

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FRERES MENTOURI - CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre:
Série:

Thèse

Présentée Pour Obtenir le Diplôme de

Doctorat en Sciences en Physique

Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Option : **Cristallographie**

Thème :

**Elaboration et Caractérisation des Couches minces du
Semiconducteur ZnO pures et dopées par le Cadmium**

Par Monsieur :

BADIS RAHAL

Soutenue le : **02 / 05 / 2017**

Devant le jury :

Président	M. Sebais	Professeur	Université Frères Mentouri - Constantine 1
Rapporteur	B. Boudine	Professeur	Université Frères Mentouri - Constantine 1
Examineur	O. Halimi	Professeur	Université Frères Mentouri - Constantine 1
Examineur	M. Zaabat	Professeur	Université Oum El Bouaghi
Examineur	A. Djelloul	Professeur	Université Khenchela
Examineur	L. Guerbous	Directeur de Recherche	Centre de Recherche Nucléaire d'Alger

Remerciements

Mes remerciements vont tout premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer ce travail.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Cristallographie du département de physique, faculté des sciences exactes, université Frères Mentouri - Constantine 1 et une partie de ce travail a été accomplie au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, sous la direction de Monsieur le Professeur Boubekour BOUDINE professeur à l'université Frères Mentouri - Constantine 1. Ses compétences, ses grandes qualités scientifiques et humaines, sa disponibilité et son grand sens physique m'ont largement aidé à réaliser ce travail, je lui exprime ici mes sincères remerciements et reconnaissances.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Miloud SEBAIS, Professeur à l'université Frères Mentouri - Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de cette thèse mais aussi de son aide précieuse. Mes sincères remerciements sont adressés à Mme O. HALIMI, Professeur à l'université Frères Mentouri - Constantine 1, pour avoir accepté de juger mon travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur M. ZAABAT, Professeur à l'Université de Larbi Ben Mhidi - Oum El Bouaghi, à Monsieur A. DJELLOUL, Professeur à l'Université Abbès Laghrour de Khenchela et à Monsieur L. GUERBOUS, Directeur de Recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je n'oublie pas mes collègues de laboratoire de cristallographie et de travail avec qui j'ai partagé de bons moments, mes amis qui ont toujours été présents lorsque j'en ai eu besoin et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour achever cette thèse.

Enfin, je dédie cette modeste réalisation aux deux êtres les plus chers et précieux au monde, mon père et ma mère (Hacene et Fatima-Zohra), mes chers sœurs et frères (Amina, Hemza, Messaoud, Khadidja et Ibtissem), mes beaux Frères, mes nièces et mes neveux (Zakaria, Malak, Bahaeddine et Chahd), pour leur support, leur présence ainsi que leur soutien.

Introduction Générale	01
Références	04
Chapitre I :	
Généralités sur les oxydes de Zinc et Cadmium	
I. Introduction	05
II. Les Oxydes Conducteurs Transparents (TCO).....	05
III. L'oxyde de zinc (ZnO).....	07
III.1. Introduction.....	07
III.2. Structures cristallines.....	08
III.3. Structure de bande.....	09
III.4. Défauts intrinsèques.....	10
III.5. Propriétés électriques.....	11
III.6. Propriétés optiques.....	12
III.7. Synthèse du ZnO en couche mince	13
III.8. Dopage de ZnO.....	14
IV. L'oxyde de cadmium (CdO).....	14
V. Le composite ZnO/CdO	16
VI. Les applications des nanostructures de ZnO.....	18
Références	19
Chapitre II	
Elaboration et techniques de caractérisation	
I. Introduction.....	22
II. Techniques d'élaborations	22
III. Les deux méthodes d'élaboration de nos échantillons.....	23
III.1. Méthode colloïdale	23
III.1.1. La stabilité colloïdale	25
III.1.2. Modifications de surfaces.....	27
III.2. Méthode d'élaboration par voie sol-gel	27
IV. Elaboration des couches minces	30
IV.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions.....	30
IV.2. Protocole de synthèse des couches minces de ZnO pures et dopées Cd	33
IV.3. Techniques utilisées pour le dépôt des couches minces de ZnO.....	34
IV.4. Substrats.....	35
IV.4.1. Choix des substrats	35

IV.4.2. Nettoyage des substrats.....	35
V. Techniques de caractérisation et méthodes d'analyses	36
V.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	36
V.1.1. Introduction.....	36
V.1.2. Principes de base de la mesure.....	36
V.1.3. Paramètres définissant un profil de raie de diffraction.....	37
V.1.4. Quelques définitions.....	37
V.1.4.1. Le fond continu.....	37
V.1.4.2. Le profil des raies.....	38
V.1.4.3. Position définie par le maximum d'intensité.....	38
V.1.4.4. Largeur à mi-hauteur (FWHM).....	38
V.1.5. Recherche et sélection de phase	38
V.1.5.1. Signature caractéristique d'une phase.....	38
V.1.5.2. Bilan.....	38
V.2. Spectroscopie Raman.....	40
V.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	42
V.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)	42
V.5. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).....	44
V.6. Ellipsométrie.....	46
V.7. Spectrophotométrie UV-Visible.....	47
V.8. Spectroscopie de Photoluminescence (PL)	49
V.8.1. Définition et principe.....	49
V.8.2. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence.....	51
V.9. Spectroscopie Auger (AES).....	51
Références	54

Chapitre III

Caractérisation des échantillons élaborés par voie colloïdale

I. Introduction	56
II. Caractérisations des couches minces élaborées.....	56
II.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	56
II.2. Spectroscopie Raman	61
II.3. Microscopie Electronique a Balayage (MEB) et EDX	63
II.4. Microscopie à force atomique (AFM)	66
II.5. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	69
II.6. Ellipsométrie	72

II.7. Spectroscopie UV-Visible	73
II.8. Photoluminescence (PL)	76
III. Conclusion	78
Références	79
Chapitre IV	
Caractérisation des échantillons élaborés par voie sol-gel	
I. Introduction	80
II. Caractérisations des couches minces de ZnO pur et dopées Cd déposées sur verre.....	80
II.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	80
II.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	84
II.3. Microscopie à force atomique (AFM)	86
II.4. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	89
II.5. Ellipsométrie	91
II.6. Spectroscopie UV-Visible	92
II.7. Photoluminescence (PL)	94
III. Caractérisations des couches minces de ZnO pur et dopées Cd déposées sur silicium..	96
III.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	96
III.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	100
III.3. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	101
III.4. Photoluminescence (PL)	103
III.5. Spectroscopie Auger (AES)	105
IV. Conclusion	109
Références	111
Conclusion Générale	113

<i>Figure I.1. La gamme de bandes de TCO et d'autres semiconducteurs par rapport à la CNL.</i>	6
<i>Figure I.2. Les structures cristallines de ZnO:(a) wurtzite, (b) zinc blende et (c) Rocksalt.</i>	8
<i>Figure I.3. Structure de bande du ZnO en phase Würtzite.</i>	9
<i>Figure I.4. Niveaux d'énergie pour différents défauts dans le ZnO.</i>	10
<i>Figure I.5. (a) La structure cristalline spatiale réelle de CdO, (b) Le cfc ZB de CdO et la surface ZB pour la surface (001). Les points de symétrie en vrac et en surface sont marqués.</i>	15
<i>Figure I.6. Structure de bande du CdO en phase Rocksalt.</i>	16
<i>Figure I.7. Représentation schématique des différents changements de phase et de l'énergie du gap en fonction de la composition en fraction molaire de Cd.</i>	17
<i>Figure II.1. Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces.</i>	22
<i>Figure II.2. Échelle colloïdale présente l'intervalle de variation de la taille des colloïdes.</i>	24
<i>Figure II.3. Présentation schématique de la stabilité colloïdale.</i>	26
<i>Figure II.4. Deux modèles de stabilisations des colloïdes: par effet stérique et par la charge.</i>	27
<i>Figure II.5. Présentation du processus Sol-Gel.</i>	28
<i>Figure II.6. Diagrammes de la technique de revêtement dip-coating par les deux voies colloïdale et sol-gel pour la préparation de nos couches minces de ZnO pures et dopées par différentes concentrations de cadmium.</i>	33
<i>Figure II.7. Montage expérimental du dip-coating.</i>	34
<i>Figure II.8. Les étapes de dépôt par la méthode Dip-coating.</i>	35
<i>Figure II.9. Un diagramme de diffraction des rayons X du ZnO.</i>	37
<i>Figure II.10. Fiche JCPDS de la phase ZnO : signature caractéristique.</i>	39
<i>Figure II.11. Photos du Diffractomètres X' Pert Pro de Philips de CRNA.</i>	40
<i>Figure II.12. Diagrammes de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.</i>	41
<i>Figure II.13. Spectromètre Raman de l'université des Frères Mentouri- Constantine 1.</i>	41
<i>Figure II.14. Microscope électronique à balayage de type ESEM XL 30 FEG Philips de CRNA.</i>	42
<i>Figure II.15. Schéma de principe du microscope à force atomique.</i>	43
<i>Figure II.16. Microscopie à Force Atomique de l'université Frères Mentouri -</i>	44

<i>Constantine 1.</i>	
<i>Figure II.17. Accélérateur Van De Graaf de CRNA.</i>	45
<i>Figure II.18. Exemple d'un spectre RBS d'une couche mince de ZnO sur du silicium.</i>	46
<i>Figure II.19. Ellipsomètre utilisé pour la caractérisation des échantillons de CRTSE.</i>	47
<i>Figure II.20. Principe de spectrophotomètre.</i>	48
<i>Figure II.21. Spectrophotomètre de type Carry 500(UVISEL,Horiba Scientific)de CRTSE</i>	48
<i>Figure II.22. Photographie du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B</i>	49
<i>Figure II.23. Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL Winlab.</i>	50
<i>Figure II.24. Spectroscopie Auger Perkin Elmer avec une sonde PHI 600 de CRNA.</i>	52
<i>Figure II.25. Spectres Auger d'un échantillon en mode $N(E)$ et $d(E.N(E))/dE$ en fonction de l'énergie des électrons.</i>	53
<i>Figure III.1. Superposition des Diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	57
<i>Figure III.2. Traitement des diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pur et dopées par (1, 2, 5 et 10% en poids) par HighScore Plus de Philips.</i>	58
<i>Figure III.3. L'évolution des paramètres de maille (a (Å) et c (Å)) des couches minces de ZnO pur et dopées Cd.</i>	60
<i>Figure III.4. L'évolution de la taille des cristallites et les contraintes exercées sur les couches minces de ZnO pur et dopées Cd.</i>	61
<i>Figure III.5. Spectres de diffusion Raman sur les couches minces de ZnO pur et dopées Cd</i>	62
<i>Figure III.6.a,b,c,d,e. La morphologie des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) respectivement.</i>	64
<i>Figure III.7.a,b. Spectres EDX des couches minces de ZnO dopées par 5% et 10% en poids cadmium respectivement.</i>	66
<i>Figure III.8.a,b,c,d,e. Images AFM à 2 et 3 dimensions des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) respectivement.</i>	68
<i>Figure III.9. Spectres RBS expérimentaux et simulés des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	70
<i>Figure III.10. Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	73
<i>Figure III.11. Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de E_g pour des couches minces de ZnO dopées</i>	75

<i>par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	
<i>Figure III.12. Variation du gap optique en fonction du pourcentage de cadmium des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	75
<i>Figure III.13. Spectres d'émission à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	76
<i>Figure III.14. Spectres d'émission normalisés à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	77
<i>Figure IV.1. Superposition des Diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	81
<i>Figure IV.2. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore Plus de Philips, des Diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	82
<i>Figure IV.3. L'évolution des paramètres de maille $a(\text{Å})$ et $c(\text{Å})$ des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	83
<i>Figure IV.4. L'évolution de la taille des cristallites et les microcontraintes des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	84
<i>Figure IV.5.a,b,c,d,e. La morphologie des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) respectivement.</i>	86
<i>Figure IV.6.a,b,c,d,e. Images AFM à 2 et 3 dimensions des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) respectivement.</i>	88
<i>Figure IV.7. Spectres RBS expérimentaux et simulés des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	90
<i>Figure IV.8. Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	92
<i>Figure IV.9. Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de E_g pour des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	93
<i>Figure IV.10. Variation du gap optique en fonction du pourcentage de cadmium des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	93
<i>Figure IV.11. Spectres d'émission à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	94

<i>en poids).</i>	
<i>Figure IV.12. Spectres d'émission normalisés à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	95
<i>Figure IV.13. Superposition des Diffractogrammes des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	96
<i>Figure IV.14. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore Plus de Philips, des Diffractogrammes des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	97
<i>Figure IV.15. L'évolution des paramètres de maille a (Å) et c (Å) des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	99
<i>Figure IV.16. L'évolution de la taille des cristallites et les microcontraintes des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	99
<i>Figure IV.17.a,b,c,d,e. La morphologie des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) respectivement.</i>	101
<i>Figure IV.18. Spectres RBS expérimentaux et simulés des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	102
<i>Figure IV.19. Spectres d'émission à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	104
<i>Figure IV.20. Spectres d'émission normalisés à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	105
<i>Figure IV.21. Spectres Auger de film mince ZnO pur, avant et après décapages.</i>	106
<i>Figure IV.22. Spectres Auger de film mince ZnO dopé 1% Cd, avant et après décapages.</i>	107
<i>Figure IV.23. Spectres Auger de film mince ZnO dopé 2% Cd, avant et après décapages.</i>	107
<i>Figure IV.24. Spectres Auger de film mince ZnO dopé 5% Cd, avant et après décapages.</i>	108
<i>Figure IV.25. Spectres Auger de film mince ZnO dopé 10% Cd, avant et après décapages.</i>	108

<i>Tableau I.1. Propriétés électriques de ZnO.</i>	11
<i>Tableau I.2. Propriétés optiques de ZnO.</i>	12
<i>Tableau I.3. Origine proposée pour chaque pic PL de ZnO.</i>	13
<i>Tableau III.1. Valeurs de la taille des cristallites de ZnO pur et dopées.</i>	59
<i>Tableau III.2. Paramètres de maille et contraintes exercées sur les cristallites de ZnO.</i>	59
<i>Tableau III.3. Rugosités des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	69
<i>Tableau III.4. Les épaisseurs et les compositions atomiques déduites de la simulation des spectres RBS des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	71
<i>Tableau III.5. L'indice de réfraction et l'épaisseur des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	72
<i>Tableau IV.1. Valeurs de la taille des cristallites des nanostructures de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	83
<i>Tableau IV.2. Valeurs des paramètres de maille et les microcontraintes des nanostructures de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	83
<i>Tableau IV.3. Rugosités des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	88
<i>Tableau IV.4. Les épaisseurs et les compositions atomiques déduites de la simulation des spectres RBS des couches de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	91
<i>Tableau IV.5. L'indice de réfraction et l'épaisseur des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	91
<i>Tableau IV.6. Valeurs de la taille des cristallites des nanostructures de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	98
<i>Tableau IV.7. Valeurs des paramètres de maille et des microcontraintes des nanostructures de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	98
<i>Tableau IV.8. Les épaisseurs et les compositions atomiques déduites de la simulation des spectres RBS des couches de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).</i>	103
<i>Tableau IV.9. Tableau récapitulatif des résultats des caractérisations structurales, morphologiques et optiques des couches minces non dopées et dopées par Cadmium élaborées par les deux méthodes colloïdale et sol-gel.</i>	110

Introduction Générale

Introduction générale

Les développements réalisés récemment dans les domaines de l'élaboration et de la caractérisation des nanostructures ont mené à la croissance du nombre des nanomatériaux. Ces nanomatériaux trouvent diverses applications dans les domaines spécifiques tels que : l'optoélectronique, le spintronique, l'avionique, la nanophotonique, la photocatalyse,....etc. Ces dernières années, les études liées aux domaines de contrôle des dimensions et de la morphologie ont suscité un intérêt particulier en raison de la croissance de leurs rôles dans les domaines du transport thermique et électronique, cela en plus de l'amélioration des propriétés structurale, optique et magnétique à l'échelle nanométrique [1]. Donc il est très important d'élaborer des procédures de synthèse qui contrôlent à la fois la taille et la forme permettant l'obtention de matériaux avec des compositions et des morphologies structurales bien définies [2].

Les couches minces de ces matériaux envahissent notre monde de plus en plus pour la simple raison de leur intensive utilisation dans les différents dispositifs physiques. Sous forme nanométriques, ces couches présentent un intérêt majeur qui réside dans la modification de leurs propriétés d'origine par des effets de confinement quantique. En particuliers les couches minces semiconductrices de basse dimensionnalité (taille nanométrique) présente un rapport surface volume important. Ce qui rend les effets de surface dominant. Dans ce contexte, une intense recherche a été développée pour l'utilisation de ces couches de taille nanométrique. Ces derniers ont permis l'intégration de milliers de composants conduisant ainsi à la miniaturisation des dispositifs utilisés dans des applications technologiques tel que les diodes électroluminescentes, les dispositifs laser, et les cellules photovoltaïques [3-5].

Cette dernière décennie, l'oxyde de zinc (ZnO) a fait l'objet d'une intense recherche. C'est un oxyde semiconducteur qui présente des propriétés très intéressantes. L'utilisation de l'oxyde de zinc comme matériau semiconducteur permet des applications allant de l'électronique, cellules photovoltaïques, aux composants optoélectroniques, aux capteurs de gaz, photoprotecteur ainsi qu'aux dispositifs optiques...etc [4-6]. Ce matériau possède une large bande interdite (3,37 eV) de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n, une grande énergie de liaison d'exciton à température ambiante (60 meV) qui est très supérieure par rapport aux autres matériaux semiconducteurs. En outre, l'oxyde de zinc est un matériau non-toxique. Il possède une excellente stabilité chimique et thermique. Par conséquent, la forme des nanostructures de ZnO avec différentes morphologies

et tailles, est d'une grande importance tant pour la recherche fondamentale de base que pour le développement de nouveaux dispositifs à l'échelle industrielle [6].

Le dopage est un processus, où des impuretés sont ajoutées dans la structure du semiconducteur afin d'améliorer ses propriétés. La bande de gap du semi-conducteur peut être modifiée par le dopage et l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction peut être plus facile grâce à cette induction.

Il a été constaté que le dopage du ZnO par le Cd conférait une stabilité et de plus, les films ZnO dopés Cd sont des capteurs d'humidité utiles [7]. La formation d'alliages $Zn_{1-x}Cd_xO$ de ZnO et CdO (un matériau semi-conducteur de type II-VI appartient au système cubique, toxique et présente une bande interdite de 2,3 eV [8]) peut provoquer la bande de gap de ZnO pour se déplacer en rouge dans la gamme spectrale bleue et verte. L'incorporation appropriée de Cd permet d'accorder la bande interdite pour diverses applications potentielles [9]. D'autre part, le décalage du réseau entre ZnO et un alliage $Zn_{1-x}Cd_xO$ avec un contenu Cd inférieur est faible et cette fonctionnalité permet la préparation d'hétérojonctions $Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO$ [10].

L'objectif de ce travail de thèse consiste en l'élaboration et la caractérisation de couches minces de ZnO pures et dopées par le cadmium (1, 2, 5 et 10 % en poids) en voie d'améliorer les propriétés structurales et optiques. Les couches minces d'oxyde de zinc ont été préparées par deux voies; Colloïdale et Sol-Gel déposées sur des substrats en verre et en silicium en utilisant la technique Dip-coating.

Les structures obtenues ont été caractérisées par différentes techniques à savoir : La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage (MEB) et les rayons X à dispersion énergétique (EDX), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), l'Éllipsométrie, la photoluminescence (PL), la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie Auger (AES). Cette recherche a été menée au sein du laboratoire de Cristallographie du département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université Frères Mentouri - Constantine 1 et une partie de ce travail a été accomplie au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

Notre travail de thèse est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre comprend des généralités relatives à l'oxyde de zinc, à l'oxyde de cadmium aux leurs propriétés ainsi que les nanocomposites ZnO/CdO. On trouve aussi un aperçu sur les propriétés de ZnO en couche mince (électriques, optiques, piézoélectriques et

catalytiques) ainsi que ces principales applications dans les domaines technologiques (cellules solaires, détection de gaz, TCO... etc).

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'élaboration des couches minces. On a rapporté aussi les différentes techniques de dépôt. On détaille, dans ce chapitre, les deux méthodes utilisées pour l'élaboration de nos échantillons à savoir la voie colloïdale et sol-gel. On parlera aussi de la technique dip-coating qui est utilisée pour déposer nos couches sur des substrats en verre et en silicium.

Le troisième chapitre est consacré à la procédure d'élaboration des couches minces de ZnO non dopées et dopées par le cadmium par voie colloïdale. Nous présentons, dans ce chapitre, les résultats de la caractérisation structurale (par diffraction des rayons X (DRX), Raman EDX et spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)), morphologique (par microscopie électronique à balayage (MEB), microscope à force atomique (AFM)) et optiques (spectroscopie UV-visible et photoluminescence(PL)) obtenus. Une riche discussion de ces résultats est rapportée. Nous commentons l'effet de la variation de la concentration du dopage sur ces différentes caractérisations.

Le dernier chapitre est dédié à la préparation des couches minces de ZnO non dopées et dopées par le cadmium par voie sol-gel. Nous rapportons les différents résultats concernant les caractérisations structurales, morphologiques et optiques de nos échantillons. L'effet de la variation de la concentration du dopant et du substrat sur ces caractérisations sera discuté.

Nous terminons ce mémoire de thèse par une conclusion générale qui regroupe l'essentielle des résultats qu'on a obtenus.

Références

- [1] G. Li , X. Zhu, X. Tang, W. Song, Z. Yang, J. Dai, Y. Sun, X. Pan, S. Dai, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 4816-4823.
- [2] O. Lupana, L. Chow, G. Chai, A. Schulte, S. Park, O. Lopatiuk-Tirpak, L. Chernyak, H. Heinrich, *Superlattices and Microstruct.* 43 (2008) 292.
- [3] N. A. Hill, K. B. Whaley, *Chem. Phys.* 210 (1995) 117.
- [4] M. V. Artemyev, V. Sperling, U. Woggon; *J. of Crystal Growth* 19 (1998) 184.
- [5] V. G. Solovyev, S. G. Romanov, C. M. S. Torres, *J. of Appl. Phys.* 94 (2003) 1205.
- [6] W. Rammal, *Thèse de Doctorat, Université de Limoges* (2006).
- [7] Shampa Mondal, *Thèse de Doctorat, Université de Burdwan Burdwan, India* (2013).
- [8] U. N. Maiti, P. K. Ghosh, F. Ahmed, M. K. Mitra, K. K. Chattopadhyay, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 41 (2007) 87.
- [9] Y. S. Choi, C. G. Lee, S. M. Cho, *Thin Solid Films* 289 (1996) 153-158.
- [10] L. Zou, Z. Z. Ye, J. Y. Huang, B. H. Zhao. *Chin. Phys. Lett.* 19 (2002) 1350-1352.

Chapitre I

Généralités sur les oxydes de Zinc et Cadmium

I. Introduction

Dans ce chapitre, on rapporte les principales propriétés des oxydes transparents conducteurs (TCO) et en particulier celles de l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de cadmium (CdO). On parle également de leurs principales applications.

Les premières mentions

II. Les Oxydes Transparents et Conducteurs (TCO)

Dans l'historique, la première coexistence d'une transparence optique et d'une conductivité électrique dans le visible a été mentionnée de matériau à la fois transparent et conducteur datent de 1907 avec les travaux de K. Bädeker [1], sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [1]. Mais les avancés dans ce domaine (TCO) ont seulement émergé dans les années 40. Un oxyde transparent et conducteur doit présenter trois paramètres importants : une très bonne stabilité, une grande transparence optique et une faible résistivité électrique. Plus de sa composition chimique, les propriétés d'un TCO dépendent aussi de la technique de dépôt utilisée et les conditions de préparations [2].

Il existe trois états électriques possibles suivant la théorie des bandes d'énergie, sont les métaux, les semiconducteurs et les isolants. La bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent dans le métal, permettant la libre circulation des électrons. Le semiconducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare la bande de valence et la bande de conduction communément appelée gap et notée 'Eg'. Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans la bande de conduction. On parle d'un isolant lorsque son gap est supérieur à 4 eV, car leur bande de conduction est vide même à température ambiante [2].

