de matériaux composite polystyrène (PS)/ Nanocristaux GaAs : propriétés optiques”, conférence internationale d’optique “ICO 2008”, Sétif, 08-10 Novembre 2008.
- N. Touka, **H. Benelmadjat**, B. Harieche, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, Z. Ouili, ‘étude structurale et optique des matériaux composites polystyrène (Ps)/nanocristaux GaAs’, international conference on optics, photonics and their applications (ICOPA’08), 13-15 Décembre 2008.
- B. Harieche, **H. Benelmadjat**, N. Touka, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, ‘synthesis, structural and optical study of CdS/PS’, conference international ‘new material design technology for next generation of performed components NMDT-NGPC 2009’. Centre de recherche nucléaire d’Alger (CRNA) 18-20 Mai 2009.
- N. Touka, B. Harieche, **H. Benelmadjat**, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, ‘synthesis of copper phthalocyanine thin films by spin coating methods’, conférence internationale ‘new material design technology for next generation of performed components NMDT-NGPC 2009’. Centre de recherche nucléaire d’Alger (CRNA) 18-20 Mai 2009.
- S. Addala, A. Bensouici, L. Bouhdjer, O. Halimi, B. Boudine, M. Sebais, **H. Benelmadjat** "structural and optical study of CdSe semiconductors nanocrystallites dispersed in the KH₂PO₄", the 1st international conference on materials science and technology. National research centre, Cairo-Egypt, December 2-4,2007, pp 95-96.

Publication, conférences et distinctions

-L. Bouhdjer, S. Addala, A. Chaib, O. Halimi, M. Sebais, B. Boudine, **H. Benelmadjat** "fabrication and optical absorption of CdSe/KBr nanocomposite ", the 1st international conference on materials science and technology. National research centre, Cairo-Egypt, December 2-4, 2007, pp 90-91.

-**H. Benelmadjat**, N. Touka, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, 'Elaboration et caractérisation de films minces de ZnO ', troisième conférence nationale sur les rayonnements et leurs applications CNRA 2009. USTHB (Algers), 26-27 Mai 2009.

-N. Touka, **H. Benelmadjat**, B. Harieche, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, 'caracterisation de materiaux composites polystyrene/nanocristaux de GaAs par spectroscopie Raman ', troisième conférence nationale sur les rayonnements et leurs applications CNRA 2009. USTHB (Algers), 26-27 Mai 2009.

Distinctions

-Premier prix de la meilleure communication poster du jeune chercheur à la conférence international d'optique ICO08, Sétif 08-10 novembre 2008 pour "Effect of Sn doping on the optical properties of ZnO thin films deposited by spin coating method".

-Deuxième prix de la meilleure présentation poster à la conférence international 'new material design tchnology for next generation of performed components NMDT-NGPC 2009'. Centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) 18-20 Mai 2009 pour "study of structural and optical properties of Sb doped ZnO thin films deposited by spin coating method".

- Premier prix de la meilleure communication poster lors de la première école thématique Nour21'sources lasers et photonique SLP 2010', 28 Mars-2 Avril 2010 Oran pour « Etude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO pure, dopées et co-dopées ».

ملخص

تحضير و دراسة خواص الشرائح الرقيقة البلورية أو الغير بلورية النقية و المطعمة

العمل الحالي يخص تحضير و دراسة خواص الشرائح الرقيقة لـ ZnO النقي و المطعم بـ Sn ، Sb ، Al و المطعم مرتين بـ Al/Sb بغرض تحسين الخواص البلورية، الضوئية و الكهربائية لـ ZnO. الدراسات التي أنجزت على الشرائح المطعمة Sn و Sb أظهرت أن هذه المواد بإمكانها تغيير العتبة الضوئية لـ ZnO بزيادتها في حالة التطعيم بـ Sb و نقصانها في حالة Sn.

