

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

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

**N° d'ordre :  
Série :**

**THESE  
PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES  
EN PHYSIQUE  
SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX**

**THEME**

---

**ELABORATION ET ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES NON  
LINEAIRES DES COUCHES MINCES DE ZnO DOPEES PAR NICKEL,  
FER ET BISMUTH**

---

Par

**Sihem ABED**

SOUTENUE LE : 08/05/2012

Devant le jury :

<b>Président :</b>	<b>N. ATTAF</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Mentouri Constantine</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>M.S. AIDA</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Mentouri Constantine</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>S. ZERKOUT</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. 20 Aout 1955 Skikda</b>
	<b>L. HADJERIS</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Oum El-Bouaghi</b>
	<b>A. DJELLOUL</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Khenchela</b>
	<b>A. CHAIEB</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. Mentouri Constantine</b>

## *Dédicace*

*Je dédie cette thèse :*

*A ma mère et l'âme de mon père*

*A ma fille Ritedj*

*A mon mari*

*A mes frères et mes sœurs*

*A ma belle mère et mon beau père*

*A mes amis*

*Et à tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à la réalisation de ce travail*

## *Remerciements*

Cette thèse a été réalisée au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université Mentouri de Constantine.

Je remercie très chaleureusement et exprime ma profonde gratitude au Professeur M.S.AIDA pour m'avoir proposé ce sujet de thèse aux frontières de la physique, pour m'avoir encadré et permis de m'épanouir tant au niveau professionnel que privé. Pour sa disponibilité, sa rigueur, ses précieux conseils, son assistance, sa patience, je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée pendant toute la réalisation de ma thèse et pour nos nombreux échanges scientifiques.

Je tiens à remercier monsieur N.ATTAF professeur à l'université Mentouri de Constantine pour présider ce travail.

Mes remerciements très vifs s'adressent également aux Professeurs S. ZERKOUT, L. HADJRIS, A.D.JELLOUL et A. CHAIB qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury.

Je voudrais bien évidemment remercier très sincèrement le Professeur SAHRAOUI Bouchta pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. C'est lui qui m'a donné le goût à l'optique non linéaire pendant mon stage.

Je voudrais également remercier Bouhgdan Kulyk, Zacaria Essaidi pour leurs aides à surmonter les difficultés expérimentales.

# **Table des matières**

## **Table des matières**

Introduction générale	1
<b>Chapitre I. Synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc</b>	
I.1. Introduction	3
I.2. Généralités sur l'oxyde de zinc	3
I.2.1 Propriétés structurales de l'oxyde de zinc	3
I.2.2 Structure électronique de l'oxyde de zinc	4
I.2.3 Propriétés optiques de l'oxyde de zinc	6
I.2.4 Les propriétés électriques de l'oxyde de zinc	7
I.2.4.1 ZnO, matériau semi conducteur	8
I.2.4.2 Comportement non ohmique de ZnO	8
I.2.4.3 Propriétés piézoélectriques de ZnO	9
I.3 Quelques exemples d'applications de ZnO	9
I.3.1 Varistances	9
I.3.2 Capteurs de gaz	10
I.3.3 Protection UV	10
I.3.4 La spintronique et le ZnO	11
I.4 Techniques d'élaboration des couches minces	12
I.4.1 Dépôts chimiques en phase vapeur	12
I.4.2 Dépôts physique en phase vapeur	13
I.4.2.1 L'évaporation sous vide	14
I.4.2.2 L'ablation laser	14
I.4.2.3 La pulvérisation cathodique	15
I.4.3 Technique de Spray	15
I.4.3.1. Principe	15
I.4.3.2. Théorie de l'atomisation	20
I.5.Conclusion	23
Références du premier chapitre	24
<b>Chapitre II. Les propriétés physiques de l'oxyde de Zinc et le dopage</b>	
II.1. Introduction	28
II.2 Les défauts dans le ZnO	28
II.2.1 influence des défauts sur les propriétés optoélectroniques	28

II.2.1.1 Défauts et luminescence	28
II.2.1.2 Influence des défauts sur le transport électronique et le dopage	31
II.3. Le dopage et le ZnO	32
II.3.1 Le cas particulier de ZnO	34
II.3.2 les propriétés électriques du ZnO dopé	35
II.4. Propriétés optique non linéaire	37
II.4.1 propriétés optiques (Absorption de la lumière)	37
II.4.2 Polarisation et susceptibilités	38
II.4.3 Génération du deuxième Harmonique	38
II.4.4 Génération du Troisième Harmonique	41
II.5.Conclusion	44
Références du deuxième chapitre	45
<b>Chapitre III. Techniques de préparation et de caractérisation</b>	
III.1. Introduction	48
III.2. La technique de spray ultrasonique (pulvérisation ultrasonique)	48
III.2.1. Avantages de la technique spray	48
III.2.2. Principe de la technique	49
III.2.3. Montage utilisé	49
III.3. Procédure expérimentale	51
III.3.1. Choix de la température de dépôt	51
III.3.2. Les substrats utilisées	51
III.3.2.1. Choix du substrat de dépôt	51
III.3.2.2. Préparation des substrats	51
III.3.2.3. Procédure de dépôt	52
III.3.3. Conditions de dépôt	52
III.4. Techniques de caractérisation	53
III.4.1. Mesures d'épaisseur de la couche	53
III.4.2. Caractérisation Structurale	53
III.4.2.1 Diffraction de rayon x	53
III.4.2.2 La taille des cristallites et la surface spécifique	54
III.4.2.3 Les contraintes	54
III.4.3. Caractérisation Optique	54
III.4.3.1. La transmittance	54

III.4.3.2 Les franges d'interférence	56
III.4.3.3. Le gap optique	57
III.4.3.4. L'énergie d'Urbach	58
III.4.4. Caractérisation Electrique	59
III.4.5 microscopie à force atomique (AFM)	60
III.4.5.1. Principe de la microscopie à force atomique	60
III.4.5.2. Procédé expérimental	61
III.4.5.3. Les différents modes d'analyse	61
III.4.6 Technique de la génération d'harmonique	62
III.4.6.1 Technique de génération du deuxième et troisième harmonique	62
III.4.6.2 Modèles théoriques	65
III.4.6.2.1 La susceptibilité d'ordre deux	65
III.4.6.2.2 La susceptibilité d'ordre trois	67
III.5.Conclusion	69
Référence du troisième chapitre	70
<b>Chapitre IV. Résultats et discussions</b>	
IV.1 Introduction	72
IV.2 Les couches minces du ZnO dopées par le Nickel	72
IV.2.1 propriétés structurelles	72
IV.2.2 La taille des cristallites, les contraintes et la surface spécifique	73
IV.2.3 La vitesse de croissance	75
IV.2.4 propriétés optiques	77
IV.2.5 propriétés électriques	79
IV.2.6 propriétés optiques non linéaires	81
IV.2.6.1 Génération du deuxième harmonique	81
IV.2.6.2 Génération du troisième harmonique	83
IV.3 Les couches minces du ZnO dopées par le Fer	85
IV.3.1 propriétés structurelles	85
IV.3.2 La taille des cristallites, les contraintes et la surface spécifique	86
IV.3.3 La vitesse de croissance	87
IV.3.4 propriétés optiques	89
IV.3.5 propriétés électriques	91

IV.3.6 propriétés optiques non linéaires	92
IV.3.6.1 Génération du deuxième harmonique	92
IV.3.6.2 Génération du troisième harmonique	94
IV.4 Les couches minces du ZnO dopées par le Bismuth	96
IV.4.1 propriétés structurelles	96
IV.4.2 La taille des cristallites, les contraintes et la surface spécifique	97
IV.4.3 La vitesse de croissance	99
IV.4.4 propriétés optiques	100
IV.4.5 propriétés électriques	102
IV.4.6 La morphologie	104
IV.4.7 propriétés optiques non linéaires	107
IV.4.7.1 Génération du deuxième harmonique	107
IV.4.7.2 Génération du troisième harmonique	108
IV.5 Conclusion	111
Références du quatrième chapitre	112
<b>Conclusion générale</b>	<b>114</b>

# **Introduction générale**

### Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). Il est connu et utilisé depuis très longtemps à diverses fins. L'application la plus connue de l'oxyde de zinc est son utilisation systématique dans les toitures, qui donna même nom à un métier : zingueur. Actuellement, l'industrie de la peinture, les cosmétiques, etc, utilisent encore ce matériau dont on produit des dizaines de milliers de tonnes par ans. La non-toxicité et l'abondance sur la 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.

La technique de spray ultrasonique permet d'obtenir des couches de ZnO rugueuses et donc diffusant de façon efficace la lumière qui les traverse. Ce haut pouvoir diffusant des couches de ZnO permet de rallonger le chemin que la lumière parcourt dans la cellule solaire, et donc d'augmenter l'absorption optique et le courant photogénéré dans la cellule.

L'objectif de cette thèse est de développer les outils nécessaires pour réaliser des couches minces de ZnO à partir d'une technique de Spray ultrasonique, ainsi d'étudier les couche de ZnO non dopées et dopées par le nickel, le fer et le bismuth et de déterminer leurs structures et de caractériser leurs propriétés optiques, électriques et optiques non linéaires.

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en quatre chapitres comme suit :

Le premier chapitre de ce manuscrit permettra de présenter le contexte de cette étude. Nous rappellerons les principales propriétés physiques de ZnO et nous ferons également apparaître les principales applications de ce matériau. Ainsi nous avons cité quelques méthodes de dépôt pour les couches minces du ZnO, en particulier nous avons donné le principe général de la technique de spray.

Dans le deuxième chapitre nous avons parlé du dopage des semi conducteurs d'une manière générale et le dopage du ZnO en particulier et l'effet du dopage sur les propriétés physiques du ZnO. Ainsi, nous avons introduit les propriétés d'optique non linéaire (ONL) en décrivant la polarisation et la susceptibilité. Après avoir détaillé les paramètres ONL du deuxième et troisième ordre.

Le troisième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration de ce travail de thèse. En premier lieu, nous détaillons les conditions de dépôt des couches de ZnO non dopées et dopées pour chacune des trois séries étudiées. Et en second lieu nous citons les différentes techniques de caractérisations utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des films élaborés.

Dans le quatrième chapitre nous étudions l'effet des dopants utilisés sur les propriétés structurales, optiques, électriques ainsi les propriétés optiques non linéaires.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de thèse.

# **Chapitre I. Synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc**

## I.1 Introduction

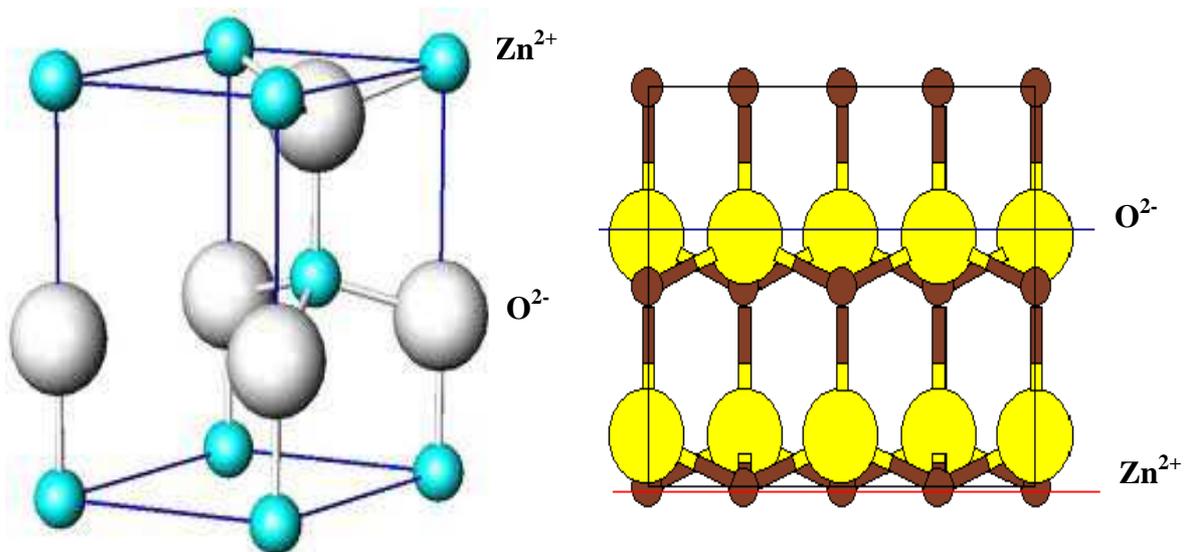
L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau possédant des propriétés très diverses utilisées depuis longtemps à de multiples fins, de la peinture aux toitures, des capteurs piézoélectriques aux cosmétiques. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes essentiellement intéressés à l'étude de ses propriétés optiques, structurales, électriques et de transport électronique. Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite qui émet de la lumière dans l'ultra violet (UV) autour de 374 nm à température ambiante. Le regain d'intérêt que la communauté des semi-conducteurs porte à ZnO ces dernières années peut être expliqué par son faible coût, sa non toxicité et par l'importance de son large gap, de l'énergie de liaison de son exciton, ce qui en fait l'a rendu un bon candidat pour de nombreuses applications optoélectronique dans l'UV (diodes UV, lasers ...)

Dans ce chapitre nous présentons l'état de l'art des propriétés optiques, structurales et électroniques de ZnO. Bien que ce rappel soit succinct compte tenu des très nombreuses études existantes sur ZnO, nous nous efforcerons d'introduire l'essentiel des notions développées dans ce manuscrit. Pour ce faire, nous étudierons dans ce chapitre les propriétés de ZnO ainsi que ses applications et enfin nous résumerons les principales techniques d'élaborations de ces couches.

## I.2. Généralités sur l'oxyde de zinc

### I.2.1 Propriétés structurales de l'oxyde de zinc

Le ZnO est connu sous trois formes cristallographiques : cubique (Rocksalt), blende, et hexagonale (Würtzite) [1]. La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte (zincite), avec une structure de type Würtzite, appartenant à la classe 6mm. [2] Cette structure est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c. Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (Figure I.1). La maille élémentaire comprend deux côtés  $a = b$  séparés par un angle de  $120^\circ$ . L'axe c est perpendiculaire au plan formée par les axes a et b. Les coordonnées du premier atome de la base sont (0;0;0), et celles du deuxième atome sont ( $2/3$  ;  $1/3$  ;  $1/2$ ). Cela signifie que, selon l'axe c, les atomes s'empilent "tous les  $1/2$  c". La structure Würtzite contient deux atomes de zinc par maille.



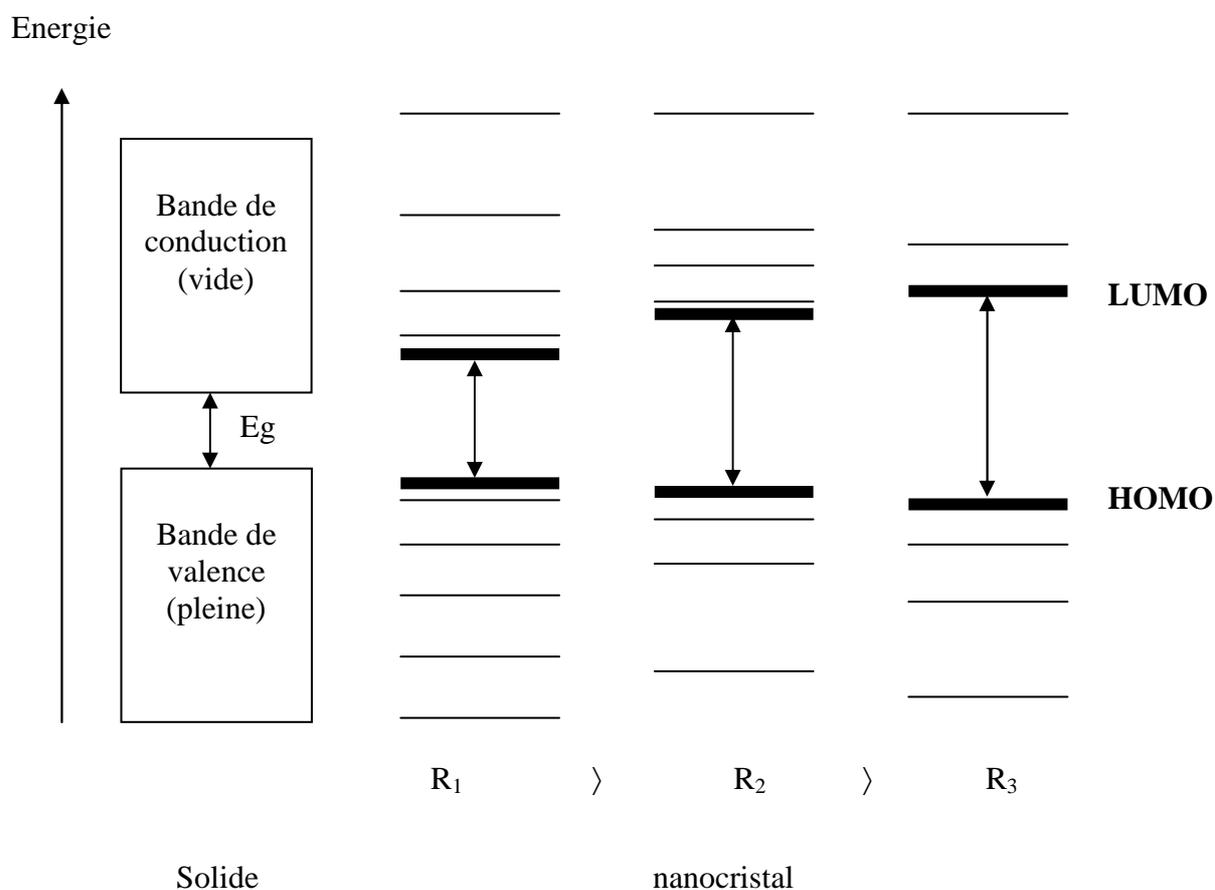
**Figure I.1:** Structure hexagonale compact de type Würtzite et alternance ZnOZnOZnOZnO.

L'anisotropie structurale (structure non centro-symétrique), de cette forme cristallographique confère une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques. Le long de l'axe  $c$ , le cristal de ZnO présente deux faces polaires distinctes, la face (001) considérée comme la face oxygène et la face comportant les atomes de Zn (00-1) [3] Ces deux faces sont bien connues chimiquement et structurellement. Dans une structure sans défauts, les paramètres de maille sont les suivants :  $a = 3,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,20 \text{ \AA}$ , et,  $c/a = 1,6$ . [4] De plus, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de  $0,95 \text{ \AA}$  de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces lacunes, par exemple, des dopages par les ions  $\text{Cr}^{3+}$  [5],  $\text{Co}^{2+}$  [6,7],  $\text{Cu}^{2+}$  [7] ou  $\text{In}^{3+}$  [8] sont possibles.

## I.2.2 Structure électronique de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc de type Würtzite est un semi-conducteur caractérisé par un écart énergétique important entre la bande de valence (peuplée) et la bande de conduction (vide). La structure de bande de ZnO est discutée dans de nombreuses publications. [9-12] Le passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction est possible et assure une conductivité électrique. Selon la pureté du matériau, l'écart énergétique varie, il est généralement égal à  $3,3 \text{ eV}$  [13]. En outre, les propriétés semi-conductrices de l'oxyde de zinc sont connues depuis 1950 avec les travaux de Wagner. Comme dans le cas des autres semi-conducteurs de type II.VI, la largeur de la bande interdite, et d'une façon générale la

structure électronique est dépendante de la taille des domaines monocristallins du matériau. Quand la taille du domaine monocristallin diminue jusqu'à atteindre la taille nanométrique, la théorie prévoit d'abord un élargissement de la largeur du gap puis l'apparition de niveaux discrets d'énergie par levée de dégénérescence. Les niveaux d'énergie du monocristal deviennent ainsi représentables, comme pour les molécules, en terme d'orbitales occupées et vides, parmi lesquels on peut distinguer les niveaux HOMO et LUMO. (Figure I.2) Ce phénomène a été abondamment illustré dans la littérature en terme de confinement quantique. [14]



**Figure I.2:** De l'état massif aux nanocristaux.

Cet élargissement de gap a un effet considérable sur les propriétés physiques et notamment optiques. En effet, sachant qu'un semi-conducteur soumis à une excitation se désexcite en émettant, par fluorescence, des photons d'énergie égale au gap, ces variations de taille du

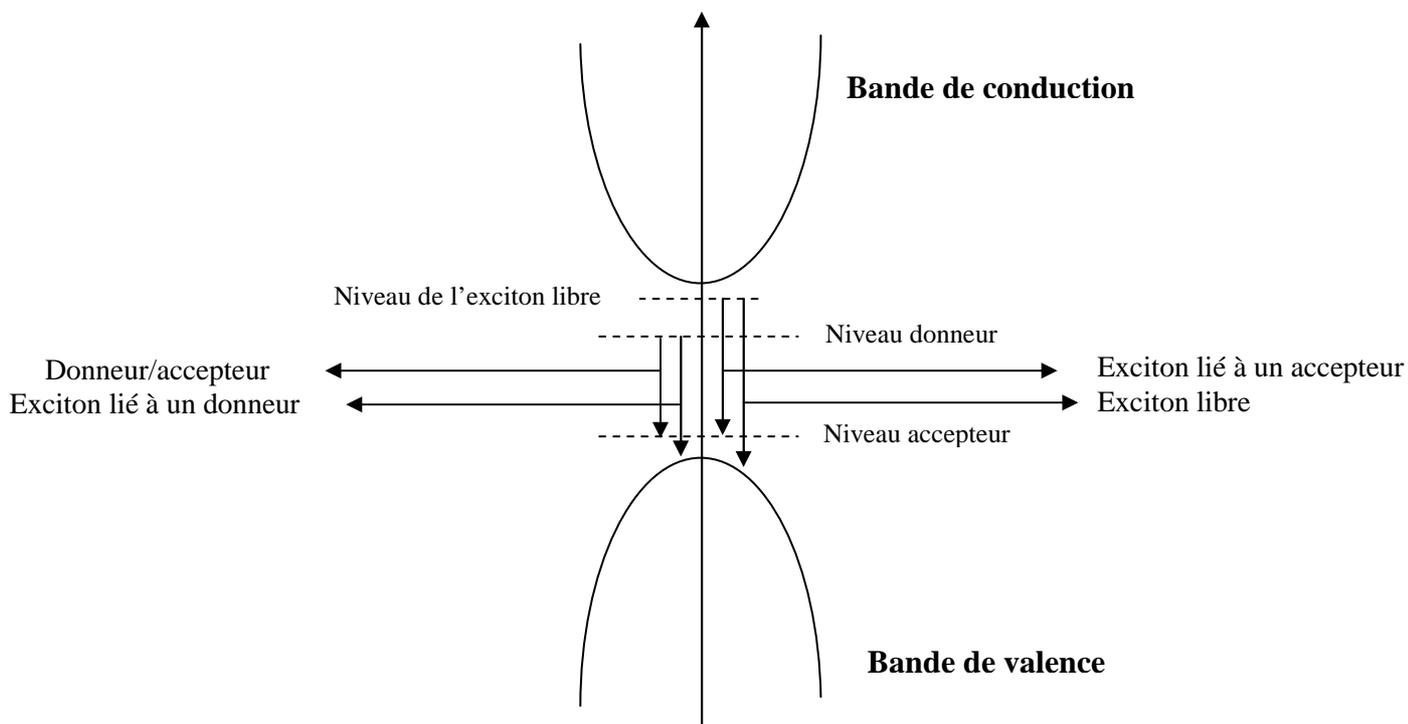
semi-conducteur doivent permettre la modulation de cette émission. Plus les particules sont petites, plus l'émission est décalée vers les longueurs d'onde courtes (grandes énergies). [15]

### I.2.3 Propriétés optiques de l'oxyde de zinc

La largeur de la bande interdite peut être mesurée de diverses façons. On peut, en particulier, utiliser les mesures d'absorption optique. A basse température il y a très peu de porteurs de charges dans un semi-conducteur intrinsèque. Les semi-conducteurs sont transparents au rayonnement IR. Ils ne deviennent absorbants que lorsque des transitions inter-bandes sont excitées, c'est à dire lorsque l'énergie du photon est suffisante pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. On s'attend donc à observer un seuil d'absorption, qui permet de déterminer la largeur de la bande interdite. Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, l'énergie du photon est directement reliée à la largeur de la bande interdite,  $h\nu = E_g$ . La modulation du gap est très importante pour les applications en optoélectronique.

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3.3$  eV), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet.

La photoluminescence est le processus de retour à l'équilibre d'un matériau préalablement excité par une onde lumineuse. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap du matériau envoie un électron sur la bande de conduction. Il se crée ainsi une paire « électron/trou » dont la cohésion est assurée par l'attraction coulombienne. D'un point de vue quantique, on fait correspondre à cette entité une particule appelée exciton, et qui présente des états d'énergie à l'intérieur du gap. L'exciton peut être libre, lié à une impureté ionisée ou neutre, donneuse ou acceptrice, cette impureté pouvant avoir plusieurs causes : lacune, atome étranger en position interstitielle ou substitutionnelle, dislocation ... Les niveaux d'énergie dépendent de l'environnement de l'exciton. Il s'ensuit diverses recombinaisons excitoniques dont quelques exemples sont illustrés sur la figure I.3.



**Figure I.3:** Processus de photoluminescence.

Plusieurs travaux récents sur ZnO ont montré l'influence de la taille et de la présence de défauts à la surface des nano objets sur les spectres de diffusion RAMAN et d'émission photoluminescente. [16-17] Dans certains cas, les propriétés optiques sont exaltées grâce à des méthodes de synthèses particulières. [18-19] Par exemple, lorsque la taille de la nanoparticule diminue, le nombre d'atomes d'oxygène en surface augmente ce qui favorise le mécanisme d'émission dans le vert. D'une façon générale, l'émission lumineuse peut donc apporter des informations précieuses sur les propriétés structurales d'un semi-conducteur.

## I.2.4 Les propriétés électriques de l'oxyde de zinc

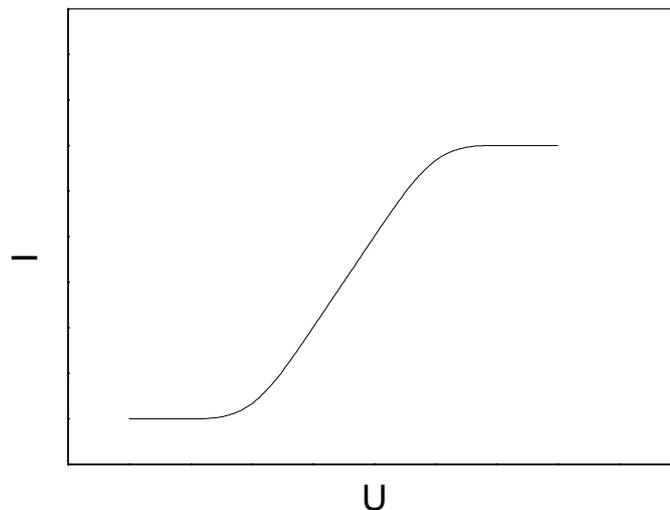
Tout comme les propriétés optiques, il est possible de moduler les propriétés électriques en fonction des défauts engendrés par l'état de surface du matériau. Ainsi, plus la couche de ZnO possède des impuretés (par exemple, des atomes de zinc en interstitiels ou les sites vacants d'oxygène), plus celles-ci augmentent la concentration des porteurs de charge et leur diffusion. L'étude de l'importance de cette diffusion en fonction des différents types d'impuretés est très complexe et est sujette à beaucoup de discussions et théories. [20]

### I.2.4.1 ZnO matériau semi conducteur

Contrairement aux matériaux conducteurs, la résistivité d'un matériau semi-conducteur diminue lorsque la température augmente. Cette propriété électrique est due au fait que l'énergie thermique accroît le nombre de porteurs de charge. ZnO est un semi-conducteur intrinsèque c'est-à-dire que l'énergie thermique est suffisante pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. La conductivité électrique est alors assurée par les trous créés dans la bande de valence et les électrons situés dans la bande de conduction. De plus, la conductivité est aussi variable selon l'environnement gazeux. Le ZnO stoechiométrique est un semi-conducteur intrinsèque ayant un gap minimal de 3.37 eV. Mais en général on obtient plutôt, par les techniques usuelles de fabrication, du ZnO ayant une conductivité de type n. Cette conductivité de type n est produite par un excès de zinc dans les couches de ZnO. Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, il est possible de doper ces couches. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels.

### I.2.4.2 Comportement non ohmique de ZnO

De plus, selon l'état de surface de l'oxyde de zinc, il peut avoir un comportement de varistances (comportement non ohmique avec une transition entre l'état conducteur et l'état isolant). Une varistance est connue comme étant un matériau dont sa résistance varie avec la tension. (Figure I.4)



**Figure I.4:** Caractéristique d'une varistance.

Une varistance se présente sous forme d'un disque fabriqué à base d'agglomérats de grains de ZnO séparés par une couche riche en Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> responsable de l'effet de varistance. [21] Cet effet est dû aux barrières de potentiel aux joints de grains au voisinage desquels sont piégés les charges libres. Les joints de grains représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent passer. Plus il y a de joints de grains et plus les électrons sont ralentis, et donc, plus leur mobilité est réduite.

#### **I.2.4.3 Propriétés piézoélectriques de ZnO**

C'est en tant que matériau piézoélectrique que l'oxyde de zinc est utilisé dans le domaine des capteurs et micro-capteurs à couplage thermomécanique. C'est la propriété d'un matériau à générer une tension électrique suite à l'application d'une force mécanique. Le premier film de ZnO réalisé par pulvérisation date de 1965. Le ZnO fut le premier matériau piézoélectrique en couches minces à être commercialisé. L'orientation de son axe c doit être perpendiculaire au substrat pour que l'effet piézo-électrique puisse être utilisé. L'effet piézoélectrique de l'oxyde de zinc a été montré par Song et al [22]. Il y a transformation d'une énergie mécanique en électricité lorsque le fil de ZnO est plié sous l'action d'une pointe AFM. Un signal électrique est provoqué par la déformation. Celle-ci entraîne l'apparition de charges électriques (piézoélectricité). ZnO est un bon candidat pour le transport des charges, il devient donc un bon matériau pour les électrodes. [23]

Ainsi l'oxyde de zinc est exceptionnellement riche de nombreuses propriétés physiques (optiques, électriques et mécaniques) qui dépendent de la morphologie et de l'état de surface du matériau.

### **I.3 Quelques exemples d'applications de ZnO**

#### **I.3.1 Varistances**

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions. Des varistances à base d'oxyde de zinc ou des éclateurs sont commercialisées comme parafoudres. Ils permettent d'écouler les courants de foudre. La forte non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. Par exemple, lorsque le courant est multiplié par  $10^7$ , la tension n'est multipliée que par 1,8. [20] Ainsi, en 1989 sur 15 000 parafoudres de ce type installés par

EDF, après dix huit mois d'expérimentation, seules deux défaillances ont été constatées ; et les caractéristiques, vérifiées par des essais, n'avaient pas varié.

### I.3.2 Capteurs de gaz

Les oxydes métalliques tels que SnO<sub>2</sub> [24], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25] ou ZnO [26] sont des semiconducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H<sub>2</sub>...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. On citera à titre d'exemple quelques références bibliographiques relatives à l'utilisation de couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone [27, 28].

### I.3.3 Protection UV

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle...), curatif (produits hygiène et soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) sont utilisés dans les crèmes solaires.

Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de transparence sont imposées : le matériau ne doit pas absorber dans le visible. Un tel matériau peut alors être transparent ou blanc selon sa morphologie et le milieu dans lequel il est dispersé. Tout dépend de son indice de réfraction et de sa granulométrie. En effet un matériau n'absorbant pas dans le visible, peut néanmoins présenter une coloration blanche par diffusion en raison d'un indice de réfraction dans le visible trop élevé ou des particules trop larges. Il en va ainsi de la grande majorité des absorbeurs UV actuels (TiO<sub>2</sub> et ZnO) qui ne sont, en fait, que des pigments blancs dont l'application première a été détournée. Des films minces de ZnO de bonnes conductivités et possédant une forte transparence dans le visible ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires. [29]

### I.3.4 La spintronique et le ZnO

La spintronique ou électronique de spin est une thématique de recherche récente qui se situe à l'interface entre électronique et magnétisme elle consiste à utiliser le spin de l'électron, en plus de sa charge, pour coder l'information. En effet, l'électronique classique est basée sur le contrôle des porteurs, électrons de charge négative et trous de charge positive. La plupart des composants sont réalisés à partir des semi-conducteurs, majoritairement le silicium. Cette technologie fait intervenir des processus complexes d'injection et de recombinaison de porteurs (électrons et trous), dont on peut faire varier les caractéristiques par dopage ou par réalisation d'hétérostructures en multicouches. Une autre famille de composants est réalisée à partir de matériaux magnétiques. Ceux-ci utilisent une caractéristique quantique des électrons; ces charges électriques en mouvement de rotation sur elles mêmes possèdent un moment magnétique propre appelé spin. Le spin, qui était totalement négligé jusqu'alors dans les applications de la microélectronique classique, donne lieu à des phénomènes physiques nouveaux qui offrent des perspectives intéressantes pour le stockage d'informations (vitesse de commutation, consommation...). C'est pourquoi la spintronique a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique comme alternative à l'électronique classique dont la miniaturisation devient de plus en plus compliquée.

En 1988, l'équipe d'Albert Fert met en évidence l'utilisation du spin de l'électron à travers la magnétorésistance géante [30] dans des multicouches Fe/Cr. Cet effet de magnétorésistance se manifeste dans des structures multicouches alternant matériau ferromagnétique et matériau non magnétique. Sous l'application d'un champ magnétique externe, la résistance électrique de l'ensemble diminue considérablement. Ce phénomène s'explique par le passage d'un état antiparallèle à un état parallèle des couches magnétiques successives.

Les études sur l'oxyde ZnO dopé par un élément de transition pour une application les semi-conducteurs magnétiques dilués (Diluted Magnetic Semiconductor DMS) ont explosé ces dernières années, passant de 70 publications en 2003 à plus de 300 en 2007 [31]. Outre l'intéressant challenge d'avoir un matériau ferromagnétique à température ambiante, l'engouement pour ce sujet réside aussi dans la diversité des résultats. En effet, suivant les auteurs, les matériaux présentent soit un comportement ferromagnétique soit un comportement paramagnétique ou superparamagnétique.

Dans une étude menée récemment par Pan et al qui ont travaillé sur les métaux de transition (TM) tels que Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu...[31], les auteurs ont essayé de trouver une corrélation entre les différents paramètres d'entrée (substrat, technique de dépôt, conditions

opérateurs...) et les propriétés magnétiques des films minces obtenus. Même si aucune corrélation n'a été trouvée, plusieurs auteurs s'accordent à dire que les propriétés magnétiques dépendent de la technique de préparation mais qu'il est cependant difficile d'être reproductible [32]. Par ailleurs, l'ordre magnétique obtenu est sensible à la mise en forme. Ainsi les résultats sont très différents selon que les matériaux sont sous forme pulvérulente ou sous forme massive (films ou céramiques denses).

Finalement, l'intérêt pour ZnO : TM réside dans l'application potentielle de ces matériaux mais surtout dans la volonté de comprendre les différents processus mis en jeu afin de moduler les propriétés magnétiques.

## **I.4 Techniques d'élaboration des couches minces**

Différentes techniques sont utilisées pour déposer les couches minces de ZnO. Parmi lesquelles, nous pouvons citer l'épitaxie par jets moléculaires (MBE : Molecular Beam Epitaxy) [33-36], la pulvérisation cathodique (sputtering) [37-40], le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD : Chemical Vapor Deposition) [41-44], l'évaporation sous vide [45-48], L'ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition) [49-52], sol gel [53-56] et le spray pyrolyse [57-60].

### **I.4.1 Dépôts chimiques en phase vapeur**

La CVD est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est fréquemment utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Souvent, des sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction.

Il existe plusieurs formes de CVD. Ces procédés changent les uns des autres selon le moyen dont les réactions chimiques sont initiées et par les conditions du procédé.