La gamme de bandes d'un certain nombre de TCOs et de semiconducteurs par rapport au niveau de neutralité de charge (CNL) (Charge Neutrality Level : qui représente le niveau d'énergie sur lequel la surface ou l'interface est électriquement neutre [3]) sont présentés dans la figure I.1. D'après la discussion précédente, il semblerait que le CNL devrait se situer dans la bande interdite pour la plupart des semiconducteurs, ce qui est le cas pour Si et GaAs, ce qui explique la capacité à doper ces matériaux soit de type n soit de type p. Cependant, contrairement aux semiconducteurs, les oxydes métalliques ont une grande différence de taille entre le cation métallique et l'anion oxygène, et combiné avec la haute électronégativité de l'oxygène [4, 5], il en résulte une structure de bande avec un seul bande de Conduction au dessous au point Γ . Il en résulte que le CNL se trouve au-dessus de la bande de conduction maximale (BCM) dans les TCOs (voir la figure I.1), expliquant pourquoi les TCOs montrent

typiquement la conductivité de type n malgré qu'ils sont intrinsèques, car tous les défauts qui se forment sont susceptibles d'être des donneurs. Cette idée a été explorée dans CdO à la fois par l'irradiation de haute énergie des particules pour induire des défauts, et en infusant de l'hydrogène dans le matériau [6-8]. La création de ces défauts supplémentaires conduit le niveau de Fermi vers le CNL. Le concept CNL est, maintenant, largement appliqué pour différentes familles de semiconducteurs [9], et a récemment été utilisé pour expliquer la formation d'un 2-DEG (Two-Dimensional Electron Gas : est un gaz d'électrons libres pour se déplacer en deux dimensions, mais étroitement confiné dans le troisième) aux surfaces des isolants topologiques tels que Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 [10].

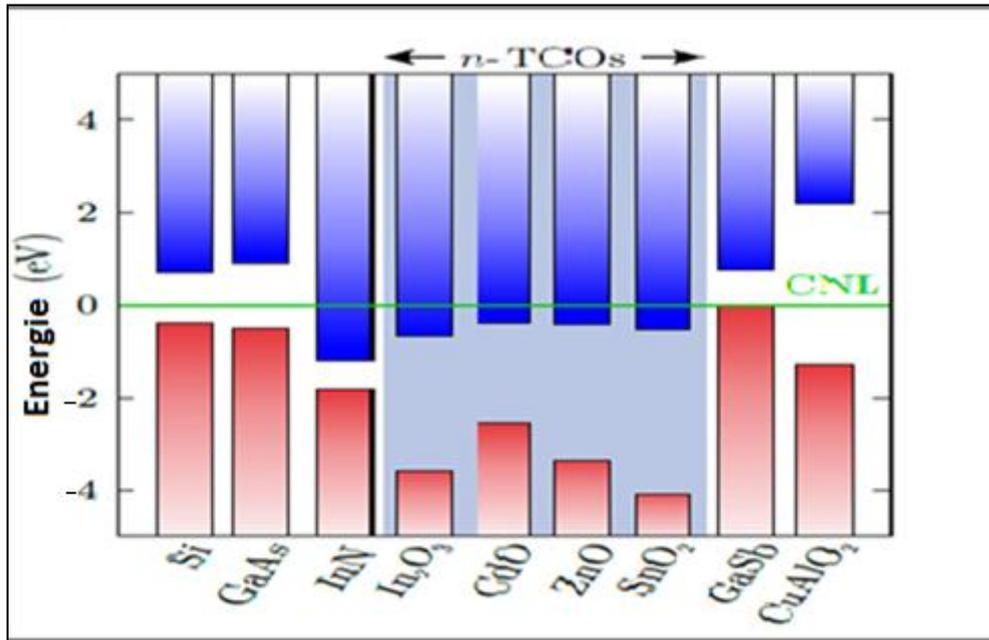


Figure I.1. La gamme de bandes de TCO et d'autres semiconducteurs par rapport à la CNL [6,11].

En plus des bonnes propriétés électriques et optiques des TCOs, d'autres critères influant sur les choix des matériaux et les méthodes de dépôt. La gravure des couches, le coût de production ou encore la toxicité sont importants. La fréquence de plasma, la dureté, l'adhérence, la tenue thermique et chimique des couches sont également des paramètres essentiels. Gordon a étudié les différentes influences de tous ces paramètres donnant des critères pour diverses applications [2]. Le contrôle des paramètres de la méthode de dépôt est d'une grande importance pour la croissance de films de TCO de haute qualité. Les propriétés physiques du film mince de TCO sont fortement liées à la structure, à la morphologie et à la composition du dépôt. Ces facteurs sont influencés par les paramètres de dépôts des différentes techniques. Pour les TCO, une grande variété de techniques de dépôt est utilisée.

III. L'oxyde de zinc (ZnO)

III.1. Introduction

Parmi la grande variété de matériaux semi-conducteurs, l'oxyde de zinc (ZnO) est de loin l'un des plus étudiés, grâce à la possibilité de combiner son comportement semiconducteur avec son potentiel catalytique, électrique, optique et propriétés piézoélectriques [12].

L'intérêt pour l'étude du ZnO n'est pas seulement lié à ses propriétés, mais aussi à la possibilité de combiner ses caractéristiques avec différentes variétés morphologiques. En effet, le ZnO peut être facilement synthétisé dans une grande quantité de formes et de tailles, à la fois à l'échelle micrométrique et nanométrique, comprenant les formes de couches minces poreux et compacts, micro et nano fils, nanotubes, micro et nanoparticules, tétrapodes et microstructures de type fleur. Toutes ces différentes morphologies peuvent être facilement préparées par des techniques de synthèse humide et sèche [13].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur d'oxyde métallique de groupe II-IV, dont la nature réside à la limite entre semi-conducteurs ioniques et covalents [1]. Il montre une large bande interdite d'énergie de 3.37 eV, une grande énergie de liaison de l'exciton à température ambiante (~ 60 mV), absorption de la lumière dans la gamme UV, émission UV et visible et un comportement de semiconducteur de type n, avec une mobilité électronique et une conductivité thermique élevées [14, 15, 16]. De plus, il présente une biocompatibilité et un faible impact sur l'environnement lorsqu'il est éliminé à la fin de son cycle de vie [13].

Tous ces aspects rendent le ZnO adapté à la fabrication de différents types de dispositifs tels que les cellules solaires, les nanogénérateurs, les capteurs de gaz et optiques, et d'autres micro et nano-dispositifs [14, 17, 18]. Au cours des dernières années, le domaine de la recherche a porté une attention particulière au ZnO, dans le but d'exploiter son comportement piézoélectrique pour la fabrication de nanoactuateurs, nanosensors et systèmes de collecte d'énergie nanométrique. Récemment, on a également mis en évidence la possibilité de combiner à la fois les propriétés piézoélectriques et semiconductrices dans l'effet "piézotronique", où les propriétés de transport des porteurs de charge peuvent être commandées et réglées par le potentiel électrique interne généré par le ZnO grâce à l'effet piézoélectrique. De plus, il a également été démontré la possibilité de combiner les propriétés optiques avec les piézoélectriques, ce qui a pour résultat l'effet "piézo-phototronique" [19].

III.2. Structures cristallines

Le comportement piézoélectrique de ZnO, ainsi que des autres propriétés physiques intéressantes, sont dus à la structure cristalline de ce semiconducteur, qui peut prendre trois structures différentes, comme le montre la figure I.2 : Rocksalt, zinc blende et la wurtzite.

Dans les conditions ambiantes, la phase thermodynamiquement stable est la structure wurtzite. La structure de zinc blende est au contraire une phase métastable, qui ne peut être stabilisée que dans le cas de la croissance sur des substrats de symétrie cubique. La dernière phase, qui est la structure rocksalt ou structure de sel de Rochelle, ne peuvent être obtenus qu'en travaillant à des pressions relativement élevées. Le ZnO est également connu sous le nom de zincite sous forme minérale, et est très rare dans la nature. Les caractéristiques dérivées de la structure cristalline font du ZnO un matériau dont la nature est considérée comme étant à la limite entre celle d'un semiconducteur covalent et ionique. Lorsque le ZnO se stabilise dans la structure de wurtzite, la maille unitaire a une symétrie hexagonale proche-emballé, et chaque atome de Zn est entouré d'un tétraèdre de quatre atomes d'O et vice versa. Une combinaison alternée de différents plans d'atomes Zn et O est alors formée et chaque atome de Zn dans ZnO est lié aux quatre autres atomes O par hybridation sp^3 , dans une configuration tétraédrique. Cet aspect est caractéristique des semi-conducteurs covalents. Cependant, l'énergie de la bande interdite élevée est typique des matériaux solides avec une composante ionique élevée.

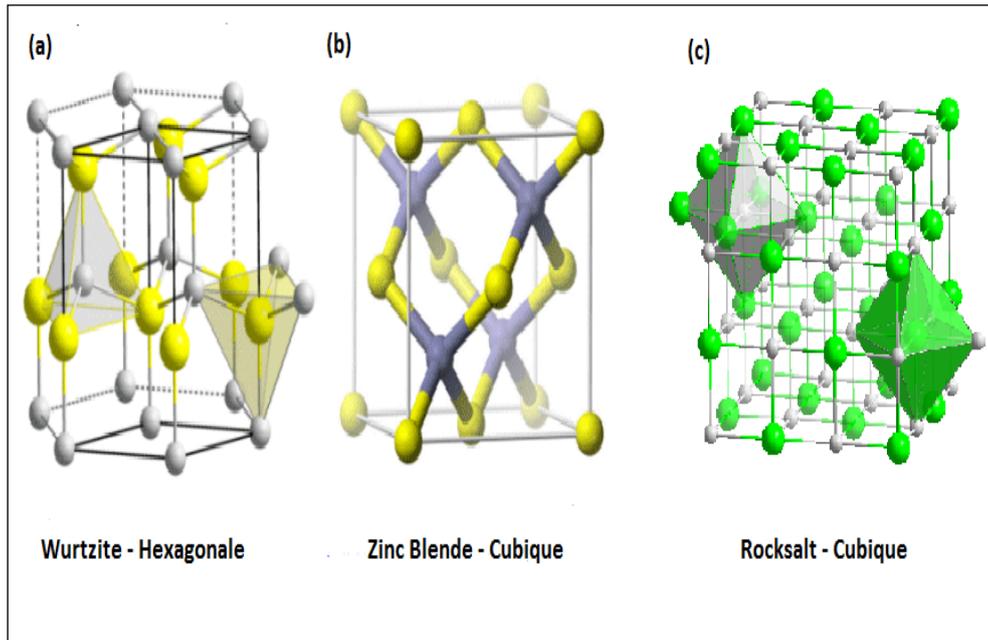


Figure I.2. Les structures cristallines de ZnO: (a) wurtzite, (b) zinc blende et (c) Rocksalt [20].

On constate sur la figure I.3 au point Γ ou $k=0$ de l'espace réciproque, un minimum d'énergie de la bande de conduction et un maximum d'énergie de la bande de valence, ce qui fait du ZnO un semiconducteur à gap direct d'une énergie d'environ 3.37 eV à 300 K. Ce qui correspond à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet d'environ 380 nm. Cette caractéristique de ZnO est très importante en optique puisqu'un électron dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter en émettant un photon UV.

Une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ces deux particules sont liées par l'interaction de coulomb en formant une seule quasi particule appelée l'exciton, d'une énergie estimée à 60 MeV, cette énergie de liaison est supérieure à l'énergie thermique à 300 K qui est d'environ 25 MeV, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement [21].

III.4. Défauts intrinsèques

Plusieurs travaux théoriques ont été effectués sur le calcul des niveaux d'énergie de différents défauts présents dans la structure de ZnO [22, 23]. Le calcul des niveaux d'énergie de différents défauts sont illustrés dans la figure I.4, où :

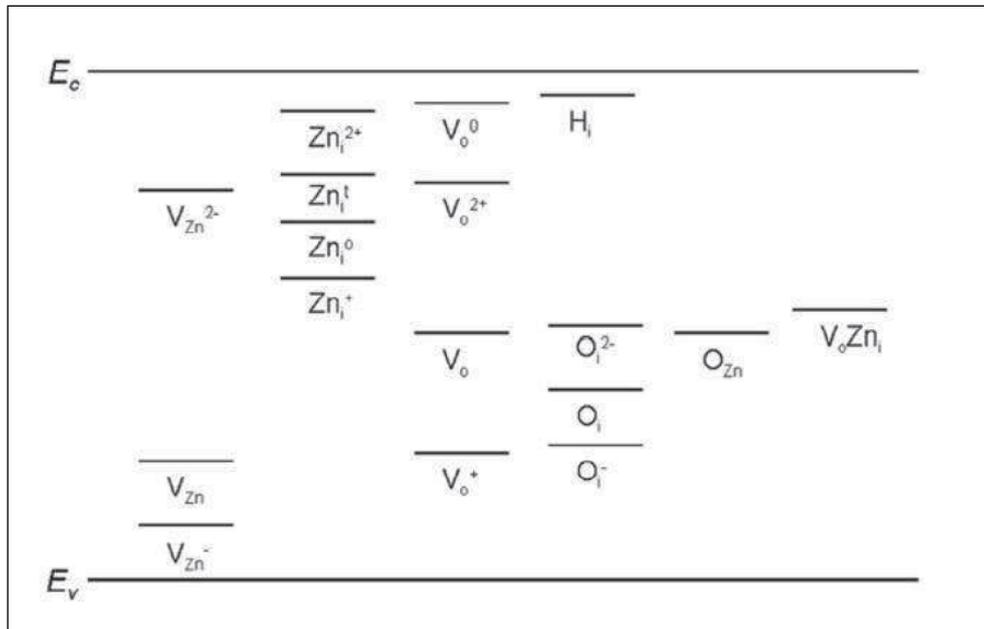


Figure I.4. Niveaux d'énergie pour différents défauts dans le ZnO [24, 25].

Dans la structure hexagonale de type würtzite de ZnO, il existe deux types de défauts, les défauts profonds et peu profonds. Pour les défauts peu profonds, il y a ceux qui sont proches de la bande de conduction et ceux qui sont proches de la bande de valence et qui ont un effet sur les propriétés optoélectroniques de ZnO [25]. Au les défauts sont [24] :

V_{Zn} , V_{Zn}^- et V_{Zn}^{2-} : Lacunes de zinc neutres, simplement chargées et doublement chargées.

Zn_i^0 et Zn_i^t : Zinc-interstitiel-neutre octaèdre et le zinc interstitiel neutre tétraèdre.

Zn_i^+ et Zn_i^{2+} : Zinc interstitiel simplement et doublement chargé.

V_O^0 et V_O : Lacune d'oxygène neutre.

V_O^+ et V_O^{2+} : Lacune d'oxygène simplement et doublement chargée.

H_i et O_i : Hydrogène et oxygène interstitiels.

O_{Zn} : Oxygène anti site.

$V_O Zn_i$: Complexe de lacune d'oxygène et zinc interstitiel.

O_i^- et O_i^{2-} : Oxygène interstitiel simplement et doublement chargé.

III.5. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la résistivité électrique, la concentration de porteurs de charges et la mobilité sont déterminées généralement par des mesures d'effet Hall. Le tableau I.1, présente les différentes propriétés électriques des couches minces de ZnO réalisées par différentes méthodes de dépôt. Nous remarquons que les propriétés électriques de ZnO dépendent de la méthode de dépôt et des conditions de préparations (précurseur, type du substrat, température de dépôt, environnement...).

La méthode sol-gel a montré qu'elle est capable de donner des couches minces de ZnO avec des propriétés électriques de même ordre de grandeur que celles obtenues en utilisant des techniques plus coûteuses et après des traitements thermiques.

Méthodes	Température de dépôt (°C)	Type	ρ ($\Omega.cm$)	n_v (cm^{-3})	μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Réf
Spray	450	n	$6.00 \cdot 10^4$	-	-	[26]
	350	n	$2.70 \cdot 10^3$	$6.80 \cdot 10^{15}$	0.34	[27]
	500	n	$1.62 \cdot 10^{-1}$	-	-	[28]
	450	n	$2.70 \cdot 10^{-2}$	-	-	[29]
Sputtering	-	n	$3.00 \cdot 10^3$	$2.56 \cdot 10^{17}$	-	[30]
	150	n	$1.00 \cdot 10^3$	-	3	[31]
	700	p	$1.62 \cdot 10^{-3}$	-	-	[32]
CVD	320	n	$1.25 \cdot 10^{-1}$	$6.40 \cdot 10^{18}$	7.86	[33]
	500	n	$3.07 \cdot 10^{-3}$	$7.41 \cdot 10^{20}$	1.74	[34]
Sol-gel	500	n	$8.40 \cdot 10^4$	-	-	[35]
PLD	400	p	3	$1.60 \cdot 10^{17}$	12.3	[36]

Tableau I.1. Propriétés électriques de ZnO [25].

Dans le cas de ZnO, la conductivité électrique est de type n. Des études théoriques ont montré que les lacunes d'oxygène et le zinc interstitiel sont des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type n [37, 38]. D'autres auteurs avancent que l'hydrogène interstitiel est aussi un défaut donneur peu profond pouvant être responsable de la présence des électrons libres [38].

III.6. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO dépendent des conditions de préparations et de la méthode de dépôt utilisée. Le tableau I.2 présente les propriétés optiques des couches minces de ZnO obtenues par différentes techniques de dépôt.

La polarité des plans selon la direction [001], l'épaisseur de la couche et le type de substrat utilise sont aussi des paramètres influant sur les propriétés optiques de ZnO.

Méthodes	Température de dépôt (°C)	L'épaisseur (nm)	Transmission(%)	E _g (eV)	Réf
Spray	500	-	80	3.27	[28]
	350	335	85	3.31	[40]
	420	210	> 98	3.31	[41]
Sputtering	150	120	> 80	3.25	[30]
	700	-	93	3.33	[42]
CVD	320	460	85	3.28	[33]
	500	-	93	3.44	[43]
Sol-gel	400	-	87	3.24	[44]
	500	-	92	3.26	[35]
PLD	400	-	99.8	3.17	[36]

Tableau I.2. Propriétés optiques de ZnO [25].

- ❖ La forte transparence optique de ZnO dans le visible et proche-infrarouge du spectre de transmission est due à son large gap. Le seuil d'absorption de ZnO se situe dans le proche-ultraviolet aux environs de 380 nm ($E_g=3.37$ eV).
- ❖ L'indice de réfraction de ZnO sous forme de couche mince a une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 selon les conditions de préparation [45].
- ❖ Selon les études théoriques et expérimentales, ZnO possède des propriétés de photoluminescence (PL) dans les régions UV-visible. L'émission UV ou l'émission excitonique a 380 nm due à la recombinaison du pair électron trou, tandis que les émissions dans la partie du visible sont dues aux défauts dans le ZnO.

L'origine de chaque position de la bande PL de ZnO, déterminée par les calculs théoriques, est présentée dans le tableau I.3.

<i>Position de pic (nm)</i>	<i>Température (K)</i>	<i>Origine proposée</i>
373-390	300	Gap
~ 402	77	O_{Zn}
~ 446	300	Niveaux peu profonds-lacunes d'oxygène
~ 449	300	Zinc interstitiel (Zn_i)
~ 495	300	Lacune d'oxygène (V_O)
~ 510	300	Défauts de surface
~ 510	300	Lacune d'oxygène simplement ionisée (V_O^*)
~ 520	300	Lacune de zinc (V_{Zn})
~ 520	300	O_{Zn}
~ 520	300	Lacune d'oxygène et zinc interstitiel (V_O, Zn_i)
~ 540	300	Lacune d'oxygène doublement chargée (V_O^{**})
~ 560	300	Défauts de surface
~ 566	10	Les niveaux donneurs peu profonds-accepteurs profonds (V_{Zn})
~ 580	300	O_i
~ 590	300	H_i
~ 626	300	O_i

Tableau I.3. Origine proposée pour chaque pic PL de ZnO [25].

III.7. Synthèse du ZnO en couche mince

Comme présenté dans les paragraphes précédents, l'oxyde de zinc présente de grands intérêts pour des applications industrielles et joue un rôle de plus en plus important dans notre vie quotidienne. L'étude de ce matériau est nécessaire pour bien maîtriser ses propriétés liées aux modes de préparation.

On appelle couche mince, un matériau dont l'épaisseur est très petite devant les deux autres dimensions (largeur et longueur). En pratique une couche est considérée mince lorsque son épaisseur est inférieure à 1 μ m. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne des modifications des propriétés physiques selon cette dimension.

L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquises par le matériau selon cette direction [46, 47]. C'est pourquoi les couches minces jouent

un rôle de plus en plus important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus accéléré depuis ces deux dernières décennies [46].

III.8. Dopage de ZnO

Comme nous l'avons signalé auparavant, le dopage de ZnO est nécessaire pour ses applications dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans d'affichages, les détecteurs de gaz et les cellules solaires photovoltaïques. Le dopage peut être utilisé pour obtenir des propriétés électriques désirées (type n ou type p), des propriétés optiques bien définies (dopage avec les éléments terre rare comme Yb, Tm, Nd, etc), ou des propriétés magnétiques (dopage avec Cu, Fe, Coetc) [25].

IV. L'oxyde de Cadmium (CdO)

L'oxyde de cadmium (CdO) a été le premier oxyde conducteur transparent à être étudié (en 1902) par F. Streintz [48], et le premier à être produit sous la forme d'un film mince (en 1907) par K. Badeker [1]. Les avancés dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40, SnO₂ et In₂O₃ ont été développés [2, 49]. Cependant, L'intérêt du CdO a rapidement augmenté depuis 2005, avec la croissance de films et de nanomatériaux de qualité supérieure ouvrant de nouvelles études fondamentales et des possibilités d'application. Le CdO peut être produit par une grande variété de processus de croissance y compris : MOVPE, MBE, PLD, Sol-gel et la pulvérisation [50]. Il a été suggéré que CdO est potentiellement un TCO idéal pour l'utilisation dans les cellules solaires, car il permet la transmission optique s'étendant dans l'infrarouge (> 1500 nm) combinée avec une résistivité extrêmement faible. La croissance récente du CdO nanostructuré a conduit à des applications potentielles de détection de gaz, y compris la détection de gaz de pétrole liquéfié (GPL), de CO₂ et de NO_x [50].

Le CdO cristallise dans la structure cubique Rocksalt (Fm3m) constitué d'un réseau cubique à face centrée (cfc) avec une base à deux atomes, Cd à (0,0,0) et O à (1/2, 1/2, 1/2), avec un paramètre de maille de 4,695 Å [51] comme le montre la figure I.5 (a). La zone de Brillouin (ZB) pour CdO est donc la cfc de ZB comme le montre la figure I.5 (b), où la projection de surface (001) est également représentée. Le CdO est l'un des divers matériaux d'oxydes à base de métal de transition. C'est l'un des matériaux les plus importants de l'oxyde conducteur transparent (TCO). Il appartient au semiconducteur II-VI de type n.

Cependant, expérimentalement CdO apparaît comme un semiconducteur plutôt à gap direct de 2.3eV [15, 52, 53], avec un minimum de bande de conduction et un maximum de bande de valence au point Γ .

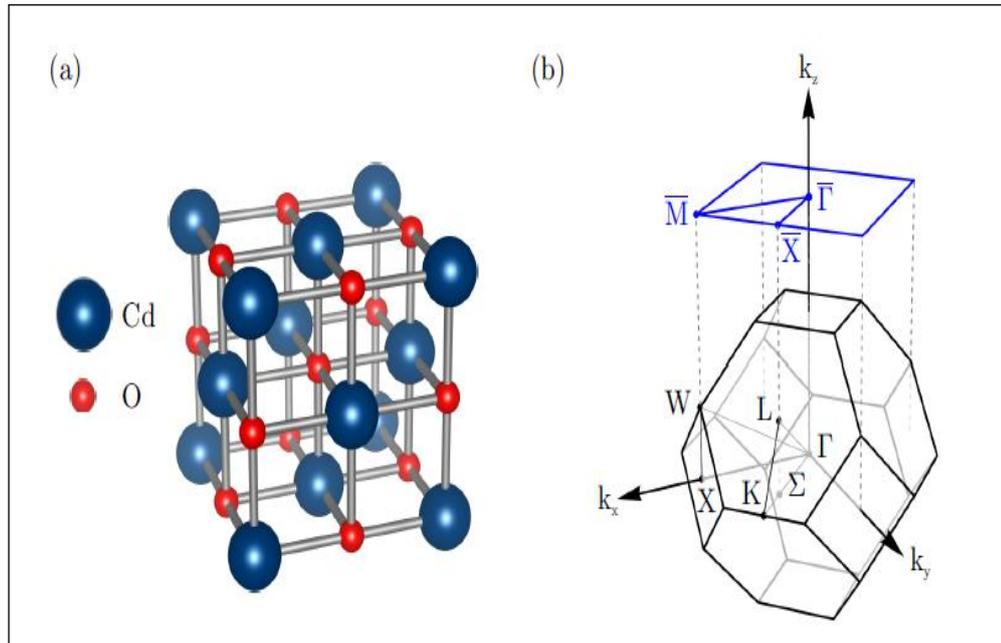


Figure 1.5. (a) La structure cristalline spatiale réelle de CdO, (b) Le cfc ZB de CdO et la surface ZB pour la surface (001). Les points de symétrie en vrac et en surface sont marqués[54].