إنطلاقاً من هذه النتائج قمنا بتطعيم شرائح ZnO مرتين بـ Al و Sb في حين واحد . منحنيات التيار و التوتر في حالة الإضاءة و الظلام أظهرت اختلاف يكمن في زيادة في التيار حين الإضاءة. إن وجود غاز H_2 أيضاً أحدث اختلافاً في التيار و هذا دليل على أن هذه الشريحة صالحة للإستعمال في مجال الضوئيات و كذلك في الكشف عن تواجد الغازات.

الدراسات التي أنجزت على الشرائح المطعمة Cu أظهرت أن التطعيم به يؤثر على الخواص البلورية لـ ZnO، الثوابت الضوئية أيضاً تتأثر بالتطعيم بـ Cu هذا المطعم يسمح بمضاعفة التوتر الناتج عن الحزمة الضوئية الواردة . منه نستنتج أن Cu يمثل مطعم ذو أهمية معتبرة في مجال الضوئيات

الكلمات المفتاحية: ZnO ، Sol-gel ، ضوئيات، كشف عن الغازات، التطعيم المزدوج

Abstract

Fabrication and characterization of pure and doped crystalline or amorphous materials

The present work consists on the fabrication and the characterization of pure and doped Sn, Sb, Al and Cu doped ZnO thin films and also on Al/Sb codoped ZnO thin films in order to improve structural, optical and electrical properties of ZnO. Colloidal and Sol-gel methods were used and the films were deposited on glass, ITO and Si substrates by spin and dip-coating techniques.

The characterization of Sn and Sb doped ZnO thin films shows that these dopants are able to modify optical properties of ZnO films by increasing the band gap when we use Sb dopant and decrease it by using Sn dopant. Following this results, we have deposited Al doped and Al/Sb codoped ZnO thin films on Si substrate in order to realize photovoltaic structures. Current-voltage measurements reveals that when the films are illuminated the current increases. Electrical response of (ZnO: Al): Sb is modified by gas H₂ injection. So this film is suitable to be use in both photovoltaic and gas sensors.

The characterization of Cu doped ZnO thin films showed that doping with Cu affects the structural and morphological properties of ZnO. We note also that optical constants are affected by Cu doping level. Cu is a promising dopant since the films can generate second harmonics, so it constitutes an interesting alternative for optoelectronic applications.

Key words: ZnO, sol-gel, colloidal, photovoltaic, gas sensors, copper.

Résumé

Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes pures et dopés

Le présent travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO pures, dopées Sn, Sb, Al et Cu et codopées Al/Sb en vue d'améliorer les propriétés structurales, optiques et électriques du ZnO. L'élaboration des échantillons a été effectuée par la méthode colloïdale et sol-gel et déposée sur verre, ITO et Silicium par les techniques spin et dip-coating.

Les caractérisations effectuées sur les couches dopées Sn et Sb révèlent que ces dopants modifient le gap optique du ZnO en l'augmentant lors du dopage par Sb et en le diminuant par l'introduction de Sn. Suite à ces résultats, nous avons élaboré des couches de ZnO dopées Sb par voie colloïdale, le résultat du gap a été reproduit par cette méthode. Puis nous avons déposé des couches minces de ZnO dopées Al et codopées Al/Sb sur silicium afin de réaliser des structures photovoltaïques. Les courbes de courant-tension effectuées à l'obscurité et sous illumination révèlent une différence. En effet, lorsque la couche est illuminée une augmentation brusque du courant généré est enregistrée. La présence du gaz H₂ modifie également la réponse électrique de la couche de ZnO codopée Al/Sb. Cette couche est susceptible à la fois d'être utilisée dans le photovoltaïque et dans la détection de gaz.

La caractérisation des couches minces de ZnO dopées Cu a montré que le dopage par Cu affecte les propriétés structurales et morphologiques du ZnO. On constate que les constantes optiques sont aussi affectées par le taux de dopage par Cu. Ce dopant permet la génération de seconde harmonique et donc il est très intéressant dans le domaine optoélectronique.

Mots clés : ZnO, sol-gel, colloïdale, photovoltaïque, détection de gaz, cuivre.