- Classification selon la pression totale

- Atmospheric pressure CVD (APCVD) - CVD réalisée à pression atmosphérique.

- Low-pressure CVD (LPCVD) - CVD réalisée à pression sous-atmosphérique. Les pressions réduites tendent à diminuer les réactions en phase gazeuse non désirées et augmentent l'uniformité des films le long des substrats. La majorité des procédés CVD actuel sont soit LPCVD soit UHVCVD.
  - Ultrahigh vacuum CVD (UHVCVD) - CVD réalisée à pression particulièrement basse, typiquement sous  $10^{-6}$  Pa. NB : dans d'autres champs, une sous-division entre "high" et "ultra-high vacuum " est courante, se situant fréquemment à  $10^{-7}$  Pa.
  - Microwave plasma-assisted CVD (MPCVD)
  - Plasma-Enhanced CVD (PECVD) - dans lequel un plasma est utilisé pour augmenter le taux de réactions des précurseurs. Cette variante permet le dépôt à des températures plus faibles (la température étant fréquemment un point bloquant).
- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression [61].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Occasionnellement, les fortes températures de dépôt génèrent des contraintes résiduelles importantes au cours de la phase de refroidissement.

Ces contraintes dépendent fortement des caractéristiques mécaniques du substrat et de la couche à déposer, et peuvent avoir un impact sur la qualité du film et ses performances en service.

#### **I.4.2 Dépôts physique en phase vapeur**

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche par condensation

#### I.4.2.1 L'évaporation sous vide

L'évaporation sous vide repose sur deux processus élémentaires : l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat. Cela ressemble quelque peu au procédé qui voit l'eau liquide apparaître sur le couvercle d'une casserole d'eau bouillante : l'eau liquide est évaporée et se recondense sur le couvercle qui est l'équivalent de la cible du dépôt.

L'évaporation a lieu sous vide, dans ces conditions, les particules de matière peuvent se propager jusqu'à la cible sans collision avec d'autres particules. Par exemple dans un vide de  $10^{-4}$ Pa, une particule de 0.4-nm de diamètre a un libre parcours moyen de 60 m, c'est-à-dire qu'elle peut parcourir en moyenne soixante mètres avant de rentrer en collision avec une autre particule. Les objets chauffés, i. e. le filament chauffant), produisent des vapeurs parasites qui limitent la qualité du vide dans la chambre de dépôt.

La collision de différents atomes durant l'évaporation peut provoquer des réactions susceptibles de modifier la nature du dépôt souhaité. Par exemple en présence d'oxygène, l'aluminium formera de l'oxyde d'aluminium. Ce phénomène peut aussi diminuer la quantité de vapeur déposée.

#### I.4.2.2 L'ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène.

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique que nous allons présenter ci-dessous [62]

### **I.4.2.3 La pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique (ou sputtering) est une technique qui synthétise un matériau sur un substrat à partir d'une source solide appelée cible. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat et forment le film. La vitesse de croissance étant plus élevée, l'incorporation d'impuretés est moindre.

## **I.4.3 Technique de Spray**

### **I.4.3.1. Principe**

Le travail de cette thèse porte sur le dépôt de couches minces de ZnO par Spray ultrasonique. Par conséquent, dans ce qui suit nous présenterons le fonctionnement de spray. Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type

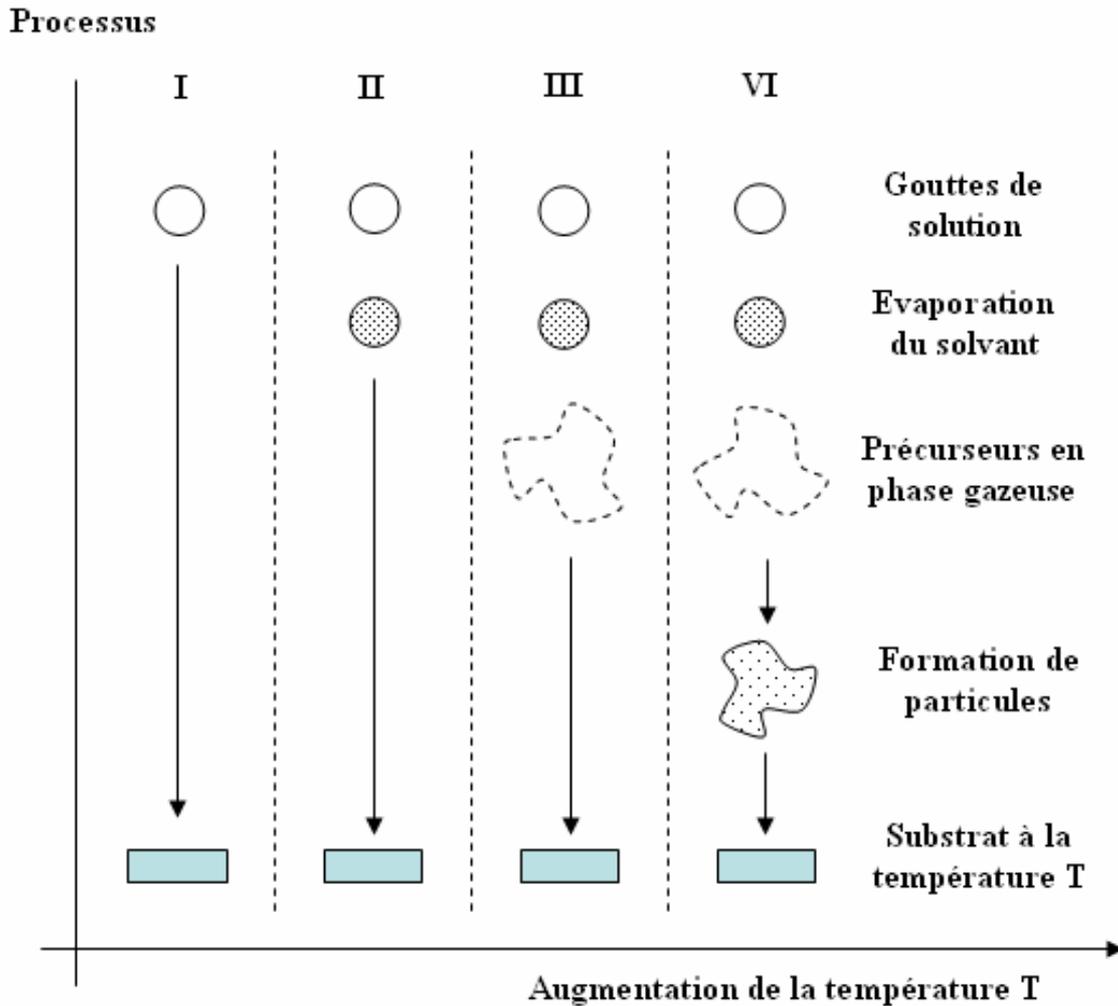
L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la figure I.5 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

**Processus I** : Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ( $<1 \mu\text{m}$ ). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

**Processus II** : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

**Processus III** : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de spray. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion

**Processus IV** : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de spray). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.



**Figure I.5:** Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray selon la température de dépôt.

Le processus III est une réaction équivalente au procédé de spray mais avec les facilités des dépôts de spray pyrolyse. Cette technique de dépôt est appelée : Spray CVD. Pour optimiser le processus III, une géométrie horizontale a été envisagée.

Afin de compléter le réacteur, nous avons besoin d'un générateur de spray. En effet, l'atomisation de la solution contenant le précurseur est le premier moment clé du processus de spray CVD. Trois méthodes majeures sont utilisées dans la génération d'aérosol :

**Le jet d'aérosol pneumatique:** Un aérosol pneumatique utilise l'énergie d'un gaz comprimé pour disperser un jet de liquide. Comparée à la technique ultrasonique, la génération pneumatique donne lieu à une taille de goutte plus grande et une distribution des diamètres plus large. Cette taille dépend du débit de gaz et de liquide, de la forme des orifices et de la tension de surface du liquide. Ce principe est souvent utilisé en spray pyrolyse avec une configuration verticale car il peut donner une vitesse très élevée aux gouttes grâce à un débit de gaz important.

**Le générateur ultrasonique :** Ce système est le plus répandu. Il crée un brouillard en soumettant une solution à une vibration haute fréquence générée par un transducteur ultrasonique. Ce dispositif délivre des gouttes de diamètre très faible. La taille des gouttes dépend des propriétés physiques de la solution atomisée et de la fréquence du générateur. Sa distribution est généralement comprise entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ .

**L'atomisation électrostatique :** Cette génération de spray peut être réalisée par différentes voies. La première est d'utiliser un autre système pour générer les gouttes comme un générateur ultrasonique puis de charger les gouttes en appliquant une différence de potentiel. Elles se dirigent alors vers le substrat chaud. La seconde est de générer directement le spray en appliquant un potentiel électrique à une buse de pulvérisation, entraînant l'atomisation du liquide et formant un cône de Taylor à la sortie du système. Pour cette dernière voie, la taille des gouttes dépend du débit de liquide, de sa conductivité électrique, de sa permittivité et du courant appliqué.

**L'injection pulsée :** Ce système génère le spray par un dispositif électro-mécanique. Le procédé est réalisé sous haute ou très haute pression. Un circuit électronique contrôle l'ouverture d'électrovannes laissant passer le liquide à atomiser. Le liquide est ensuite mélangé à un gaz. Le contrôle des paramètres d'un tel dispositif se fait en contrôlant précisément les débits massiques de liquides et de gaz utilisés. Le diamètre des gouttes est faible, autour de 10  $\mu\text{m}$ . De tels systèmes sont employés dans les injecteurs automobiles. Le transport du spray généré est la deuxième étape importante du processus de Spray. Les gaz porteurs assurent ce rôle. Ils sont utilisés pour assister la génération du spray et le transport de celui-ci dans la zone de réaction. L'argon et l'azote sont les gaz inertes utilisés les plus communs, tandis que de l'air comprimé est généralement utilisé pour déposer des oxydes. Des

gaz réactifs tels que H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> peuvent être introduits lors du dépôt pour favoriser la croissance des couches.

A l'approche de la surface chaude du substrat, le phénomène dominant devient l'évaporation du spray avant la décomposition et / ou la réaction chimique des réactants (Processus III). Durant cette évaporation, le diamètre  $d_p$  d'une goutte diminue en fonction du temps à température et pression constante selon la formule suivante:

$$d_p^2 = d_0^2 - 8t \frac{C_A D}{C_p} \ln \left( \frac{1 - \chi_{A,\infty}}{1 - \chi_{As}} \right) \quad (\text{Eq I.1})$$

Ou :

$d_0$  : le diamètre à l'instant  $t = 0$

$t$  : le temps

$C_A$  : la concentration du précurseur dans la phase gazeuse

$C_p$  : la concentration du précurseur dans la phase liquide

$D$  : la diffusivité du précurseur dans le gaz porteur

$\chi_{As}$  : la fraction molaire du précurseur à la surface de la goutte

$\chi_{A\infty}$  : la fraction molaire du précurseur loin de la goutte

La durée d'une évaporation complète peut être estimée en prenant  $d_p$  égal à 0 dans la formule précédente. Ceci correspond à une évaporation complète au bout d'un temps caractéristique  $\tau_{\text{evap}}$ , défini selon la relation suivante :

$$\tau_{\text{evap}} = \frac{d_0^2}{8 \frac{C_A \cdot D}{C_p} \ln \left( \frac{1 - \chi_{A,\infty}}{1 - \chi_{As}} \right)} \quad (\text{Eq I.2})$$

Le temps  $\tau_{\text{evap}}$  est proportionnel au carré de la taille des gouttes initiales. Par conséquent, une taille de gouttes la plus petite possible pendant l'atomisation favorisera un temps d'évaporation le plus court possible. Dès lors, notre premier choix s'est porté sur l'atomisation ultrasonique qui assure une taille de gouttes minimum. Ce procédé de génération de spray est détaillé dans la partie suivante.

### I.4.3.2. Théorie de l'atomisation

Dans cette partie, l'atomisation d'une solution sera détaillée pour un générateur ultrasonique. Nous allons expliquer les phénomènes physiques mis en jeu pour réaliser l'atomisation d'un point de vue théorique: du transducteur à la génération des gouttes.

La céramique piézoélectrique est un transducteur, *i.e.* un dispositif convertissant une grandeur physique en une autre, électrique en onde mécanique (acoustique dans notre cas).

Les hypothèses suivantes ont été faites sur le transducteur :

- émetteur vibrant circulaire
- émission harmonique continue
- milieu de propagation homogène, isotrope et dispersif.

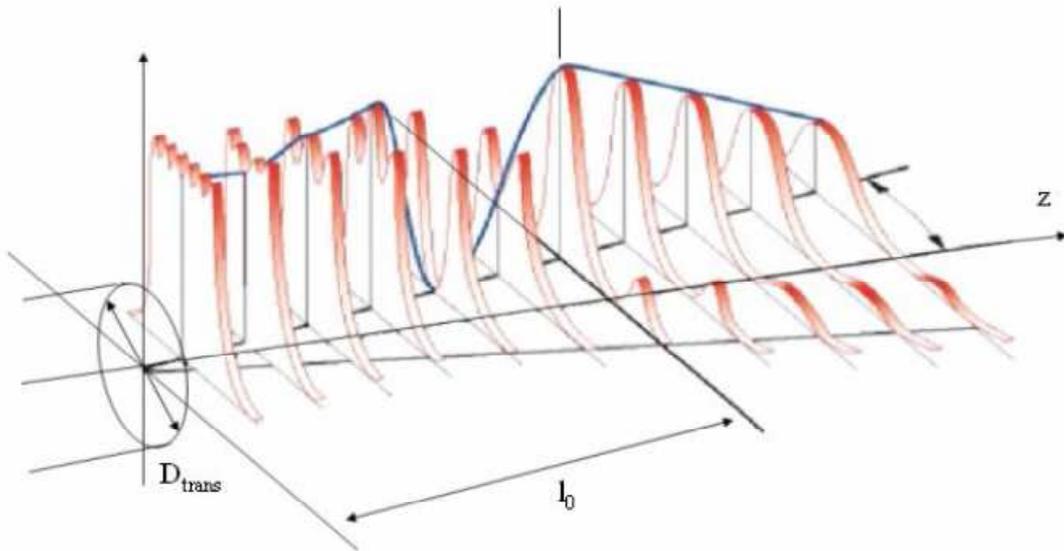
D'après les hypothèses ci-dessus, l'onde acoustique émise par le piézoélectrique a l'allure représentée sur la figure I.6. Les courbes rouges représentent l'évolution du champ acoustique en fonction de la distance au transducteur. La courbe bleue, quant à elle, symbolise le maximum de ce champ. La distance caractéristique  $l_0$  représente la position du maximum de ce champ par rapport au transducteur. Si la hauteur de liquide recouvrant le transducteur est située à la distance  $l_0$ , alors l'atomisation sera optimale. Cette distance  $l_0$  est définie selon la formule suivante :

$$l_0 = \frac{D_{trans}^2}{4.\lambda} \quad (\text{Eq I.3})$$

Où :

$D_{trans}$  : le diamètre du transducteur ultrasonique

$\lambda$  : la longueur d'onde de propagation du champ acoustique

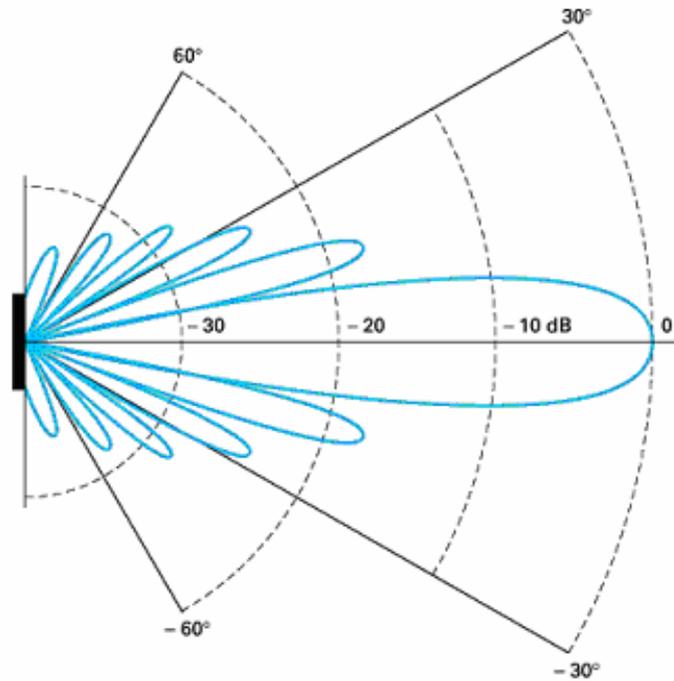


**Figure I.6:** Champ acoustique théorique d'un transducteur circulaire.

Par exemple, le calcul de  $\lambda_0$  est réalisé pour le cas de l'eau. La vitesse du son dans l'eau est égale à 1480 m/s. La fréquence du transducteur du réacteur est égale à 1.7 MHz. D'après les deux données précédentes, la longueur de l'onde acoustique est de  $8.7 \times 10^{-4}$  m. Avec un diamètre  $D_{trans}$  de 15 mm, le calcul de  $\lambda_0$  donne une valeur de 64.6 mm dans le cas de l'eau. L'atomisation sera donc maximale pour cette hauteur d'eau [63].

Du point de vue de la puissance rayonnée par le transducteur, l'essentiel est rayonné dans un cône d'angle  $\alpha$ , défini par la relation suivante :

$\alpha(rad) = 1.22 \frac{\lambda}{D_{trans}}$  soit  $\alpha = 4^\circ$  Ce jet de puissance est représenté théoriquement sur la figure I.7



**Figure I.7:** L'énergie rayonnée est, pour l'essentiel, contenue dans le lobe central (l'amplitude du premier lobe secondaire n'est que 0,133 fois celle du lobe principal)

Dans le tableau I.1 nous présentons les propriétés de ZnO de type n déposés avec différentes techniques.

Type de ZnO	Méthode de dépôt	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$T_{moy}$ (%)	$\Phi_{TC}$ ( $10^{-3} \Omega^{-1}$ )	$E_g$ (eV)	$n$	$nV$ ( $cm^{-3}$ )	$\mu$ ( $cm^2/(V.s)$ )	Réf.
ZnO	spray	$10^{-2}$	90		3.31	2.54			[64]
ZnO	ALD	$4 \times 10^{-3}$					$4.3 \times 10^{20}$	33	[65]
ZnO:In	Sputtering	$2 \times 10^{-2}$	>80	3.29		1.85	$7 \times 10^{19}$	1.9	[66]
ZnO:Ga	Sputtering	0.03	>85		3.59		$10 \times 10^{20}$	10	[67]
ZnO:Ga	Spray	$2 \times 10^{-3}$	>82	6.87	3.4				[68]
ZnO:Al	Sputtering	0.01	90		3.52		$4.7 \times 10^{20}$	1.47	[69]
ZnO:Al	CVD	$3.3 \times 10^{-4}$	85	49.2			$8 \times 10^{20}$	35	[70]

**Tableau I.1 :** Propriétés de ZnO de type n déposés avec différentes techniques

**I.5 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons montré l'importance de l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés variées. Ces propriétés optiques et électriques font de lui un sérieux candidat pour plusieurs applications, aussi nous avons cité quelques méthodes de dépôt pour les couches minces du ZnO, en particulier nous avons donné le principe général de la technique de spray.

**Références du premier chapitre**

- [1] A.J. Skinner, J.P. LaFemina, *Physical Review B* 45 (1992) 3557.
- [2] J.E. Jaffe, A.C. Hess, *Physical Review B* 48 (1993) 7903.
- [3] M.W. Allen, P. Miller, R.J. Reeves, S.M. Durbin, *Applied Physics Letter* 90 (2007) 062104.
- [4] J.G. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, *Physical Review B* 69 (2004) 094306.
- [5] G.A. Torchia, J.A. Muñoz, F. Cussó, F. Jaque, J.O. Tocho; *Journal of Luminescence* 92 (2001) 317.
- [6] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Applied Physics Letter* 79 (2001) 988.
- [7] W.H. Brumage, C.F. Dorman, C.R. Quade, *Physical Review B* 63 (2001) 1044111.
- [8] C. Messaoudi, S. Abd-lefdil, D. Sayah, M. Cadene, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 1 (1998) 181.
- [9] M.L. Steigerwald, L. Brus, *Accounts of Chemical Research* 23 (1990) 183.
- [10] L. Brus, *Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 2555.
- [11] A. Teke, Ü. Özgür, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, H.O. Everitt; *Physical Review B* 70 (2004) 195207.
- [12] L. Brus; *Journal of Physical Chemistry* 79 (1983) 5566.
- [13] Y.-F. Gao, M. Nagai, Y. Masuda, F. Sato, K. Koumoto; *Journal of Crystal Growth* 286 (2006) 445.
- [14] C.G. Van de Walle; *Physica B* 308–310 (2001) 899.
- [15] S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, B. Lounis; *Nano Letter* 5 (2005) 515.
- [16] I. Shalish, H. Temkin, V. Narayanamurti; *Physical Review B* 69 (2004) 245401.
- [17] L.S. Vlasenko, G.D. Watkins; *Physica B* 376–377 (2006) 677.
- [18] L.M. Kukreja, S. Barik, P. Misra; *Journal of Crystal Growth* 268 (2004) 531.
- [19] M. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, B. Chaudret, *Chem. Phys. Chem.* 7 (2006) 2392.
- [20] Carole Pages, « Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation », thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse (2007).
- [21] S.C. Pillai, J.M. Kelly, D.E. McCormack, P. O'Brien, R. Ramesh, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2586.
- [22] Z.L. Wang J. Song; *Science*, 312 (2006) 242.

- [23] V. Noack, H. Weller, A. Eychmüller; *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 8514.
- [24] Le Viet Thong, Le Thi Ngoc Loan, Nguyen Van Hieu; *Sensors and Actuators B* 150 (2010) 112.
- [25] Ahsanulhaq Qurashi, E.M. El-Maghraby, Toshinari Yamazaki, Toshio Kikuta; *Sensors and Actuators B: Chemical* 147 (2010) 48.
- [26] Nittaya Tamaekong, Chaikarn Liewhiran, Anurat Wisitsoraat, Sukon Phanichphant; *Sensors* 10 (2010) 7863.
- [27] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology* 17 (2006) 4995.
- [28] Z.L. Wang, *Adv. Mater.* 15 (2003)432.
- [29] K. Westermark, H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 10108.
- [30] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas; *Physical Review Letters* 61 (1988) 2472.
- [31] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, and F. Zeng; *Materials Science & Engineering R62* (2008) 1.
- [32] T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki; *Applied Surface Science* 223 (2004) 62.
- [33] A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Sakurai, Y. Yoshida, H. Koinuma, P. Yu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, Y. Segawa ; *Materials Science and Engineering B* 54 (1998) 24.
- [34] Hang Ju Ko, Yefan Chen, Soon Ku Hong, Takafumi Yao ; *Journal of Crystal Growth* 209 (2000) 816.
- [35] K. Ogata, K. Sakurai, Sz. Fujita, Sg. Fujita, K. Matsushige; *Journal of Crystal Growth* 214-215 (2000) 312.
- [36] A. El-Shaer, A. Che Mofor, A. Bakin, M. Kreye, A. Waag; *Superlattices and Microstructures* 38 (2005) 265.
- [37] Wei Gao, Zhengwei Li; *Ceramics International* 30 (2004) 1155.
- [38] H.S. Yoon, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, D.K. Choi, D.H. Kim, W.M. Kim; *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1366.
- [39] Xuhu Yu, Jin Ma, Feng Ji, Yuheng Wang, Xijian Zhang, Chuanfu Cheng, Honglei Ma; *Applied Surface Science* 239 (2005) 222.
- [40] Chul-Hwan Choi, Seon-Hyo Kim; *Journal of Crystal Growth* 283 (2005) 170.
- [41] K. Haga, M. Kamidaira, Y. Kashiwaba, T. Sekiguchi, H. Watanabe; *Journal of Crystal Growth* 214-215 (2000) 77.

- [42] A. Martín, J.P. Espinos, A. Justo, J.P. Holgado, F. Yubero, A.R. Gonzalez-Elipé; *Surface and Coatings Technology* 151 –152 (2002) 289.
- [43] Jianguo Lu, Zhizhen Ye, Lei Wang, Jingyun Huang, Binghui Zhao; *Materials Science in Semiconductor Processing* 5 (2003) 491.
- [44] M. Purica, E. Budianu , E. Rusu , M. Danila , R. Gavrilă; *Thin Solid Films* 403 –404 (2002) 485.
- [45] R. Al Asmar, G. Ferblantier, J.L. Sauvajol, A. Giani, A. Khoury, A. Foucaran; *Microelectronics Journal* 36 (2005) 694.
- [46] S. N. Fatimah Hasim, M.A. Abdul Hamid, R. Shamsudin, A. Jalar; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009) 1501.
- [47] G. Gordillo, C. Calderon, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 69 (2001) 251.
- [48] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, M. Jacquet ; *Applied Surface Science* 252 (2006) 5594.
- [49] S.J. Henley, M.N.R. Ashfold, D. Cherns; *Surface and Coatings Technology* 177 –178 (2004) 271.
- [50] Toshihiko Maemoto, Nobuyasu Ichiba, Shigehiko Sasa, Masataka Inoue, *Thin Solid Films* 486 (2005) 174.
- [51] Tae Hyun Kim, Jin Jae Park, Sang Hwan Nam, Hye Sun Park, Nu Ri Cheong, Jae Kyu Song , SeungMin Park; *Applied Surface Science* 255 (2009) 5264.
- [52] E. Fazio, A.M. Mezzasalma, G. Mondio, T. Serafino, F. Barreca, F. Caridi; *Applied Surface Science* 257 (2011) 2298.
- [53] Davood Raoufi, Taha Raoufi; *Applied Surface Science* 255 (2009) 5812.
- [54] Zhifeng Liu, Zhengguo Jin, Wei Li, Jijun Qiu; *Materials Letters* 59 (2005) 3620 .
- [55] Yaoming Li, Linhua Xu, Xiangyin Li, Xingquan Shen, Ailing Wang; *Applied Surface Science* 256 (2010) 4543.
- [56] Young-Sung Kim, Weon-Pil Tai; *Applied Surface Science* 253 (2007) 4911.
- [57] Emin Bacaksiz, Serdar Aksu, Salih Yılmaz, Mehmet Parlak, Mustafa Altunbaş; *Thin Solid Films* 518 (2010) 4076.
- [58] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martín , M. Gabas , E. Dalchiale , J.R. Ramos-Barrado; *Thin Solid Films* 426 (2003) 68.
- [59] R. Romero, M.C. López, D. Leinen, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado; *Materials Science and Engineering B* 110 (2004) 87.
- [60] S.M. Rozati, Sh. Akesteh; *Materials Characterization* 58 (2007) 319.
- [61] <http://www.Wikelectro.com>

- [62] Abdellah Moustaghfir « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc Application à la photoprotection du polycarbonate », thèse de doctorat, université Blaise Pascal (2004).
- [63] Jérôme Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », thèse de doctorat, Laboratoire d'Arts et Métiers ParisTech d'Angers (2009).
- [64] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim; *Applied Surface Science* 252 (2006) 7844.
- [65] A. Yamada, B. Sang, M. Konagai; *Applied Surface Science* 112 (1997) 216.
- [66] A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chaudhuri, and A.K. Pal; *Thin Solid Films* 204 (1991) 255.
- [67] B.H. Choi, H.B. Im, J.S. Song, and K.H. Yoon; *Thin Solid Films* 194 (1990) 712.
- [68] M. de la L. Olvera, H. Gómez, and A. Maldonado; *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007)1449.
- [69] D.S. Ghosh, L. Martinez, S. Giurgola, P. Vergani, and V. Pruneri; *Optics Letters* 34 (2009) 325.
- [70] J. Hu, R.G. Gordon, *Journal of Applied Physics* 71 (1992) 880.

# **Chapitre II. Les propriétés physiques de l'oxyde de Zinc et le dopage**

## II.1 Introduction

Les défauts intrinsèques dans le ZnO induisent un dopage : lacunes d'anion et de cation, anion et cation en position interstitielle. Parmi ces impuretés, les lacunes neutres d'anion et les lacunes neutres de cation. Ces niveaux de défauts intrinsèques vont créer des niveaux donneurs et accepteurs qui vont piéger les électrons et les trous. La présence de tels niveaux va donc limiter l'efficacité du dopage de type n ou de type p dans le ZnO. Donc avant de parler du dopage on parle des défauts de ZnO. Ensuite nous allons parler du dopage et de son effet sur les propriétés physique du ZnO. Ensuite on décrira quelques généralités sur l'optique non linéaire.

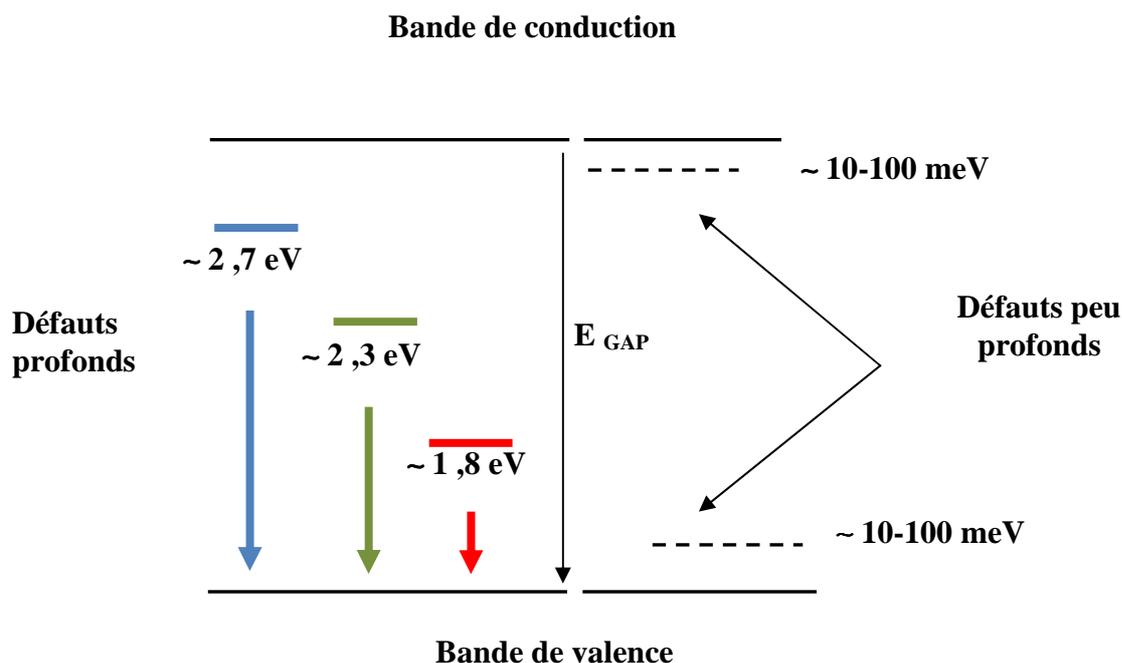
## II.2 Les défauts dans le ZnO

### II.2.1 Influence des défauts sur les propriétés optoélectroniques

Nous allons considérer un ZnO réel, c'est-à-dire un ZnO possédant des défauts non intentionnellement introduits. Ces défauts peuvent être des impuretés, des défauts de cristallinité tels des atomes interstitiels, des lacunes, des défauts étendus comme les dislocations, ou encore des molécules adsorbées à la surface qui agiront de la même façon qu'un défaut de surface. Quels qu'ils soient, ces défauts vont considérablement influencer sur les propriétés électroniques du ZnO.

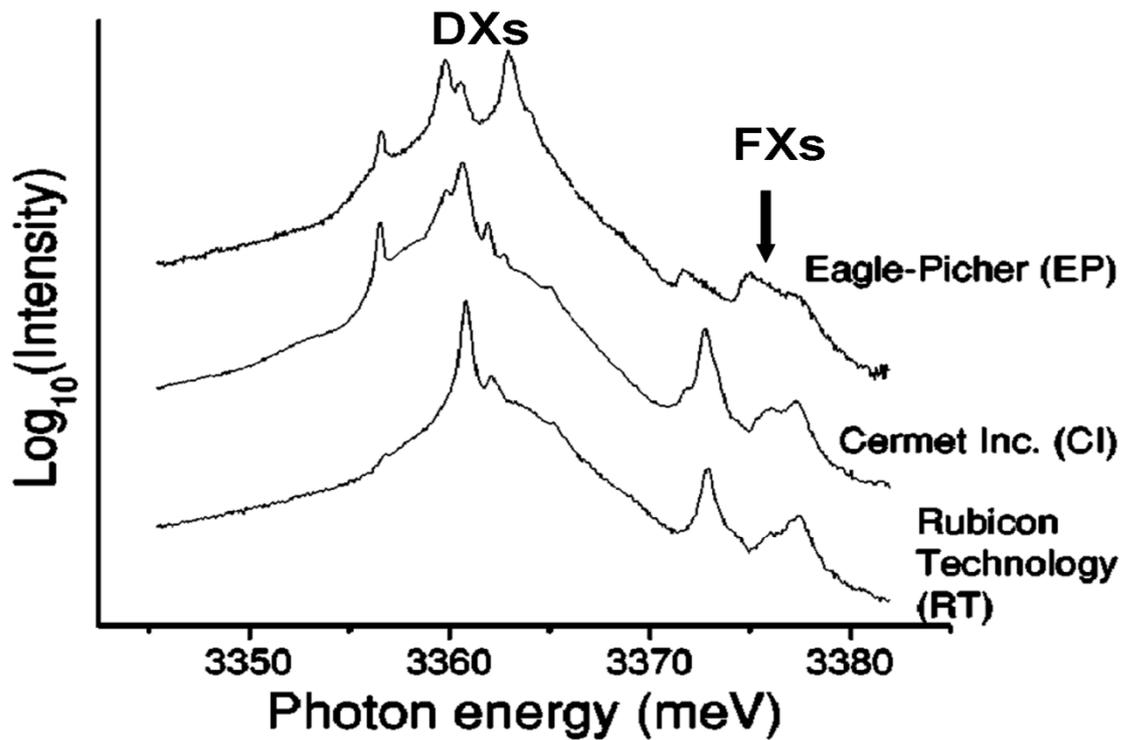
#### II.2.1.1 Défauts et luminescence

Les défauts de volume non intentionnellement introduits dans la structure peuvent agir de différentes façons sur la luminescence du ZnO, en fonction de leur position énergétique au sein de la bande interdite. On distingue ainsi les défauts dits "profonds", dont les niveaux énergétiques sont implantés à quelques centaines de meV ou quelques eV des bandes de valence et de conduction, des défauts dit "peu profonds" situés eux à quelques dizaines de meV de ces mêmes bandes. Ces derniers défauts sont des défauts "dopants", dont nous avons vu précédemment qu'ils pouvaient piéger les excitons à basse température.