La structure de bande de CdO calculée est représentée dans la figure I.6 où les bandes de valences (BV) sont représentés en rouge et les bandes de conductivités (BC) en bleu, la bande interdite est indiquée par l'ombrage bleu. Le niveau de neutralité de charge (CNL) est représenté à 2.55 eV au-dessus de Γ de la bande de valence maximale (VBM) [5] qui le place dans la BC.

Parmi les différents oxydes métalliques nanostructurés, les nanostructures de CdO devraient jouer un rôle majeur dans la recherche et le développement en raison de leur importance fondamentale et de leur large éventail d'applications technologiques potentielles en raison de leurs propriétés intéressantes, comme une faible résistivité électrique, [55].

La grande valeur de l'indice de réfraction linéaire (2.49) en a fait un candidat prometteur pour des applications optoélectroniques telles que; cellules solaires, écrans à cristaux liquides, photodiodes, détecteurs IR, revêtements anti-reflet, phototransistors et capteurs. Étant un semiconducteur de type n, le CdO a attiré une grande attention de la communauté scientifique en raison de son application dans la fabrication de basse tension et de courte longueur d'onde des dispositifs électro-optiques tels que, Les dioxydes électroluminescents et les lasers à diodes. Pour ces applications, la granulométrie, la porosité et la surface spécifique des nanostructures CdO sont d'une importance majeure.

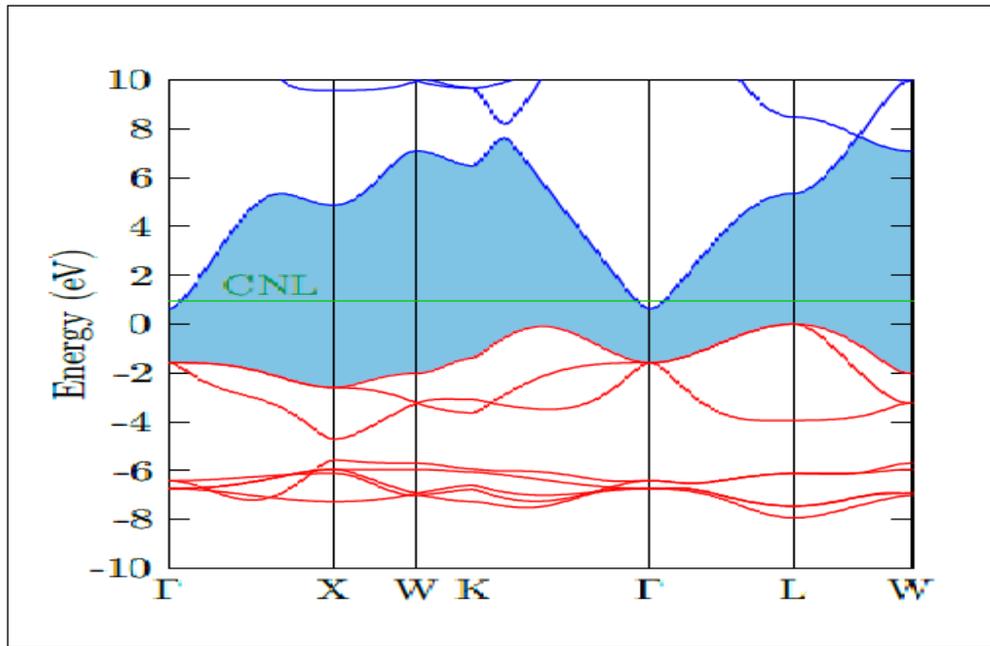


Figure 1.6. Structure de bande du CdO en phase Rocksalt [50].

Jusqu'à présent, on a synthétisé des nanostructures de CdO de taille et morphologies structurales différentes tels que les: nanofils, nanotubes, nanofibres, nanorods, nanoclusters, nanocubes, nanobelts et nanoparticules par différentes méthodes de synthèse comme hydrothermal, modèle assisté, solvothermal, coprécipitation chimique, transport en phase vapeur, évaporation thermique et méthode sonochimique [50].

Les films minces de CdO peuvent être préparés par une variété de techniques comprenant la pulvérisation par magnétron réactif DC, dépôt du bain chimique, la pyrolyse par pulvérisation, le procédé sol-gel, le dépôt laser pulsé, la pulvérisation de faisceau ionique, dépôt de Langmuir-Blodgett et le dépôt chimique en phase vapeur métal-organique (MOCVD).

Les nanostructures CdO présentent non seulement des caractéristiques optiques et électriques uniques, mais elles présentent également des propriétés catalytiques très intéressantes qui peuvent être utilisées pour la photodégradation de composés organiques, de colorants, de pigments et de polluants environnementaux [56, 57]. En outre, les propriétés antimicrobiennes des nanostructures de CdO ont également été rapportées dans la littérature [58].

V. Le composite ZnO/CdO

Le ZnO dans la phase Würtzite et CdO dans la phase Rocksalt sont des semiconducteurs II-VI de type n, ont suscité un grand intérêt porté par leurs applications potentielles en tant qu'oxydes transparents conducteurs (TCO). L'alliage ternaire $Zn_{1-x}Cd_xO$ permet une large modulation du gap entre celui de ZnO (grand gap direct de 3.37 eV) combiné à celui de CdO

(petit gap direct de 2.3 eV). Structuralement, la combinaison de deux semiconducteurs binaires ZnO et CdO est un alliage ternaire $Zn_{1-x}Cd_xO$. Dans les littératures, on rapporte une solubilité minimum de CdO dans ZnO qui est de 2% [59, 60]. La figure I.7 représente différents changements de phase et de l'énergie du gap en fonction de la composition en fraction molaire de Cd [61].

Et comme nous avons vu, ces composés binaires (ZnO et CdO) se différencient par leur structure cristalline : ZnO cristallise préférentiellement dans la structure Würtzite, alors que CdO cristallise plutôt dans la structure Rocksalt. Cette incompatibilité structurale mène à une structure cristalline métastable variant et dépendant fortement de la composition x de Cd dans ZnO.

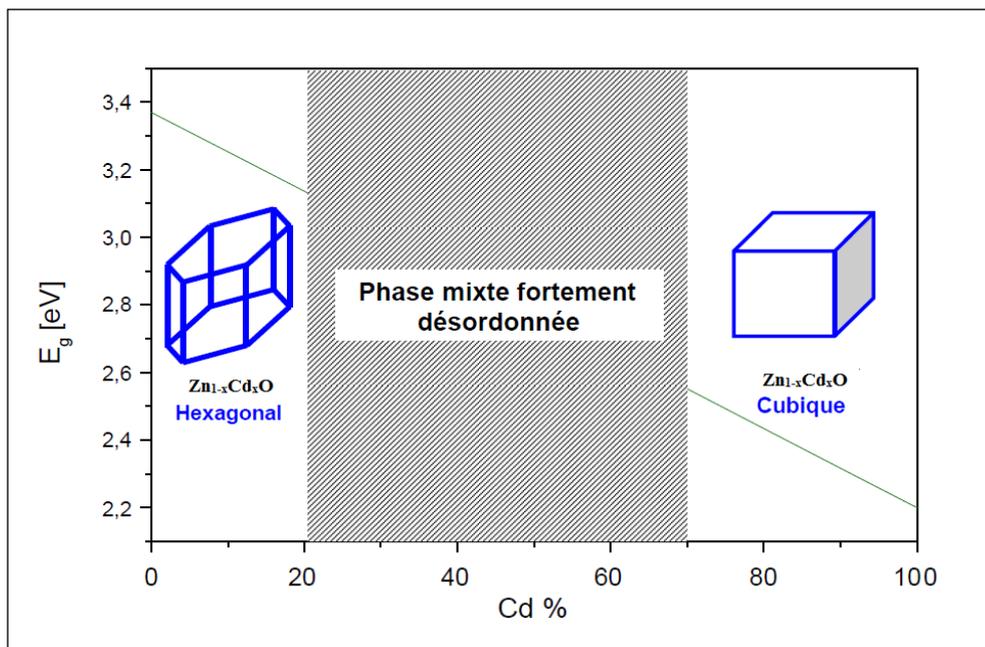


Figure I.7. Représentation schématique des différents changements de phase et de l'énergie du gap en fonction de la composition en fraction molaire de Cd [61].

Des chercheurs suggèrent que la limite supérieure de la concentration de Cd dans ZnO soit inférieure à 25% [62]. On observe une phase purement Würtzite jusqu'à une limite de composition de 0.179 [63].

Optiquement, cet alliage est intéressant dans le développement de l'électronique et l'optoélectronique, pour explorer de nouvelles gammes de longueurs d'onde dans le proche UV [64]. La maîtrise des alliages ternaires est nécessaire d'une part à l'ajustement de la bande interdite $E_g(x)$ pour le choix de la longueur d'onde émise grâce à l'ingénierie des bandes, et d'autre part à l'exploitation des effets quantiques pour améliorer le rendement des dispositifs

optoélectroniques [61]. Pour les deux paramètres de maille a et c de $Zn_{1-x}Cd_xO$ augmentes avec l'augmentation de la composition x de cadmium [15, 62], et le rapport c/a augmente aussi faiblement [62].

L'approximation que nous utilisons ici est d'autant plus justifiée que nous nous limitons aux alliages $Zn_{1-x}Cd_xO$ avec des faibles concentrations en cadmium $x < 25\%$, loin de la zone mixte de la lacune de miscibilité.

VI. Les applications des nanostructures de ZnO

Le ZnO a une large gamme d'applications en raison de ses propriétés intrigantes. Le ZnO est un matériau très prometteur pour les applications de dispositifs à base des matériaux semiconducteurs. Les propriétés optiques et électriques avancées du matériau nanostructuré d'oxyde de zinc permettent la fabrication de divers dispositifs électroniques et optoélectroniques.

Le ZnO possède un large gap (3,37 eV) à la température ambiante. En raison de ce gap large et directe, le ZnO est le matériau le plus convoité pour les applications optoélectroniques dans les régions UV, comme les diodes électroluminescentes, les diodes laser et les photodétecteurs. Récemment, des hétérojonctions p-n, qui sont importants pour la conception de diodes et de cellules photovoltaïques, sont également fabriquées. Une grande énergie de liaison d'exciton (60 MeV) est également l'une des raisons, qui est utilisée dans les dispositifs optiques.

Le ZnO possède des propriétés piézoélectriques. Grâce à une forte luminescence, il est un matériau approprié pour des applications de luminophores. Ce matériau est électriquement très sensible et il est de type-n. Donc, il est utilisé dans l'affichage fluorescent sous vide et l'affichage d'émission de champ. En dopant le ZnO avec un dopant approprié, on peut obtenir une conductivité de type p du matériau. Le ZnO a un grand coefficient optique non-linéaire, donc il est utilisé dans des dispositifs optiques non linéaires. La conductivité électrique hautement sensible et réglable le rend approprié pour l'application d'oxyde conducteur transparent (TCO).

Références

- [1] K. Badeker, Ann. Phys. 22 (1907) 749.
- [2] R.G. Gordon. MRS Bull 8 (2000) 52.
- [3] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 465
- [4] J. C. Slater, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3199.
- [5] A. L. Allred, J. Inorg. Nucl.Chem. 17(1961) 215.
- [6] P.D.C. King, T.D. Veal, P.H. Jefferson, J.Z. Pérez, V.M. Sanjosé, C.F. McConville, Phys. Rev. B 79 (2009) 35203.
- [7] A.A. Dakhel, Semicond. Sci. Technol. 23 (2008) 055017.
- [8] D.T. Speaks, M.A. Mayer, K.M. Yu, S.S. Mao, E.E. Haller, W. Walukiewicz, J. Appl. Phys. 107 (2010) 113706.
- [9] C.G. Van de Walle, J. Neugebauer, Nature 423 (2003) 626.
- [10] J. Suh, D. Fu, X. Liu, J.K. Furdyna, K.M. Yu, W.W. kiewicz, J. Wu, Phys. Rev. B 89 (2014) 115307.
- [11] P.D.C. King, T. D. Veal, J. Phys. Condens. Matter. 23 (2011) 334214.
- [12] H. Morkoç, Ü. Özgür, Materials and Device Technology (2009).
- [13] Marco Laurenti, Thèse de Doctorat, L'École polytechnique de Turin, Italie (2015).
- [14] Z.L. Wang, Mater. Sci. Eng. 64 (2009) 33-71.
- [15] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301.
- [16] Z.R. Tian, J.A. Voigt, J.Liu, B. McKenzie, M.J. McDermott, M.A. Rodriguez, H. Konishi, H. Xu, Nat. Mater. 2 (2003) 821-826.
- [17] J. Gomez, O. Tigli, J. Mater. Sci. 48 (2013) 612-624.
- [18] Z.L. Wang, J. Phys. Condens. Matter. 16 (2004) 829-858.
- [19] Z.L. Wang, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 1388-1393.
- [20] C. Ottone, M. Laurenti, P. Motto, S. Stassi, D. Demarchi, V. Cauda, Nova Publishers (2014).
- [21] W.H. Hirschwald et al. Current Topics in Materials Science 7 (1981) 143-482.
- [22] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 943.
- [23] P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, H.B. Pan, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 199 (2003) 286.
- [24] A.B. Djuricic , A.M.C. Ng, X.Y. Chen, Progress in Quantum Electronics 34 (2010) 191.
- [25] Abdeslam Douayar, These de Doctorat, Université Mohammed V, Rebat-Moroco (2013).
- [26] A. Zaier, F.O. Elaz, F. Lakafif, A. Kabir, S. Boudjdar, M.S. Aida, Materials Science in Semiconductor Processing 12 (2009) 207.

- [27] T.P. Rao, M.C.S. Kumar, A. Safarulla, V. Gansean, S.R. Barman, C. Sanjeeviraja, *Physica B* 405 (2010) 2226.
- [28] J.H. Lee, B.W. Yeo, B.O. Park, *Thin Solid Films* 457 (2004) 333.
- [29] T.V. Vimalkumar, N. Pornima, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, *Materials Science and Engineering B* 175 (2010) 29.
- [30] J.T. Luo, X.Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, *Appl. Surf. Science* 258 (2012) 2177.
- [31] H. Kawamura, H. Yamada, M. Takeuchi, Y. Yoshino, T. Makino, S. Arai, *Vacuum* 74 (2004) 567.
- [32] S.J. So, C.B. Park, *Journal of Crystal Growth* 285 (2005) 606.
- [33] B.H. Kong, S.K. Mohanta, D.C. Kim, H.K. Cho, *Physica B* 401-402 (2007) 399.
- [34] S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, X. Hu, X.H. Zhang, S.J. Chua, *Journal of Crystal Growth* 281 (2005) 571.
- [35] C. Y. Tsay, K. S. Fan, S.H. Chen, C. Haotsai, *J. of Alloys and compounds* 495 (2010) 126.
- [36] G. Epurescu, G. Dinescu, A. Moldovan, R. Birjega, F. Dipietrantonio, E. Verona, P. Verardi, L.C. Nistor, C. Ghica, G. Van Tendeloo, M. Dinescu, *Super lattices and Microstructures* 42 (2007) 79.
- [37] M.D. McCluskey, S.J. Jokela, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 071101.
- [38] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 403.
- [39] C.G. Van de Walle, *Physical Review Letters* 85 (2000) 1012.
- [40] T.P. Rao, M.C.S. Kumar, S.A. Angayarkanni, M. Ashok, *Journal of Alloys and compounds* 485 (2009) 413.
- [41] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. ElSayed, A.A. Ibrahim, *Appl. Surf. Science* 252 (2006) 7844.
- [42] S. J. Kang, Y. H. Joung, *Applied Surface Science* 253 (2007) 7330.
- [43] S.Y. Myong, K.S. Lim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 86 (2005) 105.
- [44] Z. Serbetci, H.M. El-Nasser, F. Yakuphanhu, *Spechimica Acta Part A* 86 (2012) 405.
- [45] W.S. Hu, Z.G. Liu, S.N. Zhu, Q.Q. Xu, D. Feng, Z.M. Ji, *J. Phys. Chem. Solids* 58 (1997) 953.
- [46] B. Hannane, Thèse de l'Université Mentouri-Constantine (2007).
- [47] J. Tranchant, Thèse de l'Université de Nantes (2007).
- [48] F. Streintz, *Ann. Phys.* 314 (1902) 854.
- [49] R. Chandiramouli, B. Jeyaprakash, *Solid State Sci.* 16(2013) 102.
- [50] James John Mudd, These de Doctorat, University of Warwick, Grande-Bretagne (2014).
- [51] J.Z. Pérez, C. Munuera, C. Ocal, V.M. Sanjosé, *J. Cryst. Growth* 271 (2004) 223.

- [52] H.S. Kang, S.H. Lim, J.W. Kim, H.W. Chang, G.H. Kim, J.H. Kim, S.Y. Lee, Y. Li, J.S. Lee, J.K. Lee, M.A. Nastasi, S.A. Crooker, Q.X. Jia, *Journal of Crystal Growth* 287(2006)70-73.
- [53] Winston V. Schoenfeld, *Thermal Stability of CdZnO/ZnO Multiple Quantum Well Active Regions*. Casey Boutwell. James Madison University.
- [54] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272.
- [55] T.P. Gujar, V.R. Shinde, W.Y. Kim, K.D. Jung, C.D. Lokhande, O. Joo, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3813.
- [56] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, *Cent. Eur. J. Chem.* 7 (2009) 134.
- [57] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, P. Gomathisankar, G. Manikandan, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 799.
- [58] G. Fu, P. S. Vary, C. Lin, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 8889.
- [59] S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui, J. Puls, S. Rogaschewski, P. Schäfer, F. Henneberger. *Applied Physics Letters* 89 (2006)201907.
- [60] X.J. Wang, I.A. Buyanova, W.M. Chen, M. Izadifard, S. Rawal, D.P. Norton, S.J. Pearton, A. Osinsky, J.W. Dong, A. Dabiran. *Applied Physics Letters* 89 (2006)151909.
- [61] Abdellah Djellal, *These de doctorat, Universite d'Oran* (2009).
- [62] Z. Ye, D. Ma, J. He, J. Huang, B. Zhao, X. Luo, Z. Xu. *Journal of Crystal Growth* 256 (2003) 78-82.
- [63] C.W. Sun, P. Xin, C.Y. Ma, Z.W. Liu, Q.Y. Zhang, Y.Q. Wang, Z.J. Yin, S. Huang, T. Chen. *Applied Physics Letters* 89 (2006)181923.
- [64] R. Thangavel, M. Rajagopalan, J. Kumar, *Solid State Communications* 137 (2006) 507.

Chapitre II

Elaboration et techniques de caractérisation

I. Introduction

Dans ce chapitre, on va rapporter les différentes méthodes d'élaborations des échantillons de couches minces ainsi la technique de dépôt (dip-coating). Ensuite, on détaillera les deux méthodes utilisées pour la préparation de nos échantillons (couches minces de ZnO non dopée et dopée 1, 2, 5 et 10% en poids cadmium) à savoir la méthode colloïdale et sol-gel. On terminera le chapitre par la description des techniques expérimentales de caractérisation utilisées pour la réalisation de cette thèse.

II. Techniques d'élaborations

Les principales techniques utilisées pour la fabrication des couches minces font appel au :

- Procédé Physique en Phase Vapeur (PVD) produite par un phénomène purement physique (évaporation thermique, pulvérisation,..), où le dépôt est obtenu par condensation d'atomes en phase vapeur.
- Dépôts Chimiques en Phase Vapeur (CVD) résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux ou liquides qui réagissent chimiquement pour former une couche solide déposé sur différents types de substrats.

La classification de ces méthodes est présentée dans la figure II.1.

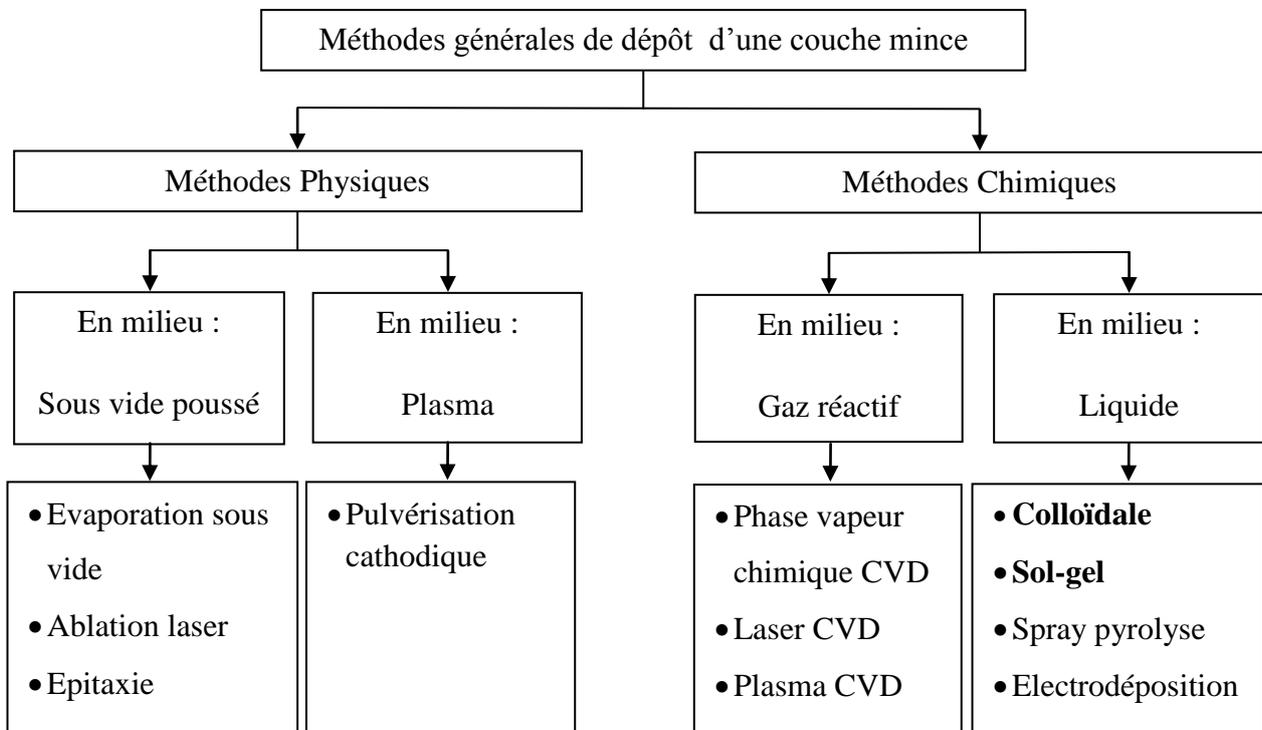


Figure II.1. Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces.

III. Les deux méthodes d'élaboration de nos échantillons

Dans ce travail, le choix des méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO pures et dopées par différents pourcentages en poids de cadmium c'est porté sur les deux voies ; colloïdale et sol-gel vue aux multiples avantages qu'elles offrent. En effet, elles conduisent à des produits de grande pureté et permettent de contrôler la composition du matériau final à l'échelle moléculaire. Elles permettent également une maîtrise du dopage et de l'épaisseur de la couche. L'obtention d'une couche mince à partir de ces deux méthodes repose sur trois étapes essentielles: la préparation de la solution précurseur, le dépôt des couches minces par la technique dip-coating et le traitement thermique (recuit). Durant ces étapes, des phénomènes chimiques, physiques et mécaniques conduisent à la formation des oxydes de zinc sous forme de couches minces.

III.1. Méthode colloïdale

Une solution colloïdale est une solution qui contient des colloïdes en suspension, pour que le mélange soit homogène, ces colloïdes sont suffisamment petits. Il ne diffuse pas à travers les membranes hémiperméables et dans un fluide, il forme une dispersion homogène de particules dont les dimensions vont de 2 à 2000 nanomètres. Les colles et les gels sont des colloïdes qui forment en solution des suspensions dites colloïdales. Les suspensions colloïdales sont intermédiaires entre les solutions vraies (particules de taille inférieure à 2 nm) et les suspensions (particules de taille supérieure à 0.2 μm). Le terme colloïde a été employé pour la première fois par Thomas Graham en 1861[1].

Une particule colloïdale est une entité microscopique, généralement composée par un large nombre d'atomes ou de molécules et la taille d'un colloïde varie entre quelques nanomètres à plusieurs micromètres. L'intervalle de variation de la taille des colloïdes, à la limite inférieure, on trouve les molécules (qui sont composés d'assemblages de quelques atomes), les polymères et aussi les protéines, pour la limite supérieures, la matière granulaire formée d'une collection de particules comme les poudres et le sable. La figure II.2 montre cette échelle colloïdale. Toute étude en chimie ou en physique fait intervenir les trois états de la matière : Gazeuse, liquide et solide. Un système colloïdal peut être défini comme un de ces états, finement dispersé dans un autre état. Les colloïdes ont des propriétés particulières d'une grande importance pratique [1].