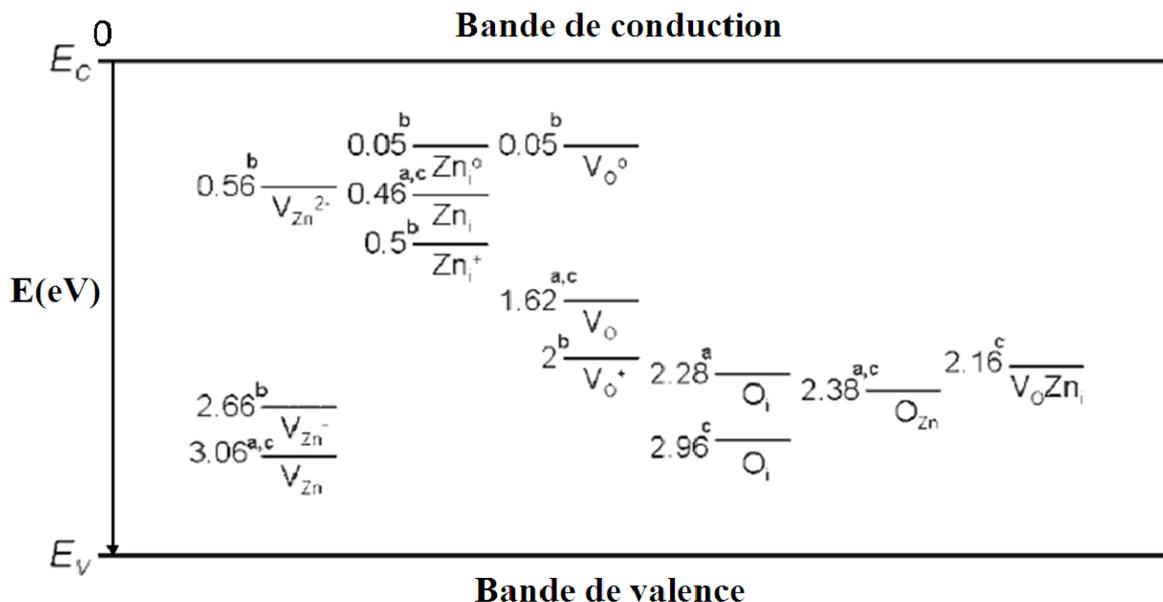
**Figure II.1:** Implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds

La figure II.1 donne une représentation schématisée de la position de ces défauts dans le "gap" du ZnO. Le passage d'un ZnO idéal à un ZnO réel n'aura pas d'autre incidence sur la luminescence excitonique que l'apparition de multiples pics de luminescence dus aux défauts peu profonds, comme on peut le voir sur la figure II.2. La complexité du spectre obtenu va ainsi singulièrement compliquer l'attribution des pics aux différents défauts, ces défauts étant des impuretés résiduelles de type donneurs dont la présence dépend du procédé de synthèse Grabowska et al. [1]. Les excitons piégés sur ces défauts peu profonds présentent des propriétés intéressantes car leur temps de vie radiatif est de l'ordre de la centaine de picoseconde, ce qui est bien plus important que le temps attendu pour des transitions dipolaires. Différents modèles théoriques ont été proposés pour expliquer cette particularité, la plupart d'entre eux reposant sur le concept de force d'oscillateur géante. La présence de niveaux d'énergie suffisamment profonds dans le "gap" induit une luminescence dans le visible, y compris à température ambiante. Ainsi, dans ZnO, la luminescence des défauts profonds s'étend du bleu au rouge selon les défauts considérés.



**Figure II.2:** Luminescence excitonique à 7,5 K de différents défauts dans le ZnO de différentes origines.

On peut ainsi couvrir une large plage de longueurs d'onde et obtenir une lumière blanche en combinant les bons défauts [2, 3]. Si l'on considère uniquement les défauts les plus fréquents, c'est-à-dire les lacunes ou les atomes interstitiels de zinc et/ou d'oxygène, on peut déjà obtenir des niveaux d'énergie très différents comme le montre la figure II.3. Il n'y a cependant pas de consensus sur la structure intime des défauts participants à cette luminescence [4].



**Figure II.3:** Bande interdite de ZnO avec les différents niveaux de défauts profonds issus de calculs et associés aux lacunes  $V_{Zn}$  et  $V_O$  et atomes interstitiels  $O_i$  et  $Zn_i$  de zinc et d'oxygène.

### II.2.1.2 Influence des défauts sur le transport électronique et le dopage

Nous venons de voir que les défauts peu profonds avaient les mêmes propriétés optiques que les défauts intentionnellement introduits pour doper ZnO. Il en est de même pour le transport électronique. Ainsi, quel que soit le moyen de synthèse employé, des expériences d'effet Hall ont révélé que la plupart de ZnO est naturellement massivement dopé n à hauteur de  $10^{16}$ - $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [5]. L'origine de ce dopage a longtemps été un sujet très controversé. Cependant, depuis quelques années un quasi consensus a été atteint pour considérer que ce dopage résiduel était causé par la présence d'hydrogène [6]. En effet, différentes études ont montrées que l'hydrogène pouvait facilement diffuser au sein du réseau cristallin et interagir avec les défauts ponctuels pour former des complexes plus stables [7, 8], bien que l'hydrogène soit présent en trace dans la majorité des semiconducteurs, il a généralement un rôle amphotère en ce qui concerne le dopage, c'est-à-dire qu'il est autant donneur qu'accepteur. Or, il se trouve qu'il se comporte comme un donneur dans ZnO et ne peut donc plus s'autocompenser. Cette particularité est dommageable pour le contrôle du dopage n comme pour l'obtention de dopage de type p. En effet, dans le cas d'un dopage n résiduel, il faut compenser la présence des donneurs par autant d'accepteurs avant de pouvoir commencer à réellement doper p l'échantillon considéré. Cependant on peut tenter de surmonter cette difficulté par l'introduction massive de dopants p. Cette opération a été réalisée par différentes équipes, qui

ont pu constater que les échantillons de ZnO dopés p n'étaient pas stables au cours du temps. Ainsi, le dopage p diminuait jusqu'à ce que l'échantillon redevienne de type n au bout de quelques semaines voir quelques mois [9]. Cette disparition du dopage p est due à l'immiscibilité dans ZnO des dopants p usuellement utilisés pour doper les semiconducteurs II-VI [10]. Cette instabilité thermodynamique conduit à la diffusion des dopants au sein du cristal jusqu'à la surface, et donc à la disparition du dopage p. C'est pourquoi le dopage p de ZnO reste actuellement un défi majeur. Ce défi a été relevé par quelques équipes mais le résultat n'est pas toujours aussi efficace qu'attendu, et le dopage s'effectue souvent au prix de moyens expérimentaux plus lourds, comme par exemple l'hétéro épitaxie modulée [11].

Enfin, il existe un dernier type de défauts influant sur les propriétés de transports électroniques : les défauts de surface. Plusieurs études ont en effet mis en évidence la grande dépendance de la conductivité avec l'environnement de l'échantillon. Cette dépendance est essentiellement due à l'adsorption des molécules environnantes, qui vont modifier les propriétés électroniques en surface du monocristal [12] et piéger les charges situées à la surface de ZnO, ce qui induit une baisse de la conductivité. Cette propriété physico-chimique de ZnO est à l'origine de son utilisation comme capteur pour différents gaz comme O<sub>2</sub> [13], H<sub>2</sub>O [14], N<sub>2</sub>O [15] ou encore CO [16] etc...

### II.3 Le dopage et le ZnO

Par opposition aux matériaux conducteurs, les semi-conducteurs possèdent une bande interdite située entre les bandes de valence et de conduction. Le matériau sera alors conducteur si une énergie suffisante est fournie aux électrons pour que ceux-ci occupent partiellement la bande de conduction. La source d'énergie nécessaire pour dépasser cette barrière d'activation peut être thermique ou photonique.

La largeur de la bande interdite impose aux semi-conducteurs leur couleur de corps. Pour obtenir une bonne transparence dans le visible, le gap doit être préférentiellement supérieur à 3 eV. Le matériau absorbera donc uniquement une partie des rayons ultraviolets et non ceux du visible. Étant donné alors l'importance de l'énergie d'activation (assimilable à la largeur de la bande interdite), ces semi-conducteurs à grand gap peuvent être considérés comme isolants et de ce fait, un mécanisme de dopage sera nécessaire pour générer de la conduction électronique. Le dopage aliovalent provoquera l'apparition de porteurs libres afin de conserver

l'électronneutralité. Si la charge de compensation est un électron, le semi-conducteur sera de type n et si la charge est un trou, le semi-conducteur sera de type p.

Il existe une classe de semi-conducteurs qui réunit la propriété de transparence à celle de conduction électronique : les TCO (Transparent Conductive Oxides) ou oxydes transparents conducteurs. Présentant une grande conductivité, de l'ordre de  $10^3$  S/cm, qui reste néanmoins inférieure à celle des métaux ( $10^5$  S/cm) [17], leur fréquence plasma se situe idéalement autour de la frontière visible-infrarouge.

Pour conférer à un matériau des propriétés de transparence et de conduction électronique, le choix des éléments chimiques et des structures cristallographiques est crucial. Comme énoncé précédemment, pour qu'un matériau oxyde soit transparent dans le visible (non absorbant), les transitions électroniques entre les orbitales 2p de l'oxygène, constituant majoritairement la bande de valence, et les premières orbitales vides des cations métalliques (bande de conduction) doivent être d'énergie supérieure à 3 eV. Le métal et l'oxygène doivent donc présenter une différence d'électronégativité suffisante. Cependant, les oxydes présentant des liaisons plutôt ioniques (oxydes d'alcalins, d'alcalino-terreux, de terres rares...) ne sont pas répertoriés dans la littérature comme des conducteurs électroniques potentiels, même après dopage aliovalent. La présence de couches d partiellement remplies crée une absorption dans le visible et ces éléments, au degré d'oxydation approprié, sont à proscrire. Compte tenu de la proximité des orbitales d et s ainsi que des possibilités de recouvrement, il vaut mieux s'orienter vers des oxydes de cations dont la structure électronique est de type  $(n-1)d^{10}ns^0$ . Ainsi, dans la littérature, la majorité des études sur les TCO portent sur le zinc, l'étain, l'indium, le gallium et le cadmium.

Outre l'avantage de ces cations d'avoir une couche électronique  $(n-1)d$  totalement remplie (pas de transitions d-d possibles), la bande de conduction, parce que constituée de l'orbitale ns du cation, est une bande très étalée en énergie. Or, des études [18] ont montré que, pour avoir de bons TCO, il fallait une grande dispersion de la bande de conduction, permettant une meilleure mobilité des électrons et donc une meilleure conduction. La grande dispersion de la bande de conduction est aussi induite par une forte hybridation cation-cation permise par la présence de chaînes infinies de sites tétraédriques ou octaédriques, reliés entre eux par les faces voire les arêtes pour les octaèdres et les sommets pour les tétraèdres. Par ailleurs, il

semble qu'une coordination élevée et symétrique des anions (oxygènes) soit aussi plutôt favorable [18].

Il est à noter que, pour les TCO de type n, les structures acceptant facilement des écarts à la stoechiométrie anion-cation, compensant alors le dopage aliovalent sans créer de porteurs libres, sont à bannir. Parmi ces structures, on trouve les perovskites ou encore les pyrochlores.

Matrice	Dopants usuels
ZnO	Al, In, Ga, Ni [19-22]
SnO <sub>2</sub>	F, Sb [23, 24]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn, Al, Zr [25- 27]

**Tableau II.1** Récapitulatif des principaux dopants pour les principales matrices TCO.

### II.3.1 Le cas particulier de ZnO

L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur à grand gap (3,3 eV à température ambiante) de structure wurtzite (P6<sub>3</sub>mc). Cependant, le composé ZnO peut présenter une conductivité relativement élevée soit par l'existence de défauts intrinsèques (lacunes ou atomes interstitiels), soit par l'introduction d'ions dopants en substitution du zinc ou de l'oxygène. La présence de ces défauts intrinsèques, atomes de zinc interstitiels ou lacunes d'oxygène [28], qui ont pour effet de diminuer le rapport O/Zn sous l'unité, conduisent à une conduction de type n, estimée à  $4 \cdot 10^{-3} \text{ (ohm.cm)}^{-1}$  à 400°C [29].

L'oxyde de zinc dopé ou non peut être utilisé pour diverses applications : pigment, matériau luminescent, matériau thermoélectrique, transducteur piézoélectrique, électrode transparente conductrice, varistor, détecteur de gaz.... Pour améliorer ses propriétés d'oxyde transparent conducteur, l'oxyde ZnO doit être dopé par un élément trivalent remplaçant le zinc ou un élément monovalent remplaçant l'oxygène. Les dopants les plus usuels sont l'aluminium, le gallium, l'indium et le fluor. Ainsi, la conduction intrinsèque de type n est renforcée par un dopage extrinsèque de même type.

En général, on obtient plutôt, par les techniques usuelles de fabrication, du ZnO ayant une conductivité de type n. Cette conductivité de type n est produite par un excès de zinc dans les couches de ZnO. Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, il est possible de doper ces couches. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels. Le type de dopant utilisé peut appartenir aux groupes III ou IV du tableau périodique des éléments (B, Al, Ga, In, Ge, ...). Dans ce cas, les atomes dopants vont, dans le cas du dopage substitutionnel, remplacer les atomes de zinc du réseau atomique du ZnO. Deux électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, et le reste des électrons de cette orbitale externe vont être cédés dans la bande de conduction. Mais on peut également comme dans notre cas utiliser des dopants (éléments métalliques transitoires) appartenant au groupe VIII du tableau périodique des éléments, tels que le Fer et le nickel ou bien au groupe V tel que le bismuth. Dans ce cas, pour les films de ZnO dopés par le Fer ; la plupart des chercheurs ont principalement étudié les propriétés ferromagnétiques de ces couches [30, 31] mais ils n'ont pas étudié les rapports sur leurs propriétés structurales, optique et électriques. Cependant, les couches minces de ZnO dopées Fe sont des matériaux multifonctionnels; ainsi il est important d'étudier ses propriétés et faire la corrélation entre elles comme il a fait Linhua Xu et al [32] ; qui a étudié l'influence de la concentration du Fer sur les propriétés structurales, optiques, électriques et ferromagnétiques; il a trouvé qu'a 1% du fer l'incorporation peut améliorer la qualité cristalline et l'émission ultra violette de la couche mince de ZnO.

### II.3.2 les propriétés électriques du ZnO dopé

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité  $\sigma$  s'exprimant en  $S.cm^{-1}$  ou  $\Omega^{-1}.cm^{-1}$  est le produit de la densité de porteurs de charges  $n_V$  en  $cm^{-3}$ , de la mobilité  $\mu$  de ces charges en  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$  et de la charge électrique élémentaire de l'électron  $q$  (formule II.1). La résistivité  $\rho$ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en  $\Omega.cm$ .

$$\sigma=q.n_v.\mu =1 /\rho \quad (\text{Eq II.1})$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique  $R_s$  définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$R_s=\rho/e \quad (\text{Eq II.2})$$

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure substoechiométrique. Des vacances d'oxygène notées  $V_O$  apparaissent pendant la croissance de la couche. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Ce phénomène se produit même à la température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles :  $\rho_{SnO_2} \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  [33] et  $\rho_{In_2O_3} = 2 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  [34]. De plus, des études menées par l'équipe de Kiliç [35] ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels  $Sn_i$  à la conduction de  $SnO_2$ . Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel  $Zn_i$ . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de  $V_O$  [36].

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p. Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène [37] pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme l'étain [38]. Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain : ITO [39]. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que : Al [40], Ga [41], In [42], etc. Ou avec des métaux de transitions Cu, Fe, Co, Bi et Ni [43, 44], etc. La liste des éléments n'est pas exhaustive et il existe de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Na-Mg ZnO [45]. Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCO semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous bande de conduction et l'augmentation du dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage [46].

Pour le dopage de type p, il reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le SnO<sub>2</sub> ou le ZnO sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique réalisé par Zhang et al confirme cette tendance [47]. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages : ZnO:N [48], ZnO: N, B [49], SnO<sub>2</sub>:Sb [50] etc. L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à une électronique transparente.

## II.4 Propriétés optiques non linéaires

### II.4.1 propriétés optiques (Absorption de la lumière)

La loi de Beer-Lambert, aussi connue comme la loi de Beer-Lambert-Bouguer est une relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés du milieu qu'elle traverse. La loi de Beer-Lambert établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution. Cette loi fut découverte par Pierre Bouguer en 1729 puis reprise par Lambert en 1760 et finalement Beer en 1852 y introduisit la concentration, lui donnant la forme sous laquelle elle est le plus souvent utilisée.

L'intensité d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  traversant un milieu subit une diminution exponentielle en fonction de la nature chimique du milieu traversé et de la longueur du chemin optique parcouru dans ce milieu :

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (\text{Eq II.3})$$

Où  $\alpha$  désigne le coefficient d'absorption linéaire du milieu (en cm<sup>-1</sup>) et  $l$  l'épaisseur du milieu traversé (en cm).

Dans un milieu homogène et isotrope, la loi de Beer-Lambert peut également s'exprimer ainsi:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) = \epsilon l C \quad (\text{Eq II.4})$$

Où  $T$  désigne la transmittance de la solution (sans unité),  $A$  l'absorbance (sans unité),  $\epsilon$  le coefficient absorption molaire (en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) s'exprimant à  $\lambda$  et  $T$  données, et  $C$  la concentration molaire de la solution (en mol.L<sup>-1</sup>) [51].

Dans certains cas, lorsque le milieu est fortement absorbant à la longueur d'onde  $\lambda$ , l'absorption peut prendre un caractère non linéaire et l'expression de la transmittance devient alors :

$$T = \frac{\alpha e^{-\alpha l}}{\alpha + \beta I_0 (1 - e^{-\alpha l})} \quad (\text{Eq II.5})$$

Où  $\beta$  désigne le coefficient d'absorption non linéaire (en  $\text{cm.GW}^{-1}$ ).

### II.4.2 Polarisations et susceptibilités

On parle d'optique non-linéaire dans le cas de phénomènes optiques pour lesquels la relation entre la polarisation volumique  $P$  ou le déplacement  $D$  et le champ électrique  $E$  n'est plus linéaire. Ceci se produit lorsque le champ électrique de l'onde électromagnétique est proche du champ électrique dans les atomes ( $\approx 10^{11} \text{ V.m}^{-1}$ ).  $P$  s'écrit alors :

$$\tilde{P}_i = \epsilon_0 (\chi_{ij}^{(1)} \cdot E_j + \chi_{ijk}^{(2)} \cdot E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots) \quad (\text{Eq II.6})$$

où les  $\chi^{(i)}$ , caractéristiques de l'interaction entre l'onde électromagnétique et le milieu, sont les tenseurs de susceptibilité d'ordre  $i$ .

Le terme  $\chi^{(1)}$  est appelé tenseur de susceptibilité linéaire. Ce terme, qui est directement relié à l'indice de réfraction du milieu, est le seul non négligeable lorsque l'on travaille à faible puissance. Pour les matériaux dont la structure présente un centre de symétrie ou pour des matériaux amorphes, les termes d'ordre pair  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(4)}$ , ..... sont nuls. Le champ électrique dans un matériau peut être créé par une ou plusieurs sources (pompes) à des fréquences différentes et avec des directions de propagation ou des polarisations différentes. Il devient possible, à partir de l'équation II.6, de générer de nombreuses pulsations. On appelle ces phénomènes "génération d'harmonique" dont les pulsations sont des combinaisons linéaires des pulsations des pompes. Les termes  $\chi^{(i)}$  deviennent de plus en plus faibles lorsque l'ordre  $i$  augmente.

### II.4.3 Génération du deuxième Harmonique

Nous nous intéresserons par la suite, essentiellement aux processus associés à l'existence d'une susceptibilité optique non linéaire du second ordre ( $\chi^{(2)}$ ). La polarisation est alors proportionnelle au produit des amplitudes de deux champs. Dans ce cas, l'addition et la différence de fréquences sont les mélanges les plus usuels. Par souci de clarté, une brève description est donnée ci-après des effets impliquant une, puis deux ondes laser.

Au sein d'un système constitué d'un cristal de longueur  $L$ , de susceptibilité optique non linéaire du second ordre  $\chi^{(2)}$ , et d'un faisceau laser pompe d'amplitude de champ  $E(\omega)$  (Fig.II.5), la présence de deux composantes de la polarisation du second ordre sont à noter.

- l'une de *fréquence nulle* donnée par (Eq II. 7).

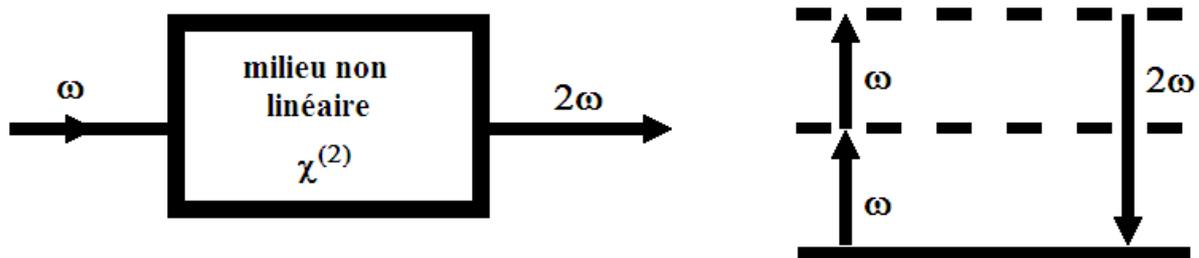
$$P^{(2)}(0) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(0; \omega, -\omega) |E(\omega)|^2. \quad (\text{Eq II. 7})$$

Une polarisation permanente apparaît dans le milieu. Des charges électriques sont ainsi concentrées sur les faces du cristal perpendiculaires à la direction de polarisation de l'onde pompe. En résumé, un champ électrique *statique* est créé : c'est le principe de la *rectification optique*.

- l'autre de *fréquence*  $2\omega$  donnée par (Eq II.8):

$$P^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) |E(\omega)|^2. \quad (\text{Eq II.8})$$

Son rayonnement est appelé *second harmonique* par analogie avec le même phénomène mais acoustique.



**Figure II.4:** Schéma de principe du doublage de fréquence

Les états excités concernés sont des états virtuels par lesquels passeraient des électrons (Figure II.4). Les ondes mises en jeu sont couplées par les susceptibilités présentées précédemment.

La visualisation des processus non linéaires en termes d'excitation et de désexcitation entre des niveaux virtuels sera employée par la suite. La virtualité de ces niveaux s'explique par le fait que les "molécules" ne peuvent rester sur ces niveaux qu'un temps limité par le principe d'incertitude d'Heisenberg. D'après la largeur spectrale ( $\Delta\nu \sim 10^{15}$  Hz) entre deux états impliqués dans les processus non linéaires du milieu, la durée de vie des états "excités" est de l'ordre de la femtoseconde, *i.e.* quasi instantanée comparée aux rayonnements visibles.

Initialement, le champ électrique incident sur le cristal prend la forme (Eq II. 9):

$$E(z, t) = E(\omega) \exp(-i\omega t + ik_{\omega}z) + c.c. \quad (\text{Eq II.9})$$

Où le vecteur d'onde de la pompe s'exprime par :  $k_{\omega} = \frac{n(\omega)\omega}{c}$

Émettons l'hypothèse que l'amplitude de ce champ reste invariable en traversant le cristal (*i.e.* la pompe est suffisamment intense et le doublage de fréquence est relativement peu efficace). L'approximation de l'enveloppe lentement variable, à laquelle le lecteur pourra se reporter. L'amplitude du nouveau faisceau à la fréquence double à  $z = l$  est donnée par la relation (Eq II. 10).

$$E(2\omega) = \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \frac{\chi^{(2)} E(\omega)^2}{2k_{2\omega}(k_{\omega} - k_{2\omega})} \{\exp[i(k_{\omega} - k_{2\omega})L] - 1\} \quad (\text{Eq II.10})$$

Le flux du vecteur de Poynting à travers la surface  $S$ , éclairée par le faisceau laser représente la puissance moyenne. Elle dépend notamment du carré de l'amplitude du champ à cette fréquence. Dans notre cas, celle-ci devient:

$$\Pi(2\omega) = \frac{4(\chi^{(2)})^2 \omega^5}{\epsilon_0 c^6 S k_{\omega}^2 k_{2\omega}} \frac{\sin^2[(k_{\omega} - k_{2\omega})L/2]}{[(k_{\omega} - k_{2\omega})L/2]^2} \Pi(\omega)^2 L^2, \quad (\text{Eq II.11})$$

Où  $\Delta kl = (k_{\omega} - k_{2\omega})L$  représente le déphasage entre la polarisation non linéaire et le champ rayonné. L'expression (Eq II.12) donne l'intensité de cet harmonique [52, 53].

$$I(2\omega) = \frac{4(\chi^{(2)})^2 \omega^2 \sin^2(\Delta kL/2)}{\epsilon_0 c^2 n_{\omega}^2 n_{2\omega} (\Delta kL/2)^2} I(\omega)^2 L^2 \quad (\text{Eq II.12})$$

#### II.4.4 Génération du Troisième Harmonique

La génération du troisième harmonique ou THG (*Third Harmonic Generation*) est une mesure directe de la contribution électronique de la partie réelle de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre  $\chi^{<3>}$  [54- 56].

Soit  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega t)$  un champ électrique monochromatique incident sur un milieu non linéaire. La polarisation non linéaire qui apparaît dans le milieu peut se mettre sous la forme (Eq II.13).

$$\vec{P}^{<3>}(t) = \chi^{<3>} \cdot \vec{E}^3(t) = \chi^{<3>} \cdot \vec{E}_0^3 \cos^3(\omega t) \quad (\text{Eq II.13})$$

La linéarisation de la fonction cosinus laisse apparaître une composante à  $3\omega$  dans l'expression de la polarisation comme le montre la relation (Eq II.14) :

$$\vec{P}^{<3>}(t) = \frac{1}{4} \cdot \chi^{<3>} \cdot \vec{E}_0^3 \cdot \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \cdot \chi^{<3>} \cdot \vec{E}_0^3 \cdot \cos(\omega t) \quad (\text{Eq II.14})$$

Le premier terme décrit une réponse à la pulsation  $3\omega$  causée par le champ incident appliqué à la pulsation  $\omega$ . Ce terme conduit à la génération du troisième harmonique.

Le second terme décrit une contribution non linéaire de la polarisation à la fréquence du champ incident qui correspond à une dépendance avec l'indice de réfraction du milieu.

Dans cette expérience, la silice ( $\text{SiO}_2$ ) est utilisée comme matériau de référence. La génération du troisième harmonique est une interaction optique au cours de laquelle trois photons d'énergie  $\hbar\omega$  interagissent avec un photon d'énergie  $3\hbar\omega$ .

Dans la technique de THG illustrée par la figure II.5, on utilise les franges de Maker qui caractérise une variation de la longueur du chemin optique dans l'échantillon lorsqu'il subit un mouvement rotationnel. On peut alors observer le signal de l'intensité du troisième

harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_i$ . La longueur du chemin optique  $L$  dans l'échantillon est donnée par la relation (Eq II.15)

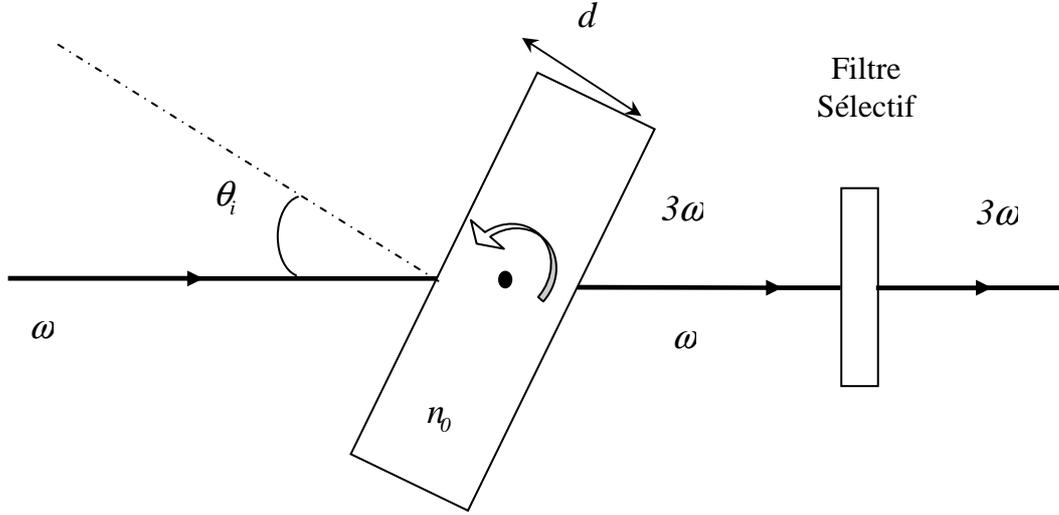


Figure II.5: Schéma de principe de la technique de THG

$$L = \frac{d}{\cos \theta_i} \quad (\text{Eq II.15})$$

$$\text{Avec } \theta_i = \arcsin \left[ \frac{\sin \theta_i}{n_0} \right] \quad (\text{Eq II.16})$$

Où  $d$  désigne l'épaisseur de l'échantillon et  $n_0$  l'indice de réfraction linéaire de ce dernier.

En l'absence d'absorption et de diffusion, l'intensité du troisième harmonique obtenue pour un échantillon dépend du déphasage  $\Delta\Psi$  entre les deux ondes :

$$\Delta\Psi = \Delta k \cdot L = \left( \frac{6 \cdot \pi \cdot \Delta n}{\lambda_\omega} \right) \cdot L = \left( \frac{\pi}{L_c} \right) \cdot L \quad (\text{Eq II.17})$$

$$\text{Avec } \Delta n = |n_{3\omega} - n_\omega| \quad (\text{Eq II.18})$$

où  $\lambda_\omega$  désigne la longueur d'onde fondamentale et  $L_c$  la longueur de cohérence égale à la distance selon laquelle l'onde limite et l'onde libre du troisième harmonique accumulent un déphasage égal à  $\pi$ . La longueur de cohérence est égale à la différence entre deux chemins

optiques correspondant à un maximum et un minimum consécutifs de l'intensité du troisième harmonique.

L'intensité du troisième harmonique obtenue pour un échantillon transparent (tel qu'un échantillon de silice  $\text{SiO}_2$  : matériau de référence) est donnée par la relation (Eq II.19).

$$I_{3\omega} = \frac{576 \cdot \pi^6}{n_{3\omega} \cdot n_{\omega}^3 \cdot \lambda_{\omega}^2 \cdot c^2} \cdot \langle \chi^{<3>} \rangle^2 \cdot I_{\omega}^3 \cdot L^2 \cdot \left( \frac{\sin\left(\frac{\pi \cdot L}{2 \cdot L_c}\right)}{\frac{\pi \cdot L}{2 \cdot L_c}} \right)^2 \quad (\text{Eq II.19})$$

Les résultats expérimentaux obtenus se présentent sous forme de franges de Maker [57].

## **II.5 Conclusion**

L'objectif de la thèse est l'élaboration et la caractérisation de ZnO dopé. Ce semiconducteur transparent, de type de conductivité n à fort gap (3.3 eV), suscite depuis peu un intérêt important. En effet, il a été noté que son dopage pouvait conduire à la formation d'un matériau semi-conducteur ferromagnétique dilué, composant fondamental dans la conception des dispositifs pour l'électronique de spin. De plus, la possibilité d'élaborer un ZnO de type p est un enjeu majeur pour sa future utilisation dans les cellules photovoltaïques. L'objectif de la thèse est donc dans un premier temps de doper le ZnO et par la suite d'étudier ses propriétés. Dans ce chapitre, nous avons parlé du dopage des semi conducteurs d'une manière générale et le dopage du ZnO d'un cas particulier et l'effet du dopage sur les propriétés électriques pour les TCO (ZnO). Ainsi, nous avons introduit les propriétés d'optique non linéaire (ONL) en décrivant la polarisation et la susceptibilité. Après avoir décrit les paramètres ONL du deuxième et troisième ordre faisant l'objet de cette étude.

**Références du deuxième chapitre**

- [1] J. Grabowska, A. Meaney, K. K. Nanda, J. Mosnier, M. O. Henry, J. Duclire, E. McGlynn ; Physical Review B 71 (2005) 115439
- [2] D. I. Son, C. H. You, W. T. Kim, T. W. Kim; Nanotechnology 20 (2009) 365206.
- [3] J. V. Foreman, J. Li, H. Peng, S. Choi, H. O. Everitt, J. Liu; Nano Letters 6 (2006) 1126.
- [4] F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier, G. Kresse ; Physical Review B 77 (2008) 245202.
- [5] Dimitri Tainoff « Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO » thèse de doctorat université Claude Bernard - Lyon 1 (2009).
- [6] C. G. V. de Walle ; Physical Review Letters, 85 (2000) 1012.
- [7] E. V. Lavrov, F. Herklotz, J. Weber ; Physical Review Letters 102 (2009) 185502.
- [8] N. H. Nickel ; Physical Review B 73 (2006) 195204.
- [9] B. Xiang, P. Wang, X. Zhang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, C. Soci, D. Yu, D. Wang ; Nano Letters 7 (2007) 323.
- [10] L. G. Wang, A. Zunger ; Physical Review Letters 90(25) (2003).
- [11] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki ; Nat Mater, 4 (2005) 42.
- [12] O. Schmidt, A. Geis, P. Kiesel, de C. G. V. Walle, N. M. Johnson, A. Bakin, A. Waag, G. H. Dählhler ; Superlattices and Microstructures 39 (2005) 8.
- [13] S. A. Studenikin, M. Cocivera ; Journal of Applied Physics 91(2002) 5060.
- [14] E. Schlenker, A. Bakin, T. Weimann, P. Hinze, D. H. Weber, A. Golzhauser, H. Wehmann, A. Waag ; Nanotechnology 19 (2008). 365707.
- [15] Z. Fan, J. G. Lu; Applied Physics Letters 86 (2005)123510.
- [16] H. Ryu, B. Park, S. A. Akbar, W. Lee, K. Hong, Y. Seo, D. Shin, J. Park, G. Choi ; Sensors and Actuators B : Chemical, 96 (2003) 717.
- [17] Hélène Serier « Autour des fluorures et oxydes de zinc : propriétés opto-électroniques et magnéto-électroniques », thèse de doctorat, université de Bordeaux (2009).
- [18] H. Mizoguchi and P. M. Woodward. Chemistry of Materials, 16 (2004) 5233.
- [19] R.K. Shukla, Anchal Srivastava, Atul Srivastava, K.C. Dubey ; Journal of Crystal Growth 294 (2006) 427.
- [20] Yeon Sik Jung, Ji Yoon Seo, Dong Wook Lee, Duk Young Jeon; Thin Solid Films 445 (2003) 63.
- [21] K. Y. Cheong, N. Muti, and S. R. Ramanan; Thin Solid Films, 410 (2002) 142.

- [22] Fei Gao, Li Xin Tan, Zai HuaWu, Xiao Yan Liu; *Journal of Alloys and Compounds* 484 (2009) 489.
- [23] H. Kim, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué; *Thin Solid Films* 516 (2008) 5052.
- [24] Jaehyeong Lee ; *Thin Solid Films* 516 (2008) 1386.
- [25] Dabin Yu, Debao Wang, Jun Lu, Yitai Qian ; *Inorganic Chemistry Communications* 5 (2002) 475.
- [26] H. Herschel, J. Ebothe, I.V. Kityk, U. Yamoda; *Applied Surface Science* 222 (2004) 198.
- [27] Timo Asikainen, Mikko Ritala, Markku Leskela ; *Thin Solid Films* 440 (2003) 152.
- [28] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai; *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 85.
- [29] R. Wang, A. W. Sleight, D. Cleary; *Chemistry of Materials*, 8 (1996) 433.
- [30] X.X. Wei, C. Song, K.W. Geng, F. Zeng, B. He, F. Pan, *Journal of Physics Condensed Matter* 18 (2006) 7471.
- [31] Q.J. Feng, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, B.H. Li, Z.Z. Zhang, Y.M. Lu, X.W. Fan ; *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 1106.
- [32] Linhua Xu, XiangyinLi ; *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 851.
- [33] D. Raviendra, J.K. Sharma; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46 (1985) 945.
- [34] E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, A.Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1380.
- [35] C. Kiliç and A. Zunger, *Physical Review Letters*, 88 (2002) 955011.
- [36] A. Janotti and C.G. Van De Walle, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 76 (2007)
- [37] E. Elangovan, A. Marques, A. Pimentel, R. Martins, E. Fortunato ; *Vacuum* 82 (2008) 1489.
- [38] Dabin Yu, Debao Wang, Jun Lu, Yitai Qian ; *Inorganic Chemistry Communications* 5 (2002) 475.
- [39] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi; *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 2631.
- [40] Yaodong Liu, Jianshe Lian; *Applied Surface Science* 253 (2007) 3727.
- [41] Xue-Chao Liu, Zhi-Zhan Chen, Bo-Yuan Chen, Er-Wei Shi, Da-Qian Liao; *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 2871.
- [42] N. Matsunami, J. Fukushima, M. Sataka, S. Okayasu, H. Sugai, H. Kakiuchida; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 3071.