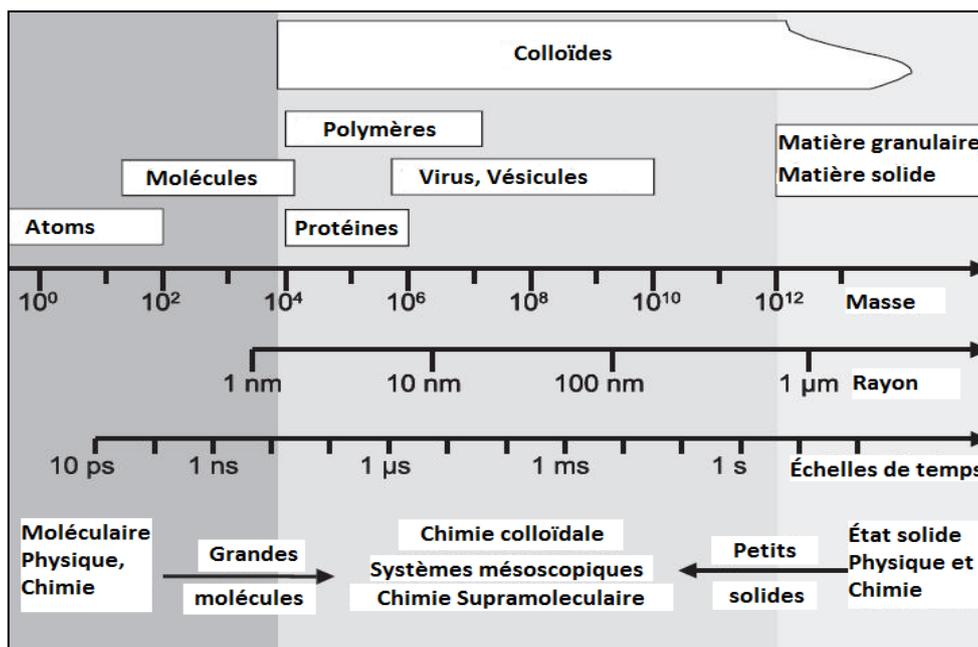


Figure II.2. Échelle colloïdale présente l'intervalle de variation de la taille des colloïdes [2].

Habituellement, les systèmes colloïdaux ont des dimensions de moins d'un micron, ce qui conduit à une proportion surface-volume très élevée. Donc, dans l'étude des systèmes colloïdaux la surface chimique joue un rôle très important. Depuis les travaux de Faraday et Graham [3], l'utilisation des particules colloïdales a connu une évolution considérable en chimie, en physique, en matière condensée, catalyse [4] notamment en biologie et dans le domaine des nanotechnologies [5, 6]. En plus de sa taille, d'autres caractéristiques importantes imposent le domaine et l'importance de leur application. La maîtrise de la fonctionnalisation associée à la morphologie permet d'envisager l'amélioration et la performance de certaines applications, ainsi que la formation de nouveaux matériaux dans des domaines d'application émergente. Ceci peut être confirmé par les multi travaux et publications réalisés récemment [7] et qui sont focalisés sur le développement de particules multifonctionnelles de forme et de propriétés de surface très contrôlées [8]. Les nombreuses publications apparues dans ce domaine depuis les dix dernières années témoignent l'un intérêt croissant pour les colloïdes chez les chimistes, les physiciens, les biologistes (dans le diagnostic et la vectorisation des médicaments) ou encore les mathématiciens (modèle de simulation). En physique, les cristaux photoniques paraissent un exemple d'application importante; ils sont des structures périodiques de matériaux métalliques ou diélectriques conçues pour modifier la propagation des ondes électromagnétiques de la même manière qu'un potentiel périodique dans un cristal semiconducteur affecte le déplacement des électrons en créant des bandes d'énergie autorisées et interdites. L'absence de modes de

propagations des ondes électromagnétiques dans de telles structures, dans une plage de fréquences ou de longueurs d'ondes, est alors qualifiée de bande interdite photonique (band gap photonique) [1].

La structure périodique à une dimension composée d'un empilement multicouche également appelée 'miroir de Bragg' est la forme la plus simple de cristal photonique. Le premier qui a montré que l'on pouvait ainsi produire un 'gap' ou une bande interdite c'est Lord Rayleigh en 1887. En 1987 Eli Yablonovitch et Sajeev John [9, 10] ont initiée la possibilité de produire des structures à deux ou trois dimensions qui posséderaient des bandes interdites. Les différents types de cristaux photoniques en trois dimensions réalisés jusqu'à présent en utilisant des particules colloïdales sphériques n'ont pas de bande interdite complète.

III.1.1. La stabilité colloïdale

La stabilité colloïdale d'une dispersion à long terme sera d'une grande importance dans un grand nombre d'industries. Selon les applications, le terme 'stabilité' peut avoir différents significations. Quand il est appliqué aux colloïdes, un système colloïdal stable montre des signes de longue durée de vie et se définit par des particules résistantes à la floculation ou à l'agrégation. Cela dépendra de l'équilibre entre les forces attractives et répulsives qui s'exercent entre les particules lorsqu'elles s'approchent les unes des autres. Alors que la dispersion restera stable si toutes les particules ont une répulsion mutuelle. Cependant, si les particules ont peu ou pas de force répulsive alors un mécanisme instable peut se mettre en place comme la floculation ou l'agrégation.

Dans certaines conditions, les particules dans une dispersion colloïdale peuvent se joindre les unes aux autres et former des agrégats de taille de plus en plus grande qui se créent sous l'influence de la gravité. Un agrégat initialement formé est appelé un floculat et son procédé de formation la floculation. Le floculat peut ou ne peut pas se séparer. Si l'agrégat se transforme en une forme beaucoup plus dense, il subira un phénomène de coagulation. Habituellement, un agrégat se sépare d'un autre par la sédimentation ou par le crémage s'il est plus ou moins dense que le milieu de la suspension. Les termes floculation et coagulation ont souvent été utilisés de manière interchangeable. En général, la coagulation est irréversible alors que la floculation peut être inversée par le processus de floculation. La figure II.3 représente schématiquement certains de ces procédés [1].

Les particules colloïdales peuvent être classé suivant différents critères, tels que : les propriétés de leur surface, en fonction de leur forme, des méthodes de synthèse, ainsi que les domaines d'application. La diversité des domaines d'utilisation des colloïdes ainsi que les

propriétés recherchées imposent plusieurs voies de synthèse. Chaque objectif visé nécessite une particule colloïdale de forme et de propriété de surface donnée.

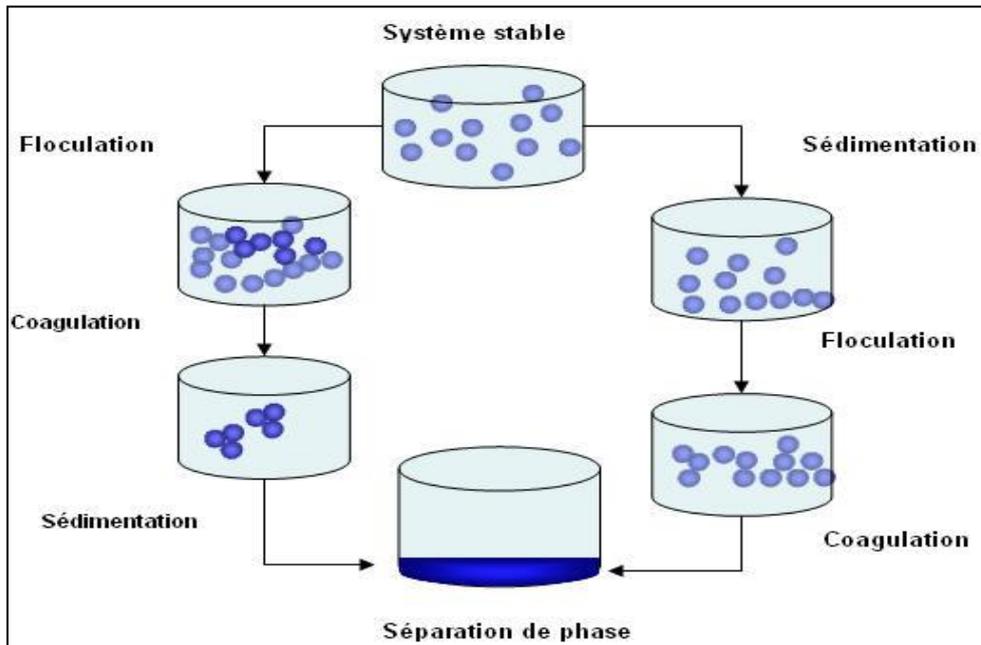


Figure II.3. Présentation schématique de la stabilité colloïdale [1].

Pour maintenir la stabilité d'un système colloïdal, donc les forces de répulsion doivent être dominantes et pour atteindre la stabilité colloïdale, deux mécanismes fondamentaux sont possibles (figure II.4) [1]:

- **Répulsion stérique :** Cela implique que les polymères ajoutés au système sont adsorbés à la surface des particules et interdisent une mise en contact de la surface des particules. Si une quantité suffisante de polymère est adsorbée, l'épaisseur de la couche est suffisante pour garder les particules séparées par répulsion stérique entre les couches de polymères. Alors les forces de Van der Waals sont trop faibles pour faire adhérer les particules.
- **Stabilisation électrostatique :** C'est l'effet dans les interactions entre particules, des charges du système et de leur distribution.

Chaque mécanisme a des bénéfices sur des systèmes particuliers, en fonction de l'application envisagée.

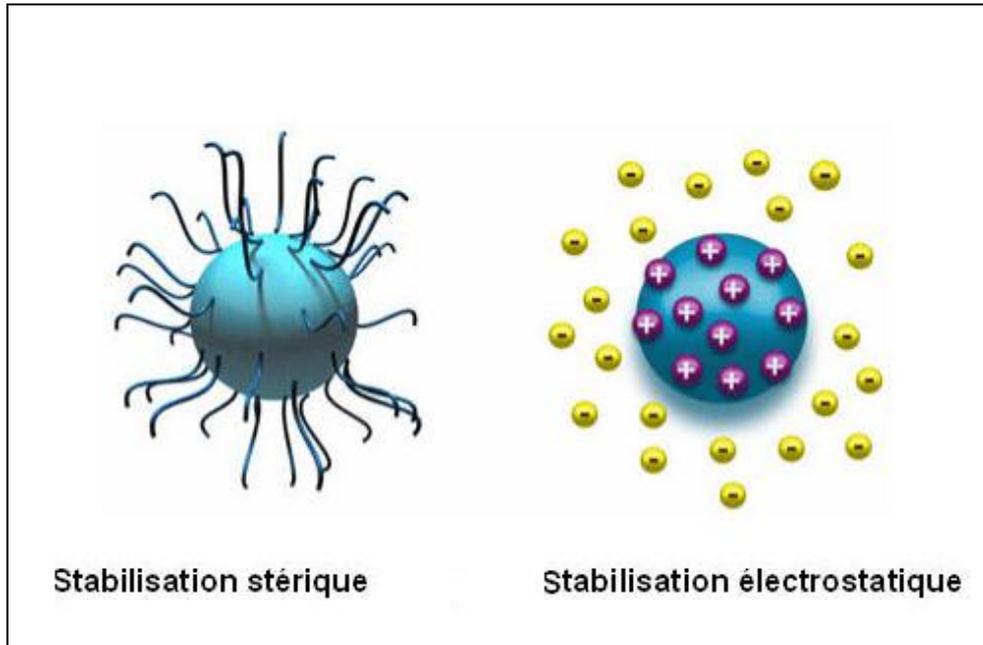


Figure. II.4. Deux modèles de stabilisations des colloïdes: par effet stérique et par la charge [1].

III.1.2. Modifications de surfaces

La modification des surfaces des colloïdes permet aux particules d'obtenir des nouvelles propriétés : amélioration de la stabilité colloïdale, fonctionnalisation et protection. Plusieurs procédés de modification ont été décrits dans la littérature soit par voie sol-gel ou par l'encapsulation [11] par des polymères.

La voie sol-gel consiste à former une couche minérale régulière autour d'une particule sphérique. Cela impose que la surface de la particule et la solution de précurseur soient compatibles. Ceci rend donc l'utilisation de cette méthode très limitée. Dans le cas d'une incompatibilité entre la surface de la particule et la solution de précurseur, l'utilisation d'un agent de couplage est nécessaire pour assurer le lien entre les deux et favoriser un dépôt d'une couche minérale [12]. Les agents de couplage sont généralement greffés chimiquement, directement sur la surface de la particule, ou adsorbés sur leur surface. Dans le cas des tensioactifs, ces derniers peuvent jouer un double rôle de stabilisation et de compatibilité [1].

III.2. Méthode d'élaboration par voie sol-gel

Le processus sol-gel est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la

première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939, [13].

Ce procédé qui s'est développé d'une façon importante au cours des trois dernières décennies, consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment des "gels", à partir des "sols", d'où le nom du procédé. La chimie du procédé sol-gel est basée sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires. L'évolution de la gélification dépend fortement des précurseurs utilisés.

La technologie Sol-Gel est une approche remarquablement polyvalente dans la fabrication de matériaux. Dans la chimie Sol-Gel, des particules de taille nanométrique sont d'abord formées puis reliées l'une à l'autre pour créer un réseau solide tridimensionnel (3D). Une telle technique permet aux scientifiques de modifier à la fois la composition et la structure des matériaux à l'échelle nanométrique (unité de longueur égale à un milliardième de mètre). Afin de produire des matériaux Sol-Gel sous différentes formes telles que des poudres, des films, des fibres et des morceaux de matériau autoportants appelés monolithes, une variante de ce procédé peut être réalisée, voir la figure II.5 [13].

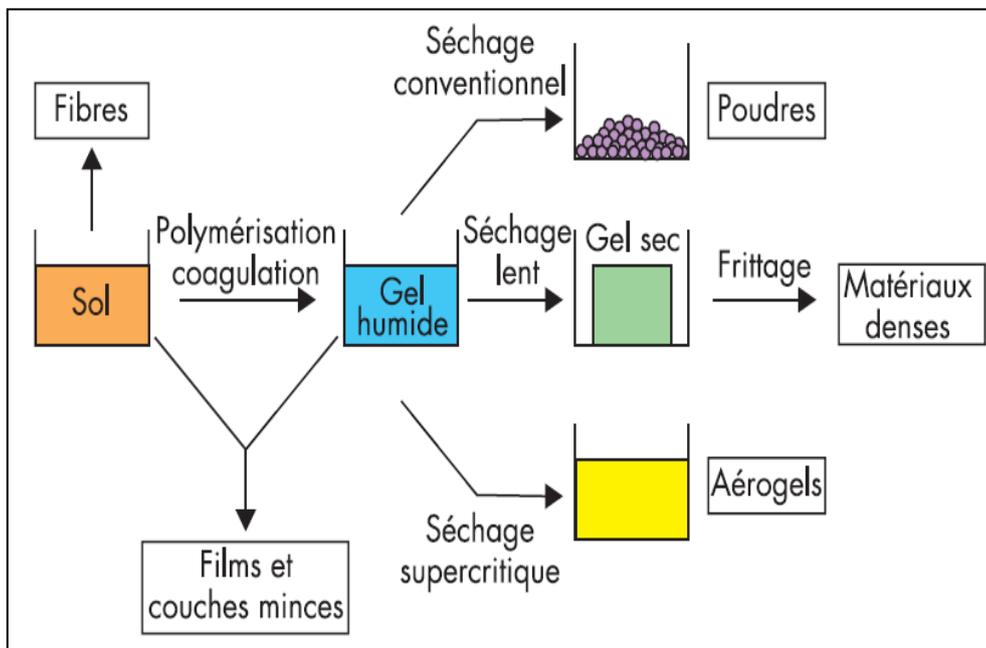


Figure II.5. Présentation du processus Sol-Gel[13].

Cette technique implique la transition d'un système liquide colloïdale appelé sol dans une phase gel solide [14]. La méthode Sol-Gel offre de nombreux avantages, notamment la faible

température de traitement, l'homogénéité du produit final jusqu'à l'échelle atomique, la capacité de contrôler la composition à l'échelle moléculaire et les faibles coûts des matériaux et des technologies utilisés. Le procédé Sol-Gel permet d'obtenir des films de haute qualité jusqu'à une épaisseur de micron, difficiles à obtenir en utilisant le système de dépôt physique. De plus, il est possible de synthétiser des matériaux de composition complexes, de former des produits de pureté plus élevée par l'utilisation de réactifs de grande pureté et de fournir des revêtements sur des géométries complexes [14].

Les matériaux de départ utilisés lors de la préparation du sol sont habituellement des sels métalliques inorganiques et des composés organiques métalliques. La formation de sol se fait par la réaction d'hydrolyse et les réactions de polycondensation [14, 15]. Un autre traitement du sol permet de produire des matériaux céramiques sous des différentes formes. En particulier, des films minces peuvent être fabriqués par la méthode dip-coating ou par la méthode spin-coating. Lorsque le sol est coulé dans un moule, un gel humide est formé. Par le séchage et les traitements thermiques, le gel est transformé en céramique dense ou des matériaux en verre. Si le liquide contenu dans un gel humide est éliminé dans un état supercritique, on obtient une matière d'aérogel hautement poreuse et extrêmement de faible densité. Lorsque la viscosité d'un sol est ajustée dans une plage de viscosité appropriée, des fibres céramiques peuvent être extraites du sol [13].

En général, les réactifs de départ tout particulièrement préférés sont les alkoxydes (alcoolate) $(M_x(OR)_y)$ où 'M' est l'élément de valence y et 'OR' le groupe alkoxyde. En fait, ils présentent des propriétés utiles pour contrôler la synthèse chimique des oxydes. La transition du sol au gel implique deux étapes clés: l'hydrolyse et la polycondensation.

L'hydrolyse, une étape dans la dégradation d'une substance, s'effectue par addition de petites quantités d'eau. On utilise habituellement un solvant non aqueux tel que l'alcool pour obtenir une solution homogène. Dans la réaction d'hydrolyse, les groupes alkoxydes (alcoolate) (OR) sont remplacés par des groupes hydroxyle (OH) [16]:

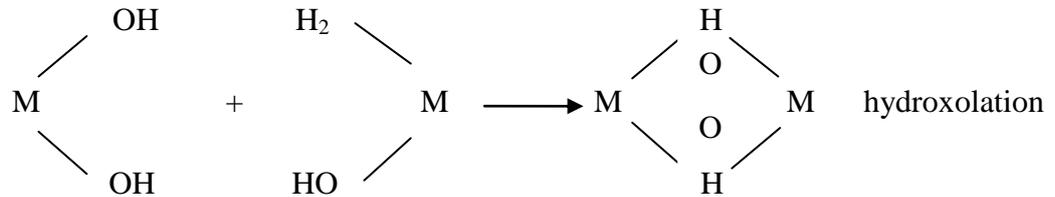


Le taux d'hydrolyse est déterminé par de nombreux facteurs. En effet, une augmentation de la densité de charge sur le métal, le nombre d'ions métalliques pontés par un hydroxo ou oxo-ligand et la taille des groupes alkyle [17, 18] contribuent à provoquer une réaction. Au contraire, la réaction inverse (estérification) a tendance à se produire pendant l'inhibition (à mesure que le

nombre d'hydroxo-ligand coordonnant M augmente) ou lorsque le pH, la température, l'eau et la concentration en solvant. Pour ce qui est des oxydes métalliques, grâce à leur forte électronégativité par rapport au métal, les liaisons M-O-M sont fortement polarisées et les taux d'hydrolyse sont élevés. Au contraire, les taux d'hydrolyse des alkoxydes non métalliques sont plus lents. Ceci est très important pour les systèmes à plusieurs composants où les différentes vitesses d'hydrolyse des précurseurs donnent des temps de gélification différents. Dans ce cas, un gel non homogène est formé. De nombreuses solutions peuvent être adoptées pour résoudre ce problème. Ceux-ci pourraient être:

- 1) L'utilisation d'alkoxy des doubles avec une stoechiométrie précise.
- 2) Une modification de la vitesse d'hydrolyse du précurseur plus réactif en utilisant des inhibiteurs de réaction.
- 3) Une modification de la vitesse d'hydrolyse du précurseur plus lent par une pré-hydrolyse catalysée (acide ou basique).

Les réactions de polycondensation se produisent en même temps que l'hydrolyse conduisant soit à la disparition d'une molécule d'eau [16]:



Ou à la disparition d'une molécule d'alcool:



Dans tous les cas, des ponts hydroxylés ou oxygénés sont formés conduisant à des espèces condensées. A la fin du processus, tous les atomes d'oxygène sont reliés à des atomes d'oxygène et on obtient un réseau d'oxyde hydraté.

IV. Elaboration des couches minces

IV.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions

Les méthodes ; colloïdale et sol-gel sont deux méthodes dites de chimie douce basées sur l'obtention d'un matériau solide à partir d'une solution liquide par des réactions chimiques ayant

lieu à température proche de l'ambiante. Ces deux méthodes se ressemblent mais diffèrent par leurs processus réactionnel. En effet, la méthode sol-gel fait intervenir en plus des solvants des additifs (catalyseurs) destinés à augmenter la solubilité du précurseur dans le solvant tout en stabilisant la solution. Ces agents catalyseurs sont nécessaires aux réactions de polymérisations. Alors que la méthode colloïdale, elle repose uniquement sur la dispersion des solutés dans des solvants appropriés sans recourir aux catalyseurs généralement toxiques et par la suite aboutir à l'oxyde dispersé dans la solution. Les éléments intervenant sont :

- **Acétate de Zinc dihydraté:** Comme un précurseur du Zn, leurs propriétés physiques et chimiques sont :
 - Formule: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 - Forme : poudre
 - Couleur: Blanche
 - Point de fusion: 237 °C
 - Masse molaire : 219,49 g/mol
 - Densité à 20 °C: 1,74 g/cm³
 - Solubilité dans l'eau à 20 °C: 430 g/l
- **Acétate de Cadmium dihydraté:** Comme une source de dopant Cd, leurs propriétés physiques et chimiques sont :
 - Formule: $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - Forme: poudre
 - Couleur: Blanche
 - Point de fusion: 130 °C
 - Masse molaire : 266.529 g/mol
 - Densité à 20°C: 2,341 g/cm³
 - Solubilité dans l'eau à 25°C: 380 g/l
- **Méthanol :** Comme un solvant (voie colloïdale), leurs propriétés physiques et chimiques sont :
 - Formule: CH_4O
 - Forme: Liquide
 - Point de fusion : - 98 °C
 - Masse molaire : 32,0419 g/mol
 - Densité :0,7910 g/cm³

- **2-Methoxyethanol** : comme un solvant (voie sol-gel), leurs propriétés physiques et chimiques sont :
 - Formule: $C_3H_8O_2$ ou $CH_3OCH_2CH_2OH$
 - Forme: Liquide
 - Point de fusion: $- 85\text{ }^\circ\text{C}$
 - Masse molaire : 76.095 g/mol
 - Densité : 0.965 g/cm^3
- **Monoéthanolamine (MEA)**: Comme un stabilisateur ou additif, leurs propriétés physiques et chimiques sont :
 - Formule: $NH_2CH_2CH_2OH$
 - Forme : Liquide
 - Couleur : Incolore à jaune
 - Masse molaire : $61,08\text{ g/mol}$
 - Densité: $1,01\text{ g/cm}^3$
 - Point d'ébullition: $170\text{ }^\circ\text{C}$

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

La solution est constituée d'un soluté (précurseur), d'un solvant et d'un catalyseur. Les précurseurs les plus utilisés dans la fabrication du ZnO sont le nitrate et l'acétate de zinc, dans notre cas nous avons opté pour l'acétate de zinc dihydraté qui a pour avantage de donner une cristallisation plus homogène et moins aléatoire que le nitrate [19].

Beaucoup de solvants ont été utilisés dans la fabrication du ZnO notons l'éthanol absolu [20], le méthanol [21], l'isopropanol [22] et le 2-methoxyethanol [23]. Dans ce travail nous avons utilisés deux types de solvants, à savoir le 2-methoxyethanol ayant un point d'ébullition élevé et le méthanol 96% qui s'évapore plus rapidement.

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

IV.2. Protocole de synthèse des couches minces de ZnO pures et dopées Cd

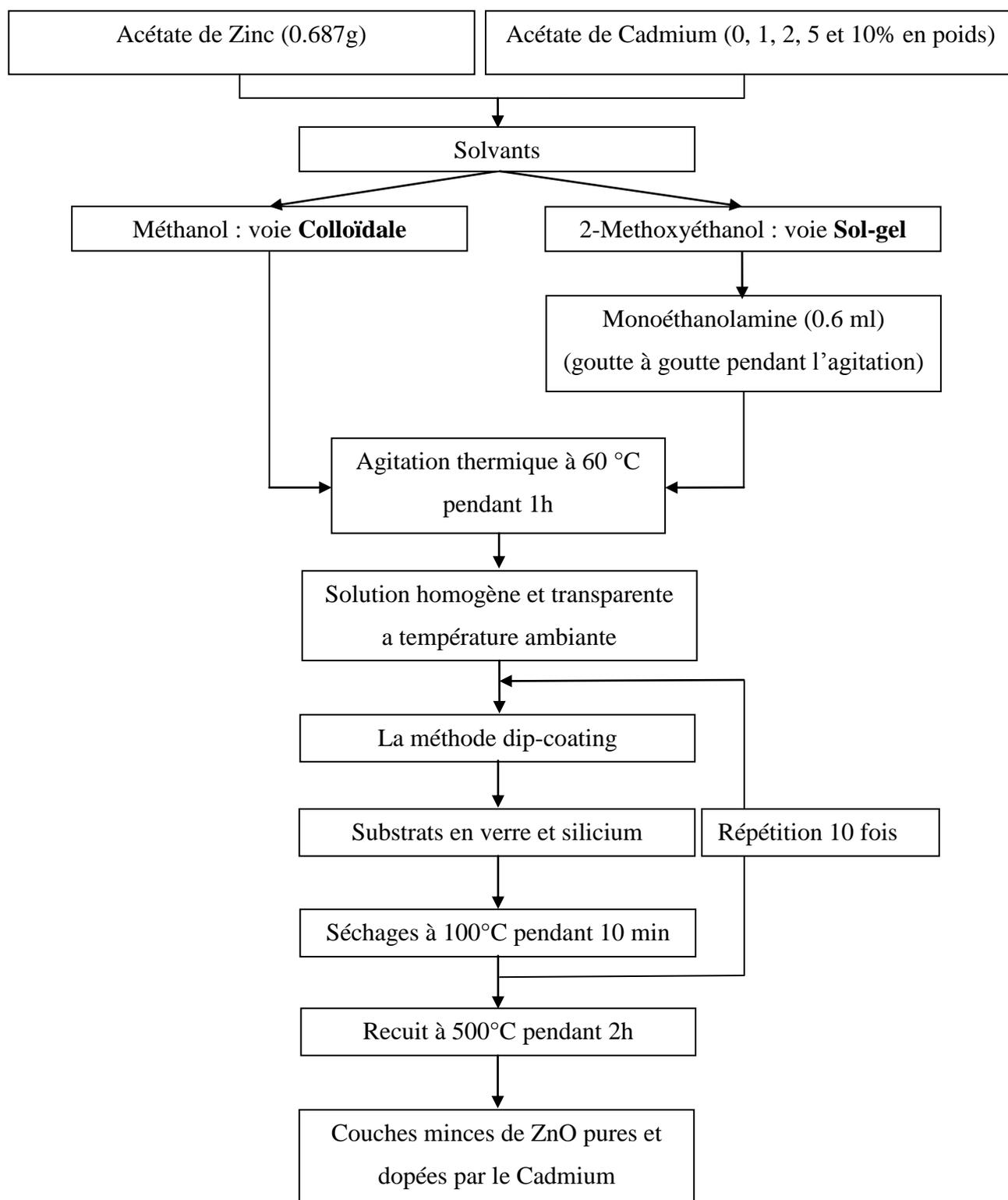


Figure II.6. Diagrammes de la technique de revêtement dip-coating par les deux voies colloïdale et sol-gel pour la préparation de nos couches minces de ZnO pures et dopées par différentes concentrations de cadmium.

IV.3. Techniques utilisées pour le dépôt des couches minces de ZnO

Il existe plusieurs types de dépôts de couches minces à partir d'une solution par exemple le dépôt par aérosol-gel, enduction laminaire, spin et dip-coating. Dans ce travail de thèse nous avons utilisé la technique dip-coating. L'une des caractéristiques les plus intéressantes de la voie colloïdale et la voie sol-gel est sa possibilité d'utiliser la solution homogène obtenue pour préparer des films minces par dépôt de dip-coating.

La figure II.7 représente le dispositif de dépôt par dip-coating utilisé dans ce travail : L'échantillon est suspendu au-dessus de la solution à l'aide d'une pince fixée à une tige reliée elle-même à un moteur. La tige est animée d'un mouvement de translation et peut ainsi tromper et tirer le substrat dans la solution à une vitesse préalablement réglée.

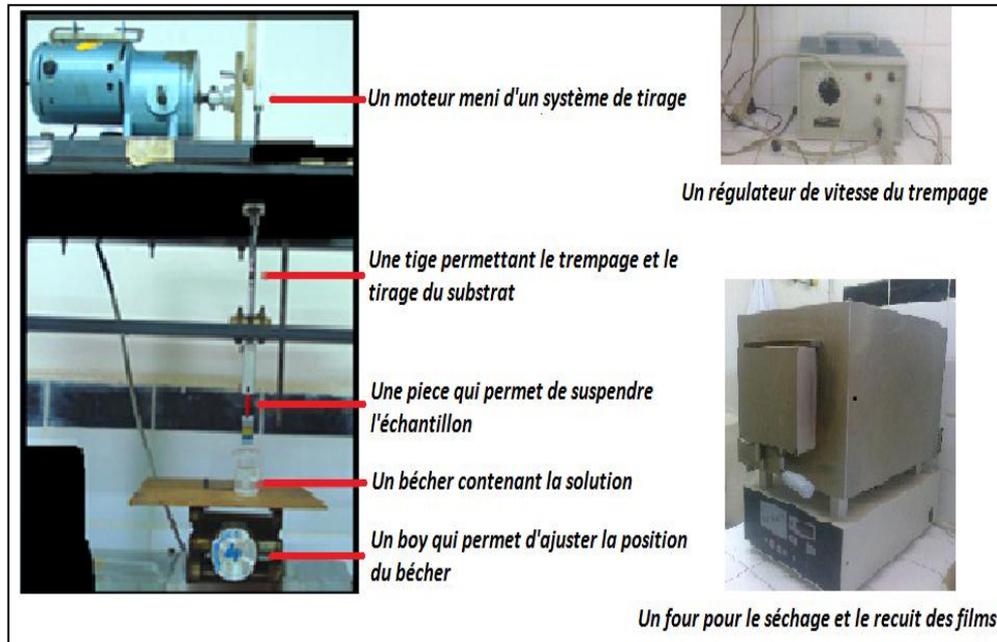


Figure II.7. Montage expérimental du dip-coating.

Le principe de cette technique consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée (dans notre élaboration, fixé à 10 s/mer). La figure II.8 représente les trois étapes de dépôt par dip-coating à savoir le trempage et le tirage à température ambiante après l'évaporation du solvant à 100°C. Cette technique offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées et le traitement thermique adéquat.

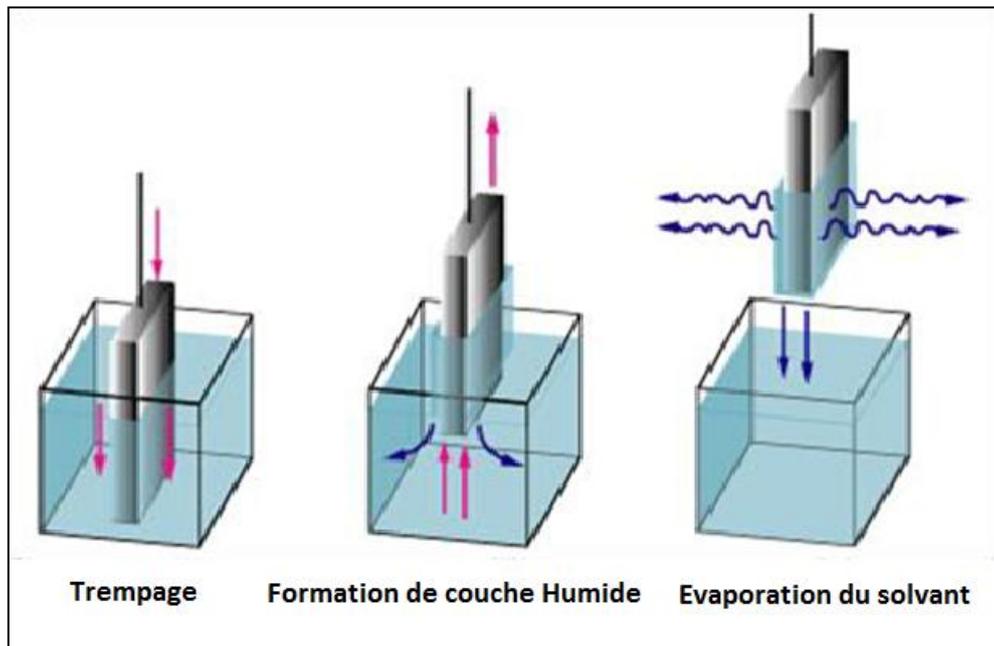


Figure II.8. Les étapes de dépôt par la méthode Dip-coating.

IV.4. Substrats

IV.4.1. Choix des substrats

Le choix du substrat est gouverné par la nature de l'application recherchée, en effet certaines applications imposent l'utilisation de substrats conducteurs comme le silicium et d'autres demandent des substrats isolants comme le verre. Ainsi, une couche mince d'un même matériau et de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle est déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat semiconducteur comme le silicium. Donc, il résulte de cette caractéristique essentielle qu'une couche mince est anisotrope par construction. Dans notre travail, nous avons utilisés deux types de substrats, le verre et le silicium.

IV.4.2. Nettoyage des substrats

Les substrats en verre et en silicium ont été nettoyés pour enlever toutes traces organiques à la surface, la procédure se résume par ce protocole de nettoyage des substrats suivant :

✓ Substrat en verre :

- Eau distillée
- Acétone
- Ethanol

✓ Substrat en silicium :

- HF dilué (5%) pendant 2 minutes
- Acétone
- Eau distillée

V. Techniques de caractérisation et méthodes d'analyses

V.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

V.1.1. Introduction

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive permettant d'obtenir des informations détaillées sur la composition, la structure cristallographique ainsi que la microstructure des matériaux. En effet, grâce aux développements des diffractomètres et à l'amélioration des méthodes d'analyse des profils de raies, la DRX se positionne, de nos jours, comme un outil puissant pour la détermination de la microstructure des matériaux. L'analyse du profil de raies est une technique de diffraction utilisée pour obtenir des informations microstructurales sur tout le volume analysé. Le diffractogramme d'un matériau polycristallin ne présentant pas de contraintes de maille, formé de particules de tailles supérieures à 500 nm, est constitué de pics très fins. Les défauts de structure entraînent l'élargissement du profil de diffraction. Ainsi, plus la taille des cristallites diminue et plus les pics de diffraction X ont tendance à s'élargir. Des variations dans la maille causées par des contraintes entraînent également l'élargissement des pics de diffraction. Ainsi, la caractérisation par la DRX de l'état microstructural d'un matériau polycristallin repose directement sur les relations entre la forme du pic de diffraction et la microstructure d'une part, la position des pics et les contraintes macroscopiques d'autre part.

Actuellement, il existe plusieurs méthodes d'analyse des profils de raies de diffraction X. Parmi les méthodes les plus utilisées, on cite la méthode de Scherrer-Wilson. Cette méthode, incorporée actuellement dans un logiciel d'ajustement des diffractogrammes de diffraction X, basées sur des fonctions mathématiques (Lorentzienne, Gaussien, ...) pour bien décrire le profil des raies de diffraction X et faire une analyse qualitative et quantitative d'un matériau donné. Parmi les logiciels les plus utilisés, on cite le HighScore Plus. Ce logiciel, possède des avantages et des inconvénients, pour l'exploitation d'un diffractogramme de diffraction X et faire une analyse quantitative, qualitative et microstructural d'un matériau donné. Le logiciel HighScore Plus de Philips a été fortement exploité et parfaitement maîtrisé.

En effet, actuellement et avec ce logiciel, nous arrivons à identifier les différentes phases pouvant exister dans les couches minces de ZnO dopées Cd. Aussi, nous pouvons calculer conjointement la taille des nano-cristallites et le taux de microdéformations pour n'importe quel système. De plus, le paramètre du réseau est facilement calculable avec ce logiciel.

V.1.2. Principes de base de la mesure

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés

interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme [24].

V.1.3. Paramètres définissant un profil de raie de diffraction

Les intensités en fonction des angles de déviation ou balayage de l'échantillon ($I=f(2\theta)$), formant un diffractogramme ou spectre de diffraction de rayons X ou encore diagramme de diffraction (figure II.9.), intègrent des intensités parasites appelées fond continu ou bruit de fond [25].

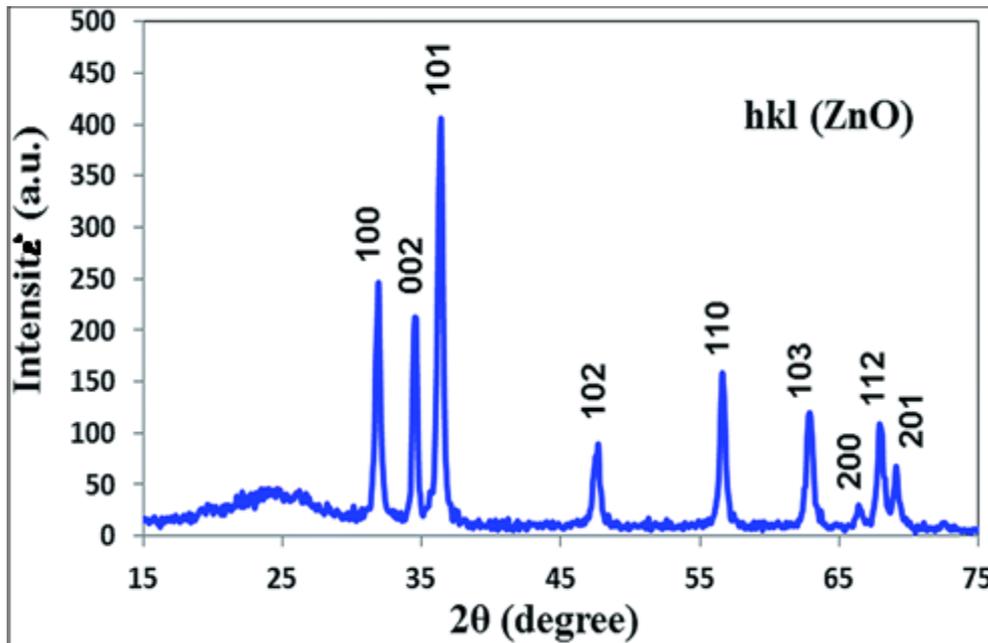


Figure II.9. Un diagramme de diffraction des rayons X du ZnO [25].

V.1.4. Quelques définitions

V.1.4.1. Le fond continu

Le bruit de fond ou le fond continu des diagrammes de diffraction est la somme de deux contributions, une contribution d'échantillon plus la contribution instrumentale, qui, dans certains cas, peuvent contenir des informations intéressantes. L'origine de ces deux contributions est multiple. En effet, le fond instrumental provient du rayonnement utilisé (résidus d'autres longueurs d'ondes), du diffractomètre ou de l'environnement d'échantillon (diffusion d'air ou raies de diffractions parasites).

Le fond continu indique la présence de composantes amorphes dans la poudre étudiée. Il peut aussi être le résultat de certaines interactions (fluorescence X, diffusion Compton,...).

V.1.4.2. Le profil des raies

La distribution d'intensités autour de la position de diffraction définit, comme nous l'avons dit, un pic de diffraction. Cette distribution dépend de la résolution instrumentale du diffractomètre et de la microstructure du composé à étudier [26-29]. La courbe correspondant à un pic est appelée profil de raie. Chaque profil de raie de diffraction peut être défini par les paramètres de position, le paramètre de dispersion, la surface du pic et le paramètre de forme, ce dernier étant défini seulement dans le cas d'un profil de type Voigt [30].

V.1.4.3. Position définie par le maximum d'intensité

La position $2\theta_{\max}$ est l'angle 2θ pour lequel l'intensité est maximale dans chaque pic du diffractogramme.

V.1.4.4. Largeur à mi-hauteur (FWHM)

La largeur à mi-hauteur notée 2ω ou plus souvent FWHM (*Full Width at Half Maximum*) est une distance angulaire entre deux points pour lesquels l'intensité vaut la moitié de l'intensité maximale. La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil en deux points d'angle respectifs $2\theta_1$ et $2\theta_2$ et on a : $FWHM = \Delta(2\theta) = 2\omega = 2\theta_2 - 2\theta_1$ [31].

V.1.5. Recherche et sélection de phase

V.1.5.1. Signature caractéristique d'une phase

Si l'on prend une phase pure, alors le diffractogramme (courbe $I = f(2\theta)$) est toujours le même. Le diffractogramme diffère d'une phase à l'autre. Il s'agit donc d'une véritable signature de la phase. Pour chaque phase, on peut ainsi constituer une fiche (figure II.10.), une liste de pic (position et hauteur des pics). La hauteur 'I' est la hauteur relative par rapport au pic le plus grand de la phase, en % (le pic le plus grand a alors pour hauteur 100), le pic le plus grand d'une phase est souvent appelé «pic à 100 %». Pour les distinguer, les pics d'une signature sont désignés par trois nombres entiers h, k et l placés entre parenthèse, appelés «indices de Miller». On a donc un pic (100), un pic (002), un pic (101) ...etc [24].

V.1.5.2. Bilan

La recherche de phases nécessite fréquemment une connaissance a priori de l'échantillon : composition élémentaire, phases attendues, domaine d'application (par exemple : géologie, cimenterie, métallurgie...). Le logiciel informatique extrait quelques dizaines de fiches parmi plus de cent mille, aidant l'utilisateur à choisir celles qui correspondent le mieux à la problématique,

c'est-à-dire dont la signature "colle" au diffractogramme et qui sont cohérente avec la nature supposée de l'échantillon.

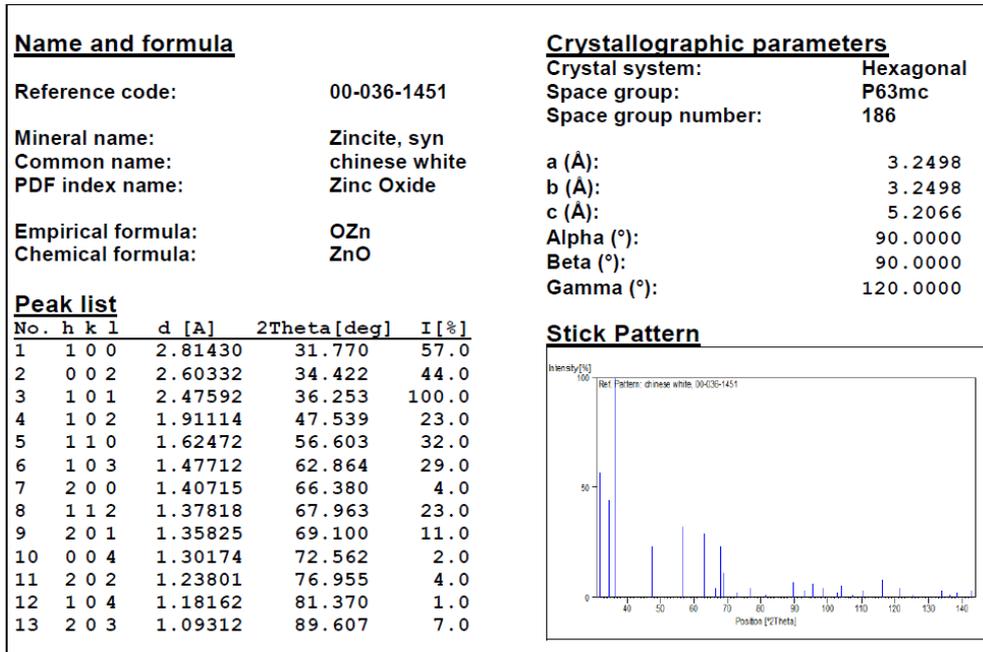


Figure II.10. Fiche JCPDS de la phase ZnO: signature caractéristique [9].

L'identification des phases peut être compliquée en raison de possible décalages de pics, de variation des hauteurs relatives, de la faible quantité de certaines phases, de possibles superpositions de pics et de signatures semblables (isotypes).

L'analyse des phases d'un échantillon repose donc sur trois points importants :

- Une mesure de qualité (bonne préparation de l'échantillon, bons paramètres de mesure, appareil bien réglé) ;
- Une base de données adaptée au problème ("complète" dans le cas d'un échantillon totalement inconnu) et un algorithme de présélection performant ;
- La compétence et l'expérience de l'utilisateur pour le choix des phases.

Pour l'analyse de diffraction nous avons utilisé deux diffractomètres des poudres de type X' Pert Pro de Philips avec une géométrie Bragg-Brentano (θ - θ). Ces deux équipements existent, le premier au sein du Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB) pour l'incidence rasante et le deuxième pour l'utilisation standard au sein du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) représentée sur la figure II.11. L'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Les RX sont produits par une anticathode en cuivre ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$).



Figure II.11. Photos du Diffractomètres X' Pert Pro de Philips de CRNA.

V.2. Spectroscopie Raman

L'analyse par Spectroscopie Raman se fait par excitation du matériau porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser (figure II.12). La molécule revient dans son état initial sans modification de l'état énergétique si le photon est diffus élastiquement. Les diffusions Raman induisent une variation de la polarisabilité de la molécule. L'effet Raman est un transfert d'énergie se produit entre le photon incident et la molécule. La diffusion Anti-Stokes est le cas où la molécule passe dans un état d'énergie inférieur, le photon diffus possède une énergie supérieure au photon incident. Et quand le rayonnement diffus présente la même fréquence et donc la même énergie que le photon incident donc c'est la diffusion Rayleigh. A l'inverse, lorsque la molécule passe dans un niveau d'énergie supérieur, le photon diffus possède une énergie inférieure au photon incident : c'est la diffusion Raman-Stokes. Cependant, dans certains cas (à ~ 1 sur 10^7), le photon est diffusé inélastiquement et un mouvement de vibration a lieu.

Le spectre Raman rapporte l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la variation de fréquence entre le photon incident et le photon diffuse : c'est le déplacement Raman.

Ainsi, le déplacement Raman est indépendant de la fréquence du rayonnement incident. La diffusion Stokes est beaucoup plus fréquente que la diffusion Anti-Stokes, donc les raies Raman-Stokes seront beaucoup plus intenses que les raies Raman Anti-Stokes.

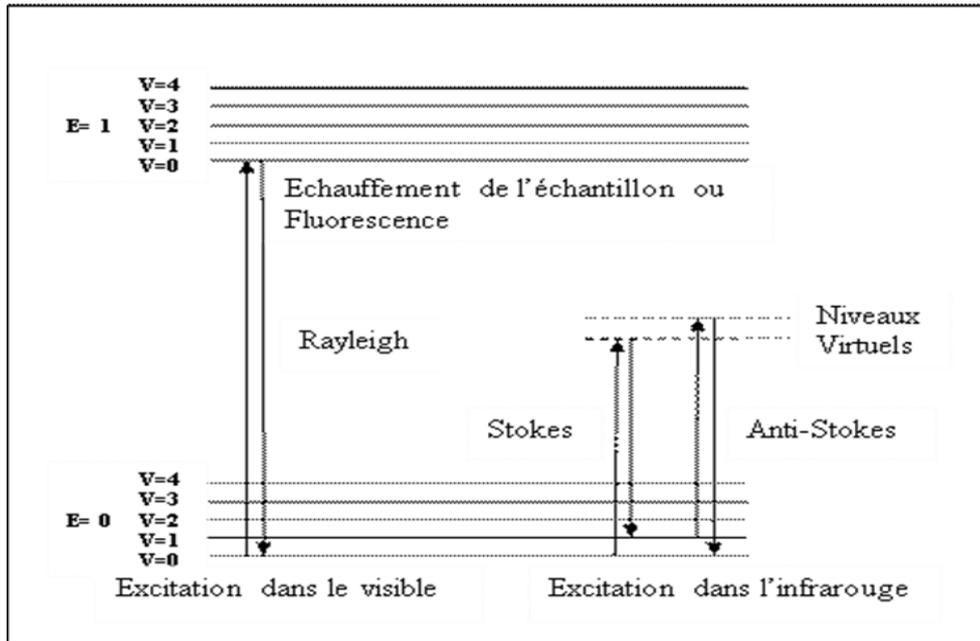


Figure II.12. Diagrammes de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

Les spectres μ -Raman ont été enregistrés sur un spectromètre de type BRUKER 'Senterra' de l'université Frères Mentouri de Constantine 1, laboratoire de cristallographie, équipé d'un microscope optique Olympus BX 51 permettant l'observation et la mise au point précise du rayonnement laser sur l'échantillon, en utilisant soit un laser vert de longueur d'onde 532 nm, soit un laser proche IR de longueur d'onde 785 nm (figure II.13).