- [43] Chang Oh Kim, Sung Kim, Hyoung Taek Oh, Suk-Ho Choi, Yoon Shon, Sejoon Lee, Han Na Hwang, Chan-Cuk Hwang ; *Physica B* 405 (2010) 4678.
- [44] Minhong Jiang, Xinyu Liu, Hua Wang, *Surface & Coatings Technology* 203(2009) 3750.
- [45] Z.Q. Ma, W.G. Zhao, Y. Wang ; *Thin Solid Films* 515 (2007) 8611.
- [46] Jérôme Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », thèse de doctorat, Laboratoire d'Arts et Métiers ParisTech d'Angers (2009).
- [47] S.B. Zhang, S.H. Wei, and A. Zunger ; *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(7) (2001) 0752051.
- [48] Yinzhu Zhang, Jianguo Lu, Lanlan Chen, Zhizhen Ye; *Solid State Communications* 143 (2007) 562.
- [49] Z. Xiong, L.Chen, C. Zheng, L. Luo, Q.Wan ; *Scripta Materialia* 63 (2010) 1069.
- [50] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, *Acta Materialia*, 57(1) (2009) 278.
- [51] Jérôme LUC « Propriétés optiques non linéaires et structuration photo-induite de nouveaux complexes organométalliques à base de ruthénium » thèse de doctorat ; Université d'Angers (2008).
- [52] W. N. Herman, L. M. Hayden; *J. Opt. Soc. Am. B*; 12 (1995) 416.
- [53] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic, New York Second Edition 2003
- [54] F. Kajzar, *Messier, Review of Scientific Instruments* 58 (11) (187) 2081.
- [55] W. Kautek, J. Kruger, M. Lenzner, S. Srtania, C. Spielmann, F. Krausz, *Applied Physics Letters* 69 (21) (1996) 3146
- [56] J.F. Reintjes, *Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases*, Academic, Orlando (1984).
- [57] Karim BOUCHOUIT « Synthèse étude structurale et modélisation de nouveaux composés Hybrides à matrice organique et contre ion minéral » thèse de doctorat ; Université Mentouri- Constantine (2008).

# **Chapitre III. Techniques de préparation et de caractérisation**

### III.1 Introduction

On s'intéresse dans ce chapitre, à notre méthode de dépôt utilisée pour la réalisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en l'occurrence la technique de spray ultrasonique. Les différentes méthodes de dépôt citées précédemment permettant d'obtenir des couches minces, mais le critère de choix parmi ces méthodes de dépôt sera surtout la simplicité de mise en œuvre. Dans ce chapitre, nous détaillons aussi les techniques de caractérisations structurales, optiques et électriques ainsi les approches théoriques et expérimentales des techniques de caractérisation optique non linéaire (ONL), nous permettant de déterminer les propriétés ONL du deuxième et troisième ordre des couches minces étudiées : techniques de génération du second et troisième harmonique. Nous montrons, notamment, comment il est possible, à partir de ces méthodes, de déduire les valeurs des susceptibilités non linéaires du deuxième et troisième ordre d'un matériau non linéaire.

### III.2 La technique de spray ultrasonique (pulvérisation ultrasonique)

#### III.2.1 Avantages de la technique spray

Il existe de nombreuses techniques de dépôt pour réaliser des couches minces de ZnO, mais nous, nous avons choisi dans notre travail la technique de spray ultrasonique pour les raisons suivantes :

- C'est une technique simple, facile à manier et moins coûteuse.
- C'est une méthode convenable pour les dépôts des oxydes conducteurs.
- C'est une méthode qui permet de réaliser des couches avec une épaisseur contrôlable sur une large surface [1-4].

Les travaux expérimentaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

- Distribution très étroite du diamètre des gouttelettes;
- Possibilité de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes et le débit du liquide à pulvériser de manière indépendante.
- Possibilité de pulvériser de très petits débits.
- Grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz; très faible consommation d'énergie.

La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production

de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire [5].

### III.2.2 Principe de la technique

La fragmentation d'un volume liquide en gouttes est un phénomène physique qui fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. La formation des gouttes est toujours le résultat de l'application d'une force perturbatrice (de vibration) sur le système liquide. Cette technique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet (nappe). Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations. Une perturbation est alors appliquée sous la forme périodique dans le temps et l'espace (pulvérisation ultrasonique). Le jet des gouttelettes qui sort du bec tombe sur des substrats en verre chauffés à une température fixe de 300 °C, à l'aide d'un régulateur de température donc la décomposition des solutions utilisées se réalise sur substrat à l'aide de la température et converti en oxyde de zinc et d'autres éléments. Dans la plupart des mécanismes de formation de gouttes, si l'énergie ainsi transmise au volume liquide excède l'énergie de surface augmentée des dissipations visqueuses, la conservation d'énergie oblige le liquide à augmenter sa surface pour augmenter son énergie superficielle. Selon la quantité d'énergie fournie au volume de liquide, les gouttes formées seront plus ou moins fines afin d'obtenir l'augmentation de la surface nécessaire pour rétablir l'équilibre énergétique.

### III.2.3 Montage utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire et construit à partir des éléments simples auquel nous avons apportés des modifications de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc (figure III.1).

Les principaux aspects de ce système sont décrits ci-dessous :

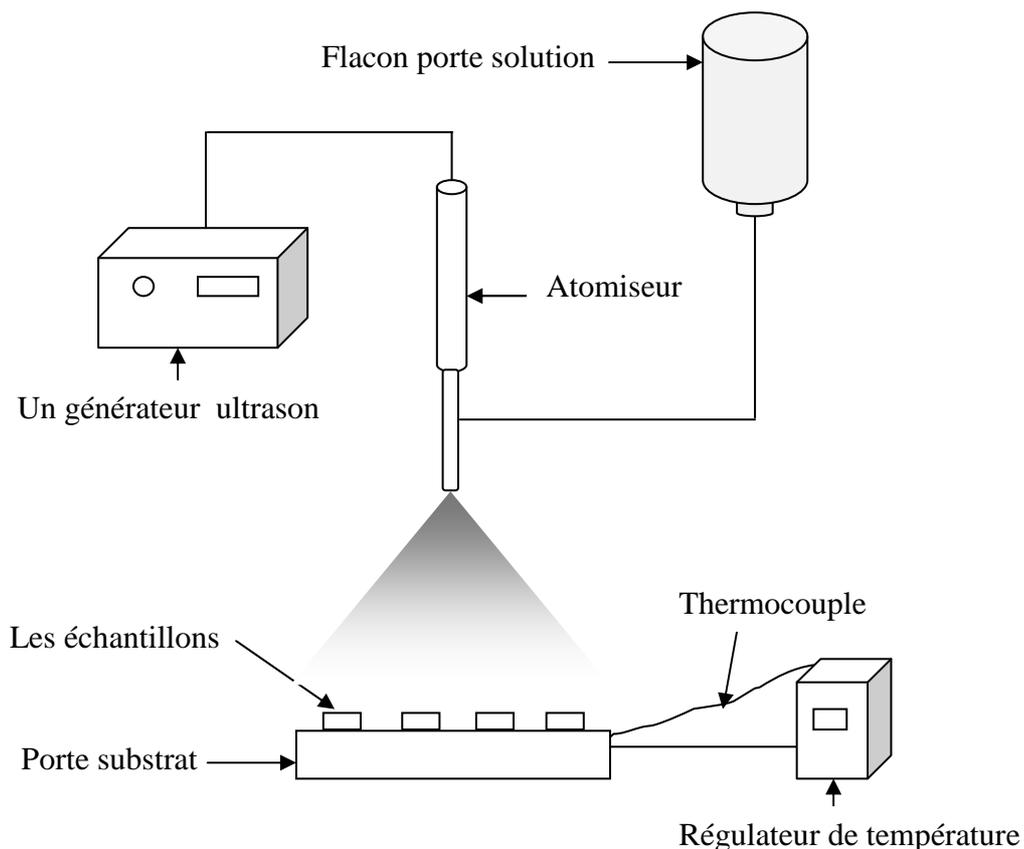
- Un porte substrat: c'est une plaque chauffée par effet joule (résistance), fabriquée en une matière ayant une grande inertie thermique (résistante aux changements brusques de température). Elle est munie d'un système de régulation qui permet le contrôle et la régulation

de la température d'équilibre nécessaire pour la formation du dépôt, du porte substrat provoquées par la solution pulvérisée et le flux de l'air.

- Thermocouple de contrôle : Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple de type K (chromelle – allumelle), placé sur le porte substrat et relié à un régulateur de température permettant la régulation et la lecture directe de la température.

- Un flacon porte solution : il porte la solution précurseur utilisée pour réaliser nos couches minces, alimente par gravité un bec à faible débit.

- Un générateur ultrason d'une fréquence de  $40\text{ KHz}$  : qui permet de transformer la solution au niveau du bec en un jet de gouttelettes très fines de  $40\ \mu\text{m}$  de diamètre, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.



**Figure III.1:** schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de spray ultrasonique

### III.3 Procédure expérimentale

#### III.3.1 Choix de la température de dépôt

La technique de spray ultrasonique est parmi les méthodes chimiques qui exigent des températures élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées arrivant sur des substrats chauffés et converti en oxyde de zinc par la formation des produits intermédiaires. Dans notre travail, nous avons choisi une seule température de dépôt qui est 300°C pour l'obtention de nos couches dopées et non dopées.

Le choix de cette température est due à la nature des substrats utilisés à savoir le verre qui se déforme à des températures élevées et afin d'éviter la dégradation cristalline des couches.

#### III.3.2 Les substrats utilisées

##### III.3.2.1 Choix du substrat de dépôt

La réalisation des couches d'oxyde de zinc sera effectuée sur des substrats en verre (lame de verre), le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ( $\alpha_{\text{verre}}=8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}}=7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [6], de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche- substrat. D'autre part les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos films.

##### III.3.2.2 Préparation des substrats

Le dépôt de ZnO s'effectuera sur des substrats de verre de 2000  $\mu\text{m}$  d'épaisseur environ et présentant une résistivité de  $10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$ . Les substrats sont découpés par un stylo à pointe en diamant de surface carrée.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et son uniformité (épaisseur constante).

Ces substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage avec trichloréthylène pendant 15 min.
- Nettoyage dans un bain d'eau distillé soumis à des ultrasons pendant 15 min.
- Nettoyage avec l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Nettoyage avec le méthanol pendant 15 min
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Et enfin, séchage avec un papier optique.

### III.3.2.3 Procédure de dépôt

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

On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le porte substrat est chauffé à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour le dépôt pour éviter le choc thermique des substrats. Lorsque le chauffage est réalisée, on choisit une fréquence moyenne pour un débit moyen et une pulsation continue, donc la pulvérisation de la solution est démarrée et tombée sur les substrats chauffés, après un certain temps quand on terminée le dépôt on arrête le générateur ultrason et le chauffage du substrat. On laisse les substrats refroidir au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, enfin on récupère les échantillons.

### III.3.3 Conditions de dépôt

Les conditions expérimentales utilisées dans notre travail sont les suivantes :

- La température de substrat utilisée est fixée à 300 °C.
- La solution précurseur utilisée est l'acétate de zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ )
- La molarité de la solution utilisée est fixée à 0.1 mol /l
- Le temps de dépôt : 10 min.
- La quantité de solution : 20 ml.
- La fréquence utilisée : 40 Htz avec une pulsation continue
- Les dopants utilisés sont les suivants : le bismuth (Bi), le fer (Fe), le nickel (Ni).

## III.4 Techniques de caractérisation

### III.4.1 Mesures d'épaisseur de la couche

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur comme on verra ultérieurement, les propriétés physiques d'une couche mince sont très fortement dépendantes de l'épaisseur, il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible. En pratique, il faut savoir que la notion d'épaisseur d'une couche mince n'est pas du tout simple. En effet, lorsqu'une couche est tellement mince qu'elle n'est plus continue, on conçoit aisément que la notion d'épaisseur puisse être très ambiguë.

Pour la mesure des épaisseurs des couches élaborées, nous avons utilisé un profilomètre de marque DEKTAK. Pour effectuer ces mesures, l'échantillon est placé sur un porte objet et un stylet (pointe de diamant) est amené au contact de la surface. Après avoir fixé la distance à parcourir  $L$ , la vitesse de balayage et la force d'appui du stylet, les déplacements verticaux du stylet sont enregistrés en fonction de sa position sur l'échantillon. Une marche est réalisée dans la couche en masquant une partie du substrat durant le dépôt. La profondeur de cette marche est ensuite mesurée par le déplacement d'un stylet sur celle-ci (Tallystep).

### III.4.2 Caractérisation Structurale

#### III.4.2.1 Diffraction de rayon X

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés et offre la possibilité d'établir leur composition chimique. Aussi elle permet d'évaluer leur degré de cristallinité et de mettre en évidence la morphologie des cristallites qui les constituent. Egalement elle donne la possibilité d'estimer les dimensions de ces cristallites. La diffraction des rayons X présente l'avantage d'être une méthode d'analyse non destructive et s'accommode avec des petits échantillons sous diverses formes (monocristalline, polycristalline ...). Pour notre travail on a utilisé un diffractomètre Intel (modèle XRG 3000) à rayons X (raie  $K_{\alpha}$  du cuivre à  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) a été utilisé dans la configuration classique dite de Bragg-Brentano (ou  $\theta$ - $2\theta$ ). La puissance du tube est égale à 1,2 kW (40 kV  $\times$  30 mA).

### III.4.2.2 La taille des cristallites et la surface spécifique

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres des rayons x de nos couches. En utilisant la relation de Scherrer [7, 8]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{Eq III.1})$$

Où D est la taille des cristallites et  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons x,  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur des plus intenses pics (en radians).

A partir de la taille des cristallites on peut calculer la surface spécifique de nos couches (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) en utilisant la relation suivante :

$$S = \frac{6}{\rho \cdot D} \quad (\text{Eq III.2})$$

Où :  $\rho$  c'est la masse volumique de l'oxyde de zinc elle est égale à  $5.67 \text{ g/cm}^3$ , D: est la taille des cristallites.

### III.4.2.3 Les contraintes

Il est connu que l'élargissement des pics de diffraction des rayons X provient de deux sources principales ; l'élargissement instrumental et l'élargissement provenant de l'échantillon lui-même. Ce dernier est un résultat de la diminution de la taille des cristallites et l'augmentation des contraintes (déformations). Pour calculer ces contraintes (en%) on utilise la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (\text{Eq III.3})$$

Où  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur (en radians) et  $\theta$  est l'angle de diffraction [9]

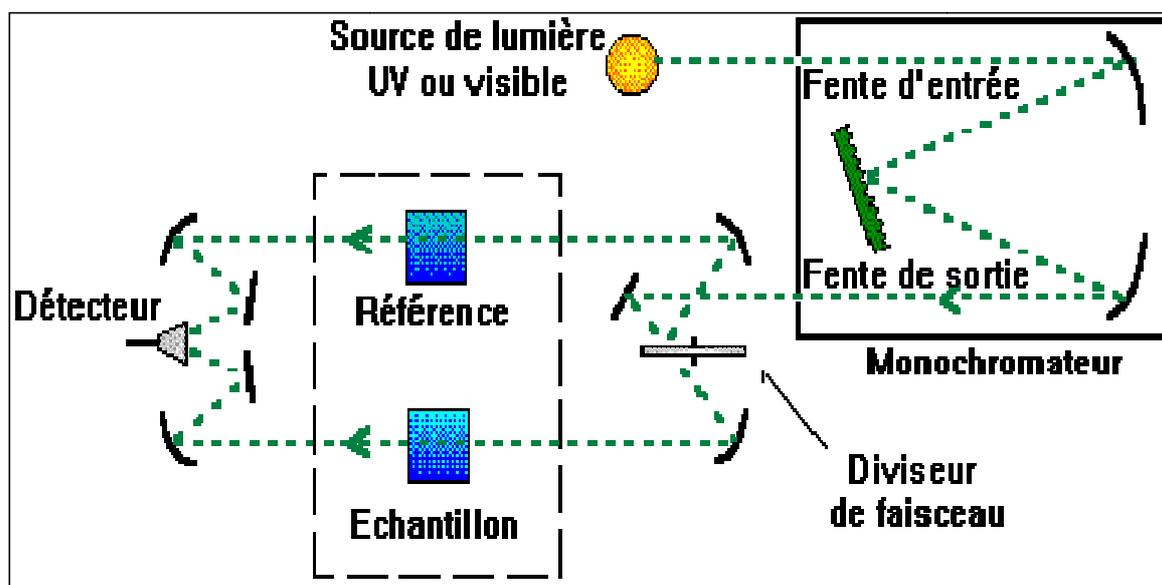
## III.4.3 Caractérisation Optique

### III.4.3.1 La transmittance

Le principe consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme des longueurs d'ondes UV-Visible : Une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV) et une deuxième lampe en tungstène qui émet des longueurs d'ondes de 400 à 1000 nm (Visible). Un monochromateur

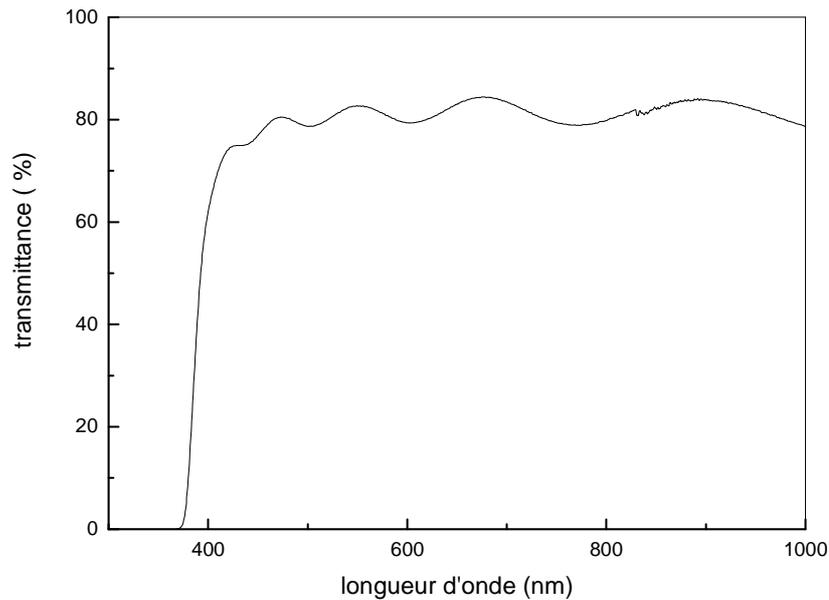
permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

Pour l'analyse en absorption UV-Visible de nos matériaux on a fait usage d'un spectrophotomètre UV-Visible de type UV 3101 PC Shimadzu avec une plage spectrale s'étalant de 190 nm à 1000 nm et dont le principe de fonctionnement est représenté schématiquement par la figure III.3. La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement. Le spectrophotomètre mesure l'intensité de la lumière incidente ( $I$ ) passant au travers de l'échantillon et la compare à l'intensité de la lumière ( $I_0$ ) avant ce passage. Le rapport de ces deux intensités  $I / I_0$  est appelé transmittance et est habituellement exprimé comme un pourcentage (%T).



**Figure III.3:** Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à deux faisceaux.

Sur la figure III.4 nous avons rapporté une allure typique des spectres obtenus dans l'une de nos couches.



**Figure III.4:** spectre typique de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour une couche de ZnO non dopée

### III.4.3.2 Les franges d'interférence

On peut observer des franges d'interférence (figure III.4) dans une région de forte transparence, dans le cas des couches épaisses et lisses. Dans ce cas des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde. Soit  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les longueurs d'ondes de deux maxima consécutifs, et  $T_{M1}$  et  $T_{M2}$ , Les transmissions respectives,  $T_m$  la transmission du minima qui se trouve entre les deux. L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation [10] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{Eq III.4})$$

Les indices de diffractions  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = \left[ N + (N^2 - S^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq III.5})$$

S : indice de réfraction du substrat et  $N_{1,2}$  peut être calculé par la relation :

$$N_{1,2} = 2S \left[ \frac{(T_M - T_m)}{T_M T_m} \right] + \left[ \frac{(S^2 + 1)}{2} \right] \quad (\text{Eq III.6})$$

### III.4.3.3 Le gap optique

Dans le cas des semiconducteurs, un électron ayant absorbé un photon va pouvoir passer de l'état fondamental qu'il occupe initialement dans la bande de valence vers un état excité proche de la bande de conduction tout en restant en interaction électrostatique avec le trou qu'il laisse dans la bande de valence.

La dépendance du coefficient d'absorption  $\alpha$  de la fréquence  $\omega$  ou de la longueur d'onde  $\lambda$  est appelée : spectre d'absorption du semiconducteur.

D'après les lois de l'optique, la transmission peut s'exprimer :

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha \cdot d) \quad (\text{Eq III.7})$$

Avec :

$T$  : le coefficient de transmission

$R$  : le coefficient de réflexion

$d$  : l'épaisseur du film considéré

$\alpha$  : le coefficient d'absorption

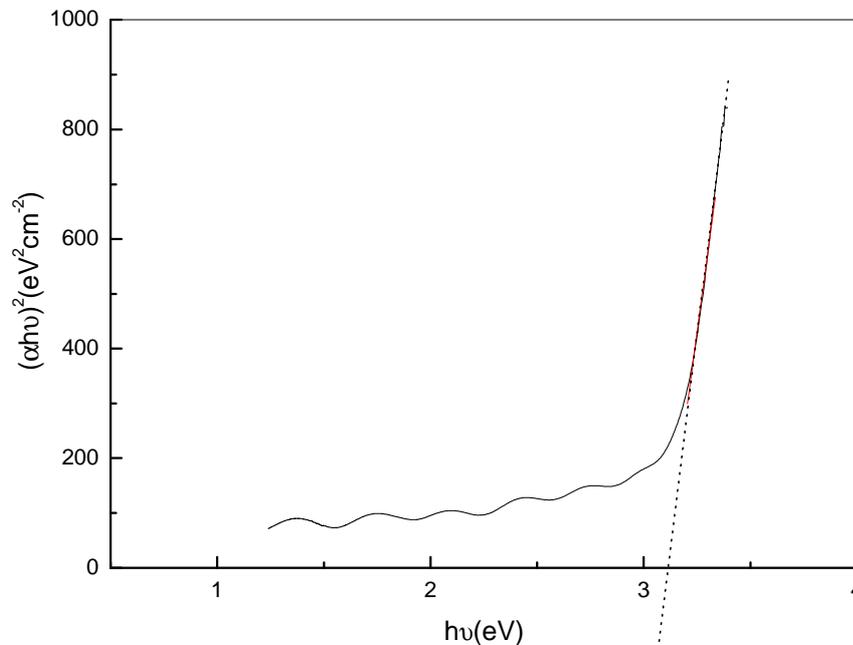
Le coefficient d'absorption est défini par la relation ci-dessous :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1 - R}{T} \right) \quad (\text{Eq III.8})$$

Le coefficient d'absorption est dépendant de la longueur d'onde mais dans le domaine du visible il reste sensiblement constant. On définit alors un coefficient moyen noté  $\alpha_{\text{moy}}$ . Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, la formule III.9 relie l'énergie de la bande interdite  $E_g$  au coefficient d'absorption  $\alpha$  :

$$(\alpha h\nu)^2 = \text{Cste.} \cdot (h\nu - E_g) \quad (\text{Eq III.9})$$

Où :  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h\nu$  est l'énergie d'un photon,  $E_g$  est l'énergie du gap  
 En extrapolant la courbe pour  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , droite en pointillé sur le graphique de la figure III.5, nous en déduisons la valeur de  $E_g$ .



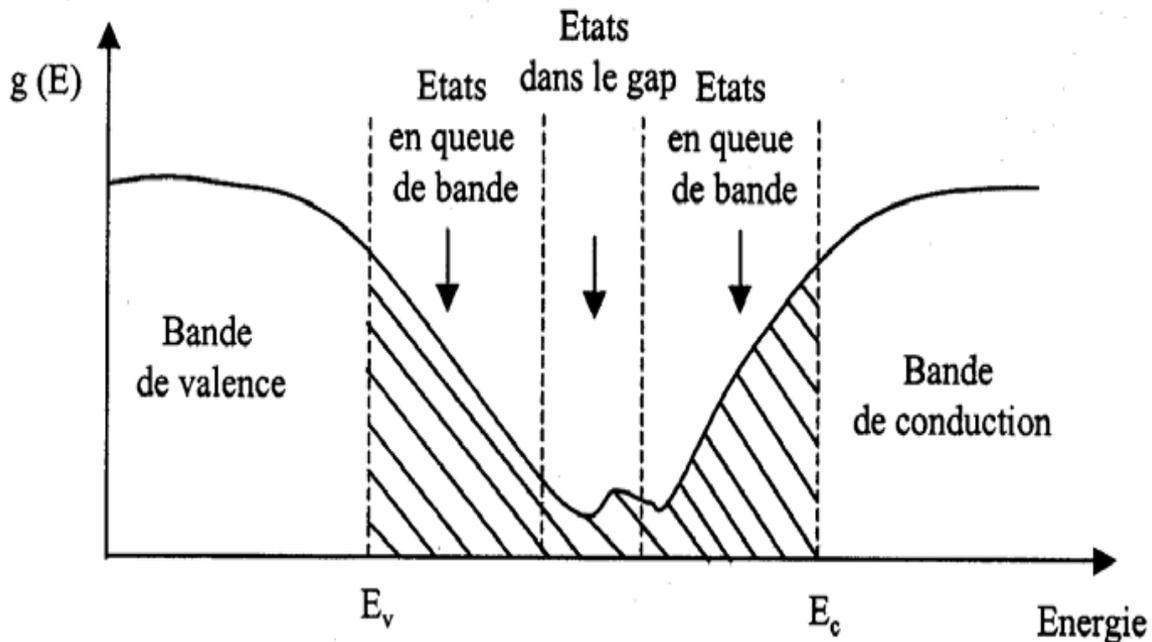
**Figure III.5:** Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour la couche mince de ZnO.

#### III.4.3.4 L'énergie d'Urbach

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_c$  et inférieures à  $E_v$ , se trouvent les états étendus (figure III.6).

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons

alors la notion de paramètre d'Urbach ( $E_{00}$ ) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.



**Figure III.6:** Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{Eq III.10}) [11]$$

Pour trouver la valeur de  $E_{00}$  ; en traçant  $\ln\alpha$  en fonction de  $h\nu$ .

### III.4.4 Caractérisation Electrique

Les mesures électriques sur les échantillons ont été réalisées au laboratoire à l'aide d'un dispositif de mesure à deux pointes sur une structure coplanaire. On peut faire des mesures à différentes températures afin de déduire d'une part la conductivité de nos films et déduire leur énergie d'activation d'autre part.

La préparation de la surface de la couche est un facteur très important avant le démarrage des mesures. Deux électrodes sont alignées et distantes du même espacement de 2mm, ces deux

électrodes sont faites en or. Une tension  $U$  est appliquée sur l'échantillon créant ainsi une variation de courant  $I$ . La mesure de la pente de la caractéristique courant - tension conduit à la valeur de résistance.

Tenant compte de la géométrie, la résistance des échantillons est donnée par :

$$R = \left( \frac{1}{\sigma} \right) \cdot \left( \frac{e}{wd} \right) \quad (\text{Eq III.11})$$

Donc la conductivité est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma = \left( \frac{1}{R} \right) \cdot \left( \frac{e}{wd} \right) \quad (\text{Eq III.12})$$

Ou :

$\sigma$  est la conductivité du film,  $R$  est la résistance,  $w$  est la hauteur de l'électrode,  $d$  est l'épaisseur du film à caractériser,  $e$  est la distance entre les deux électrodes.

On peut déduire l'énergie d'activation à partir de la pente de la courbe  $\ln\sigma=f(1/T)$ , sachant que la conductivité électrique varie avec la température suivant la loi :

$$\sigma = \sigma_0 \exp (- E_a /kT) \quad (\text{Eq III.13})$$

Avec :

$E_a$  est l'énergie d'activation,  $K$  la constante de Boltzman.

### III.4.5 microscopie à force atomique (AFM)

#### III.4.5.1. Principe de la microscopie à force atomique.

La microscopie à force atomique est l'une des méthodes les plus performantes pour mesurer les reliefs d'une surface et fournir une topographie tridimensionnelle. La mesure est effectuée par simple effleurement d'une pointe très fine (jusqu'à 10 nm de rayon) qui balaye la surface du matériau. Son principe repose sur la détection des forces d'interactions atomiques s'exerçant entre la surface de l'échantillon et la pointe. Cette dernière est reliée à un levier flexible dont les déviations, sous l'effet des interactions pointe-surface, sont analysées par un ordinateur qui fournit alors une image de la surface. On peut observer des

systèmes très petits (une dizaine de nanomètres). Le contact de la pointe est suffisamment léger pour ne pas endommager le matériau analysé.

#### III.4.5.2. Procédé expérimental

La méthode est relativement simple : Une pointe très fine située à l'extrémité d'un levier est mise en contact ou maintenue à quelques nanomètres de la surface à inspecter (selon le mode d'investigation utilisé). Elle peut être finement déplacée par rapport à l'échantillon dans les trois dimensions de l'espace X, Y et Z (grâce à un système de transducteurs piézoélectriques).

Les forces interatomiques s'exerçant entre la pointe et l'échantillon modifient l'inclinaison du levier suivant le relief de la surface. Pour quantifier ces variations, on envoie un faisceau laser à la surface du levier et on mesure la position du faisceau réfléchi sur une barrette de cellules photoélectriques. Cette position, qui dépend de l'inclinaison du levier, permet d'accéder au relief de la surface (en enregistrant par ordinateur les variations du signal lu par les photodiodes).

#### III.4.5.3. Les différents modes d'analyse

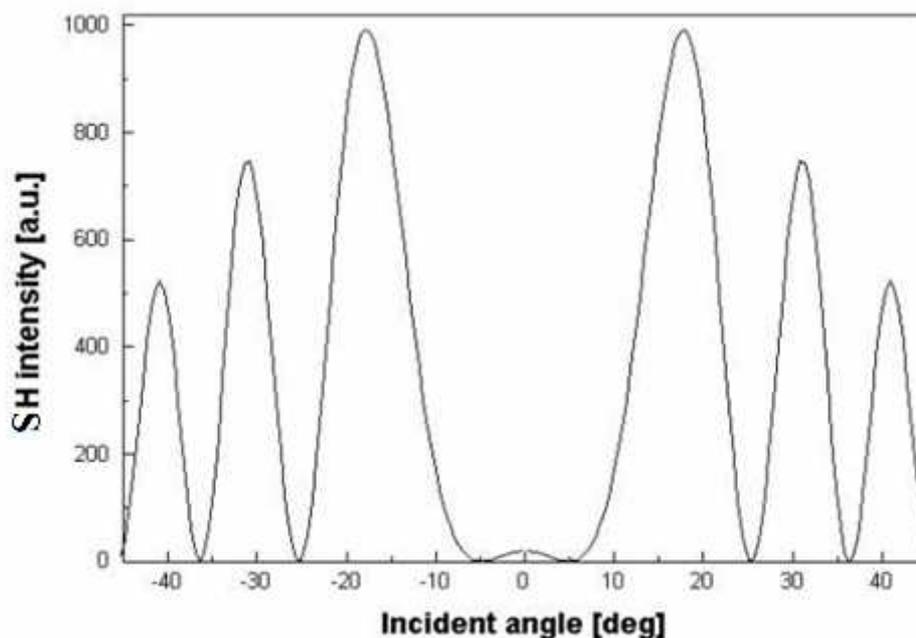
L'analyse par microscopie à force atomique est réalisée de trois manières différentes selon la nature du matériau à analyser

- *Le mode contact*: la pointe est directement mise en contact avec la surface de l'échantillon. Ce mode consiste à utiliser les forces répulsives. La pointe en contact avec la surface est donc repoussée du fait du principe de Pauli et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.
- *Le mode non-contact* : Il prend en considération les forces attractives. Vu sa mise en œuvre difficile, il est très peu utilisé en pratique. Car les forces sont faibles et nécessitent un environnement à faible bruit. Les mesures sont parasitées et le vide est plus que conseillé pour obtenir une bonne résolution.
- *Le mode tapping*: C'est un mode à contact intermittent (le plus utilisé). Il consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz) avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît car la fréquence de résonance change. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

### III.4.6 Technique de la génération d'harmonique

#### III.4.6.1 Technique de génération du deuxième et troisième harmonique (SHG et THG)

La génération de second harmonique ou SHG (Second Harmonic Generation) consiste à générer une onde de pulsation double  $2\omega$  à partir d'un rayonnement incident à la pulsation  $\omega$ . En effet, la génération de second harmonique est une interaction optique au cours de laquelle deux photons d'énergie  $h\nu$ . Dans notre cas  $h\nu=1,17$  eV (ce qui correspond à  $\lambda_\omega=1064$  nm) interagissent avec un photon d'énergie  $2h\nu$ , dans notre cas 2,34 eV (ce qui correspond à  $\lambda_{2\omega}=532$  nm). Cette méthode a été notamment développée dans le but de déterminer la valeur de la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre d'un matériau non-centrosymétrique à partir de la mesure de la variation de l'intensité de second harmonique en fonction de l'angle d'incidence (voir figure III.7). En effet, lorsque l'on fait varier l'angle d'incidence, on fait varier la longueur du chemin optique au sein du matériau non linéaire. Lorsque l'épaisseur du matériau  $d$  est supérieure à sa longueur de cohérence  $L_c$  (la longueur de cohérence égale à la distance selon laquelle les ondes forcée et libre du second harmonique accumulent un déphasage égal à  $\pi$ ), les ondes forcée et libre interfèrent et l'intensité du signal de second harmonique peut passer par une série de maxima et de minima que l'on nomme franges de Maker.

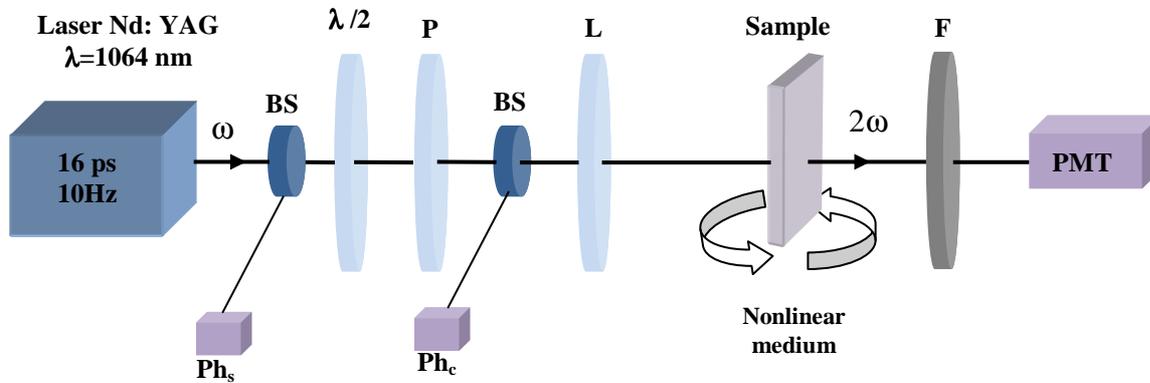


**Figure III.7 :** Courbe donnant l'intensité  $I_{2\omega}$  en fonction de l'angle  $\theta_i$  (franges de Maker)

Les franges de Maker deviennent plus serrées avec l'augmentation de l'angle d'incidence  $|\theta_i|$  car la longueur du chemin optique dans l'échantillon augmente de façon non linéaire avec  $|\theta_i|$  tandis que l'intensité des franges diminue, puisque les pertes causées par réflexion augmentent avec l'accroissement de  $|\theta_i|$  [12].