Figure II.13. Spectromètre Raman de l'université Frères Mentouri - Constantine 1.

V.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie de la surface et la composition chimique d'un objet solide. Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, donne des vues qualitatives, ainsi que l'étendue de sa profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) font du M.E.B un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en physique.

Nos échantillons ont été analysés par un microscope électronique à balayage environnemental (permet de travailler sur des échantillons non conducteur sans traitement de métallisation) de type ESEM XL 30 FEG Philips du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (figure II.14). Le microscope électronique à balayage est équipé par des détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés pour l'imagerie et d'un détecteur Si(Li) 10 mm² pour l'analyse EDX.



Figure II.14. Microscopie électronique à balayage de type ESEM XL 30 FEG Philips de CRNA.

V.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'observation qui permet également de visualiser la surface des couches de ZnO, mais de manière quantitative. C'est-à-dire que l'on peut obtenir la valeur moyenne RMS (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches. Cette valeur RMS est en fait la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope.

Le microscope AFM permet de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle nanométrique. Le principe du microscope AFM repose sur la mesure des forces atomiques qui s'exercent entre une pointe d'un levier et la surface de l'échantillon. Ces forces sont très faibles, de 10^{-12} à 10^{-6} N selon les cas, et elles sont de différentes natures: Van der Waals, coulombiennes et autres. Quand le système enregistre un changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique, située sous l'échantillon, pour conserver une force constante et mesurer ainsi la topographie de la surface. Son principe repose sur la mesure des interactions entre le matériau et une pointe microscopique. Un balayage de cette pointe permet alors de cartographier la surface du matériau étudié. Plusieurs modes opératoires sont possibles : soit, la pointe est en contact avec la surface, soit la pointe est à une distance fixe du matériau. Le premier mode est caractérisé par une grande résolution, mais il est inadapté à l'étude de surfaces fragiles. Concernant le second mode, les interactions entre la pointe et la surface dépendent principalement de la nature du matériau et de la distance entre la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe. On mesure alors les changements d'amplitudes de ces interactions. Ces mesures sont réalisées grâce à la déviation d'un faisceau laser lors de sa réflexion sur la pointe fixée à un bras, plus communément appelé « cantilever ». Une photodiode permet alors la mesure de la déviation [32]. Le principe de la mesure est schématisé sur la figure II.15. La figure II.16 présente l'appareil utilisé.

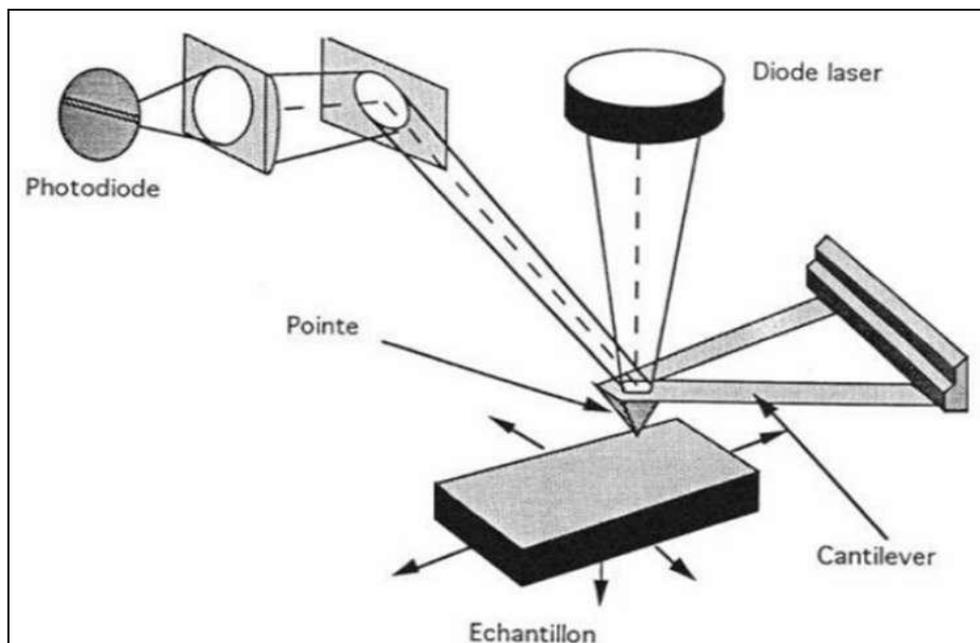


Figure II.15. Schéma de principe du microscope à force atomique [32].



Figure II.16. Microscopie à Force Atomique de l'université Frères Mentouri - Constantine 1.

V.5. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La technique d'analyse par diffusion élastique de particules chargées RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) est une méthode d'analyse quantitative non destructive consiste à mesurer l'énergie des particules rétrodiffusées suite à leur interaction élastique avec les noyaux des atomes cible de l'échantillon (matériaux en couches minces).

La méthode d'analyse RBS possède de nombreuses applications: elle permet notamment d'analyser la composition de la surface de la couche mince, l'interface entre la couche et le substrat et de déterminer l'épaisseur de la couche et les profils de concentrations d'éléments lourds dans des matrices composées d'éléments légers, de caractériser les couches minces et les systèmes multicouches, fournir des informations sur l'état cristallin du film [33].

Le principe de la technique RBS repose sur un concept physique relativement simple basé sur des interactions élastiques d'un faisceau d'ions incident de particules α (He^{2+}) avec l'échantillon. Il entre donc en collision élastique avec un atome de la cible. L'énergie transférée lors de cette collision à deux corps est dictée par le facteur cinématique k et la probabilité de rétrodiffusion à un angle θ ou section efficace différentielle de diffusion. Alors avant d'en sortir l'ion rétrodiffuse traverse une partie de l'échantillon. Tout comme lors du trajet initial dans la cible avant la collision, l'ion perd de l'énergie par l'intermédiaire de collisions élastiques et inélastiques (effet de "Stopping"), [34].

L'analyse énergétique des particules rétrodiffusées élastiquement par ces atomes, permet de connaître la position des atomes en profondeur ainsi que leur concentration et déterminer l'épaisseur de la couche. La figure II.17 présente l'accélérateur utilisé *Van De Graaf*.

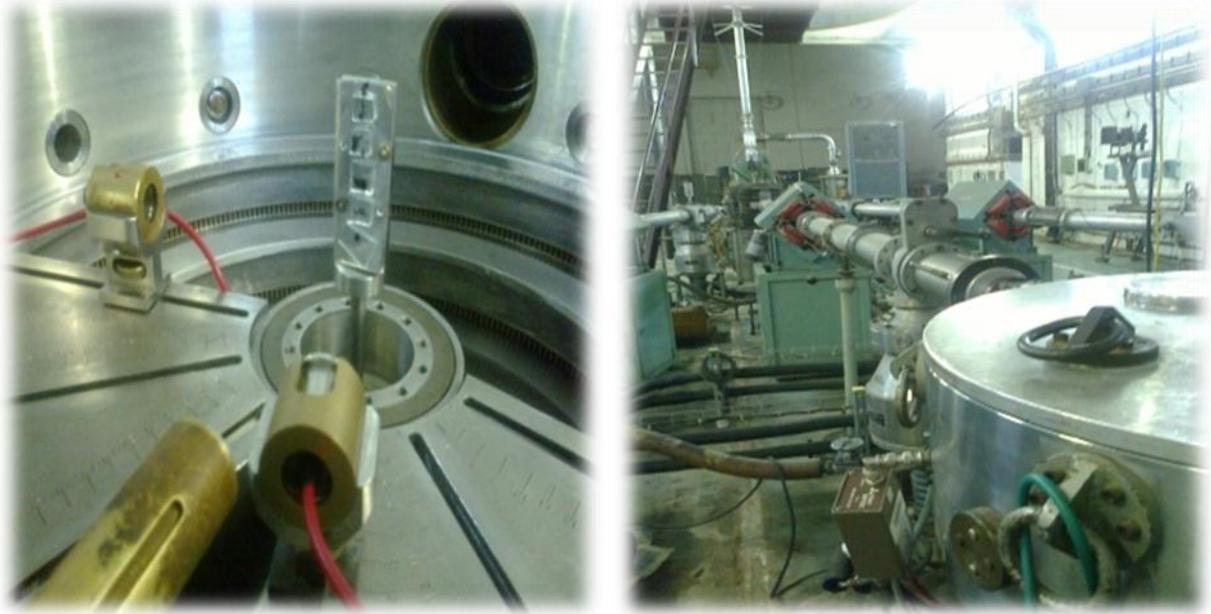


Figure II.17. Accélérateur Van De Graaf de CRNA.

La figure II.18 représente un spectre RBS typique d'un film mince ZnO sur un substrat en silicium. Les différents pics enregistrés permettent d'identifier les éléments contenus dans le film mince. Les pics associés aux éléments sont séparés grâce à leur position en énergie. Le rapport des hauteurs respectives des pics de rétrodiffusion permet d'obtenir la composition relative de chaque élément. La largeur d'un pic est reliée à l'épaisseur sur laquelle l'élément est présent. Enfin, un front de descente présentant une sorte de queue indique une dispersion en énergie des ions rétrodiffusés causée par une rugosité de surface importante ou par des phénomènes d'interdiffusion entre les éléments du film mince et du substrat. Les spectres énergétiques RBS sont simulés à l'aide du programme universel rump [35].

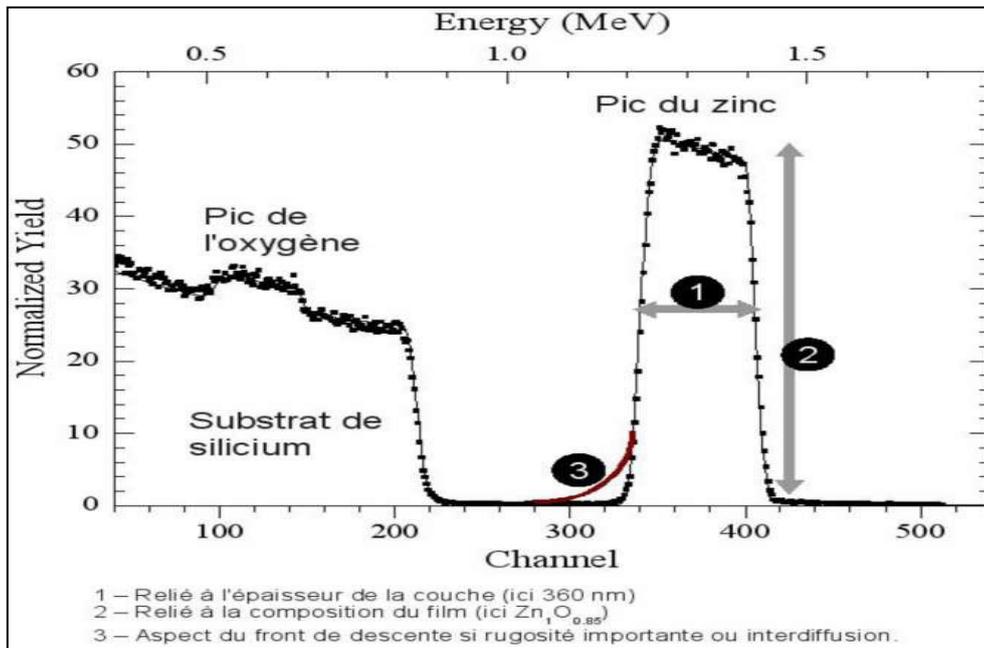


Figure II.18. Exemple d'un spectre RBS d'une couche mince de ZnO sur du silicium [35].

V.6. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique basée sur le changement de la polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence optique sur une surface plane, de ce fait lorsqu'on éclaire une surface avec une onde polarisé rectilignement [36], l'état de polarisation est modifié. L'analyse d'une couche déposée sur un substrat relève des réflexions aux interfaces couche/Air et couche/substrat. Les paramètres influant sur le système sont l'indice de réfraction n , coefficient d'extinction k et l'épaisseur e .

L'ellipsomètre (figure II.19.) permet de caractériser de façon non-destructive les couches minces, en déterminant principalement les épaisseurs et constantes optiques (indice de réfraction (n) et coefficient d'extinction (k)) des couches, surfaces et interfaces.

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



Figure II.19. Ellipsomètre utilisé pour la caractérisation des échantillons de CRTSE.

V.7. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet -visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm) du visible (400-750 nm) ou du proche infrarouge (750-1400 nm). Elle a été utilisée pour mesurer la transmittance totale (T) et la réflectance totale (R) des couches minces.

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière. Le mode opératoire d'analyse diffère selon le type de la grandeur (T ou R) à vouloir mesurer. Pour la transmittance (T), l'échantillon est placé entre une source lumineuse et un détecteur et on mesure le rapport entre I_0 (intensité du faisceau lumineux incident) et I (intensité du faisceau lumineux Transmis) (figure II.20). La transmittance en pourcentage peut être déduite selon l'équation suivante :

$$T(\%) = I/I_0 * 100$$

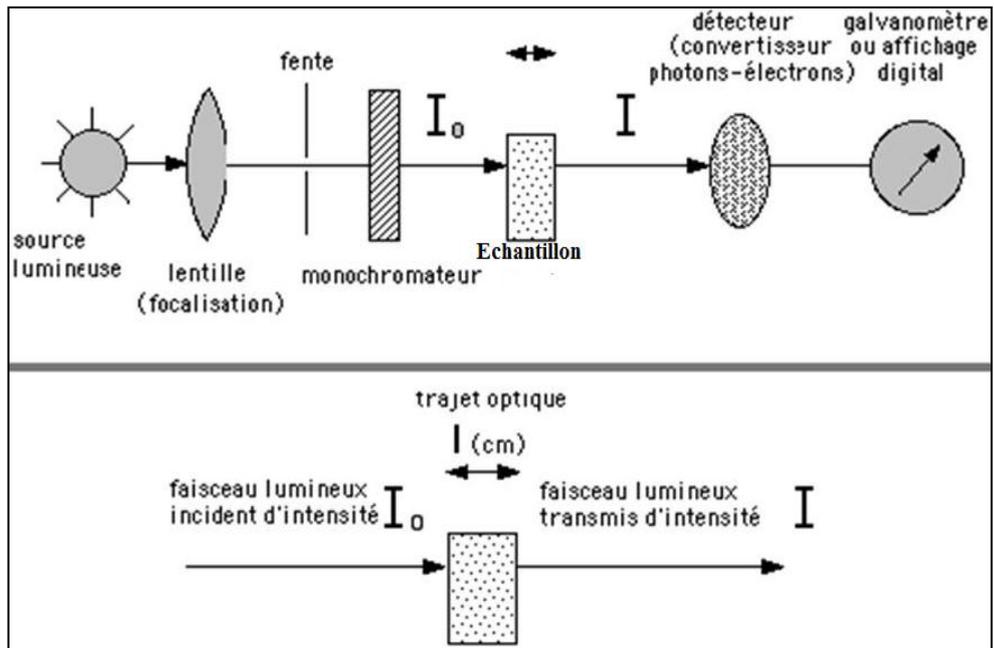


Figure II.20. Principe de spectrophotomètre [37].

Cette analyse a été réalisée par un spectrophotomètre VARIAN type (carry 500) (figure II.21.). C'est un instrument à double faisceaux avec deux sources. Il est doté d'un double monochromateur en double faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 200 à 3000 nm. Le montage Littrow des monochromateurs réduit le bruit de fond photométrique de la lumière parasite et procure une excellente résolution.



Figure II.21. Spectrophotomètre de type Carry 500 (UVISEL, Horiba Scientific) de CRTSE.

V.8. Spectroscopie de Photoluminescence (PL)

La spectroscopie de luminescence est une autre technique utilisée pour l'étude de nos couches minces de ZnO pures et dopées Cd. Elle consiste à mesurer principalement les spectres d'excitation et d'émission de luminescence. Ces mesures ont été faites à l'aide du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B (figure II.22.), piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL WinLab. Nous avons effectué nos expériences au département de laser du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

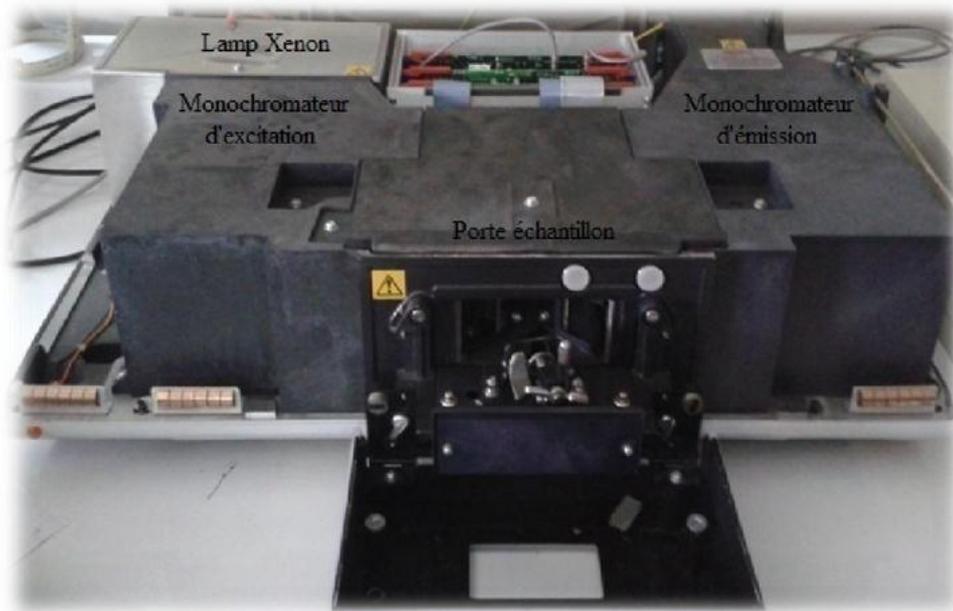


Figure II.22. Photographie du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B.

V.8.1. Définition et principe

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), des rayons X (roentgéno-luminescence ou luminescence X), des particules α , β (radio-luminescence), des électrons accélérés (cathodo-luminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence).

Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases: l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse: la

fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation (τ de l'ordre de 10^{-8} s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long (τ pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours).

Le schéma optique de l'appareil est illustré sur la figure II.23. La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente (beam splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur.

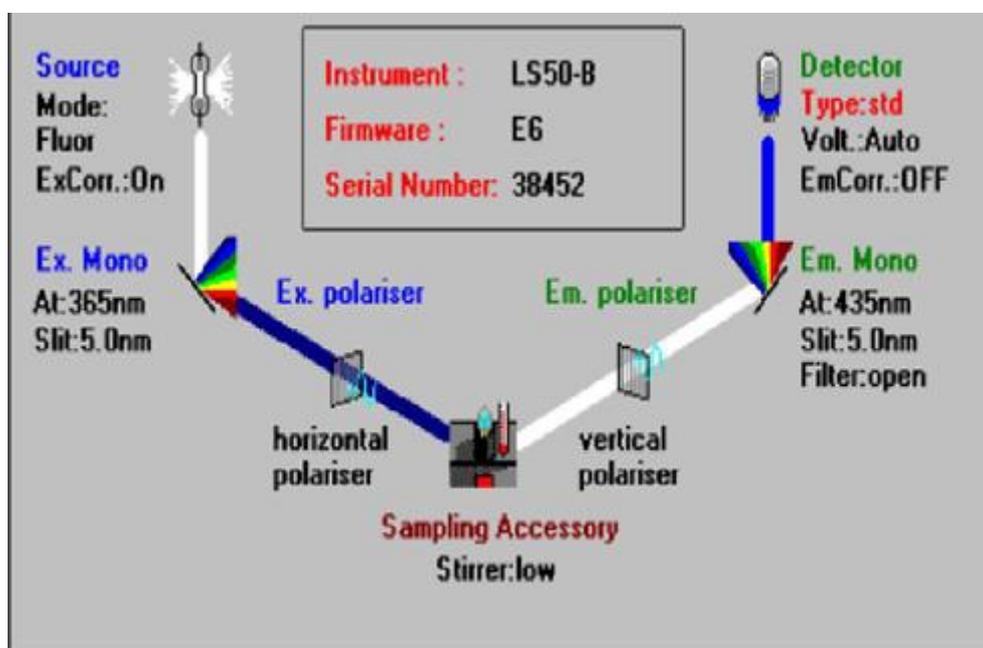


Figure II.23. Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL Winlab.

L'intensité du faisceau exciteur, nécessaire à la détermination du rendement quantique η , est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital. Des circuits électroniques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le micro-ordinateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Winlab.

Avant d'effectuer les mesures, les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage du spectre et le temps de réponse de l'appareillage sont

ajuster. La résolution spectrale dépend de la largeur des fentes. Elle augmente lorsque la largeur des fentes diminue. Cependant, pour des fentes très étroites, une faible quantité d'énergie atteint le photomultiplicateur et le bruit peut altérer la qualité spectrale.

V.8.2. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence

Le spectre d'émission (ou spectre de luminescence) la variation de l'intensité de l'émission (contenue dans un intervalle unitaire de longueur d'onde) en fonction de la longueur d'onde de cette émission. Lors de la mesure de ce spectre, la longueur d'onde du rayonnement excitateur doit être fixe. Pour mesurer le spectre d'émission, on commence par fixer la longueur d'onde excitatrice désirée à l'aide du monochromateur d'excitation et on effectue un balayage dans le domaine spectral qui nous intéresse au moyen du monochromateur d'émission. On mesure le spectre d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission et en effectuant un balayage à l'aide du monochromateur d'excitation. L'appareil utilisé permet de couvrir un domaine spectral large s'étendant de 200 nm à 900 nm. Le logiciel de fonctionnement de l'appareil permet de régler de nombreux paramètres intervenant lors des mesures: la vitesse de balayage, les largeurs des fentes des monochromateurs (2.5, 5, 10 nm) et la tension du photomultiplicateur... etc. Ce spectromètre est doté d'un accessoire qui nous a permis de mesurer les spectres de luminescence d'échantillons de formes diverses (poudres, monocristallin, couches minces).

V.9. Spectroscopie Auger (AES)

La spectroscopie d'électrons Auger (Figure II.24.) permet d'identifier la nature des éléments chimiques présents dans les premières couches de l'échantillon. A chaque élément correspond un nombre de transitions Auger qui lui sont propres. Les électrons incidents (de 3 à 5 keV) possèdent un libre parcours moyen d'environ 4 nm, alors que les électrons Auger, de plus faible énergie (typiquement 50-2000 eV), proviennent d'une profondeur moins importante. Si λ représente le libre parcours moyen inélastique (l.p.m.i) des électrons Auger de la transition considérée, sa valeur peut être estimée par la formule empirique $\lambda = 0.5\sqrt{E}$ [38], où E (en eV) et λ (en Å).



Figure II.24. Spectroscopie Auger Perkin Elmer avec une sonde PHI 600 de CRNA.

La spectroscopie d'électrons Auger est donc une technique d'analyse de surface. Le principe de la spectroscopie Auger consiste à bombarder un échantillon par un faisceau d'électrons et faire éjecter un électron d'une couche profonde (K par exemple). Pour que l'atome se trouvant dans l'état d'ion excité retourne à l'état fondamental, il faut un réarrangement électronique. La lacune électronique créée peut être comblée par un électron d'une couche supérieure (couche $L_{2,3}$ par exemple), libérant une énergie ($E_k - E_{L_{2,3}}$). Cet excès d'énergie peut être émis soit sous forme d'un photon d'énergie $h\nu = E_k - E_{L_{2,3}}$: c'est la fluorescence X, soit servir à éjecter un autre électron de l'atome (même couche $L_{2,3}$ par exemple): c'est l'émission Auger [40].

A chaque élément chimique correspond un nombre de transitions Auger qui lui sont propres et qui sont répertoriées dans 'Handbook of Auger Electron Spectroscopy' [39]. Ainsi, en identifiant les différents pics obtenus sur le spectre, il est possible de connaître les espèces présentes dans la région de surface du matériau.

Le courant $I(E)$ mesuré à la sortie est proportionnel au nombre d'électrons $N(E)$, ayant l'énergie E , arrivant sur le multiplicateur. Les pics Auger ont en général une intensité très faible vis-à-vis du fond continu et n'apparaissent que très faiblement dans le spectre. Par contre, le changement de pente important observé suggère d'utiliser la dérivée du spectre au lieu de la distribution directe ($dI(E)/dE$ est proportionnel à $dN(E)/dE$). Pour visualiser sans ambiguïté la position énergétique des pics Auger, on multiplie le signal total par E et on trace $d(E.N(E))/dE$ en fonction de E [40]. Voir la figure II.25.