Pour étudier les propriétés de la génération du deuxième harmonique on utilise un dispositif expérimental de la technique SHG qui repose sur une table de granit; La source est un laser Nd-YAG Q-Switch (Model : Continuum). Ce laser délivre une énergie de 1,6 mJ par impulsion à une cadence de 10 Hz et à une longueur d'onde de 1.064  $\mu\text{m}$ . La durée des pulses est d'environ 15 ps. Deux lames séparatrices (BS) prélèvent une partie du faisceau incident sur une première photodiode modèle Motorola MRD500 (Ph<sub>s</sub>) pour synchroniser l'acquisition et sur une deuxième photodiode modèle Hamamatsu S1226-8BK (Ph<sub>c</sub>) pour prélever l'énergie du faisceau fondamental. Un système formé d'une lame demi-onde ( $\lambda/2$ ) et d'un polariseur de Glan-Taylor (P) permet de faire varier, si besoin, l'énergie du faisceau incident. Une lentille convergente (L), de distance focale 250 mm, permet de focaliser le faisceau sur l'échantillon dont l'axe de rotation est placé près du foyer de cette lentille. Une platine optique de rotation motorisée modèle Standa 8MR180 a été approvisionnée et fixée sur une platine de translation manuelle de façon à optimiser la position de l'axe de rotation et de l'échantillon vis-à-vis du faisceau laser incident. La platine optique de rotation possède un moteur pas à pas bipolaire de 200 pas par tour et une résolution de 0,01°/pas. Un filtre passe-bas KG3 (F) coupe la longueur d'onde fondamentale transmise à 1064 nm et laisse passer les harmoniques générés. Un second filtre sélectif interférentiel FL532 permet ensuite de conserver uniquement le second harmonique à 532 nm ( $\pm 1$  nm). Ce filtre est placé à l'intérieur de l'enceinte d'un photomultiplicateur modèle Hamamatsu R1828-01 (PMT) qui mesure l'intensité du signal de second harmonique. Pour chaque échantillon, les mesures de l'intensité du signal du second harmonique en fonction de l'angle d'incidence s'effectuent sur un total de 50 impulsions lasers pour chaque position angulaire. Les mesures de la SHG ont été réalisées par la rotation de l'échantillon dans une gamme angulaire de  $\pm 70^\circ$  autour d'un axe, perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau fondamental. Pour la couche mince avec une épaisseur beaucoup moins que la longueur de cohérence, l'intensité de SHG dans la couche a été mesurée et comparée à le SHG de quartz [13]; les valeurs de  $\chi^{(2)}$  des couches minces du ZnO dopées ont été évaluées en comparant le signal de SHG avec celui de quartz de l'épaisseur 0,5mm, connue comme matériau de référence pour la génération du

deuxième harmonique et mesuré dans les mêmes conditions ( $\chi^{(2)}(\text{quartz}) = 0,95 \text{ pm/v}$ ). Le montage utilisé pour les expériences de franges de Maker est schématisé sur la figure III.8.



**Figure III.8:** Schéma du montage expérimental du deuxième harmonique

La génération de troisième harmonique ou THG (Third Harmonic Generation) consiste à générer une onde de pulsation triple  $3\omega$  à partir d'un rayonnement incident à la pulsation  $\omega$ . En effet, au même titre que la génération de second harmonique, la génération de troisième harmonique est une interaction optique au cours de laquelle trois photons d'énergie  $h\nu$  (dans notre cas,  $\lambda\omega = 1064 \text{ nm}$  et  $h\nu = 1,17 \text{ eV}$ ) interagissent avec un photon d'énergie  $3h\nu$  (dans notre cas,  $\lambda3\omega = 355 \text{ nm}$  et  $3h\nu = 3,51 \text{ eV}$ ). Le montage expérimental de la technique THG mis en œuvre dans le cadre de cette étude est le même que celui utilisé pour la technique SHG, exception en utilisant dans ce cas un filtre sélectif. Comme nous l'avons vu précédemment, la mesure de franges de Maker nécessite la mesure de l'intensité de la THG en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental. Nous avons adapté un moteur électrique à courant continu, muni d'un réducteur, à une platine de rotation. L'alimentation du moteur par une faible tension, permet une rotation lente de l'échantillon. La collecte des données issues de l'oscilloscope se fait par port série via un programme développé par nos soins sous Labview. La mesure se fait en lançant l'acquisition des données et la rotation de l'échantillon initialement en incidence normale. Nous arrêtons l'acquisition lorsque l'échantillon a tourné de  $90^\circ$ . Il nous est ensuite possible de tracer le signal de THG en fonction de l'angle. La précision

angulaire dépend du temps entre deux mesures (la vitesse de rotation étant constante) et donc du nombre de pulses choisi pour le moyennage.

### III.4.6.2 Modèles théoriques

#### III.4.6.2.1 La susceptibilité d'ordre deux

Il y a beaucoup de modèles théoriques pour calculer la susceptibilité d'ordre deux  $\chi^{(2)}$ , les principaux modèles de la littérature possèdent chacun leurs spécificités particulièrement en fonction des types d'échantillons à caractériser (poudre, solution, couche mince, matériau massif, ...). Parmi ces modèles on peut citer : modèle de Kurtz et Perry, ce modèle est développé pour des poudres microcristallines [14] ; le modèle de Lee, ce modèle est utilisé pour des couches minces [15] et le modèle de Herman et Hayden qui est utilisé pour la caractérisation des matériaux massifs et des couches minces [16].

Le modèle utilisé dans cette étude pour la caractérisation des couches minces est le modèle développé par Herman et Hayden en 1995. Ce modèle a été choisi car il a l'avantage, contrairement aux deux modèles précédents, d'exprimer l'intensité de second harmonique en prenant en compte l'absorption des matériaux aux longueurs d'ondes fondamentale et de second harmonique. Par exemple, pour un matériau isotrope absorbant non linéaire, en négligeant les réflexions aux différentes interfaces et en considérant une onde fondamentale polarisée  $s$  (polarisation verticale) et une onde de second harmonique polarisée  $p$  (polarisation horizontale), on peut exprimer cette intensité de la manière suivante [17]:

$$I_{2\omega}^{s \rightarrow p}(\theta) = \frac{128\pi^5}{c\lambda^2} \frac{[t_{af}^{1s}]^4 [t_{fs}^{2p}]^2 [t_{sa}^{2p}]^2}{n_{2\omega}^2 \cos^2 \theta_{2\omega}} I_{\omega}^2 (L\chi_{eff}^{(2)})^2 \exp[-2(\delta_1 + \delta_2)] \frac{\sin^2 \Phi + \sinh^2 \Psi}{\Phi^2 + \Psi^2} \quad (\text{Eq III.14})$$

Où  $I_{\omega}$  et  $\lambda$  désignent respectivement l'intensité lumineuse et la longueur d'onde de l'onde fondamentale,  $\chi_{eff}^{(2)}$  la susceptibilité électrique non linéaire effective du second ordre,  $L$  l'épaisseur du film,  $t_{af}^{1s}$ ,  $t_{fs}^{2p}$ ,  $t_{sa}^{2p}$  les coefficients de transmission de Fresnel (système air-film-substrat-air) pour les faisceaux fondamental et de second harmonique. L'expression de ces coefficients est donnée par:

$$t^s = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (\text{Eq III.15})$$

$$t^p = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \quad (\text{Eq III.16})$$

Les angles de phase  $\Phi$  et  $\Psi$  peuvent s'exprimer sous la forme :

$$\Phi = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_\omega \cos \theta_\omega - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}) \quad (\text{Eq III.17})$$

$$\Psi = \delta_1 - \delta_2 = \frac{2\pi L}{\lambda} \left( \frac{n_\omega \kappa_\omega}{\cos \theta_\omega} - \frac{n_{2\omega} \kappa_{2\omega}}{\cos \theta_{2\omega}} \right) \quad (\text{Eq III.18})$$

Où  $\theta_\omega$  et  $\theta_{2\omega}$  désignent respectivement les angles entre les faisceaux fondamental et de second harmonique qui sont donnés par :

$$n_i \sin \theta_i = n_\omega \sin \theta_\omega = n_{2\omega} \sin \theta_{2\omega} \quad (\text{Eq III.19})$$

$n_\omega$  et  $n_{2\omega}$  respectivement les indices de réfraction des ondes fondamentale et harmonique,  $\kappa_\omega$  et  $\kappa_{2\omega}$  respectivement les coefficients d'extinction du matériau non linéaire aux pulsations  $\omega$  et  $2\omega$  qui sont indiqués :

$$\tilde{n}_i = n_i (1 + i\kappa_i) = n_i (1 + i\lambda_i \alpha / 4\pi) \quad (\text{Eq III.20})$$

Toutes les variables qui ont été employées dans le modèle sont dans le système d'unité de CGS (excepté les données d'entrée et de rendement qui sont dans le système d'unité de MKS). En outre, les variables de  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  utilisées pour l'ajustage de précision théorique sont présentées dans le système d'unité de MKS.

### III.4.6.2.2 La susceptibilité d'ordre trois

Il y a aussi beaucoup de modèles théoriques pour calculer la susceptibilité d'ordre trois  $\chi^{(3)}$ , les principaux modèles de la littérature sont : le modèle de Reintjes [18], ce modèle est basé sur la compréhension du phénomène à l'origine de la création des franges de Maker ; le modèle de Kubodera et Kobayashi [19], Ce modèle propose deux approches suivant que l'absorption du matériau est négligeable ou non, ainsi il compare directement les amplitudes maximales des intensités lumineuses du troisième harmonique du milieu à étudier avec celles d'une lame de silice fondue SiO<sub>2</sub> de 1 mm d'épaisseur utilisé comme référence et le modèle de Kajzar et Messier [20].

Dans notre cas on utilise le programme de Wang [21], le but de ce programme est de calculer la susceptibilité efficace non linéaire d'ordre trois en utilisant le modèle de Kajzar et Messier, dans ce modèle et pour un film mince transparent, on obtient pour l'intensité harmonique :

$$I^{3\omega} = \frac{64\pi^4}{c^2} \left| \frac{\chi_s^{(3)}}{\Delta\epsilon_s} \right| (I^\omega)^3 \left| e^{i(\psi_s^{3\omega} + \psi_f^\omega)} \left[ T_1 (e^{i\Delta\psi_s} - 1) + \rho e^{i\phi} T_2 (1 - e^{-i\Delta\psi_f}) \right] + C_{air} \right|^2 \quad (\text{Eq III.21})$$

Où

$$\rho e^{i\phi} = \left| \frac{\chi_f^{(3)}}{\Delta\epsilon_f} \right| / \left| \frac{\chi_s^{(3)}}{\Delta\epsilon_s} \right| \quad (\text{Eq III.22})$$

$\chi_f^{(3)}$ ,  $\chi_s^{(3)}$  sont les susceptibilités d'ordre trois du film et du substrat respectivement ;  $\Delta\epsilon_f$  et  $\Delta\epsilon_s$  désignent la dispersion de la constante diélectrique respectivement dans le film mince et dans le substrat.

La différence des angles de phase  $\Delta\psi_s$  et  $\Delta\psi_f$  respectivement dans le substrat et dans le film mince peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta\psi_s = \psi_s^\omega - \psi_s^{3\omega} = \frac{6\pi d_s}{\lambda} (n_s^\omega \cos \theta_s^\omega - n_s^{3\omega} \cos \theta_s^{3\omega}) \quad (\text{Eq III.23})$$

$$\Delta\psi_f = \psi_f^\omega - \psi_f^{3\omega} = \frac{6\pi d_f}{\lambda} (n_f^\omega \cos \theta_f^\omega - n_f^{3\omega} \cos \theta_f^{3\omega}) \quad (\text{Eq III.24})$$

où  $l_s$  et  $l_f$  désignent respectivement l'épaisseur du substrat et du film mince.  $n_s^\omega$ ,  $n_s^{2\omega}$  et  $n_f^\omega$ ,  $n_f^{2\omega}$  sont les indices de réfractons de la pompe et de l'onde harmonique du substrat et du film respectivement.

Les facteurs  $T_1$  et  $T_2$  introduits sont définis par :

$$T_1 = (t_{12}^\omega t_{23}^\omega)^3 \frac{N_2^{3\omega} + N_2^\omega}{N_2^{3\omega} + N_3^{3\omega}} \quad (\text{Eq III.25})$$

$$T_2 = (t_{12}^\omega)^3 t_{34}^{3\omega} \frac{N_3^{3\omega} + N_3^\omega}{N_3^{3\omega} + N_4^{3\omega}} \quad (\text{Eq III.26})$$

avec  $N_j^{\omega,3\omega} = n_j^{\omega,3\omega} \cos \theta_j^{\omega,3\omega}$ ,  $j = 1,2,3,4$ .

Finalement, La contribution de l'air par rapport au vide  $C_{air}$  s'écrit sous la forme :

$$C_{air} = 0,24C' \left[ t_{23}^{3\omega} t_{34}^{3\omega} e^{i(\psi+\alpha)} - (t_{12}^\omega t_{23}^\omega t_{34}^\omega)^3 e^{-i(\psi+\beta)} \right] \quad (\text{Eq III.27})$$

$$\text{Où } C' = \left| \frac{\chi_{air}^{(3)}}{\Delta \mathcal{E}_{air}} \right| \left/ \left| \frac{\chi_s^{(3)}}{\Delta \mathcal{E}_s} \right| \right. \quad (\text{Eq III.28})$$

Où  $t_{ij}^{\omega,3\omega}$  - les coefficients de transmission de Fresnel,  $\chi_{air}^{(3)}$  est la susceptibilité non linéaire du l'air,  $\psi$  désigne la phase du paramètre de contribution de l'air, et  $\alpha$  et  $\beta = \alpha + \Delta\psi_s$  la différence de phase entre les ondes fondamentale et harmonique pour la propagation dans l'air respectivement sur les faces d'entrée et de sortie de l'échantillon.

### **III.5 Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté la technique de dépôt et de caractérisation adoptés dans notre étude. Nous avons rappelé le principe de dépôt par spray ultrasonique et ensuite présenté le système de dépôt. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisations utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des films élaborés. Ainsi, nous avons décrit les méthodes utilisées pour déterminer les propriétés ONL (optique non linéaire) du deuxième et troisième ordre des matériaux étudiés. Une présentation des principes, des modèles théoriques et des montages expérimentaux a été proposée pour chacune des techniques ONL présentées.

**Références du Troisième chapitre**

- [1] O. Kijatkina, M. Krunk, A. Mere, B. Mahrov and L.Dloczik, *Thin Solid Film* 431-432 (2003)105.
- [2] T. Terasako, S. Shirakata and T. Kariya, *Thin Solid Film* 420-421 (2002)13.
- [3] M.O.Abou Helal, W.T. Seeber; *Journal of Non Cryst.Solid* 218 (1997)139.
- [4] A.Ortiz, M.Garcia, J.C. Alonso, C. Falcony, J.A. Hernandez, *Thin Solid Film* 293 (1997)103.
- [5] A. Mere, O. Kijatkina, H. Rebane, J. Krustok, M. Krunk; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 2025.
- [6] Amrani Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [7] S.J.Chen, Y.C.Liu, J.G.Ma, D.X.Zhao, Z.Z.Zhi, Y.M.Lu, J.Y.Zhang, D.Z.Shen, X.W.Fan ; *journal of crystal growth* 240 (2002) 467.
- [8] H.Nanto, T.Minami, S.Takata, *Phys. Stat. Sol. A* 65 (1981) K 131.
- [9] [www.u-picardie.fr](http://www.u-picardie.fr)].
- [10] Abdelkader HAFDALLAH «Etude de dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique » thèse de magister, université de Constantine (2007).
- [11] H. Moualkia, S. Hariech, M.S. Aida; *Thin Solid Films* 518 (2009) 1259.
- [12] Jérôme LUC « Propriétés optiques non linéaires et structuration photo-induite de nouveaux complexes organométalliques à base de ruthénium » thèse de doctorat ; Université d'Angers (2008).
- [13] X.Q. Zhang, Z.K. Tang, M. Kawasaki, A. Ohtomo , H. Koinuma ; *Thin Solid Films* 450 (2004) 320.
- [14] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *Journal of Applied Physics*, 39 (1968) 3798.
- [15] G. J. Lee, S. W. Cha, S. J. Jeon, and J.-I. Jin, *Journal of the korean physical society*, 39 (2001) 912.
- [16] W.N. Herman, L.M. Hayden, *J. Opt. Soc. Am. B* 12(1995) 416.

- [17] B. Kulyk, Z. Essaidi, J. Luc, Z. Sofiani, G. Boudebs, B. Sahraoui, V. Kapustianyk, and B. Turko, *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 1.
- [18] J. F. Reintjes, *Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases*, Academic Press Inc., *Quantum Electronics, Principles and applications* (1984)
- [19] K. Kubodera, and H. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 182 (1990) 103.
- [20] F. Kajzar, J. Messier, and C. Rosilio, *Journal of Applied Physics*, 60, 9 (1986) 3040.
- [21] X.H. Wang, D.P. West, N.B. Mckeown, T.A. King, *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics* 15 (7), (1998) 1895.

## **Chapitre IV. Résultats et discussions**

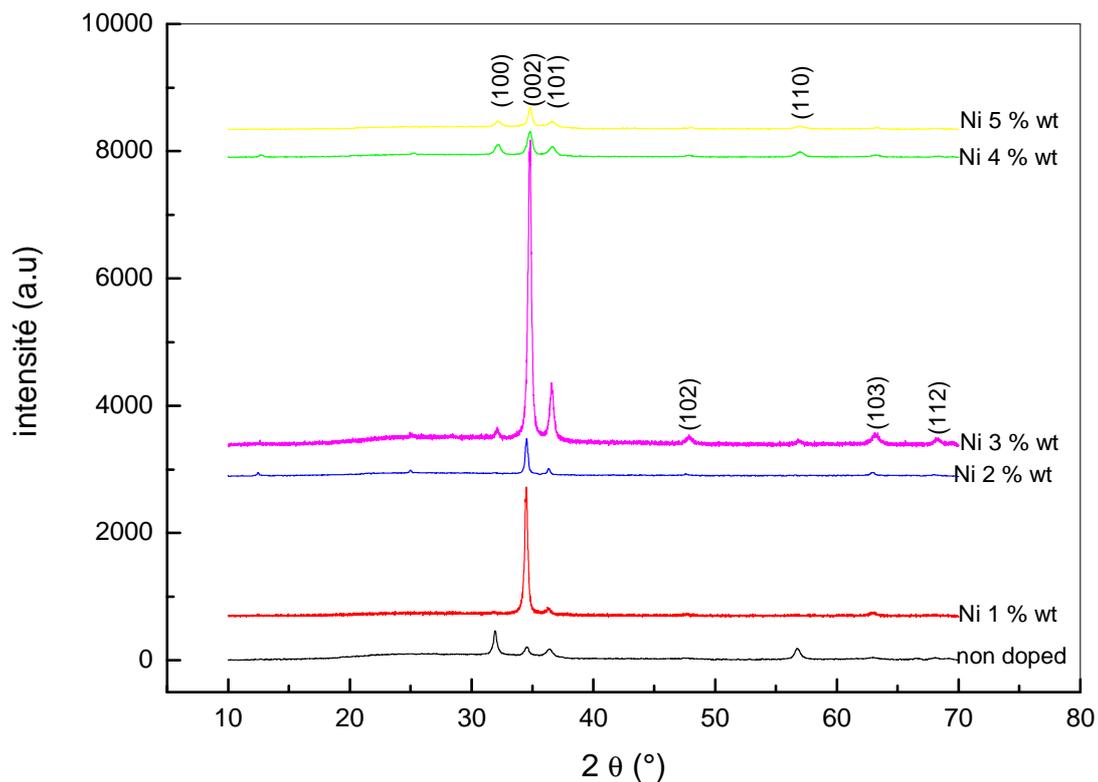
## IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopées par le fer, le bismuth et le nickel déposées par la technique de spray ultrasonique. Nous avons fixé la température de substrat et varié la concentration des dopants utilisés. L'influence de ces concentrations sur les propriétés structurales, optiques, optiques non linéaires et électriques a été étudiée. Les films obtenus ont été caractérisés par les différentes techniques citées dans le chapitre précédemment.

## IV.2 Les couches minces du ZnO dopées par le Nickel

### IV.2.1 Propriétés structurales

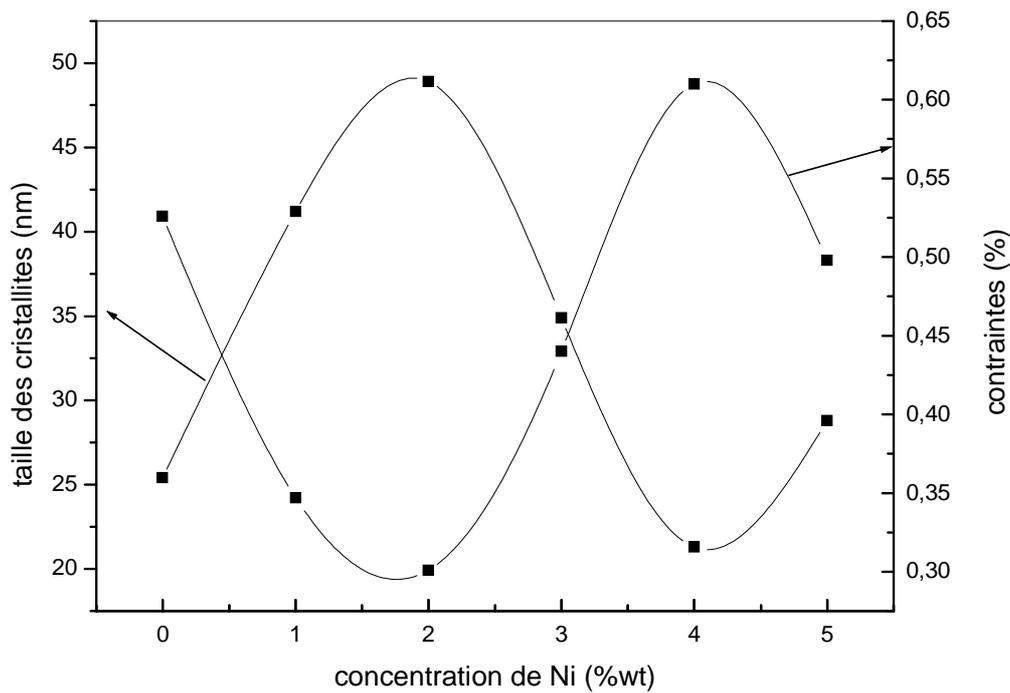
Sur la figure IV.1 nous avons montré les spectres de diffraction X obtenus à partir des couches minces de ZnO dopées par le Nickel (Ni) à différentes concentrations déposées à une température de substrat de 300 °C. Comme on peut le voir, tous ces spectres présentent trois pics à :  $2\theta = 32^\circ$ ,  $2\theta = 34^\circ$  et à  $2\theta = 36^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans (100), (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO. Ces pics confirment le caractère polycristallin (c'est-à-dire des couches composées de grains orientés selon diverses directions cristallographiques) de ces couches. D'autres pics relatifs aux plans (102), (110), (103) et (112) qui correspondent respectivement aux :  $2\theta = 48^\circ$ ,  $57^\circ$ ,  $63^\circ$  et  $68^\circ$  sont aussi présents dans les spectres de diffraction mais avec de faibles intensités. Le spectre de diffraction du film déposé à partir de 3% de Ni est caractérisé par la plus forte orientation préférentielle (002) qui indique une croissance selon l'axe c perpendiculaire au substrat. La large intensité de ce pic traduit donc, que ce film a la meilleure cristallinité par rapport aux autres. Cette orientation préférentielle de croissance est souvent observée dans les couches minces de ZnO par d'autres groupes de recherche [1,2]. Dans ces spectres, aucun pic n'a été observé relatif au Ni puisque le  $\text{Ni}^{+2}$  remplace substitutionnellement  $\text{Zn}^{+2}$  parce que le rayon ionique de  $\text{Ni}^{+2}$  (0,69 ° Å) est plus petit que  $\text{Zn}^{+2}$  (0,74 ° Å) [3].



**Figure IV.1:** Diagrammes de diffraction X des dépôts de ZnO non dopés et dopés en fonction de la concentration de Ni

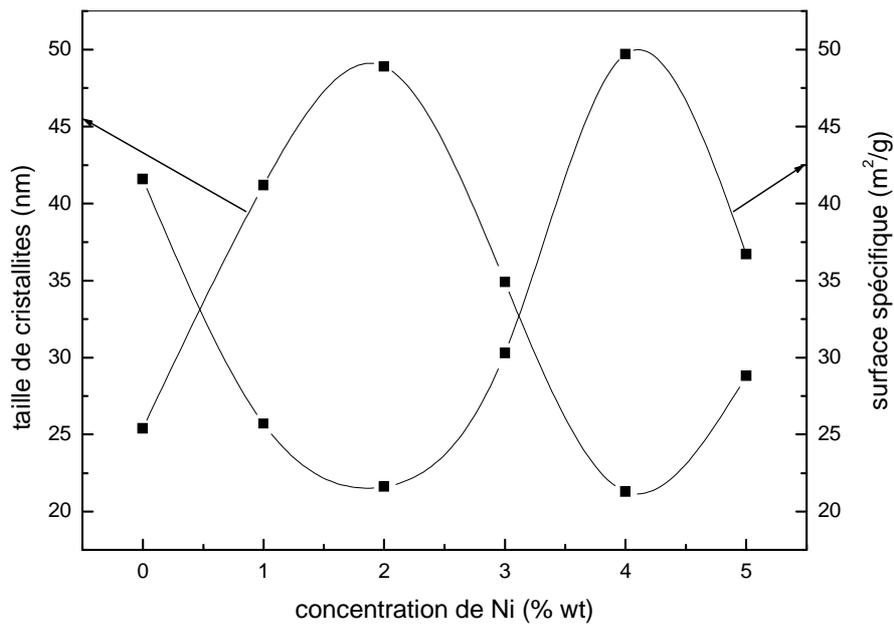
#### IV.2.2 La taille des cristallites, les contraintes et la surface spécifique

La taille des cristallites ainsi que les contraintes des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de nickel ont été calculées. Les résultats de ce calcul sont représentés sur la figure IV.2. La taille des cristallites de ces couches a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic dominant (002); le pic le plus intense des couches minces de ZnO. Nous avons trouvé une augmentation de la taille des cristallites de 25,4 à 49 nm lorsque la concentration de Ni passe de 0 à 2 % puis une diminution jusqu'à 21,3 nm à une concentration de 4 %. Nous remarquons que la variation de la taille des cristallites est vice versa pour les contraintes; à partir du comportement de ces deux grandeurs; on peut déduire que la présence des contraintes influe sur la croissance des cristallites donc des grains, quand les contraintes sont élevées; le grain ne peut pas se développer et par conséquent s'élargir.



**Figure IV.2:** La variation de la taille des cristallites ainsi les contraintes en fonction de la concentration de Ni

Dans la figure IV.3 nous avons illustré la variation de la taille des cristallites vis-à-vis à la variation de la surface spécifique des couches minces du ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations du Ni. Nous observons que la surface spécifique est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. Ce qui est parfaitement logique, la réduction de la taille des cristallites est toujours accompagnée par l'augmentation de la surface spécifique formée par l'ensemble des surfaces latérales des cristallites indépendamment de leur orientation. Tout comme pour les grains, la réduction de leur taille est accompagnée par l'augmentation des joints de grains.



**Figure IV.3:** La variation de la taille des cristallites ainsi la surface spécifique en fonction de la concentration de Ni

### IV.2.3 La vitesse de croissance

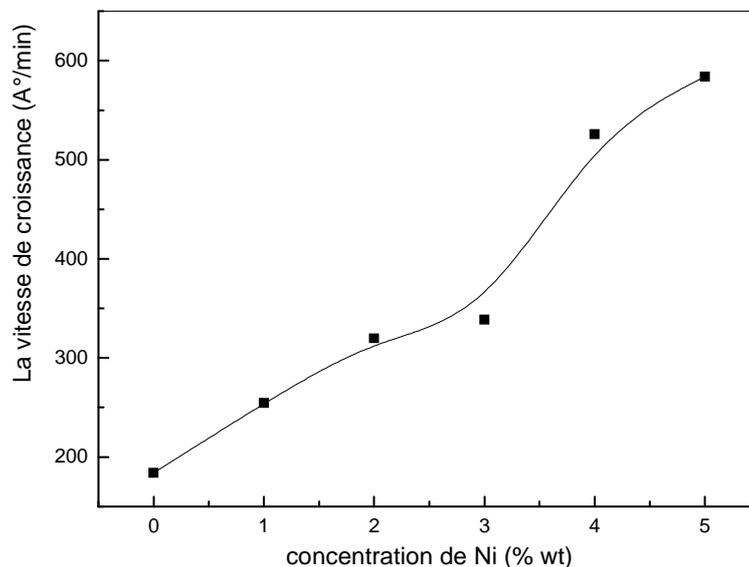
Afin de mesurer l'épaisseur des dépôts d'oxyde de zinc, une marche a été réalisée par un cache. L'épaisseur a été mesurée par un profilomètre. Les valeurs sont reportées dans le tableau IV.1 ainsi que les vitesses de croissance.

Ni (% wt)	Épaisseur (Å°)	Temps de dépôt (min)	Vitesse de croissance (Å°/min)
0	1839	10	183,9
1	2545	10	254,5
2	3198	10	319,8
3	3386	10	338,6
4	5257	10	525,7
5	5838	10	583,8

**Tableau IV.1** Épaisseur et vitesse de croissance en fonction de la concentration de Ni

La figure IV.4 donne l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la concentration de Ni. La vitesse de croissance est estimée à partir de la division de l'épaisseur de film sur le temps de dépôt. Il est clair que le dopage de Ni change le mécanisme de croissance; nous avons trouvé que la vitesse de croissance croît avec la concentration de Ni. L'augmentation de la vitesse de croissance avec la concentration du dopant peut être provenir du fait que les atomes Ni peuvent faire favoriser la formation des centres de nucléation supplémentaires.

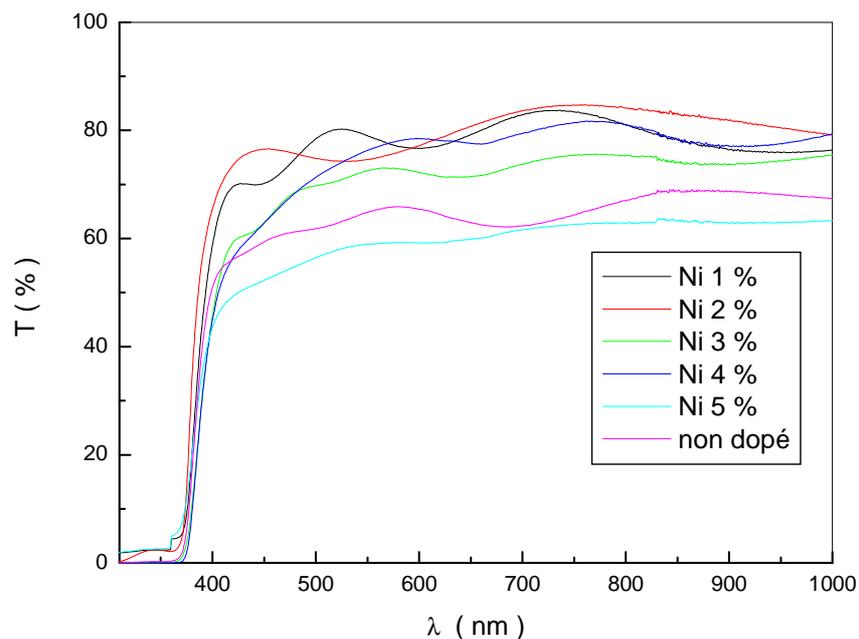
Malgré que la cinétique de croissance des couches de ZnO a été très peu étudiée dans la littérature. Il a été noté par quelques auteurs que l'ajout de dopant durant la croissance des films ZnO augmente l'épaisseur finale des films dopés quelque soit la technique de dépôt ou la nature du dopant [4, 5]. Il est bien admis que durant la croissance des couches minces, toutes les irrégularités en surface ou présence d'atome étranger peuvent servir comme centre de nucléation. Il est également possible que les atomes Ni peuvent se comporter comme catalyseur de la réaction chimique en surface formant le film. Cette augmentation peut être provenir aussi à des erreurs de mesure résultant du temps de dépôt et les erreurs résultant du profilomètre ainsi que la forme du dépôt près de la marche. Durant la croissance, le masque utilisé pour réaliser la marche sert de site de condensation des atomes en croissance par conséquent les atomes arrivant en surface s'accumulent à cette interface, c'est pourquoi l'épaisseur est différente près de la marche qu'à l'intérieur.



**Figure IV.4:** La variation de la vitesse de croissance en fonction de la concentration de Ni a une température de substrat de 300°C

### IV.2.4 Propriétés optiques

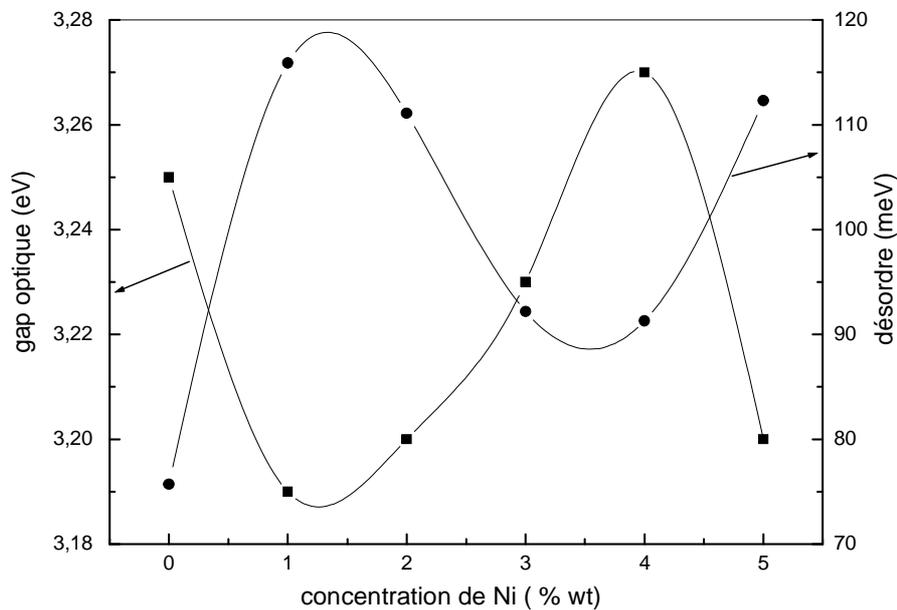
Généralement les couches minces de ZnO sont destinées à être utilisées comme électrode transparente dans des cellules solaires ou des écrans plats...etc., par conséquent leur transmission optique est un important paramètre qui permet de mesurer la qualité de ZnO. Elle doit être maximale dans le visible. Les spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les couches non dopées et dopées par Ni à différentes concentrations sont représentés sur la figure IV.5. Comme on peut le voir, les échantillons possèdent une transparence qui varie entre 60% et 80% dans le domaine du visible. Ces spectres montrent la présence d'un front d'absorption raide à 360 nm caractéristique du gap de ZnO; ainsi que la présence de franges d'interférences, ses franges sont dues aux réflexions multiples aux deux bords du film (film/air et film/interface de substrat); ceci indique que la surface du film est lisse et uniforme. La caractérisation optique indique que la transmittance de ces couches est peu sensible à la variation de la concentration de Ni.



**Figure IV.5 :** La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces du ZnO non dopées et dopées par le Ni

A partir des spectres de transmission nous avons déduit le coefficient d'absorption  $\alpha$  des couches. A partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  et  $\ln\alpha$  en fonction de  $h\nu$ , on obtient respectivement les valeurs de gap optique, l'énergie d'Urbach. Les variations de ces derniers en fonction de la concentration de Ni représentées dans la figure IV.6. Comme on peut le constater la

variation du gap optique se situe entre 3.19 et 3.27 eV. Ces valeurs sont restées proches à celles de ZnO massif : 3,3 eV.



**Figure IV.6:** La variation du gap optique et de l'énergie d'urbach en fonction de la concentration de Ni

D'après les variations du gap et de l'énergie d'urbach (figure IV.6); on peut déduire que l'influence du dopant Ni peut se diviser en trois gammes :

- Pour les concentrations inférieures à 1%; l'ajout du dopant se traduit par une réduction du gap et une augmentation du désordre, ceci peut s'expliquer par le fait que les atomes du Ni occuperont des sites interstitiels, ce qui provoque une augmentation du désordre qui engendre une queue de bande.
- De 1 à 4% l'introduction du dopant est accompagnée par un élargissement du gap et une réduction du désordre. Dans cette gamme on peut dire que le dopant a été efficace. Les atomes Ni ont occupé des sites substitutionnels et ont donc joué le rôle de dopant en libérant des électrons. Vu que la taille du Ni est inférieure à celle du Zn, leur incorporation réduit le désordre dans le réseau du film. Il est admis que l'augmentation de la concentration des électrons libres cause l'élargissement du gap optique (l'effet de Burstein–Moss) [6].

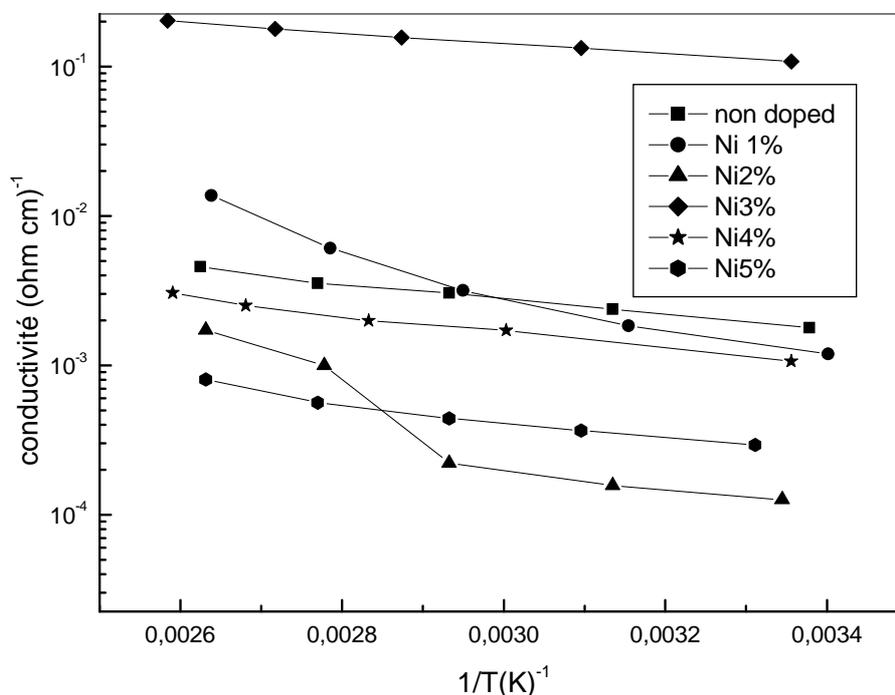
- Au delà de 4% on constate une augmentation de l'énergie d'urbach et une réduction du gap optique. Dans cette gamme de dopage les atomes Ni occupent des sites interstitiels ce qui provoque l'augmentation de la queue de bande.

### IV.2.5 Propriétés électriques

La méthode de mesure à deux pointes a été utilisée pour mesurer la conductivité électrique, la variation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température pour les couches non dopées et dopées par le nickel est représentée sur la figure IV.7. La variation de l'énergie d'activation est déduite de la pente de la variation de la conductivité en fonction de la température de mesure; leur variation est d'une manière opposée que la variation de la conductivité. Nous avons trouvé que la conductivité électrique augmente avec la température d'une façon linéaire indiquant que la conductivité est thermiquement activée. On pourrait penser qu'un ajustement linéaire de  $\ln(\sigma)$  tracé en fonction de  $1/T$  permettrait de remonter à la grandeur  $(E_C - E_F)$  et à  $\sigma_0$  mais ceci est trop simpliste car les niveaux  $E_C$  et  $E_F$  dépendent de la température. En effet il est bien connu que le "gap" dépend de la température d'une part et d'autre part le niveau de Fermi évolue avec la température dans le cas d'une densité d'états non symétrique. Cette dernière variation est couramment appelée déplacement statistique du niveau de Fermi. Elle est rendue nécessaire afin de conserver la neutralité dans le matériau. Ce déplacement peut se faire dans un sens ou dans l'autre et dépend fortement de la densité d'états dans le "gap". Par exemple s'il existe de nombreux états accepteurs proches de la bande de valence (états formant la queue de la bande de valence), et que la densité d'états profonds n'est pas trop importante, alors  $E_F$  se décalera vers le bas lorsque la température augmentera, au fur et à mesure que les états accepteurs proches de  $E_v$  se rempliront. Il apparaît donc intuitivement que le déplacement de  $E_F$  est très difficile à connaître sans une connaissance un peu fine de la densité d'états dans le "gap". Les états accepteurs de queue de bande étant plus difficiles à remplir dans un matériau à large "gap", le déplacement de  $E_F$  avec la température peut être négligé en première approximation [7]. Par contre le déplacement de  $E_v$  avec la température peut lui être estimé à partir de la variation de l'énergie du "gap" avec la température.

Le transport dans les couches minces de ZnO dépend de la présence des défauts soit par des vacances d'oxygène soit par des atomes de Zn en interstitiels; ces deux défauts sont responsables de l'augmentation de la concentration des porteurs libres et par conséquent de la

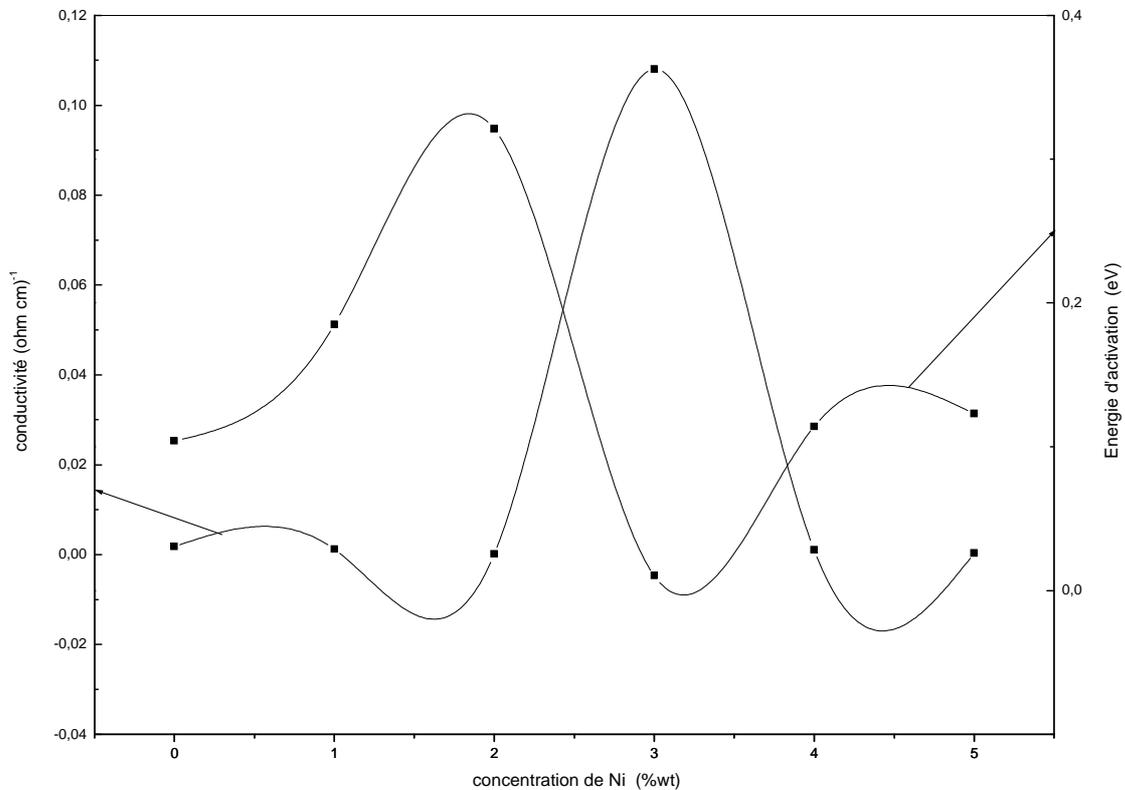
conductivité électrique, nous avons noté qu'avec la variation de la concentration de Ni il ya une variation de la conductivité.



**Figure IV.7:** La variation de la conductivité électrique en fonction de la température des couches minces de ZnO non dopées et dopées à différents concentrations de Ni

La conductivité électrique dépend de l'écart énergétique  $E_C - E_F = E_A$  (qui est l'énergie d'activation des porteurs). Cette quantité renseigne sur la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction. La variation de la conductivité électrique ainsi l'énergie d'activation en fonction de la concentration de Ni à la température ambiante est représentée sur la figure IV.8. Nous avons trouvé que la conductivité augmente avec l'augmentation de la concentration de Ni jusqu'à atteint la valeur maximale à 3%, ensuite elle est diminuée. Le nickel est un peu spécial, il a une valence qui varie, il se peut trouver sous la forme  $Ni^+$ ,  $Ni^{+2}$  ou bien  $Ni^{+3}$ . Comme nous l'avons conclu à partir des mesures optiques, il paraît que la gamme de concentration de 1 à 3 %, le Ni ajouté se comporte comme dopant, ce qui se traduit par l'augmentation de la conductivité et la réduction de l'énergie d'activation, ce qui se traduit par le mouvement du niveau de Fermi vers le bas de la bande de conduction  $E_C$ . La concentration de 3% semble être la valeur optimale pour le dopage de ZnO. Cependant, au-delà de 3% le dopage devient non efficace. Il est bien admis que

l'augmentation de la qualité cristalline menant à une conductivité plus élevée [8]. L'augmentation de la conductivité à 3% peut aussi avoir comme origine la qualité cristalline élevée, d'après les analyses au DRX; ces couches ont la meilleure cristallinité.



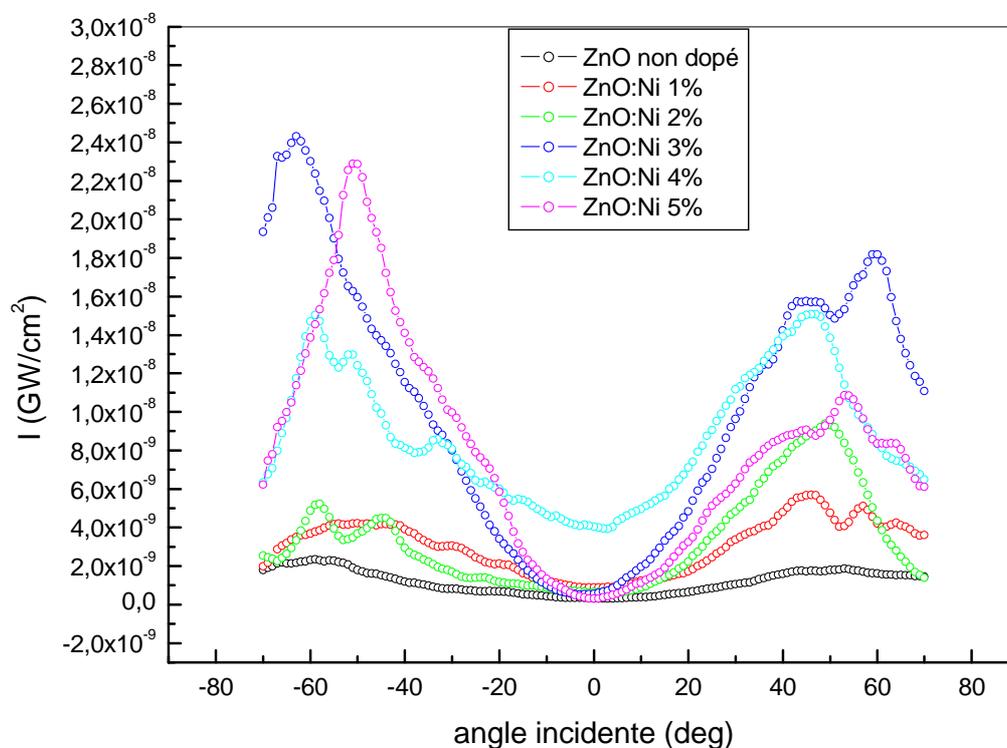
**Figure IV.8:** La variation de la conductivité électrique et l'énergie d'activation en fonction de la concentration de Ni à la température ambiante

## IV.2.6 Propriétés optiques non linéaires

### IV.2.6.1 Génération du deuxième harmonique

La génération du deuxième harmonique (SHG) décrit le processus dans lequel un champ optique fondamental de fréquence  $\omega$  génère, à travers un milieu non linéaire, un champ optique cohérent de fréquence  $2\omega$ . Elle nous permet de déterminer la contribution purement électronique de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux. La variation de l'intensité de laser en fonction de l'angle de rotation qui varie entre  $-70^\circ$  et  $+70^\circ$  pour les couches du ZnO non dopées et dopées par le Ni à différentes concentrations est représentée sur la figure IV.9. La symétrie observée sur les franges de Maker est due à la bonne cristallinité et la qualité de la surface des couches. Rappelons d'abord, pour avoir un signal du deuxième ordre il faut que notre matériau soit non centrosymétrique. La réponse non linéaire est alors due aux couches

minces de ZnO dopées et non dopées. Puisque on observe la forme en M du signal trouvé avec deux signaux maximum le premier situé entre ( $50^{\circ}$ - $60^{\circ}$ ) et le deuxième situé entre ( $(-50^{\circ})$ - ( $-60^{\circ}$ )) et un minimum à  $0^{\circ}$  qui correspondant à une intensité nulle celle-ci est correspondante à l'incidence du faisceau fondamental qui est normale aux échantillons, ceci est dû a la non centrosymétrie dans cette direction. L'observation d'une dépendance angulaire est liée à la symétrie cristalline, quand il ya une orientation préférentielle suivant la direction (002) où les couches minces de ZnO sont orientées suivant l'axe c [9]. Les couches minces de ZnO dopées par 3% wt ont la plus haute intensité correspondant à la plus haute intensité suivant l'axe (002).



**Figure IV.9:** Franges de Maker du deuxième ordre obtenues pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées par le Ni à différentes concentrations

A partir des franges de maker obtenues précédemment, en utilisant le modèle théorique d'Herman et Hayden, la susceptibilité effective du second ordre  $\chi_{eff}^{\uparrow}$  des couches minces ZnO non dopées et dopées par différentes concentrations de Ni est estimée. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV.2. Nous avons trouvé que la susceptibilité du second ordre dépend de la concentration du dopant Ni elle varie entre ( $0,33$  - $0,65$ ) pm/V, avec une valeur

maximale de 0.65 pm/V pour les films dopés à 3% wt. Ces résultats sont fortement reliés à la qualité cristalline des couches minces et à leur conductivité. On peut conclure que la plus grande valeur de la conductivité électrique combinée avec la bonne cristallinité (la plus grande intensité du pic (002)) sont nécessaires pour obtenir une valeur élevée de la susceptibilité du second ordre.

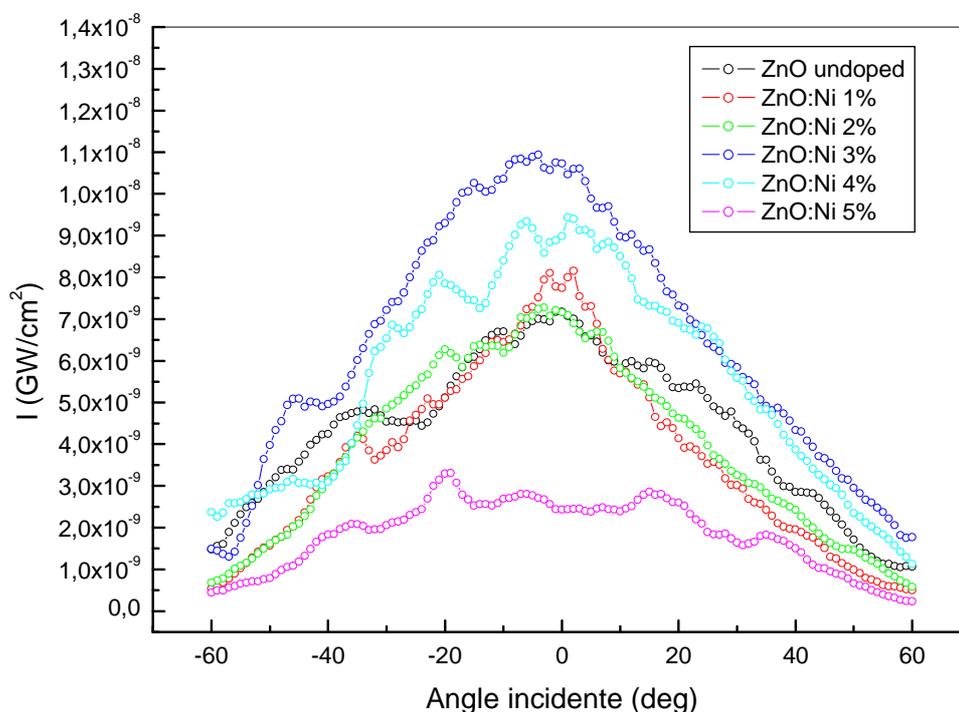
Ni concentration (%)	$\chi^{(2)}$ (pm/V)
0	0,36
1	0,35
2	0,35
3	0,65
4	0,32
5	0,33

**Tableau IV.2:** Les valeurs efficaces de la susceptibilité du deuxième ordre pour les couches minces du ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations de Ni

#### IV.2.6.2 Génération du troisième harmonique

Les phénomènes non-linéaires du troisième ordre sont à priori d'amplitude plus faible que ceux du deuxième ordre, ils jouent cependant un rôle très important en optique non-linéaire. La génération de troisième harmonique est un processus similaire à la génération du second harmonique, mais qui n'impose pas de contraintes de non-centrosymétrie. Tout milieu polarisable éclairé avec une intensité suffisante peut en principe effectuer du triplage de fréquence. La génération du troisième harmonique (THG) décrit le processus dans lequel un champ optique fondamental de fréquence  $\omega$  génère, à travers un milieu non linéaire, un champ optique cohérent de fréquence  $3\omega$ . Elle nous permet de déterminer la contribution purement électronique de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois. La variation de l'intensité du troisième ordre en fonction de l'angle de rotation qui varie entre  $-60^\circ$  et  $+60^\circ$  pour les films du ZnO non dopés et dopés par le Ni à différentes concentrations est représentée sur la figure IV.10. Puisque le processus de THG peut se produire en tout matériel indépendamment de sa symétrie, donc l'effet des substrats en verre dans le processus THG est négligeable par rapport au film de ZnO. Nous observons une seule bosse situé a  $0^\circ$  qui correspondant à la valeur maximale de l'intensité pour tous les films, il est intéressant de noter que le film dopé

par 3% wt de Ni a l'intensité la plus élevée. Ce film a la plus grande intensité du pic (002). Ceci nous laisse conclure que le matériau le plus cristallin à la plus haute intensité THG.



**Figure IV.10** Franges de Maker du troisième ordre obtenues pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées par le Ni à différentes concentrations

A partir des franges de maker obtenues précédemment, en utilisant le modèle théorique de Wang, la susceptibilité effective du troisième ordre  $\chi_{eff}^{(3)}$  des couches minces ZnO non dopées et dopées par différentes concentrations de Ni est estimée, les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV.3. Nous avons observé que le film du ZnO non dopé a la haute valeur de la susceptibilité  $\chi_{eff}^{(3)} = 3,9 \times 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{V}^2\text{)}$ . Ainsi; nous avons trouvé que les films dopés par 1% et 3% de Ni ont les meilleurs valeurs par rapport les autres films, elles ont été estimée à  $\chi_{eff}^{(3)} = 3,2 \times 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{V}^2\text{)}$ ; ces résultats sont en bon accord avec d'autres travaux [10]. Par comparaison avec la susceptibilité effective du ZnO massif  $\chi_{eff}^{(3)} = 0,17 \times 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{V}^2\text{)}$  [11] nous remarquons que les valeurs mesurées sont environ 19 fois supérieures à la valeur de la susceptibilité effective du troisième ordre du ZnO massif. Les plus hautes valeurs de la susceptibilité ont les plus hautes intensités du pic (002) donc la qualité cristalline la plus élevée.

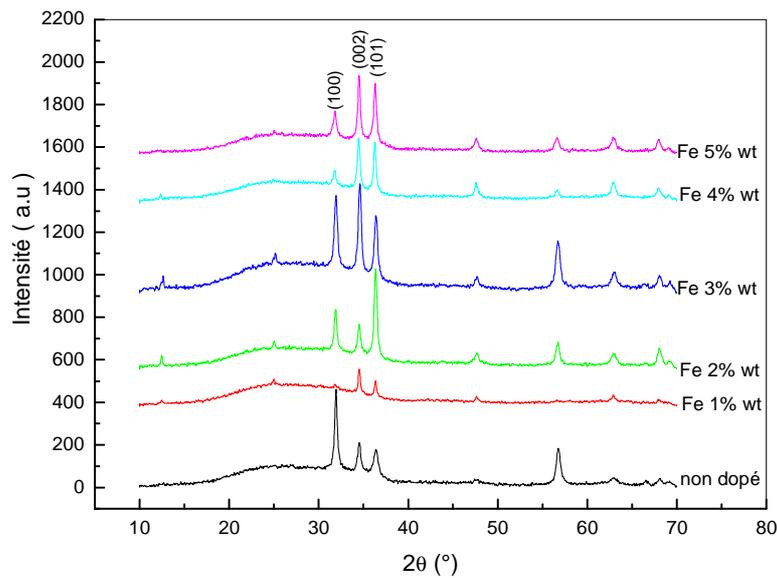
Ni concentration (%)	$\chi^{(3)} \cdot 10^{-20} (\text{m}^2/\text{V}^2)$
0	3.9
1	3.2
2	2.7
3	3.2
4	2.8
5	1.8

**Tableau IV. 3** les valeurs efficaces de la susceptibilité du troisième ordre pour les couches minces du ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations de Ni

### IV.3 Les couches minces du ZnO dopées par le Fer

#### IV.3.1 Propriétés structurales

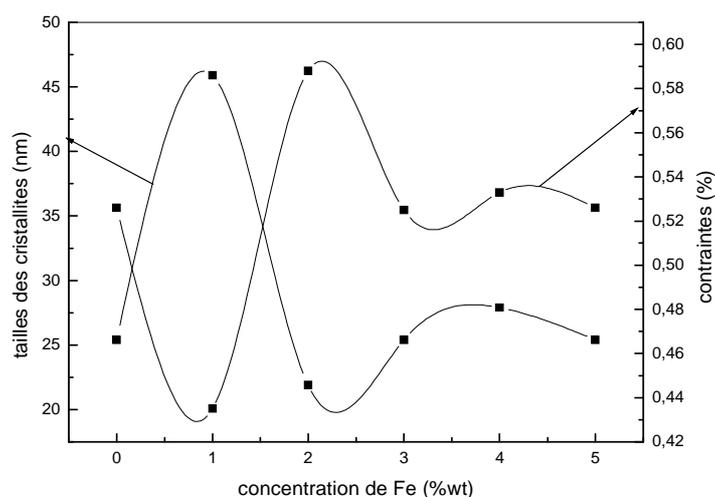
Nous rapportons sur la figure IV.11 les spectres des rayons x des couches minces du ZnO non dopées et dopées par différentes concentrations du fer (Fe) à une température de substrat fixé à 300 °C. Toutes les couches sont polycristallins, qui se traduit par la présence de plusieurs pics ont été trouvés tels que (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) qui correspondent aux angles de diffraction  $2\theta = 32^\circ, 34,52^\circ, 36,24^\circ, 47,68^\circ, 56,68^\circ, 62,85^\circ$  et  $67,9^\circ$  respectivement ; ce qui confirme la structure wurtzite de ZnO. Ce même résultat a été rapporté par d'autres chercheurs [12]. Aucun pic correspondant à Fe n'a été trouvé. On remarque également que l'intensité du pic (002) pour les couches non dopées et dopées de 1% et 2% est faible par rapport aux autres pics tels que (100) et (101), et à partir de 3% le pic (002) devient le plus intense, donc à 3% la qualité cristalline de la couche mince du ZnO est améliorée. Cela peut s'expliquer par la création des nouveaux centres de nucléation des atomes du dopant donc la croissance des cristaux du ZnO [13]. A 4% et à 5% l'intensité du pic diminue malgré que les épaisseurs des ces couches sont les plus élevées. Ceci est probablement lié à deux facteurs: les centres de nucléation sont saturés ou bien en raison de la différence entre le rayon ionique du  $\text{Fe}^{x+}$  ( $x=2$  ou  $3$ ) et le rayon ionique de  $\text{Zn}^{2+}$ , quand un bon nombre des ions  $\text{Fe}^{x+}$  remplace le  $\text{Zn}^{2+}$  le réseau est déformé intensivement ce qui forme une pression dans la couche et par conséquent l'affectation de la croissance normale des cristaux du ZnO [14].



**Figure IV.11:** Diagrammes de diffraction X des dépôts de ZnO non dopés et dopés en fonction de la concentration de Fe

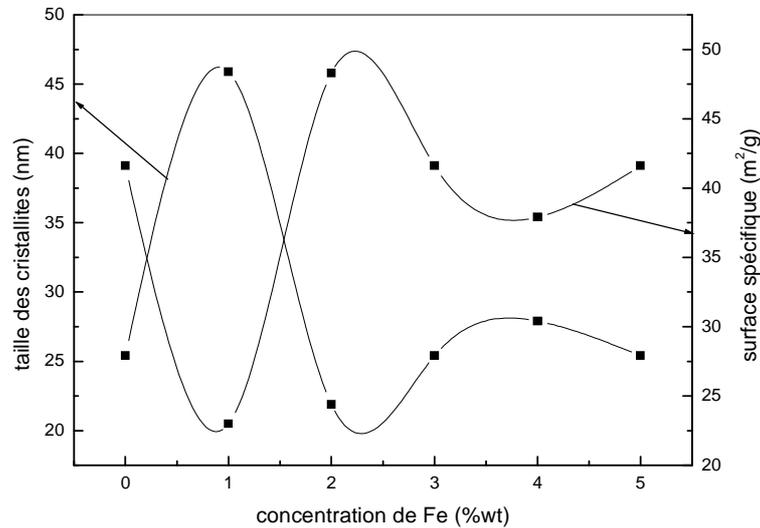
### IV.3.2 La taille des cristallites, les contraintes et la surface spécifique

A partir des diagrammes de diffraction x, de la FWHM et de la formule de Scherrer, la taille des cristallites a été calculée. La figure IV.12 montre la variation de la taille des cristallites et les contraintes en fonction de la concentration du Fe. Nous avons observé que la taille des cristallites est inversement proportionnelle à celle des contraintes.



**Figure IV.12:** La variation de la taille des cristallites ainsi les contraintes en fonction de la concentration de Fe

La variation de la taille des cristallites ainsi la surface spécifique en fonction de la concentration de Fe est schématisée sur la figure IV.13. Comme on peut le constater, les couches minces du ZnO dopées à 2% présentent la plus grande surface spécifique, ceci est en parfaite corrélation avec la plus petite taille des cristallites calculée dans cet échantillon.



**Figure IV.13:** La variation de la taille des cristallites ainsi la surface spécifique en fonction de la concentration de Fe

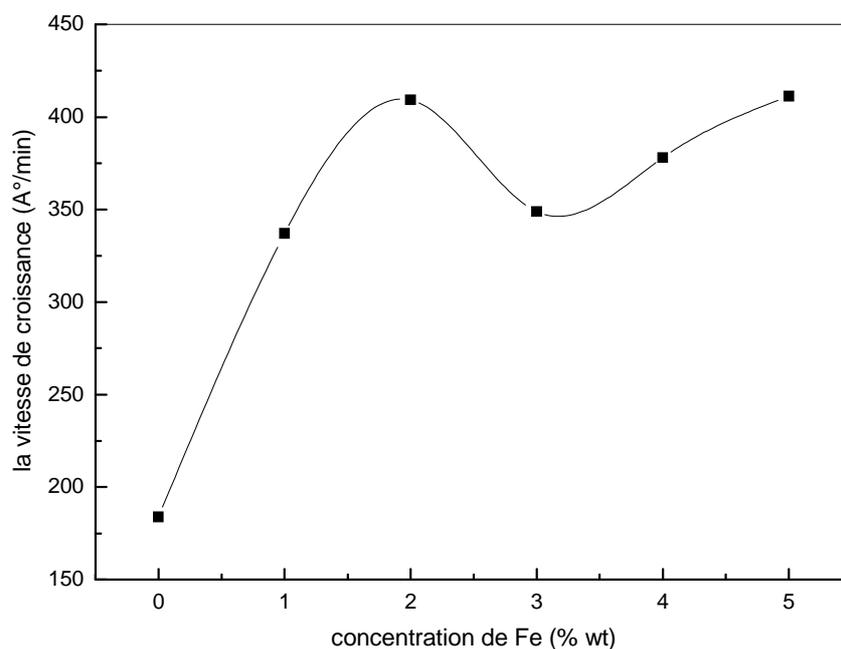
### IV.3.3 La vitesse de croissance

Les valeurs des épaisseurs sont reportées dans le tableau IV.4 ainsi que les vitesses de croissance. Il est clair que le dopage de Fe change le mécanisme de croissance. La vitesse de croissance est estimée à partir de la division de l'épaisseur de film sur le temps de dépôt. Nous avons trouvé que la vitesse de croissance augmente avec la concentration de Fe jusqu'à 2% puis elle diminue à 3% ainsi elle augmente jusqu'à atteindre la vitesse maximale à 5%.

Fe (%wt)	Épaisseur (A°)	Temps de dépôt (min)	Vitesse de croissance (A°/min)
0	1839	10	183,9
1	3370	10	337
2	4092	10	409,2
3	3489	10	348,9
4	3780	10	378
5	4112	10	411,2

**Tableau IV.4** Épaisseur et vitesse de croissance en fonction de la concentration de Fe

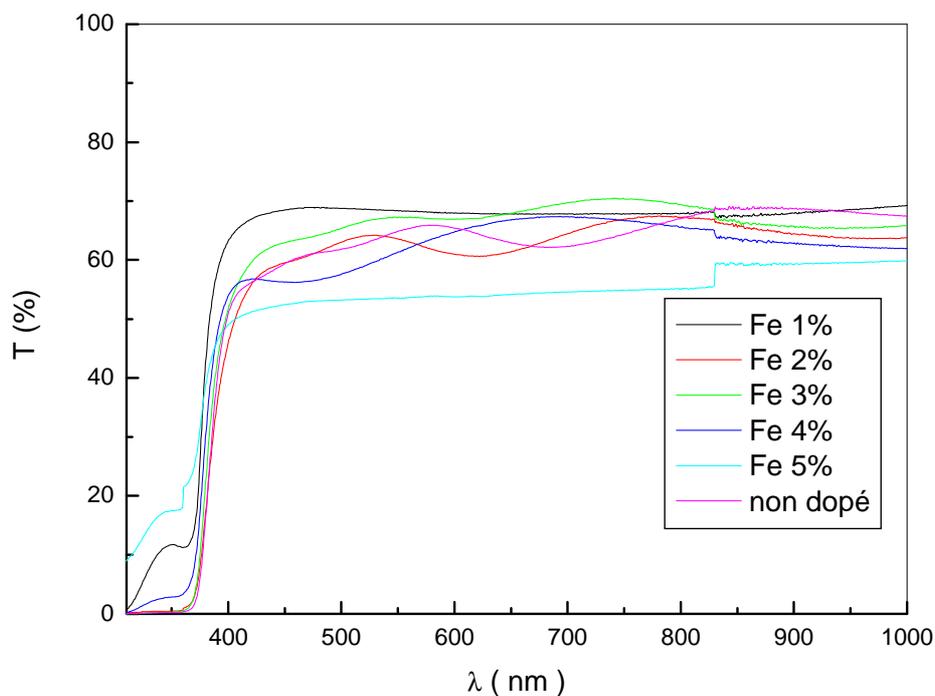
Le schéma de la variation de la vitesse de croissance en fonction de la concentration de Fe est donné par la figure IV.14.



**Figure IV.14:** La variation de la vitesse de croissance en fonction de la concentration de Fe

### IV.3.4 Propriétés optiques

Les spectres de la transmittance des couches minces non dopées et dopées à différentes concentrations du Fe sont représentés sur la figure IV.15. La transmittance de nos couches varie entre 50% et 70 % dans le domaine visible. Avec l'augmentation du taux de dopage on constate une réduction de la transmittance jusqu' à 50%. Cette réduction à deux origines l'augmentation de l'épaisseur du film avec le dopage d'une part et l'augmentation de la contribution des électrons libres dans l'absorption due au dopage d'autre part. Ceci est en accord avec les résultats de Chen et al [15], ils ont noté que la transmittance dans la gamme visible diminue quand les couches minces de ZnO sont dopées avec une concentration élevée du Fe. Par ailleurs, on constate qu'avec l'augmentation de la concentration du Fe, le bord d'absorption des couches minces de ZnO se décale vers les courtes longueurs d'onde, ce phénomène peut être expliqué par l'effet de Burstein–Moss [6].

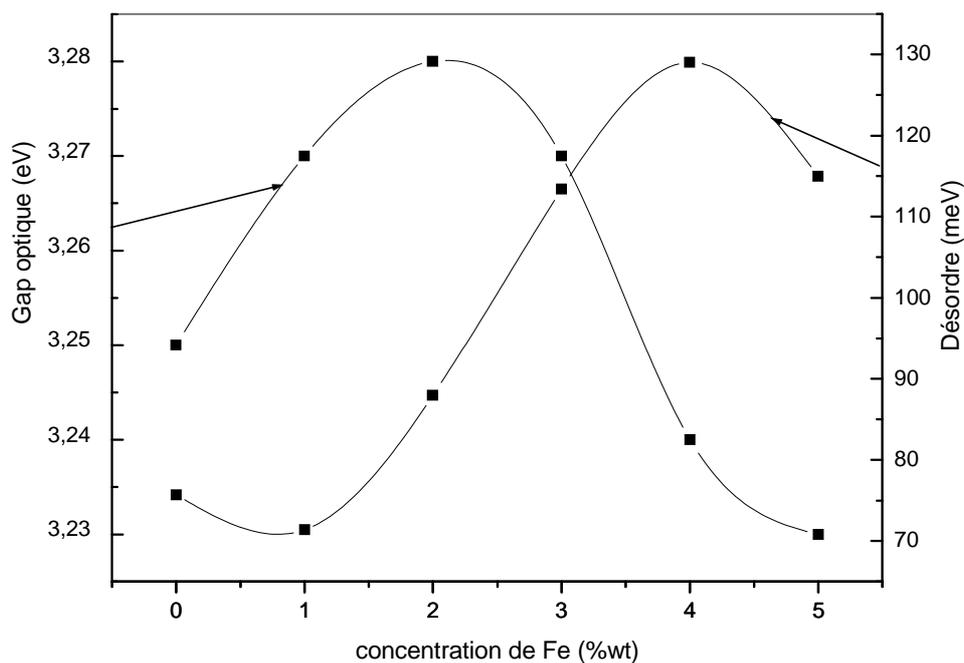


**Figure IV.15:** La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées par le Fe

La variation du gap optique ainsi l'énergie d'urbach pour les couches non dopées et dopées à partir de différentes concentrations du Fe est représentée sur la figure IV.16. Comme on peut le voir sur la figure, le gap optique augmente légèrement 3,25 à 3,28 eV puis diminue

jusqu'à 3,23 eV. En effet, il n'y pas une unanimité sur l'effet du dopage sur le gap optique. Parra-Paloniemi et al ont noté que le gap optique augmente avec l'augmentation de la concentration de Fe dans les nanocristaux de ZnO [16]. En revanche, Chen et al [17] ainsi que Wang et al [18] ont trouvé que le gap optique diminue avec l'augmentation de la concentration de Fe. En réalité, Le changement de variation du gap optique est lié à l'état de valence des ions du fer ; si les ions du  $\text{Fe}^{+3}$  remplacent dans le réseau du ZnO les ions  $\text{Zn}^{+2}$  ils fourniront des porteurs libres supplémentaires qui causeront par conséquent l'élargissement du gap optique. La diminution du gap optique est généralement observée dans les semi conducteurs II-VI dopés par des métaux de transition. Dans notre cas, un tel effet est interprété par l'échange (s-p et p-d) des interactions entre la bande des électrons et les électrons localisés dans l'orbite d du Fe en sites substituel des atomes de Zn.