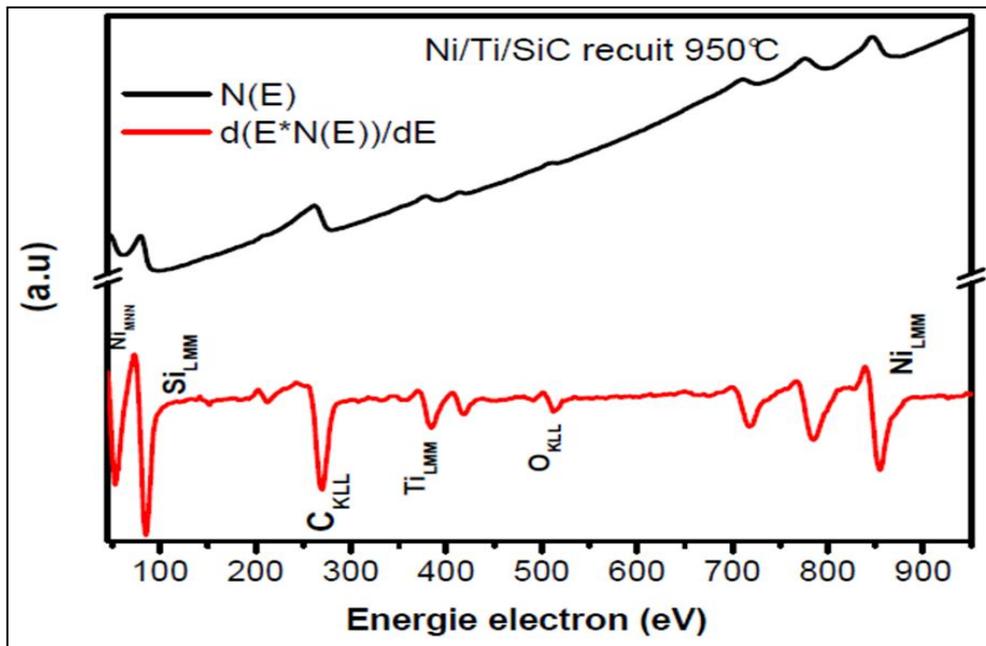


Figure II.25. Spectres Auger d'un échantillon en mode $N(E)$ et $d(E \cdot N(E))/dE$ en fonction de l'énergie des électrons [40].

Références

- [1] D. Zerrouki, Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, France (2007).
- [2] D.L. J. Vossen, Thèse de Doctorat, Université de Utrecht, Pays-Bas (2004).
- [3] J. Horn, D. Rieger. *Chem. Int. Edn Engl.* 40 (2001) 4331-4361.
- [4] A. T. Bell, *Science*, 299 (2003) 1688-1691.
- [5] R. Jin, C. A. Mirkin, Y. C. Cao, *Science*, 297 (2002) 1536-1540.
- [6] J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, C. A. Mirkin, R. Elghanian, *Science* 277 (1997) 1078-1081.
- [7] T. Delair, A. Elaissari, C. Pichot. *Springer* 124 (2004) 82-87.
- [8] M. Toner, D.C. Pregibon, P.S. Doyle, *Science* 315 (2007) 1393-1396.
- [9] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2059.
- [10] S. John, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2486.
- [11] I.C.Zoldesi and A. Imhof, *Advanced Materials* 17 (2005) 7.
- [12] W. Limin, X. Songhai, C. Ying, C. Min, S. Zhou. *Mac. Chem. Phys.* 206 (2005) 1896-1902.
- [13] O. Tari, Thèse de Doctorat, Université de Naples Federico II, Italie (2013).
- [14] C. J. Brinker, S. W. Scherer, *Sol-Gel science*, Academic Press: New York, (1990).
- [15] C.J. Brinker, B.C. Bunker, D. R. Tallant, K. J. Ward, R. J. Kirkpatrick, *Am. Chem. Soc.* 26 (1988) 314-332.
- [16] H. Dislich, P. Hinz, *J. Non-Cryst. Solids*, 48 (1982) 11-16.
- [17] L. C. Klein, G.J. Garvey, *Mater. Res. Soc. Sym. Proc.* 32 (1984) 33-36.
- [18] K. D. Keefer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 32(1984) 15-24.
- [19] M. T. Duffy, W. Kern, *RCA review A*, 25 (1970) 754-770.
- [20] M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* 15 (1845) 319.
- [21] D. I. Mendeleev, *Khim. Zhur.Sok.i. Eng.* 4 (1860) 65.
- [22] C. B. Hurd, *Chem. Rev.* 22 (1938) 403.
- [23] C.J. Brinker, G.W. Sherrer, Academic Press, San Diego (1989).
- [24] A. Aissat, E. Bouassa, *TP diffraction X*, Université Caen Basse, Normandie (2006).
- [25] V. Caron, Thèse de Doctorat, Université Lille 1, France (2006).
- [26] L. E. Alexander, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 126.
- [27] L. E. Alexander, *J. Appl. Phys.* 19 (1948) 1068.
- [28] L. E. Alexander, *J. Appl. Phys.* 25 (1954) 155.
- [29] L. E. Alexander, H. P. Kluy, "X. R. Diffraction procédures", 2nd Ed., New York, (1974).
- [30] J. I. Langford, D. Louer, *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996) 131-234.
- [31] P. Scherrer and G. Wiss, *Nachr. Ges.* 98 (1918).

- [32] A. Taabouche, These de Doctorat, Université frères Mentouri Constantine (2015).
- [33] E. Rimini, J.W. Mayer, ‘‘Ion Beam handbook for Material Analysis’’, Academic Press, New York (1977).
- [34] C. Benazzouz, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, (2007).
- [35] A. Taabouche, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine (2010).
- [36] X. Zhou et al. Sensors and Actuators B in press (2006).
- [37] <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/lafont/spectro/C1.html> (2016)
- [38] C.C Chang, Surf. Sci. 48 (1975) 9.
- [39] L. E. Davis, N.C MacDonald, P.W Palmberg, G.E Riach, R.E Weber, Handbook of Auger Spectroscopy, Published by Phys. Electronics Division, 2nd Edition, USA (1978).
- [40] M. Siad, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d’Alger, (2012).

Chapitre III

Caractérisation des échantillons élaborés par voie colloïdale

I. Introduction

En général, le bon choix des différents paramètres d'élaboration des couches minces (concentration des précurseurs, dopants, solvants, température de recuit, durée de recuit, substrats de dépôt...) est très important pour la maîtrise des propriétés structurales, microstructurales, morphologiques, électriques et optiques.

Les couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de cadmium (Cd) (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) ont été élaborées par voie colloïdale et déposées sur des substrats en verre par la technique dip-coating. Le solvant utilisé, dans ce cas, est le méthanol.

II. Caractérisations des couches minces élaborées

II.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La cristallinité des phases (ZnO/CdO), l'identification des phases, le paramètre de maille ainsi que la taille moyenne des cristallites et les contraintes ont été déterminés après dépouillement des diffractogrammes de diffraction des rayons X en utilisant le logiciel X'Pert HighScore Plus de Philips. La figure III.1 montre la superposition des diffractogrammes de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO pur et dopées par différentes concentrations de Cd (1, 2, 5 et 10% en poids). On observe, pour toutes les couches de ZnO pur et dopés par les différentes concentrations de Cd (1, 2, 5 et 10 % en poids), des pics de diffraction correspondant à la phase du ZnO de structure hexagonale (JCPDS Card N° 00-036-1451). Pour les couches dopées 5 et 10%, on note la présence de pics de diffraction correspondant à la phase CdO de structure cubique (JCPDS Card N° 00-005-0640). Cette phase est bien mise en évidence dans le cas de la couche de ZnO dopée 10% Cd. On assiste donc à la formation du nanocomposite de ZnO/CdO [1,2]. La figure III.2 présente le traitement des diffractogrammes de diffraction des rayons X par HighScore Plus. Les différents pics de diffraction obtenus ont été bien identifiés.

La taille des cristallites de ZnO et CdO, qui forment nos couches, ont été estimés par la formule de Scherrer-Wilson [3]:

$$D_{moy} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Où :

D est la taille des cristallites ([D] = nm),

λ est la longueur d'onde des rayons X incidents,

θ est l'angle de diffraction (angle de Bragg),

β est la largeur à mi-hauteur.

Et: D_{moy} est la taille des cristallites des trois pics les plus intense en nm.

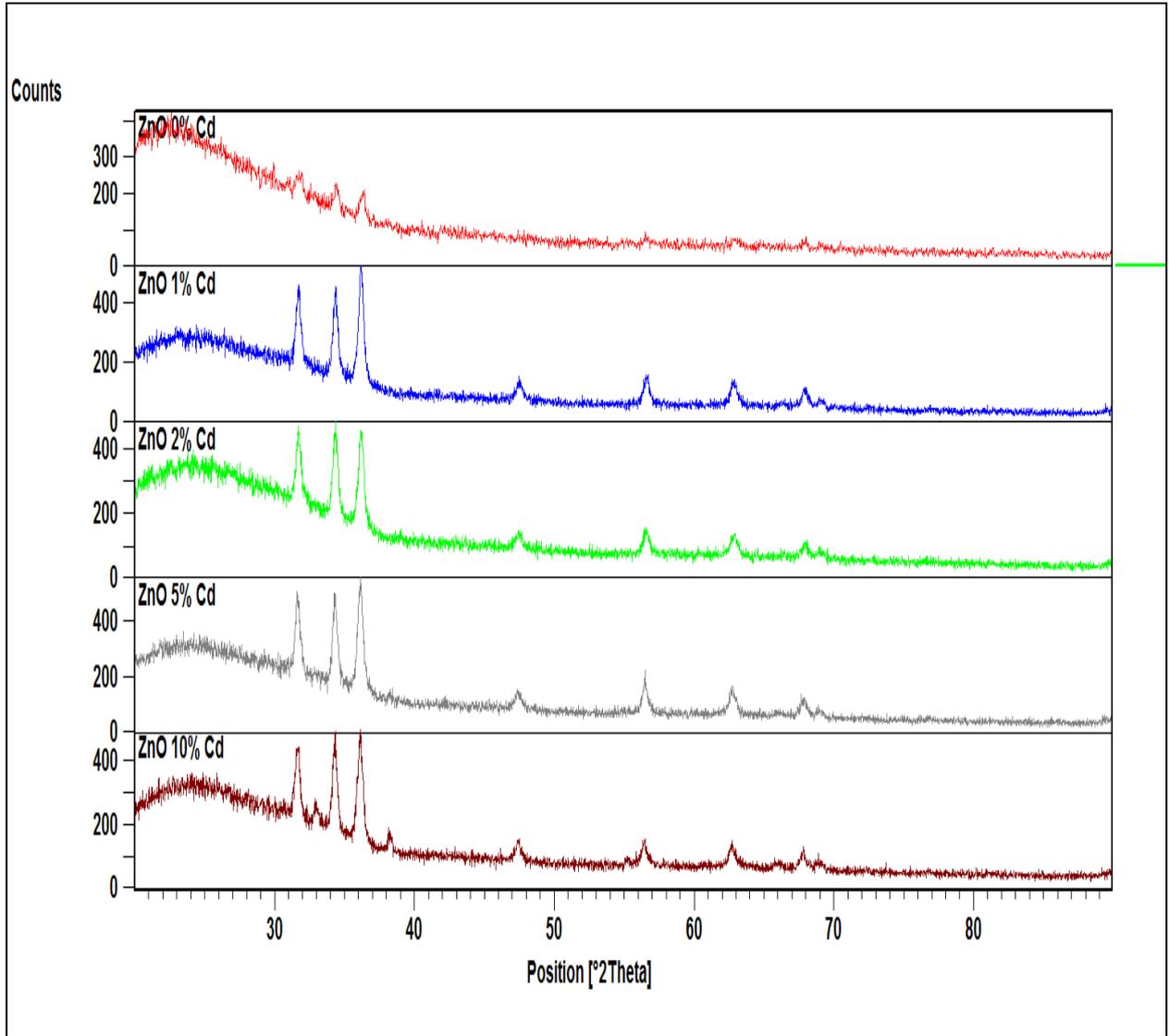


Figure III.1. Superposition des Diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

Alors que les contraintes σ (GPa) ont été déterminées en utilisant les équations suivantes :

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

Avec

$$c_{33}^{\text{film}} = \frac{0.99 c_{33}^{\text{cristal}}}{(1 - e_{zz})^4} \quad (2)$$

$$e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (4)$$

Où : C_{ij} sont les constantes élastiques de ZnO dont les valeurs sont:

$c_{11} = 209.7\text{GPa}$, $c_{12} = 121.1\text{GPa}$, $c_{13} = 105.1\text{GPa}$, $c_{33} = 210.9\text{GPa}$) et $C_0 = 5.2066 \text{ \AA}^\circ$ [3].

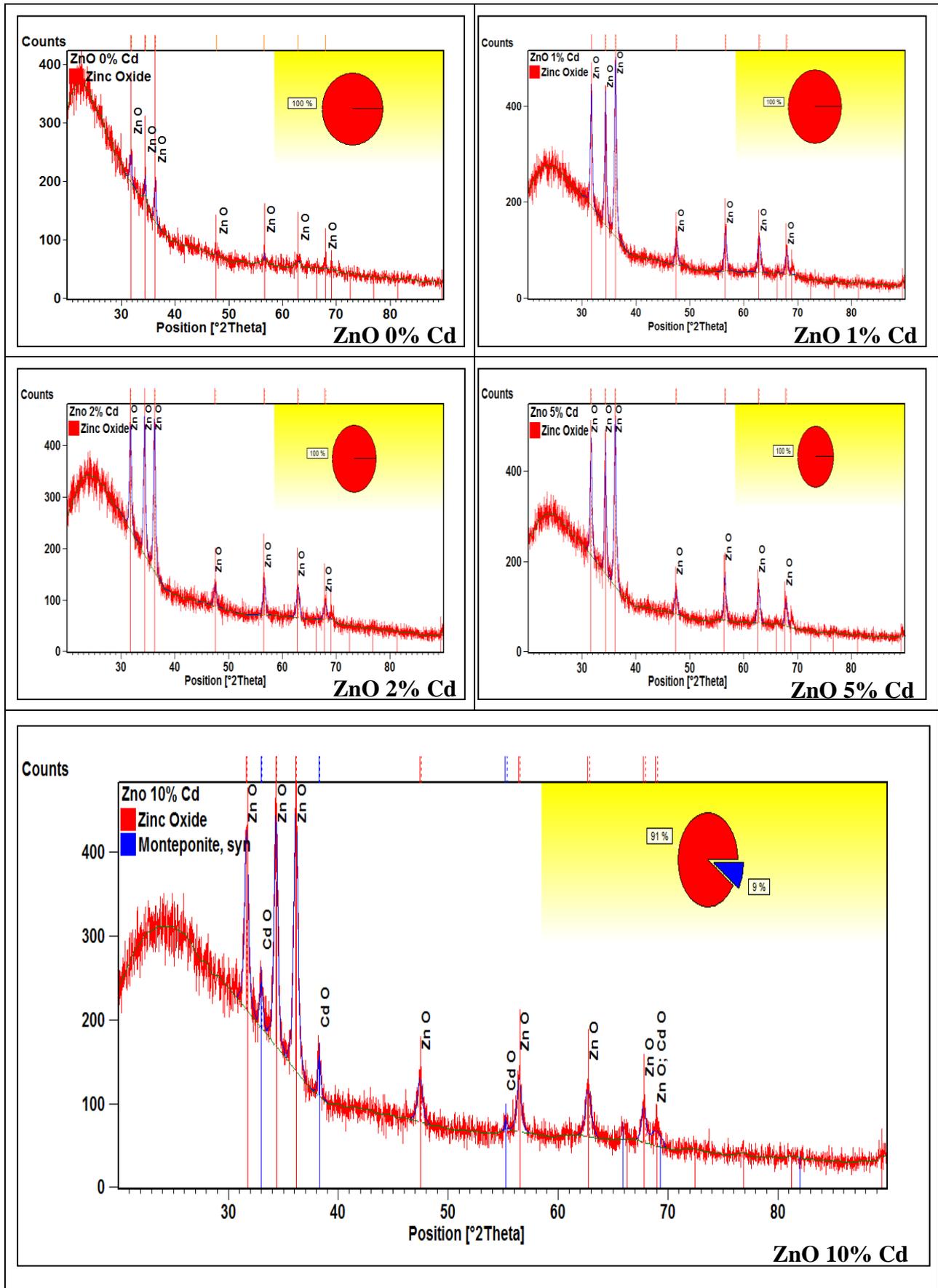


Figure III.2. Traitement des diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pur et dopées par (1, 2, 5 et 10% en poids) par HighScore Plus de Philips.

Chapitre III : Caractérisation des échantillons élaborés par voie colloïdale

Les différents résultats obtenus (pics de diffraction, tailles de cristallites, contraintes et paramètres de mailles) sont regroupés dans les tableaux III.1 et III.2.

Echantillons	Phases	FWHM	2 θ _{Pics plus intenses}	hkl	d _{hkl}	D(Å)	D _{moy} (nm)
ZnO 0% Cd	ZnO	0.4017	31.775	100	2.81390	220	24.2
		0.3824	34.377	002	2.60655	237	
		0.3384	36.305	101	2.47301	269	
ZnO 1% Cd	ZnO	0.3626	31.721	100	2.82062	246	23.8
		0.3688	34.339	002	2.60938	243	
		0.3961	36.173	101	2.48121	226	
ZnO 2% Cd	ZnO	0.3942	31.700	100	2.82035	225	22.9
		0.3917	34.337	002	2.60955	245	
		0.4123	36.171	101	2.48129	217	
ZnO 5% Cd	ZnO	0.3825	31.644	100	2.82520	233	22.9
		0.3665	34.308	002	2.61168	245	
		0.4285	36.123	101	2.48452	208	
ZnO 10% Cd	ZnO	0.4114	31.628	100	2.82676	215	22.6
		0.3603	34.295	002	2.61272	244	
		0.4094	36.106	101	2.48567	219	
	CdO	0.3356	32.966	111	2.71482	268	28.9
		0.2749	38.214	200	2.35315	310	

Tableau III.1. Valeurs de la taille des cristallites de ZnO pur et dopées Cd.

Echantillons	Phases	Structure	a (Å)	c (Å)	e _{zz}	C _{33 film}	σ (GPa)
ZnO 0% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2492	5.2132	-0.00127	207.733	0.5634
ZnO 1% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2521	5.2188	-0.00234	206.848	1.0314
ZnO 2% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2565	5.2191	-0.00241	206.790	1.0621
ZnO 5% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2568	5.2234	-0.00323	206.115	1.4162
ZnO 10% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2640	5.2254	-0.00360	205.811	1.5753
	CdO	Cubique	4.7040	a=b=c	/	/	/

Tableau III.2. Paramètres de maille et contraintes exercées sur les cristallites de ZnO.

La figure III.3 montre l'évolution des paramètres de maille des cristallites de ZnO ($a(\text{Å})$ et $c(\text{Å})$) en fonction des pourcentages du dopage par le cadmium (0, 1, 2, 5 et 10% en poids). Nous remarquons que les paramètres de maille $a(\text{Å})$ et $c(\text{Å})$ augmentent avec l'augmentation du pourcentage du Cd. En effet, les valeurs passent respectivement de 3.2492 Å et 5.2132 Å (pour ZnO pur) aux valeurs de 3.2640 Å et 5.2254 Å (pour ZnO dopé) [2]. L'augmentation du paramètre c confirme la nature des contraintes exercées sur les cristallites de ZnO (σ positif nature des contraintes expansive).

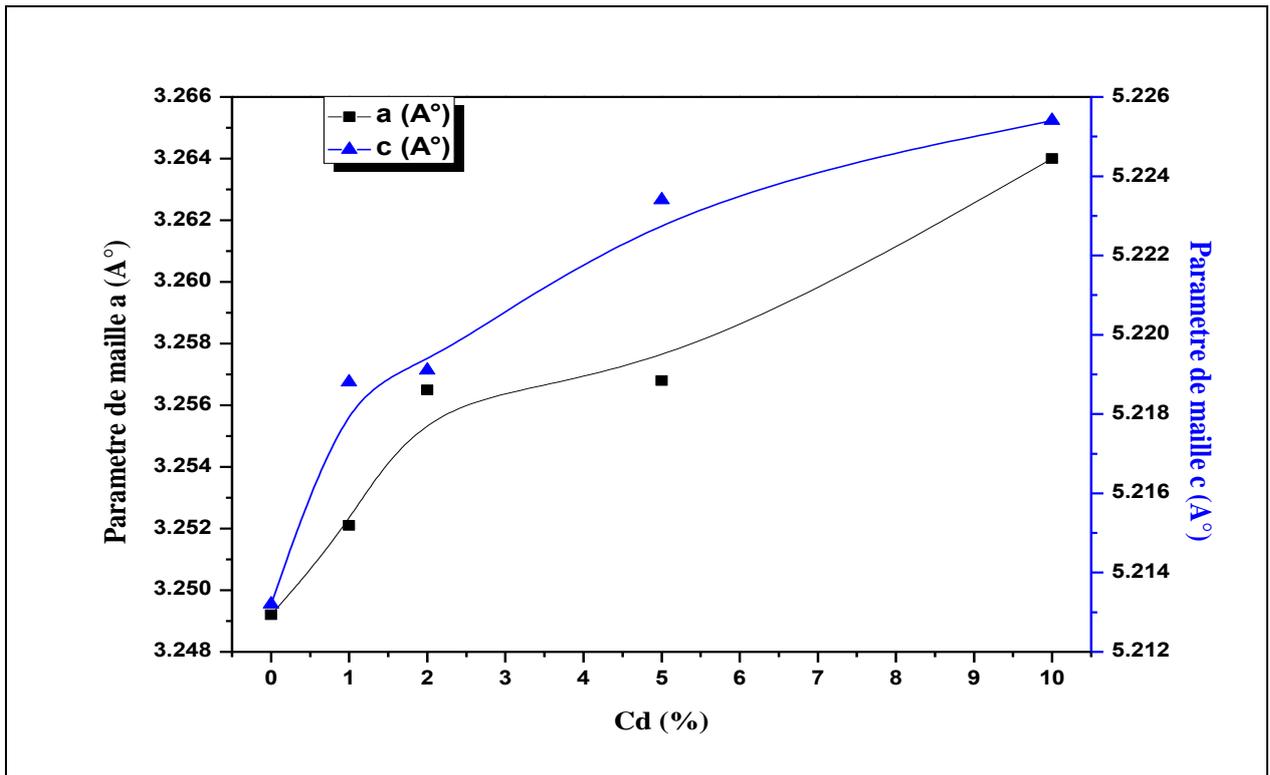


Figure III.3. L'évolution des paramètres de maille (a (Å) et c (Å)) des couches minces de ZnO pur et dopées Cd.

La figure III.4 montre l'évolution de la taille des cristallites et des contraintes. Nous observons une diminution de la taille des cristallites de ZnO au fur et à mesure que le dopage augmente. Par contre, les contraintes augmentent avec le dopage. Comme la taille diminue, le nombre de cristallites (grains) augmente au sein de la couche. Ce qui induit l'augmentation des contraintes.