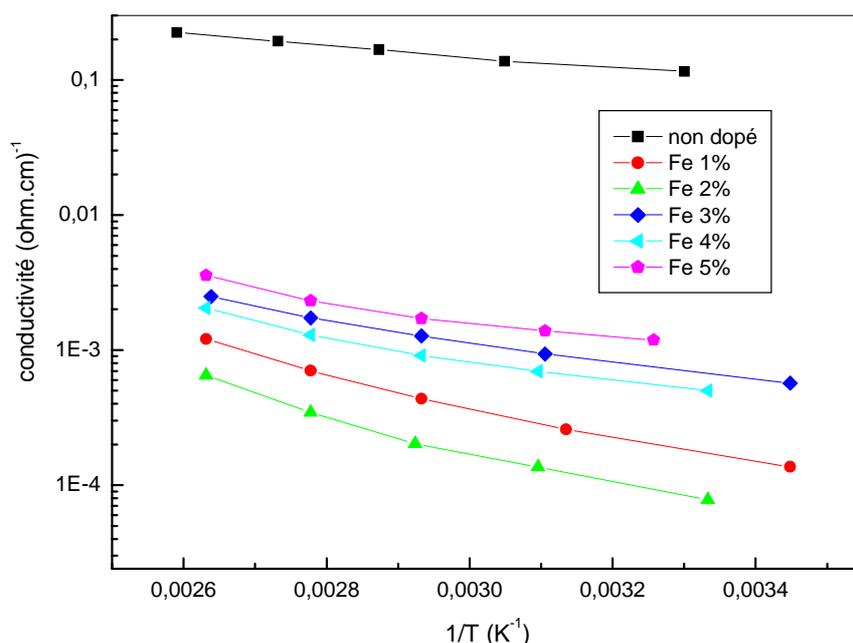
Nous avons trouvés que la variation de l'énergie d'Urbach a un comportement opposé à celui du gap optique des couches. La diminution du gap optique est attribuée à l'augmentation du désordre du matériau.



**Figure IV.16:** La variation du gap optique et de l'énergie d'urbach en fonction de la concentration de Fe

### IV.3.5 Propriétés électriques

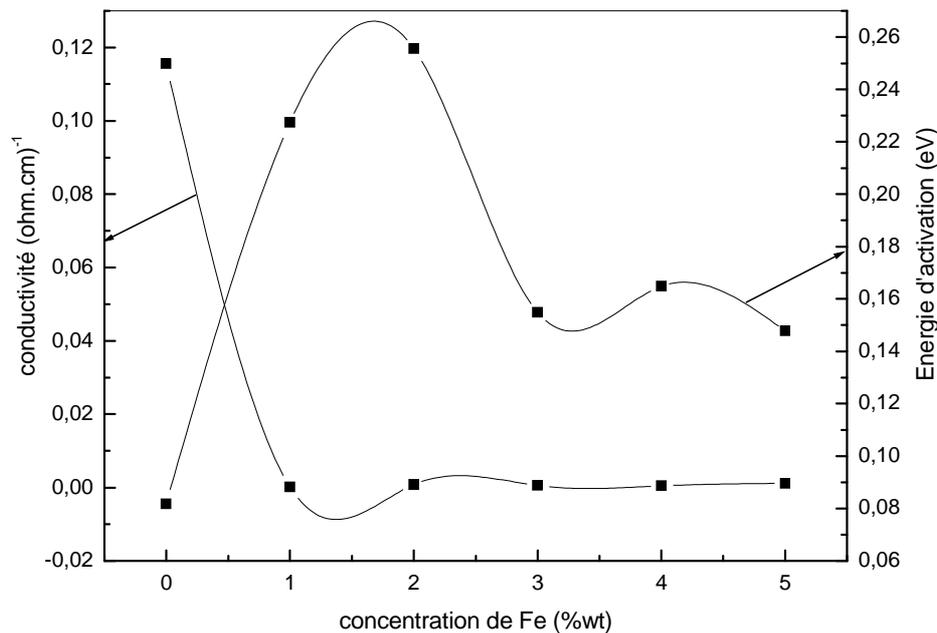
La variation de la conductivité en fonction de la température pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations du Fe est représentée sur la figure IV.17. Nous notons qu'avec l'augmentation de la température la conductivité augmente. Il est bien connu que la conductivité électrique des échantillons de ZnO soit contrôlée par les défauts intrinsèques [19].



**Figure IV.17:** La variation de la conductivité électrique en fonction de la température des couches minces de ZnO non dopées et dopées à différents concentrations de Fe

La variation de la conductivité électrique ainsi l'énergie d'activation des couches minces de ZnO non dopées et dopées par plusieurs concentrations de Fe à la température ambiante est schématisée sur la figure IV.18. Nous observons que la conductivité diminue avec l'augmentation de la concentration de Fe puis elle augmente légèrement. Il est bien connu que la conductivité électrique des couches minces de ZnO à la température ambiante est dûe aux défauts intrinsèques causés par des vacances d'oxygène. Ces défauts se comportent comme des états donneurs dans la bande interdite légèrement situent au-dessous de la bande de conduction qui sont responsables du comportement conducteur du ZnO. En général, la conductivité électrique est contrôlée par les défauts intrinsèques produits par synthèses et par la présence des dopants. Gupta et al ont observé dans le cas du ZnO dopé par Fe que la

conductivité diminue et ils concluent que le dopage par le fer affecte les défauts du ZnO [20]. D'autre part, l'introduction du Fe dans le ZnO fait apparaître des états profonds. Ces derniers se comportent plutôt comme pièges que donneurs, ce qui cause la diminution de la concentration porteurs et par conséquent la réduction de la conductivité électrique. Ceci est en accord avec la large conductivité trouvée pour les films non dopés. Pour l'énergie d'activation nous avons trouvé qu'elle augmente avec la concentration de Fe puis elle diminue d'une façon inverse de la conductivité électrique.



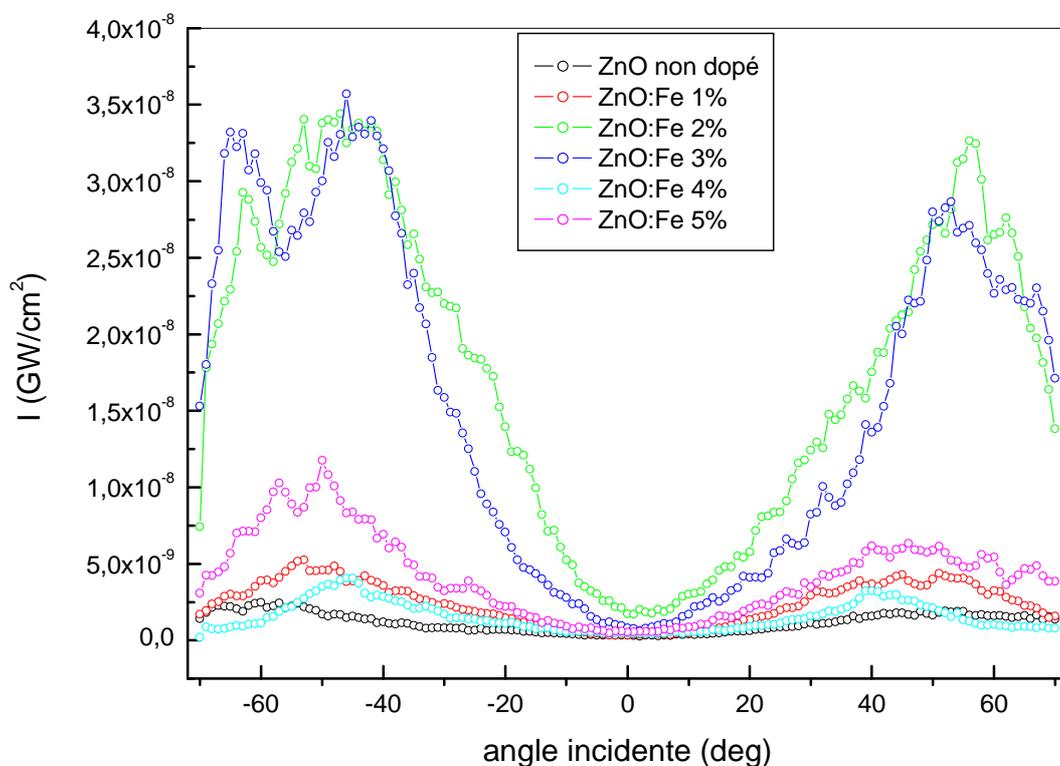
**Figure IV.18:** La variation de la conductivité électrique et l'énergie d'activation en fonction de la concentration de Fe a la température ambiante

### IV.3.6 Propriétés optiques non linéaires

#### IV.3.6.1 Génération du deuxième harmonique

Cette partie concerne les propriétés optiques non linéaires du deuxième ordre. On rapporte dans ce qui suit les mesures des susceptibilités non linéaires du deuxième ordre de l'oxyde de zinc non dopé et dopé par le fer en utilisant la technique de génération du deuxième harmonique (SHG) à une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm en régime picoseconde. Les franges de maker trouvées pour les couches minces du ZnO non dopées et dopées par Fe sont représentées sur la figure IV.19. Comme on peut le voir, la même forme a été trouvée précédemment dans le cas des couches minces dopées par le Ni. Deux maximums sont

présents à  $\pm 50^\circ$  et un minimum à  $0^\circ$ . Pour avoir un signal SHG il faut que le matériau soit non centrométrique et comme le ZnO appartient de la classe 6mm donc il est non centrométrique ce qui explique l'apparition du signal de SHG. On peut voir que tous les signaux réduits à zéro à l'incidence normale du faisceau fondamental. Selon la théorie de SHG, cette situation est rencontrée lorsque l'orientation moyenne de l'axe optique est normale à la surface du film. Ceci confirme que les grains cristallins sont préférentiellement orientés le long de l'axe c. D'autre part nous avons noté que le signal SHG le plus élevé est rencontré dans la couche dopée à 3% wt de Fe qui a la meilleure qualité cristalline comme le suggère la haute intensité du pic (002).



**Figure IV.19:** Franges de Maker du deuxième ordre obtenues pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées par le Fe à différentes concentrations

A partir des franges de maker obtenues précédemment, en utilisant le modèle théorique d'Herman et Hayden, nous avons estimé la susceptibilité effective du second ordre  $\chi_{eff}^{(2)}$  des couches minces ZnO non dopées et dopées par différentes concentrations de Fe. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV.5. L'effet de la concentration du fer sur la

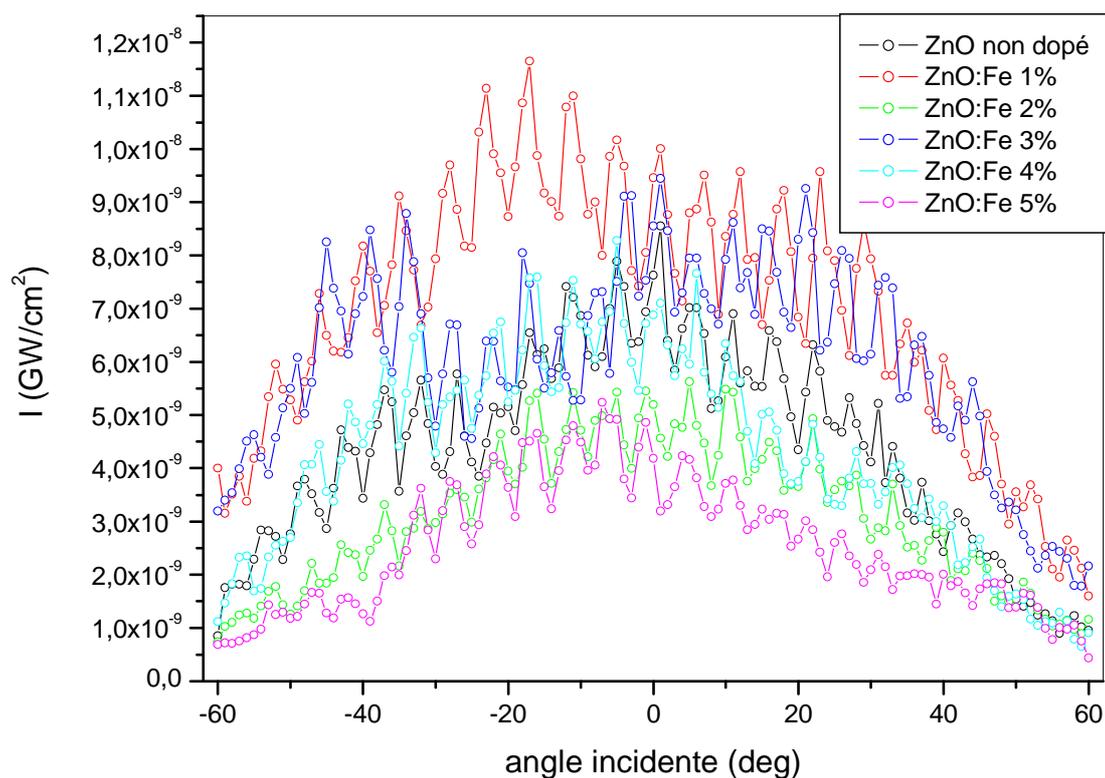
crystallinité des couches ont des conséquences importantes sur la variation des susceptibilités non linéaires. On peut constater que la valeur obtenue de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux pour les couches minces augmente avec le taux de dopage pour atteindre sa valeur maximale à 3% qui est 0,6 pm/v puis diminue en augmentant d'avantage le taux de dopage. La plus grande valeur de  $\chi_{eff}^{(2)}$  est enregistrée pour les couches du ZnO dopées à 3%. Ceci confirme le fait que pour avoir une forte efficacité de conversion nécessite des couches de surfaces lisses et homogènes donc les couches les mieux cristallisées. La valeur maximale de  $\chi_{eff}^{(2)}$  trouvée est inférieure presque six fois que la valeur de ZnO massif ( $\chi_{eff}^{(2)}=3,5$  pm/v [21])

Dopage de Fe(%)	$\chi^{(2)}$ (pm/V)
0	0,36
1	0,25
2	0,58
3	0,6
4	0,18
5	0,3

**Tableau IV.5:** Les valeurs efficaces de la susceptibilité du deuxième ordre pour les couches minces du ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations de Fe

#### IV.3.5.2 Génération du troisième harmonique

Une étude des non-linéarités des couches minces de ZnO élaborées par la technique de spray ultrasonique a été effectuée. Les mesures des propriétés non linéaires du troisième ordre des différentes couches de ZnO non dopées et dopées par différentes concentrations du Fe sont illustrées sur la figure IV.20. L'étalonnage des mesures de troisième harmonique a été réalisé en utilisant une lame la silice pure (SiO<sub>2</sub>), Le silice constitue un échantillon de référence ( $\chi^{(3)}$ (silice) =0,8 e<sup>-20</sup> pm/v pour une lame d'épaisseur de 1mm). Nous pouvons voir que les franges de Maker sont symétriques presque pour toutes nos échantillons. Ceci est prévisible car la surface de ces films est lisse. D'autre part pour les films rugueux les franges de maker ne montrent pas un comportement oscillatoire mais plutôt une forme de la cloche. Castaneda et al ont expliqué ce manque d'oscillation par le fait que l'épaisseur de film est inférieure à sa longueur de cohérence [22]. On observe que l'intensité maximale est située à 0° et la plus haute intensité trouvée est pour les films dopés à 1% ainsi 3% de Fe.



**Figure IV.20:** Franges de Maker du troisième ordre obtenues pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées par le Fe à différentes concentrations

Les susceptibilités effectives du troisième ordre  $\chi_{eff}^{<3>}$  des couches minces ZnO non dopées et dopées par différentes concentrations de Fe estimées à partir de franges de maker sont rapportées dans le tableau IV.6. Comme on peut le voir le film du ZnO non dopé a la haute valeur de la susceptibilité  $\chi_{eff}^{<3>} = 3,9 \times 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{V}^2\text{)}$ . Nous avons trouvés que les films dopés par 1% et 3% de Fe ont les meilleures valeurs par rapport aux autres ; elle vaut  $2,7 \times 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{V}^2\text{)}$  ces qui est en bon accord avec d'autres travaux [23]. Par comparaison avec la susceptibilité effective du ZnO massif  $\chi_{eff}^{<3>} = 0,17 \times 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{V}^2\text{)}$  nous remarquons que les valeurs mesurées sont environ 16 fois supérieure à la valeur de la susceptibilité effective du troisième ordre de ZnO massif. Ces résultats sont reliés à la cristallinité et la qualité des couches minces à différentes concentrations, nous concluons que la surface lisse et homogène combinée avec la bonne cristallinité est nécessaire pour obtenir une haute valeur de la troisième harmonique.

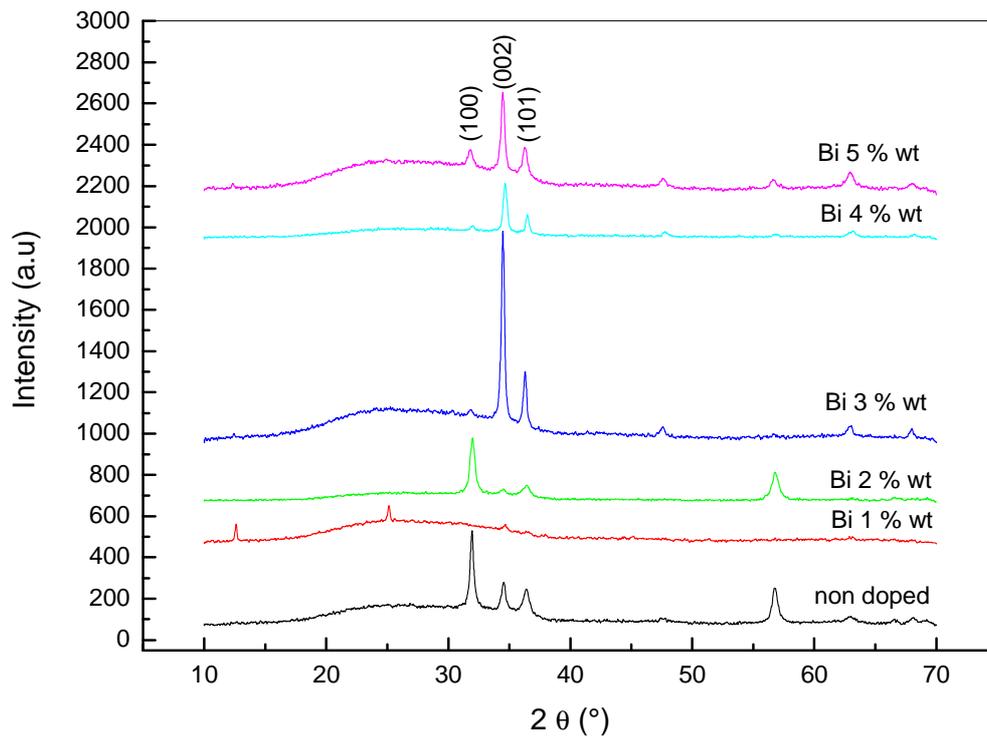
Dopage de Fe (%)	$\chi^{(3)} \cdot 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{V}^2)$
0	3,9
1	2,7
2	1,9
3	2,7
4	2,4
5	1,8

**Tableau IV. 6:** Les valeurs efficaces de la susceptibilité du troisième ordre pour les couches minces du ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations de Fe

#### IV.4 Les couches minces du ZnO dopées par le Bismuth

##### IV.4.1 Propriétés structurales

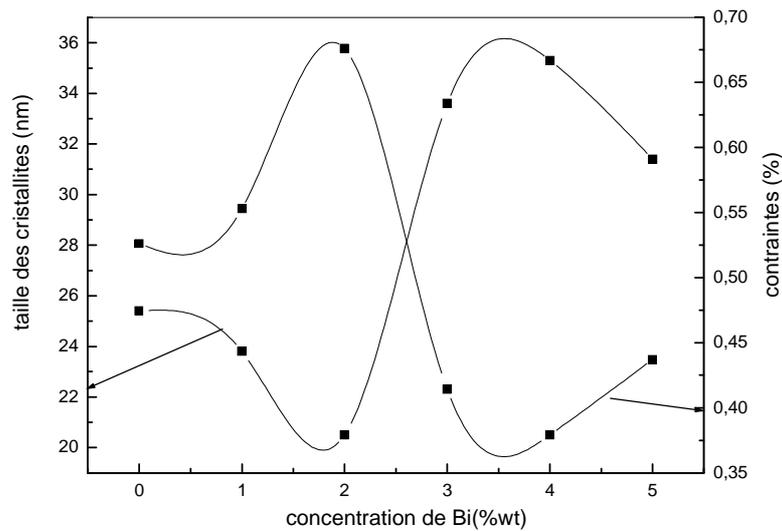
Les spectres des rayons x pour les couches minces des ZnO non dopées et dopées par différentes concentrations de Bi sont représentés dans la figure IV.21. On observe les pics suivant dans la plupart des couches (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112). Ce qui nous laisse conclure que nos couches sont polycristallines avec une structure hexagonale de wurtzite et une orientation préférentielle selon l'axe c suivant la direction (002). Généralement toutes les couches minces de ZnO déposées par spray ont une structure hexagonale de wurtzite avec une orientation préférentielle suivant la direction (002) [24, 25]. Le plan (002) de ZnO est le plus favorable thermodynamiquement puisqu'il offre la plus basse énergie de surface [26]. L'intensité du pic (002) augmente avec l'augmentation de la concentration du Bi jusqu'à atteindre le maximum à 3% wt de Bi puis elle diminue. Nous n'avons trouvé aucun pic relatif au bismuth même à des concentrations élevées du Bi. Les paramètres du réseau ZnO pur sont  $a=3,249 \text{ \AA}$  et  $c=5,206 \text{ \AA}$  cependant ceux du réseau ZnO dopé Bi sont les suivants  $a= 3,258 \text{ \AA}$  et  $c=5,220 \text{ \AA}$ . Par conséquent, on déduit que l'introduction du Bi dans le réseau du ZnO gonfle la taille de la maille élémentaire. Ceci s'explique par le fait que le rayon ionique du  $\text{Zn}^{+2}$  est de l'ordre  $0,74 \text{ \AA}$  et celui du  $\text{Bi}^{+3}$  est de l'ordre  $0,96 \text{ \AA}$  et suggère que les ions de  $\text{Bi}^{+3}$  remplacent substitutionnellement les ions de  $\text{Zn}^{+2}$  dans le réseau du ZnO [27].



**Figure IV.21:** Diagrammes de diffraction X des dépôts de ZnO non dopés et dopés en fonction de la concentration de Bi

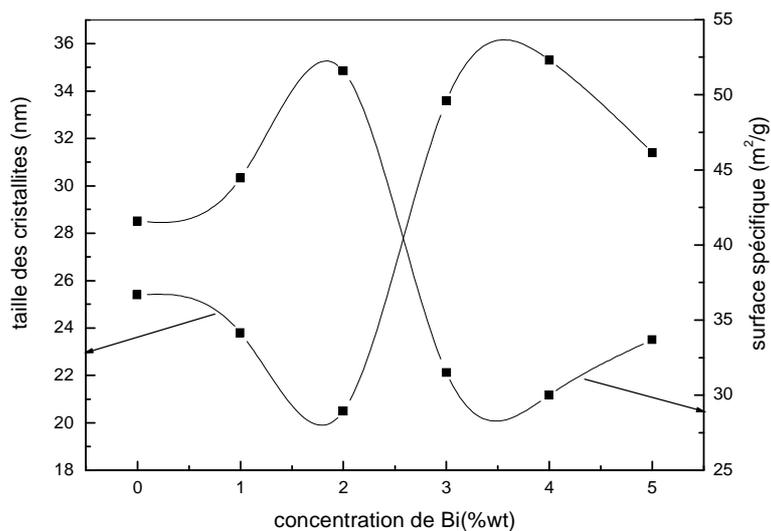
#### IV.4.2 La taille des cristallites, les contraintes et la surface spécifique

L'effet de la concentration en Bi sur la taille des cristallites et les contraintes est représenté sur la figure IV.22. Nous avons trouvé que la taille des cristallites diminue de 25,4 à 20,5 nm quand le taux de dopage passe de 0% à 2 % puis elle augmente jusqu'à 35,3 nm pour diminuer ensuite. Cette diminution est dûe au fait que le fort dopage favorise la ségrégation de certains atomes de Bi dans les joints de grains, ce qui bloque par la suite l'accroissement des cristallites. Les mêmes valeurs de la taille des cristallites trouvées par autres auteurs [28].



**Figure IV.22** La variation de la taille des cristallites et les contraintes en fonction de la concentration de Bi

Sur la figure IV.23 nous avons représenté la variation de la taille des cristallites et la surface spécifique en fonction de la concentration du Bi. Tout comme pour les deux dopants étudiés précédemment, on constate que la surface spécifique augmente avec la diminution de la taille des cristallites jusqu'à atteindre sa valeur maximale à 2% de Bi.



**Figure IV.23** La variation de la taille des cristallites et la surface spécifique en fonction de la concentration de Bi

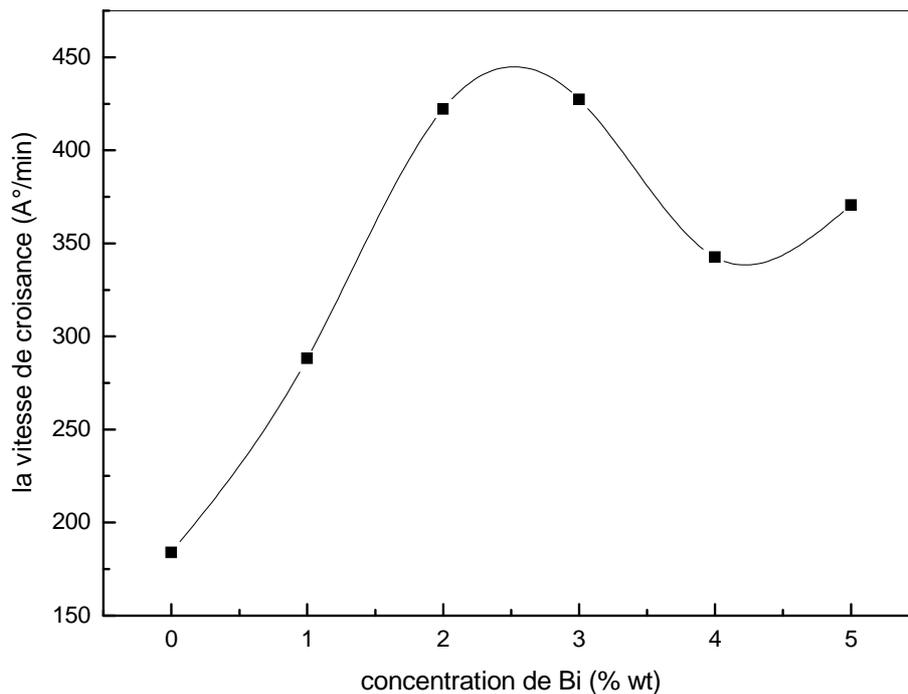
### IV.4.3 La vitesse de croissance

Les valeurs des épaisseurs sont reportées dans le tableau IV.7 ainsi que les vitesses de croissance. Il est clair que le dopage de Bi change le mécanisme de croissance. La vitesse de croissance est estimée à partir de la division de l'épaisseur de film sur le temps de dépôt. Nous avons trouvé que la vitesse de croissance augmente avec la concentration de Bi jusqu'à 3% puis elle diminue à 4%.

Bi (%wt)	Épaisseur (Å°)	Temps de dépôt (min)	Vitesse de croissance (Å°/min)
0	1839	10	183,9
1	2883	10	288,3
2	4222	10	422,2
3	4273	10	427,3
4	3426	10	342,6
5	3706	10	370,6

**Tableau IV.7:** Épaisseur et vitesse de croissance en fonction de la concentration de Bi

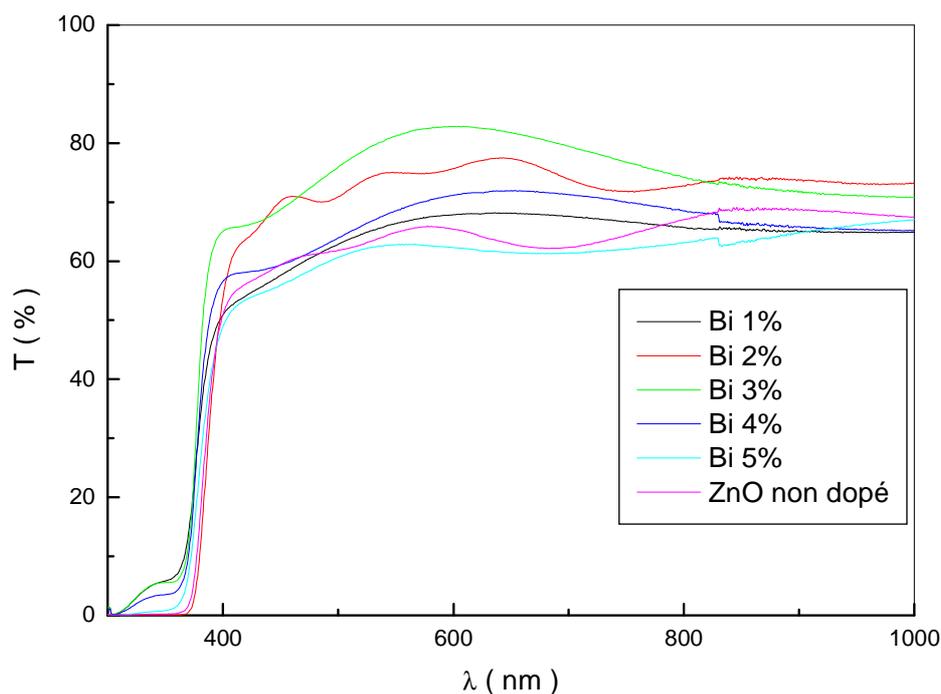
Le schéma de la variation de la vitesse de croissance en fonction de la concentration de Bi est donné par la figure IV. 24.



**Figure IV. 24:** La variation de la vitesse de croissance en fonction de la concentration de Bi

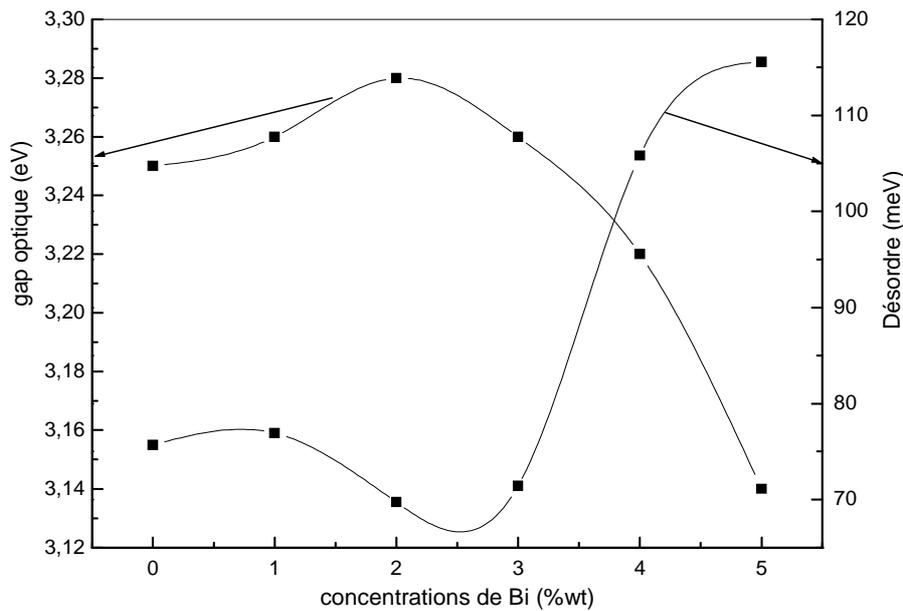
#### IV.4.4 Propriétés optiques

La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces du ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations de Bi est représentée sur la figure IV.25. Comme on peut le voir, toutes les couches sont transparentes avec une transmittance qui atteint les 80% dans le domaine visible ceci est important pour les applications du ZnO. La transmittance des couches dopées à partir de 5% wt de Bi est légèrement plus petite que celle des autres films. La diminution de la transmittance avec le dopage de Bi peut être attribuée à l'augmentation de la dispersion de la lumière en raison de l'augmentation de la rugosité de surface [29]. Toutes les couches montrent un bord de forte absorption en dessous de 400 nm qui est dû au début de l'absorption fondamentale du ZnO.



**Figure IV.25:** La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées par le Bi

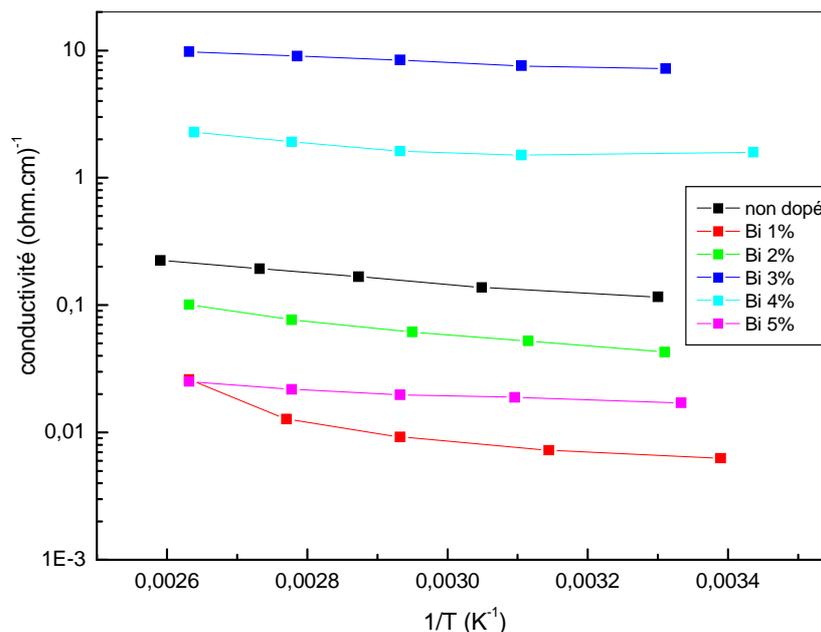
La figure IV.26 montre la variation du gap optique ainsi que le désordre en fonction de la concentration de Bi. A partir de cette figure, nous pouvons constater une augmentation du gap optique de 3,25 à 3,28 eV; quand la concentration de Bi augmente de 0 à 2% puis une diminution jusqu'à 3,14 eV à une concentration de 5% wt de Bi. En général, les caractéristiques de la conduction du film du ZnO sont principalement dominées par des électrons générés par les vacances d'oxygène et les atomes de Zn en interstitiels qui déterminent le décalage du gap optique aux valeurs inférieures que le ZnO massif  $E_g \sim 3,37\text{eV}$ . Les mêmes observations trouvés par K.J.kim et al [30], ils ont rapporté que le gap optique se rétrécit de 3,25 à 3,13 eV pour les films de ZnO dopés par Co. Le rétrécissement du gap optique peut être attribué à la formation d'un niveau d'énergie de l'impureté Bi [31]. Pour l'énergie d'urbach, elle varie par opposition du gap optique elle diminue de 75 à 69 meV puis elle augmente jusqu'à 115 meV. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (80–100 meV) [32] ; ont interprété l'énergie d'Urbach comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite. L'augmentation de l'énergie d'urbach montre que le désordre structural augmente.



**Figure IV.26:** La variation du gap optique et de l'énergie d'urbach en fonction de la concentration de Bi

#### IV.4.5 Propriétés électriques

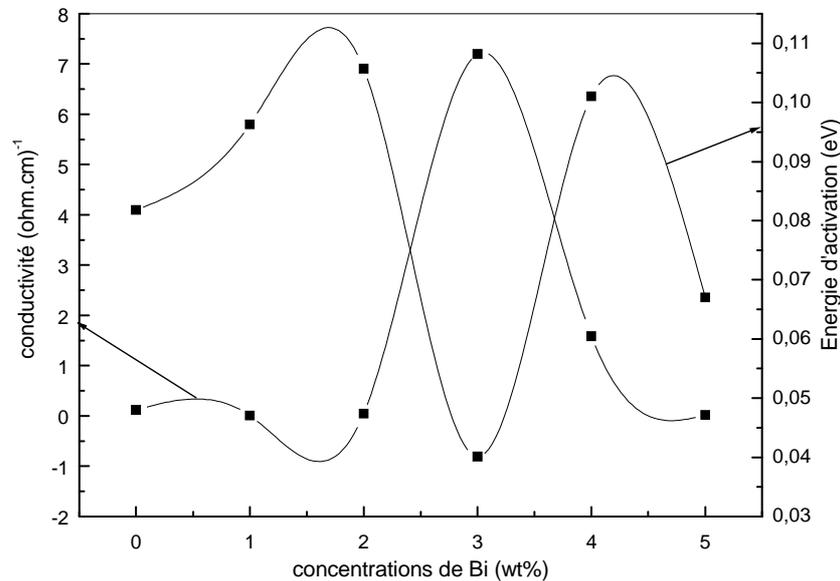
La variation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température pour les couches non dopées et dopées par le Bi est représentée sur la figure IV.27. Nous avons trouvé que la conductivité augmente avec l'augmentation de la température; quand la température augmente les électrons sont excités thermiquement par rapport aux niveaux des donneurs pour la bande de conduction, plus la température augmente plus des porteurs de charge surmontent de la barrière d'énergie d'activation et ces transporteurs participent à la conduction électrique donc la conductivité électrique augmente [33]. Les valeurs les plus élevées de la conductivité sont obtenues pour les couches dopées par 3% wt de Bi.



**Figure IV.27:** La variation de la conductivité électrique en fonction de la température des couches minces de ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations de Bi

La variation de la conductivité et de l'énergie d'activation en fonction de la concentration de Bi est schématisée sur la figure IV.28. Nous avons trouvé que les couches minces du ZnO:Bi présentent une forte conductivité électrique, la valeur maximale enregistrée est de  $7,2(\Omega.cm)^{-1}$  pour l'échantillon préparé à une concentration de 3%wt de Bi. De plus, la conductivité électrique augmente avec la concentration de Bi jusqu'à atteindre la concentration de 3% wt puis elle diminue. La conduction électrique dans le ZnO est dominée par les électrons générés des lacunes  $O^{2-}$  et les atomes de Zn en sites interstitiels. Cependant, l'augmentation rapide de la conductivité électrique jusqu'à 3% indique clairement que les ions de  $Bi^{3+}$  remplacent substitutionnellement les ions de  $Zn^{2+}$  dans la maille de ZnO. Ainsi les atomes Bi se comportent comme dopant donneur. L'augmentation de la conductivité électrique avec la concentration de Bi est due aussi à l'amélioration de la qualité cristalline des films, plus l'orientation cristalline est élevée, plus la conductivité est élevée ceci est due à la réduction de la dispersion des porteurs de charge aux joints de grain et les défauts cristallins. Donc le film qui a la plus grande valeur de la conductivité électrique tel que ZnO :Bi (3%wt) a la plus haute orientation cristalline suivant la direction (002). Pour l'énergie d'activation elle varie généralement en opposition de la conductivité électrique dont la valeur minimale de l'énergie d'activation correspondante à la valeur maximale de la conductivité électrique. L'énergie

d'activation dépend de la concentration des donneurs et les niveaux d'énergie des impuretés, une augmentation de la concentration des donneurs fait déplacer le niveau de Fermi vers le bas de la bande de conduction  $E_c$  d'où la réduction de l'énergie d'activation [34].

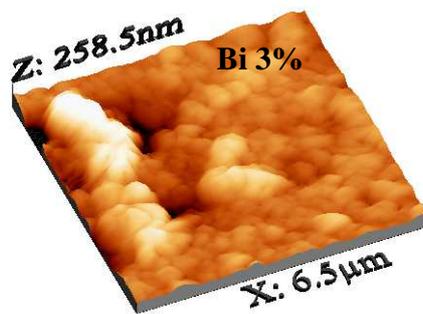
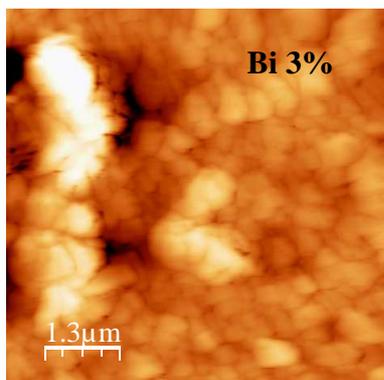
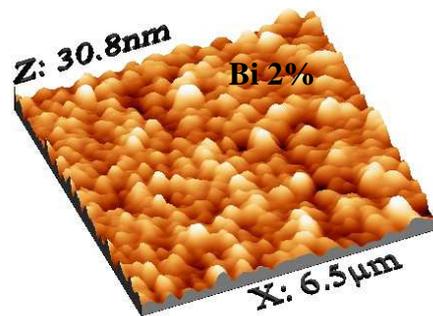
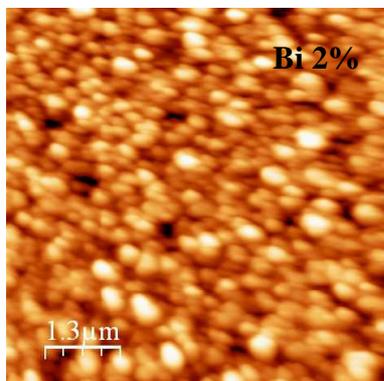
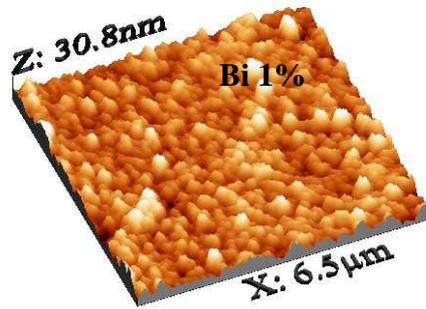
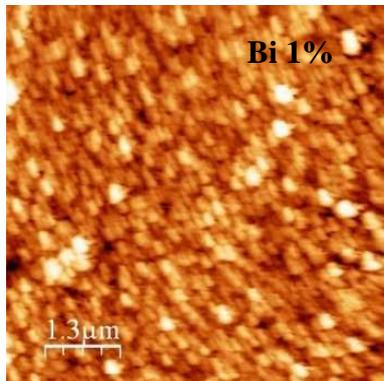


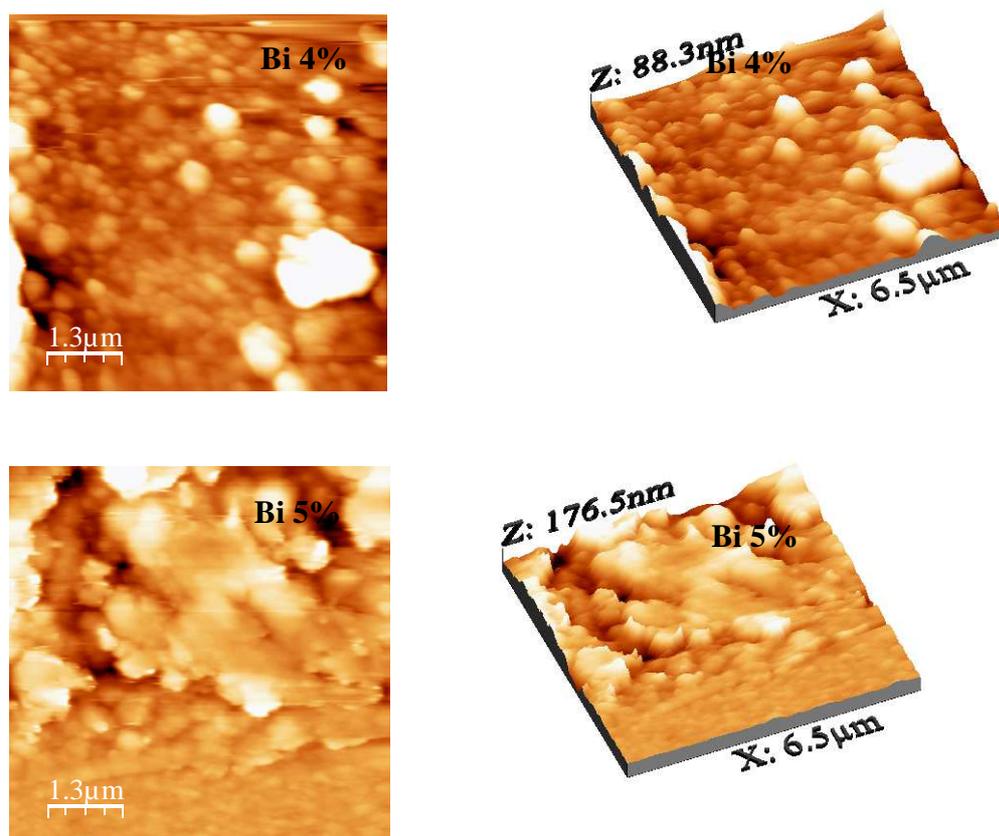
**Figure IV.28:** La variation de la conductivité électrique et l'énergie d'activation en fonction de la concentration de Bi à la température ambiante

#### IV.4.6 La morphologie

La rugosité de surface joue un rôle très important dans la physique des couches minces, dans ce travail l'état de surface des couches minces du ZnO dopées par le Bi a été étudiée par la microscopie à force atomique (AFM). La figure IV. 29 présente des images AFM des couches du ZnO dopées par le Bi à différentes concentrations à deux et trois dimensions. Les images ont de dimensions  $6.5 \times 6.5 \mu\text{m}$ . Pour les films dopés par 1 et 2% de Bi on observe que ces films sont homogènes et ont des grains denses et uniformes; ces grains ont une forme cylindrique qui se développent préférentiellement selon l'axe c (l'orientation perpendiculaire à la surface). A partir de 3% en Bi, comme le montre les images AFM sont de moins en moins homogènes, il y a des sortes d'amas qui se forment et qui sont probablement liés à l'augmentation du taux de Bi. Par conséquent, suivant la zone explorée par l'AFM on obtient des rugosités assez différentes suivant que l'on est sur l'un des amas. D'où une erreur sur la rugosité assez élevée. A 4% et à 5% les échantillons sont moins rugueux que celui à 3%. Ceci suggère que l'augmentation du pourcentage a pour effet de lisser la surface tout en conservant

la présence de ces gros amas. Les valeurs des rugosités de surface des différents échantillons sont présentées sur le tableau IV.8.





**Figure IV.29:** Les images AFM de 2Det 3D des couches de ZnO dopées par Bi à différentes concentrations

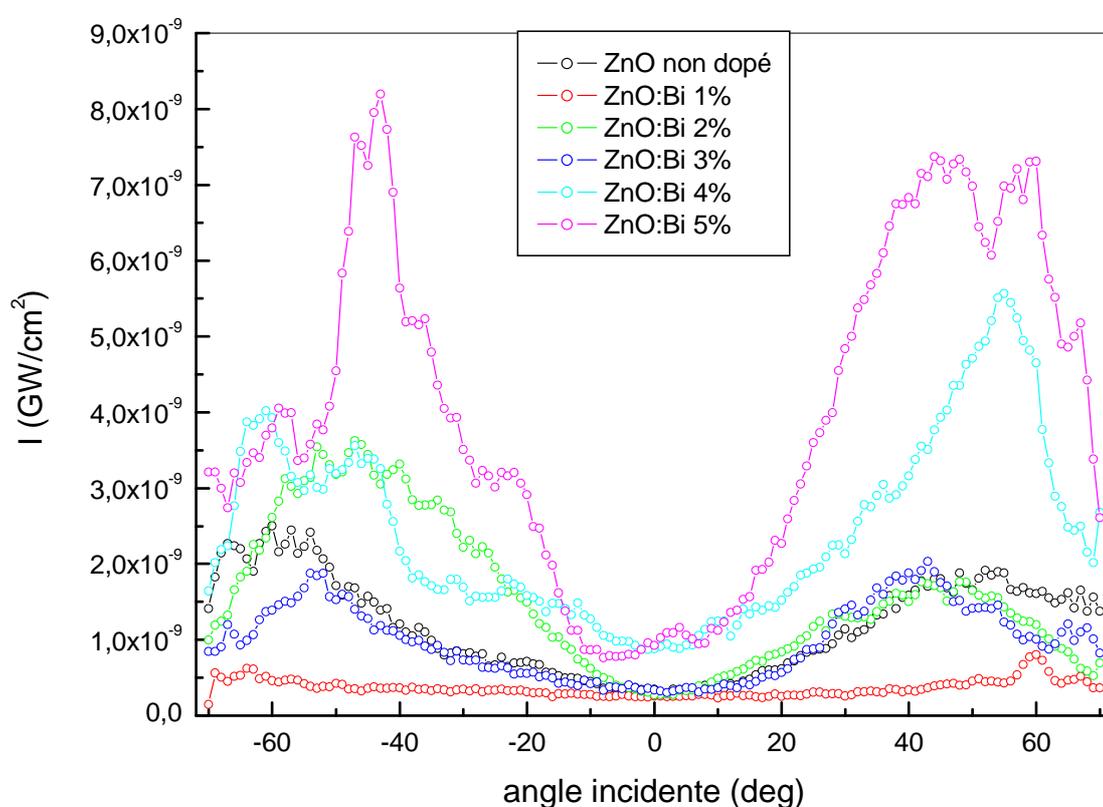
Dopage de Bi (%)	Rugosité de surface (nm)
1	4,57
2	5,22
3	46
4	16,2
5	27,7

**Tableau IV.8** les valeurs de la rugosité de surface des films du ZnO dopés par différentes concentrations de Bi

## IV.4.7 Propriétés optiques non linéaires

### IV.4.7.1 Génération du deuxième harmonique

Les franges de maker trouvés pour les couches minces du ZnO non dopées et dopées par Bi sont schématisées sur la figure IV.30. On retrouve la même forme que précédemment pour les couches minces dopées par le Ni et le Fe c'est la forme correspondante à l'oxyde de zinc. Deux maximums observés à  $\pm 50^\circ$  et un minimum à  $0^\circ$ . Le plus haut signal SHG est rencontré dans le film dopé à 5% wt de Bi; ces films ont une qualité cristalline élevée. On note que l'épaisseur de la couche joue un rôle important sur le signal SHG ainsi la rugosité de surface.



**Figure IV.30:** Franges de Maker du deuxième ordre obtenues pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées par le Bi à différentes concentrations

A partir des franges de maker obtenues précédemment, en utilisant le modèle théorique d'Herman et Hayden, la susceptibilité effective du second ordre  $\chi_{eff}^{\rightarrow}$  des couches minces ZnO non dopées et dopées par différentes concentrations de Bi est estimée; les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV.9. On constate que les valeurs obtenues de la susceptibilité

non linéaire d'ordre deux pour toutes les couches minces dopées sont moins faible que celles des couches minces non dopées qui ont la valeur maximale de 0,39 pm/v. Ceci est du au fait que ces couches sont les moins rugueuses. Pour les couches dopées, la plus grande valeur de  $\chi_{eff}^{(2)}$  enregistrée était obtenue pour les couches du ZnO dopées à 5 % cette valeur est de l'ordre de 0,3 pm/v, elle est inférieure presque douze fois que la valeur de ZnO massif ( $\chi_{eff}^{(2)} = 3,5$  pm/v). Nous avons trouvé précédemment que les couches minces du ZnO dopées par 3% de Bi ont la plus haute intensité du pic (002) et la plus grande valeur de la conductivité électrique, cependant, la susceptibilité d'ordre 2 trouvée est presque la plus faible. Cela peut être dû à l'épaisseur de la couche ainsi la rugosité de la surface puisque ses couches ont la plus grande épaisseur (4273 Å) et la rugosité la plus élevée. D'autres auteurs ont rapporté que les films du ZnO qui ont la plus haute valeur de la susceptibilité sont les moins cristallines [35].

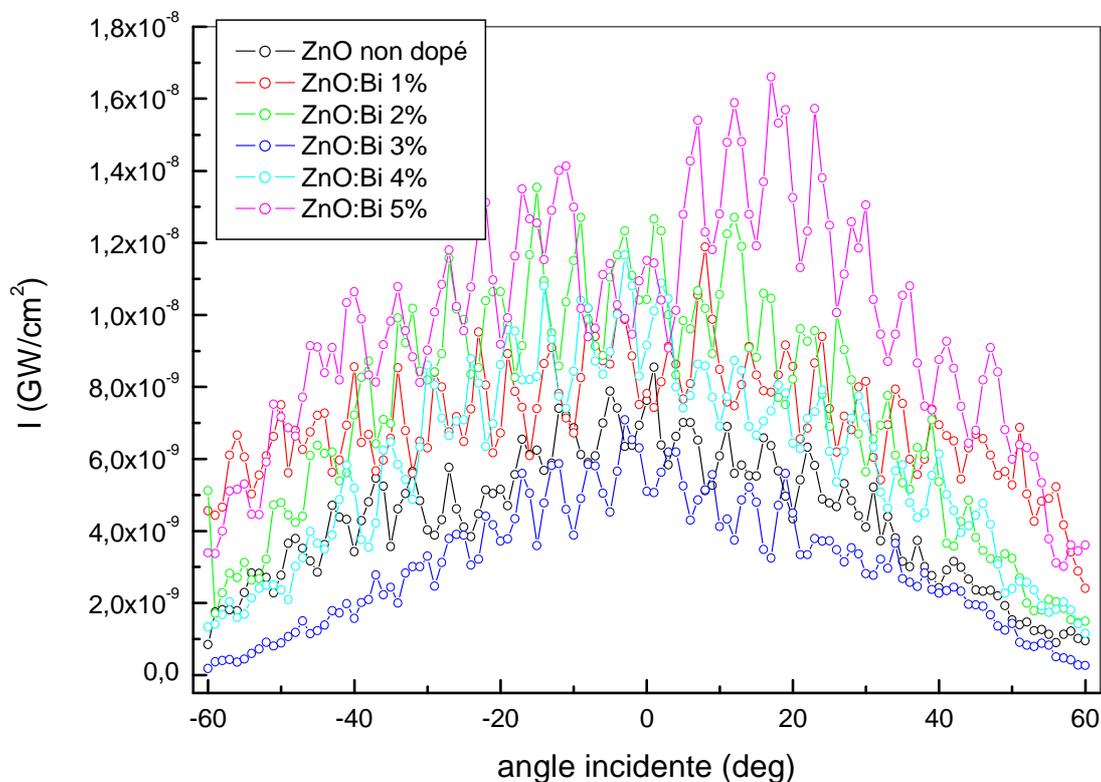
Dopage de Bi (%)	$\chi(2)$ (pm/V)
0	0,36
1	0,13
2	0,16
3	0,15
4	0,26
5	0,3

**Tableau IV.9:** Les valeurs efficaces de la susceptibilité du deuxième ordre pour les couches minces du ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations de Bi

#### IV.4.7.2 Génération du troisième harmonique

Les mesures des propriétés non linéaires du troisième ordre des différentes couches de ZnO non dopées et dopées par différentes concentrations du Bi sont illustrées sur la figure IV.31. Nous pouvons voir que les franges de maker sont symétriques par rapport à 0° presque pour toutes nos échantillons. Ceci est prévisible étant donné que la surface de ces films est lisse.

On observe que l'intensité maximale est située à  $0^\circ$  et la plus haute intensité trouvée est pour les films dopés à 5% de Bi ainsi la faible intensité est trouvée pour les films dopés à 3%.



**Figure IV.31:** Franges de Maker du troisième ordre obtenues pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées par le Bi à différentes concentrations

A partir des franges de maker obtenues précédemment, en utilisant le modèle théorique de Wang, les résultats obtenus de la susceptibilité effective du troisième ordre  $\chi_{eff}^{<3>}$  des couches minces ZnO non dopées et dopées par différentes concentrations de Bi sont rapportés dans le tableau IV.10. Nous avons observé que le film du ZnO non dopé a la haute valeur de la susceptibilité  $\chi_{eff}^{<3>} = 3,9 \times 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{V}^2\text{)}$ . Ainsi pour les films dopés; nous avons trouvé que les films dopés par 5% de Bi ont les meilleures valeurs par rapport aux autres films, elles ont été estimées à  $\chi_{eff}^{<3>} = 3,2 \times 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{V}^2\text{)}$ . Par comparaison avec la susceptibilité effective du ZnO massif  $\chi_{eff}^{<3>} = 0,17 \times 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{V}^2\text{)}$  nous remarquons que les valeurs mesurées sont environ 19 fois supérieure à la valeur de la susceptibilité effective du troisième ordre de ZnO massif. Ces résultats sont liés à la qualité des couches minces à différentes concentrations. Nous

concluons que la surface rugueuse et épaisse même si elle est combinée avec la bonne cristallinité donne une faible valeur de la susceptibilité du troisième ordre.

Dopage de Bi (%)	$\chi^{(3)} \cdot e^{-20} \text{ (m}^2/\text{V}^2)$
0	3,9
1	2,7
2	2,5
3	2
4	2,6
5	3,2

**Tableau IV.10:** Les valeurs efficaces de la susceptibilité du troisième ordre pour les couches minces du ZnO non dopées et dopées à différentes concentrations de Bi

## **IV.5 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons étudié les films d'oxyde de zinc dopés par le nickel, le fer et le bismuth à différentes concentrations. L'effet de ces dopants sur les propriétés structurales, optiques, électriques ainsi que les propriétés optiques non linéaires ont été étudiées. Les résultats obtenus montrent que les propriétés des films sont fortement influencées par la concentration des dopants utilisés. Nous avons trouvé que tous les films sont polycristallins avec une orientation préférentielle selon l'axe c suivant la direction (002). Les films dopés à 3% présentent une meilleure cristallinité pour tous les dopants utilisés, ainsi ces films ont la plus forte conductivité électrique. Il a été montré que les couches de ZnO dopées possèdent de fortes propriétés optiques non linéaires du deuxième ainsi que du troisième ordre. Une forte susceptibilité non linéaire d'ordre deux et trois a été obtenue. La susceptibilité non linéaire du deuxième et du troisième ordre obtenue, dépend de la qualité cristalline, la conductivité électrique ainsi que de la rugosité de surface des couches.

**Références du quatrième chapitre**

- [1] Tengfei Li, Hong Qiu, Ping Wu, Mingwen Wang, Ruixin Ma; *Thin Solid Films* 515 (2007) 3905.
- [2] B. Pandey, S. Ghosh, P. Srivastava, D. Kabiraj, T. Shripati, N.P. Lalla; *Physica E* 41 (2009) 1164.
- [3] J.J. Lu, T.C. Lin, S.Y. Tsai, T.S. Mo, K.J. Gan ; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 829.
- [4] R. Bel Hadj Tahar; *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 3301.
- [5] G.K. Paul, S.K. Sen ; *Materials Letters* 57 (2002) 959
- [6] A. Yavuz Oral, Z. Banu Bahsi, M. Hasan Aslan, *Applied Surface Science* 253 (2007) 4593.
- [7] S. R. Elliott; *Physics of amorphous materials*, (London, New York), 1983.
- [8] Kyoung-Tae Kim, Gwan-Ha Kim, Jong-Chang Woo, Chang-II Kim, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5650.
- [9] B. Kulyk, B. Sahraoui, V. Figa, B. Turko, V. Rudyk, V. Kapustianyk ; *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009) 819.
- [10] A. Zappettini, F. D'Amore, S.M. Pietralunga, A. Terio, M. Martinelli, D.F. Bliss, M.J. Callahan, *Phys. Status Solidi C* 14 (2004) 997.
- [11] C.Y. Liu, B.P. Zhang, N.T. Binh, Y. Segawa, *Applied Physics B: Lasers and Optics* 79 (2004) 83.
- [12] I. Soumahoro, R. Moubah, G. Schmerber, S. Colis, M. Ait Aouaj, M. Abd-lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, A. Dinia ; *Thin Solid Films* 518 (2010) 4593.
- [13] F. Paraguay D., J. Morales, W. Estrada L., E. Andrade, M. Miki-Yoshida, *Thin Solid Films* 366 (2000) 16.
- [14] L. Xu, X. Li; *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 851.
- [15] Z.C. Chen, L.J. Zhuge, X.M. Wu, Y.D. Meng, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5462.
- [16] A. Parra-Palomino, O. Perales-Perez, R. Singhal, M. Tomar, Jinwoo Hwang, P.M. Voyles, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07D121.
- [17] Z.C. Chen, L.J. Zhuge, X.M. Wu, Y.D. Meng, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5462.
- [18] Changzheng Wang, Zhong Chen, Ying He, Lanying Li, Dong Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6881.
- [19] Ayman Sawalha, M. Abu-Abdeen, A. Sedky ; *Physica B* 404 (2009) 1316.
- [20] T.K. Gupta, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 3280.

- [21] M.J.Weber, Handbook of Optical Materials, CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.
- [22] L. Castaneda, O.G. Morales-Saavedra, D.R. Acosta, A. Maldonado, M. de la L Olvera, Phys. Status Solidi A 203 (2006) 1971.
- [23] M. Alaoui Lamrani, M. Addou, Z. Sofiani, B. Sahraoui, J. Ebothe, A. El Hichou, N. Fellahi, J.C. Bernède, R. Dounia; Optics Communications 277 (2007) 196.
- [24] E. Bacaksiz, S. Aksu, S.Yılmaz, M. Parlak, M. Altunbaş ; Thin Solid Films 518 (2010) 4076 .
- [25] U. Alver, T. Kilinc, E. Bacaksiz, T. Kucukomeroglu, S. Nezir, I.H. Mutlu, F. Aslan, Thin Solid Films 515 (2007) 3448.
- [26] M.H. Aslan, A.Y. Oral, E. Mensur, A. Gül, E. Basaran, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 82 (2004) 543.
- [27] Antonino Gulino, Ignazio Fragala ; Chem. Mater. 14 (2002) 116.
- [28] Shinobu Fujihara, Chikako Sasaki, Toshio Kimura; Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 2109.
- [29] X-Y. Li, H-J. Li, Z-J. Wang, H. Xia, Z-Y. Xiong, J-X.Wang, B-C. Yang ; Optics Communications 282 (2009) 247.
- [30] K.J. Kim, Y.R. Park, Applied Physics Letter 81 (2002) 1420.
- [31] M. Jiang, X. Liu, H.Wang ; Surface & Coatings Technology 203 (2009) 3750.
- [32] V. Srikant, D. R. Clarke, Journal of Applied Physics, 81 (1997) 6357.
- [33] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu ; Applied Surface Science 255 (2008) 2353.
- [34] M. Caglar, Y. Caglar, S. Aksoy, S. Ilican ; Applied Surface Science 256 (2010) 4966.
- [35] C.Y. Liu, B.P. Zhang, N.T. Binh, Y. Segawa ; Optics Communications 237 (2004) 65.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

L'objectif fondamental de nos travaux est de déposer des couches minces du ZnO à partir d'une technique de Spray ultrasonique. Afin d'atteindre notre but, notre démarche comporte deux points principaux. Le premier consiste à réaliser un dispositif expérimental de spray ultrasonique et ensuite de déposer des couches minces du ZnO dopées et non dopées. Les résultats présentés au chapitre IV, ont permis de valider cette méthode de dépôt et d'obtenir des propriétés de films minces correctes.

Dans notre travail nous avons élaboré trois séries de dépôt des couches minces de ZnO non dopées et dopées par le nickel, le fer et le bismuth chaque série dopée par un dopant avec différentes concentrations à une température de substrat fixée à 300 °C. Pour chaque série, les couches ont été caractérisées par différentes méthodes; les rayons X pour contrôler la cristallinité obtenue, la microscopie à force atomique pour contrôler la texture. A ces méthodes, nous avons ajouté les mesures électriques pour déterminer la conductivité électrique des différents films élaborés et la méthode de frange de maker pour les propriétés optiques non linéaires. Les films réalisés ont été effectués sur des substrats en verre pour des raisons de connaissance de ces substrats et pour des raisons économiques.

Notre intérêt s'est porté sur l'influence des dopants utilisés ainsi leurs concentrations, les résultats obtenus montrent que les propriétés des films sont fortement influencées par les dopants.

Nous avons trouvé pour les films dopés par le nickel que tous les films sont polycristallins avec une orientation préférentielle selon l'axe c suivant la direction (002). Le spectre de diffraction des films déposés à partir de 3% de Ni met en évidence la plus forte orientation de croissance préférentielle perpendiculaire aux plans cristallographiques (002) donc ce film a la meilleure cristallinité par rapport aux autres. Les films obtenus sont transparents dans le domaine du visible avec la présence des franges d'interférence. Notre couches présentent une conductivité électrique avec une valeur maximale de  $0,108 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$  cette valeur correspondante à une valeur minimale de l'énergie d'activation. Nous avons trouvé aussi que la susceptibilité du second et de troisième ordre dépend de la concentration du dopant Ni, avec une valeur maximale qui trouver pour les films dopés à 3% wt. Ces

résultats sont fortement reliés à la qualité différente de la cristallinité, à la conductivité et à la qualité des couches minces à différentes concentrations de Ni.

Pour les films dopés par le fer nous avons montrés que la structure cristalline reste la même et que les couches gardent leurs orientation préférentielle suivant la direction (002), de plus les mesures de la transmittance montrent une transparence de nos couches dans le visible ainsi que tous les échantillons ont un fort bord d'absorption situé à 350 nm. Avec l'augmentation de la concentration du Fe, le bord d'absorption de la couche mince de ZnO est décalé vers la direction des courtes ondes c'est-à-dire le décalage vers le bleu du bord d'absorption est produit. La valeur maximale de la conductivité électrique se trouve pour les films non dopés. L'effet de la concentration du fer sur la cristallinité des couches ont des conséquences importantes sur la variation des susceptibilités non linéaires. On peut constater que la plus grande valeur de  $\chi_{eff}^{<3>}$  enregistrée, était obtenue pour les couches du ZnO dopées à 3 %, ceci est confirmé par une forte efficacité de conversion qui nécessite des couches de surfaces lisses et homogènes donc les couches les mieux cristallisées. Ainsi nous avons observés que le film du ZnO non dopé a la haute valeur de la susceptibilité  $\chi_{eff}^{<3>} = 3,9 \times 10^{-20}$  ( $m^2/V^2$ ).

Les films dopés par le bismuth sont polycristallins avec une structure hexagonale de wurtzite et une orientation préférentielle selon l'axe c suivant la direction (002), ce plan (002) de ZnO est le plus favorable thermodynamiquement puisqu'il offre la plus basse énergie de surface. Pour les spectres de la transmittance nous observons le phénomène d'interférence pour tous les spectres ce qui confirme que la surface de nos couches est lisse et homogène, ainsi que toutes les couches sont transparentes avec une transmittance qui atteint les 82% dans le domaine visible ceci est important pour les applications du ZnO. Cette série des couches présente la plus grande conductivité électrique, la valeur maximale enregistrée est de  $7,2 (\Omega.cm)^{-1}$  pour l'échantillon préparé à une concentration de 3%wt de Bi. On peut constater que les valeurs obtenues de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux pour tous les couches minces dopées sont moins faible de la valeur de la susceptibilité d'ordre deux des couches minces non dopées qui ont la valeur maximale de 0,39 pm/v puisque ces couches sont les moins rugueuses (les images AFM) ainsi ses couches ont la haute valeur de la susceptibilité d'ordre trois  $\chi_{eff}^{<3>} = 3,9 \times 10^{-20}$  ( $m^2/V^2$ ).

Nous avons également constaté que le gap optique varie entre (3,19-3,27) eV pour les films dopés par le Ni ; entre (3,23-3,28) eV pour les films dopés par le Fe et entre (3,14 -3,28) eV pour les films dopés par le Bi. Ses valeurs sont proches à celles de ZnO massif : 3,3 eV. Le changement de variation du gap optique est lié à l'état de valence des ions des dopants utilisés.

## تحضير شرائح رقيقة لأكسيد الزنك المطعم بتقنية الرش الحراري الاهتزازي

### ملخص

هذه الأطروحة تركز على دراسة شرائح رقيقة من أكسيد الزنك المطعم بالنيكل والحديد والبزموت محضرة بتقنية الرش الحراري الاهتزازي عند درجة الحرارة 300 °م . ونحن قد بينا أن هذه الشرائح هي شفافة للضوء المرئي و من جهة أخرى الشرائح المتحصل عليها كانت ذات بنية wurtzite مع اتجاه وفق محور النمو للشريحة (002). في عملنا هذا قمنا بدراسة تأثير المطعمات وتركيزها على الخصائص التركيبية، الضوئية، الكهربائية و الضوئية اللاخطية

هذه الدراسة تبين أن الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك مطعم بالنيكل تقدم أفضل الخصائص الفيزيائية و أن الشرائح الرقيقة المطعم بالمطعمات الثلاثة عند التركيز 3 % تعطى قيم عالية للناقلية، والقابلية اللاخطية ذات الرتبة اثنين وثلاثة و كذلك أعلى شدة للذروة (002). على وجه الخصوص ، أثبتنا أن الاستجابة اللاخطية تعتمد على الخصائص البنيوية والضوئية للشرائح الرقيقة.

**الكلمات المفتاحية:** شريحة رقيقة، أكسيد الزنك، تطعيم، بنية، ناقلية، خصائص ضوئية، خصائص ضوئية لاخطية.

# PREPARATION OF ZINC OXIDE THIN FILMS DOPED BY ULTRASONIC SPRAY

## **Abstract**

This work of thesis concerns the study of the ZnO thin films doped by nickel, iron and bismuth prepared by spray ultrasonic technique at a fixed substrate temperature of 300 °C. We show that these films are transparent in the visible range and their structure hexagonal wurtzite with (002) preferred orientation. In our work we studied the influence of the dopants thus their concentrations on the optical, structural, electrical and non linear optical properties.

This study shows that the ZnO thin films doped by nickel give the best physical properties as well as the thin films doped by the three dopants with 3% wt give the high values of the conductivity, the susceptibility of two and three order and the (002) peak intensity. In particular, we showed that the nonlinear answer depends on the structural and optical quality of the thin films.

**Keywords:** thin films, ZnO, doping, structure, conductivity, optical properties, non linear optical properties.

# **ELABORATION DE FILMS MINCES D'OXYDE DE ZINC DOPES PAR SPRAY ULTRASONIQUE**

## **Résumé**

Ce travail de thèse porte sur l'étude des couches minces du ZnO dopées par le nickel, le fer et le bismuth préparées par la technique de spray ultrasonique à une température de substrat fixée à 300 °C. Nous montrons que ces couches sont transparentes dans le domaine visible et leurs structure est de type hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle suivant l'axe (002). Dans notre travail nous avons étudié l'influence des dopants ainsi leurs concentrations sur les propriétés optiques, structurales, électriques et optiques non linéaires.

Cette étude montre que les couches minces de ZnO dopées par le nickel donnent les meilleures propriétés physiques ainsi que les couches minces dopées par les trois dopants à 3% wt donnent les hautes valeurs de la conductivité, de la susceptibilité d'ordre deux et trois et de l'intensité du pic (002). En particulier, nous avons démontré que la réponse non linéaire dépend de la qualité structurale et optique des couches minces.

**Mots clés :** couche mince, ZnO, dopage, structure, conductivité, propriétés optiques, propriétés optiques non linéaires.