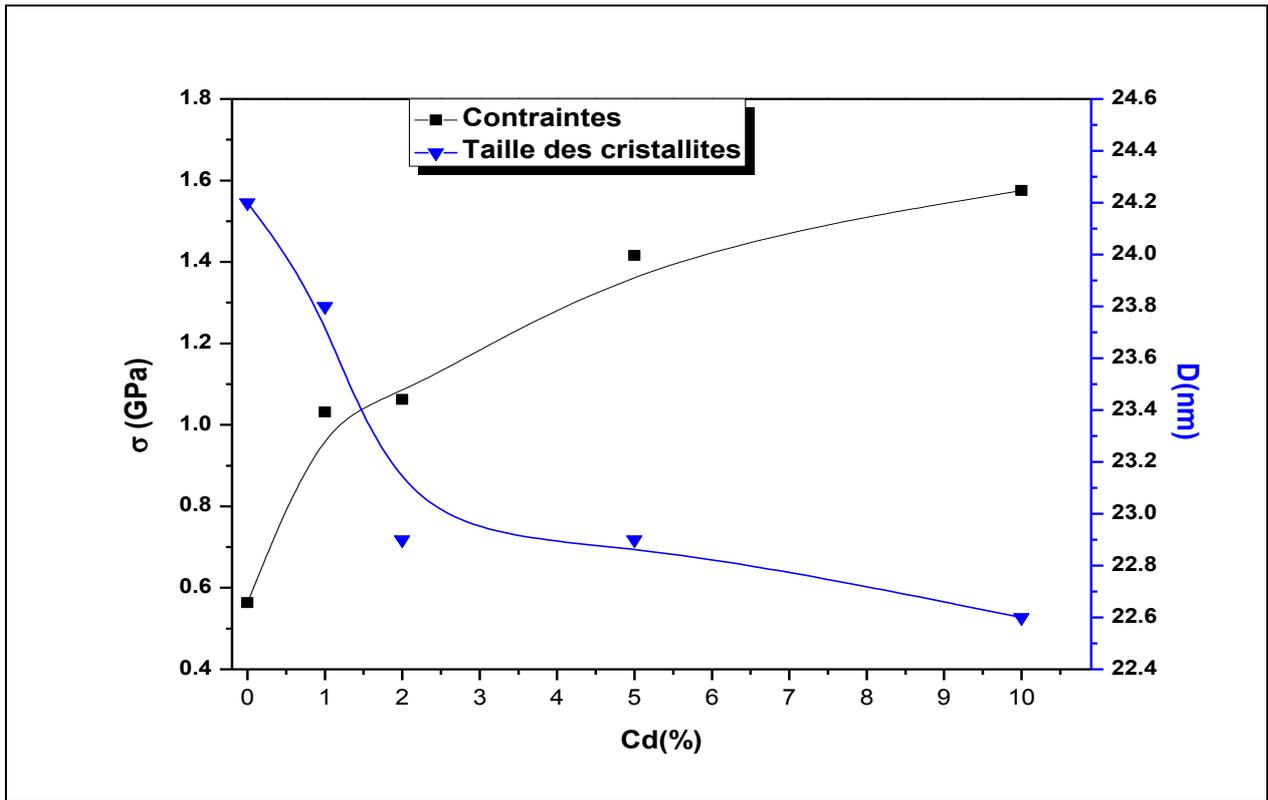


Figure III.4. L'évolution de la taille des cristallites et les contraintes exercées sur les couches minces de ZnO pur et dopées Cd.

II.2. Spectroscopie Raman

La diffusion Raman sur les couches minces de ZnO pur et dopées par le cadmium fournit des informations complémentaires à celles données par la diffraction des rayons X. La figure III.5 montre les spectres de diffusion Raman sur ces couches.

Les modes de vibration moléculaire actifs en Raman et caractéristiques de l'oxyde de zinc pur et dopées par différentes concentrations de cadmium (1, 2, 5 et 10% en poids) sont localisés à $[97 - 105] \text{ cm}^{-1}$ et $[430 - 443] \text{ cm}^{-1}$ et sont attribués aux modes E2 (bas) et E2 (haut) respectivement [4]. Alors que la bande à 565 cm^{-1} dans tous les échantillons est due à la matrice de verre [5,6].

Le spectre Raman de la couche mince de ZnO dopée 10% Cd (nanocomposite de ZnO/CdO) est significativement différent de celui de ZnO pur et dopé 1, 2 et 5% en poids cadmium comme on peut le voir sur la figure III.5.

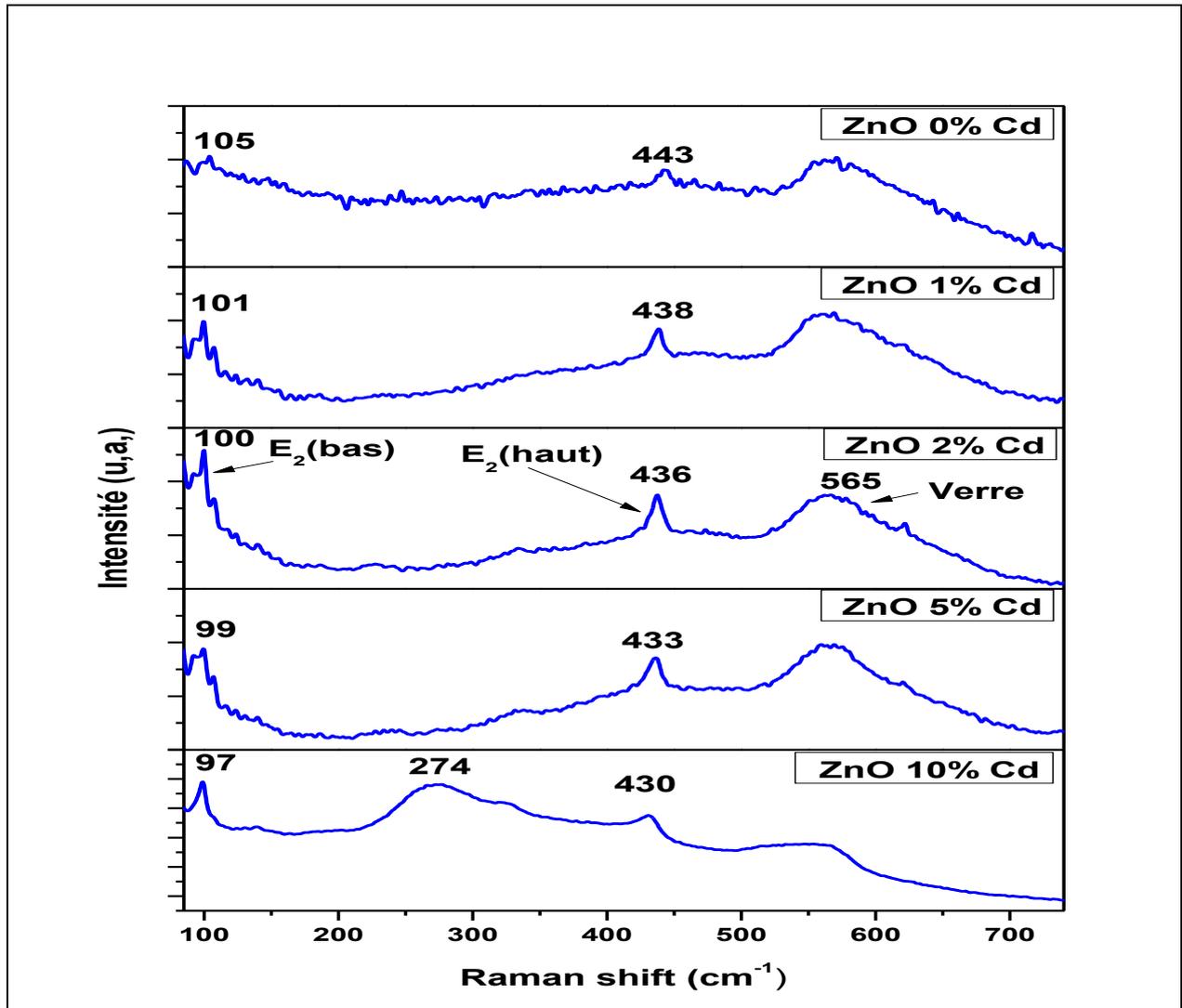


Figure III.5. Spectres de diffusion Raman sur les couches minces de ZnO pur et dopées Cd.

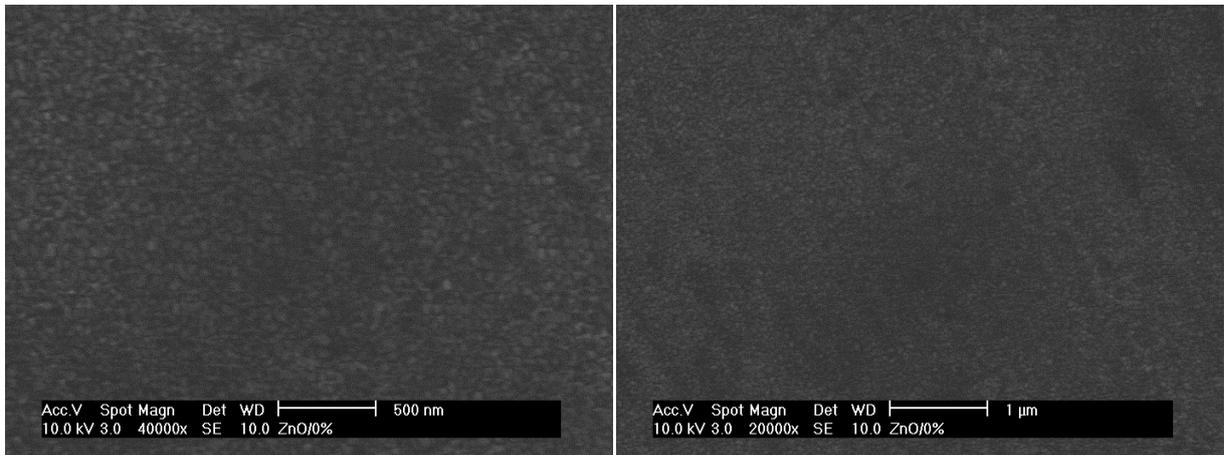
Nous observons une bande supplémentaire à 274 cm^{-1} . Ce mode correspond au mode silencieux du wurtzite-ZnO qui provient de la rupture de la symétrie cristalline translationnelle induite par les défauts et les impuretés [7]. Le léger décalage (déplacement vers les basses énergies) de quelque cm^{-1} de 2 à 13 cm^{-1} observé comparativement au ZnO pur vers les basses fréquences avec l'augmentation de pourcentage de dopant (cadmium) est observé pour les deux modes vibrationnels $E_2(\text{bas})$ et $E_2(\text{haut})$. Ces déplacements vers les basses énergies sont dus à l'existence de vacances dans la structure cristalline des nanomatériaux dans le film mince. D'après Ozugur *et al.* [8]. Il a été démontré qu'aucun changement Raman n'est observé dans le film mince CdO pur et que le spectre Raman de la phase CdO est inactif [9]. Ceci explique l'absence des pics de Raman lié au CdO dans le spectre Raman de l'échantillon ZnO dopé 10% Cd, qui possède des structures de nanocomposite ZnO/CdO.

II.3. Microscope Electronique à Balayage (MEB) et EDX

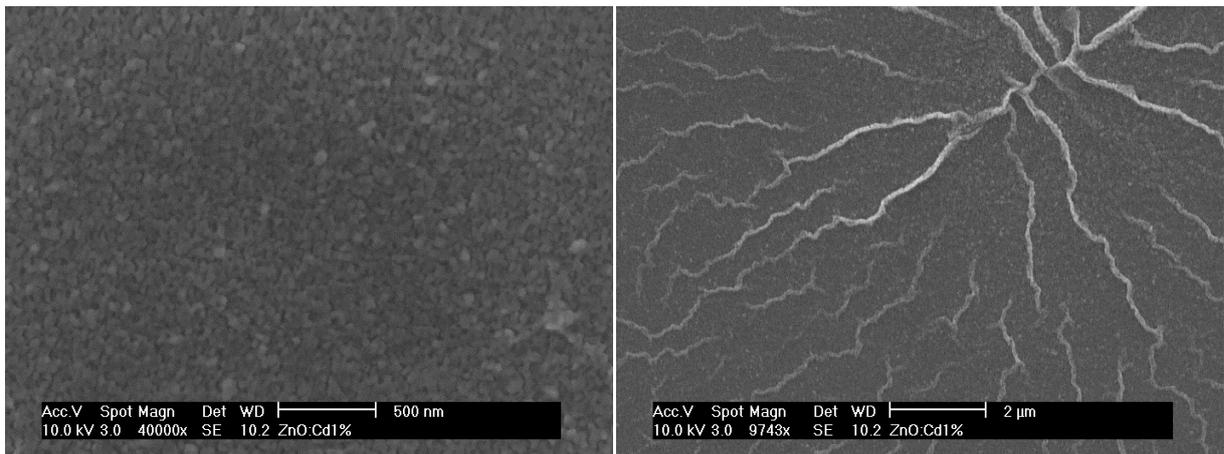
Les images du microscope électronique à balayage (MEB) correspondant aux morphologies résultantes des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) obtenus à 500°C par la méthode dip-coating voie colloïdale, sont représentées sur la figure III.6.

Ces images indiquent que les couches sont de structure granulaire dont les grains sont très petits et nanométriques. On remarque aussi la présence d'îlots à la surface de tous les échantillons pur et dopés cadmium, ces derniers se développent avec l'augmentation du taux de dopage en structures de directions aléatoires, jusqu'à devenir avoir la capacité pour former des anneaux (figure III.6.d) et une structure de type ganglion (figure III.6.e).

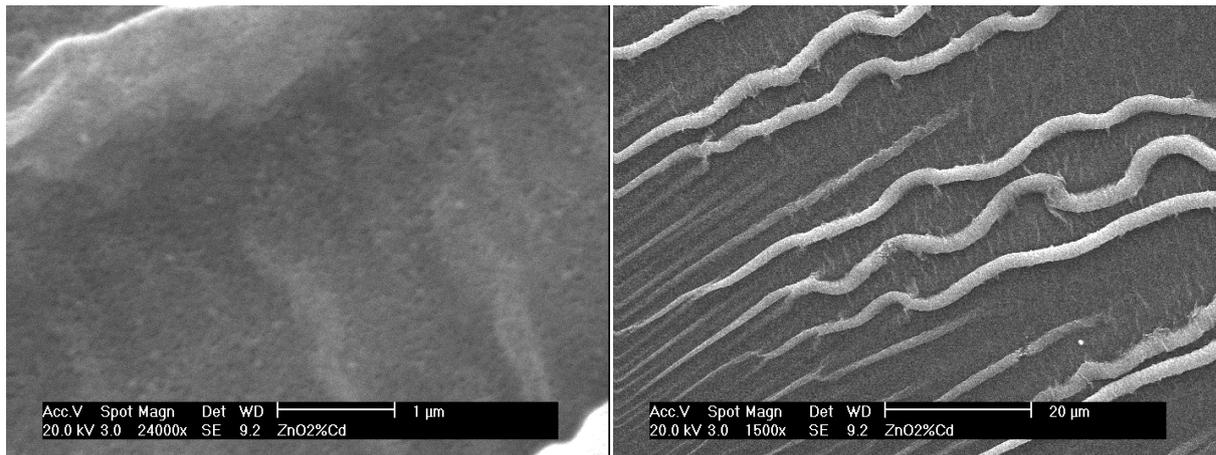
a- ZnO 0% Cd



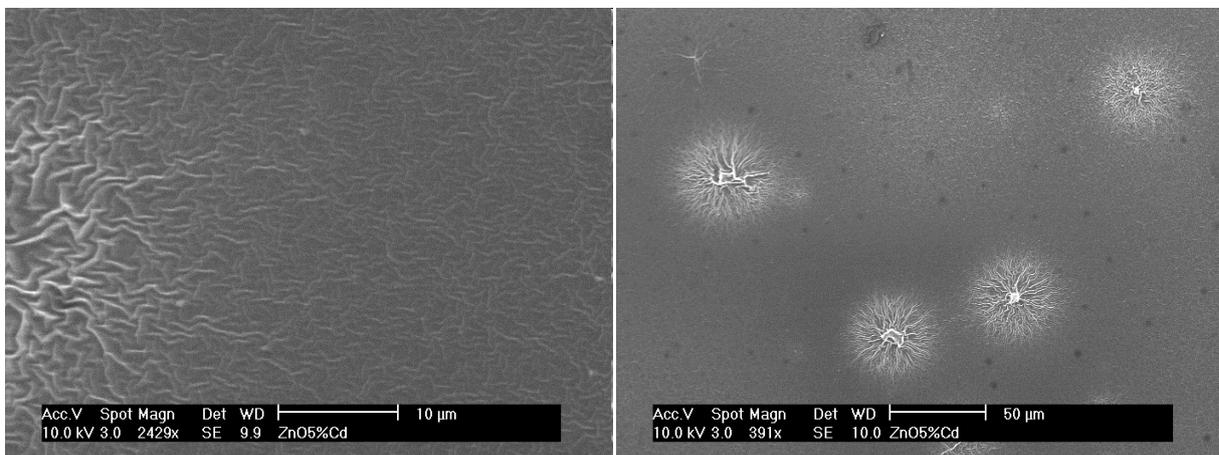
b- ZnO 1% Cd



c- ZnO 2% Cd



d- ZnO 5% Cd



e- ZnO 10% Cd

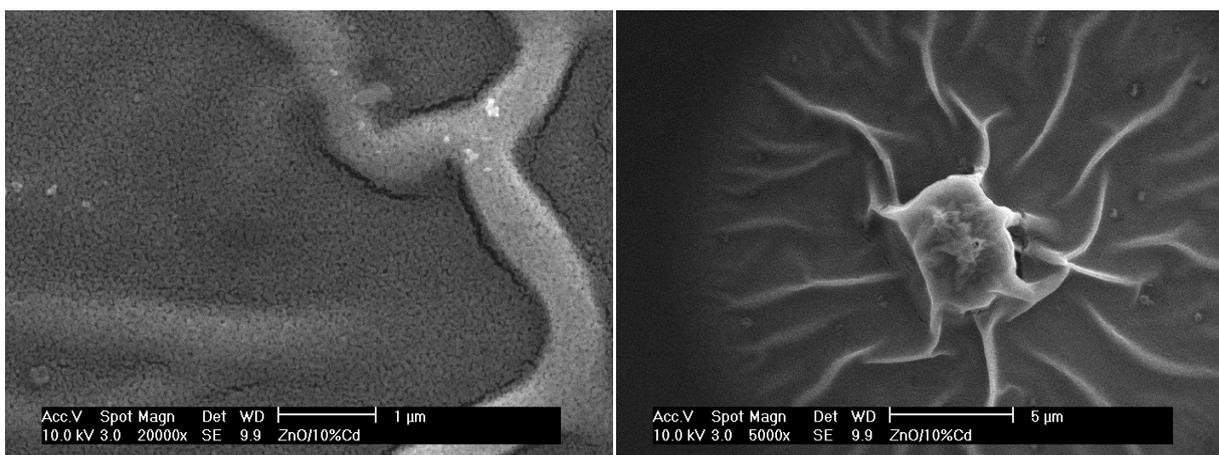
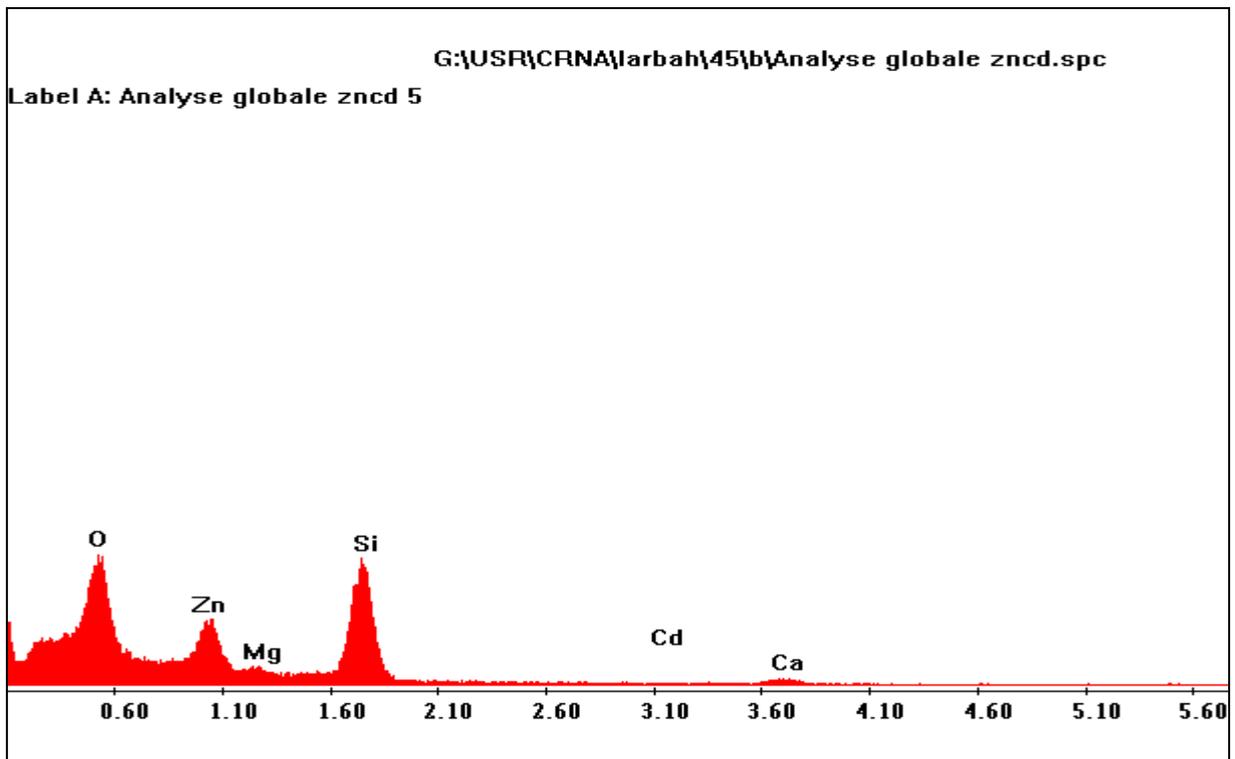


Figure III.6.a,b,c,d,e. La morphologie des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) respectivement.

Les spectres de rayons X à dispersion énergétique (EDX) réalisés sur les deux films de ZnO dopés avec du cadmium 5% et 10% respectivement sont représentés sur la figure III.7. Les résultats montrent la présence de deux pics principaux sur tous les spectres caractérisant Zn et O du a la phase ZnO et un très faible pic de Cd dans l'échantillon dopé 5% et par rapport au pic faible de Cd dans l'échantillon dopé 10% caractérise le Cadmium avec le pic d'Oxygène aussi du a la phase CdO. Ces deux spectres EDX confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

a- ZnO 5% Cd



b- ZnO 10% Cd

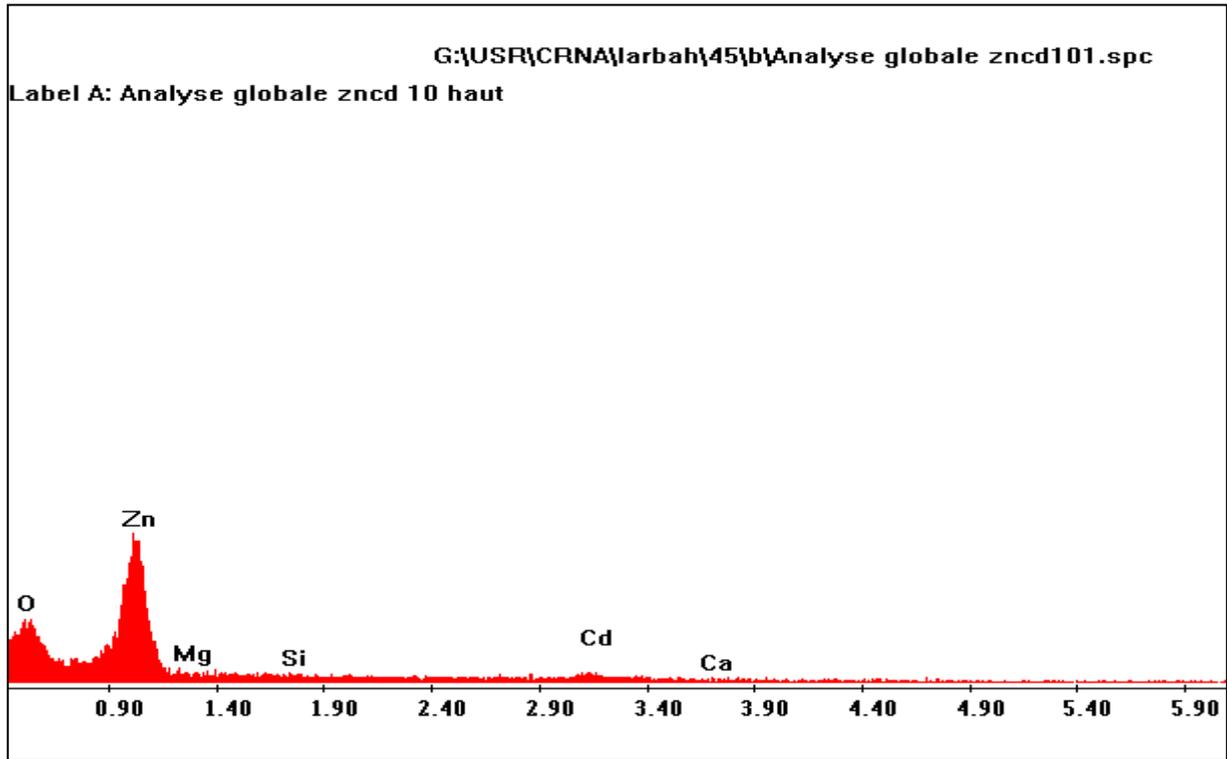
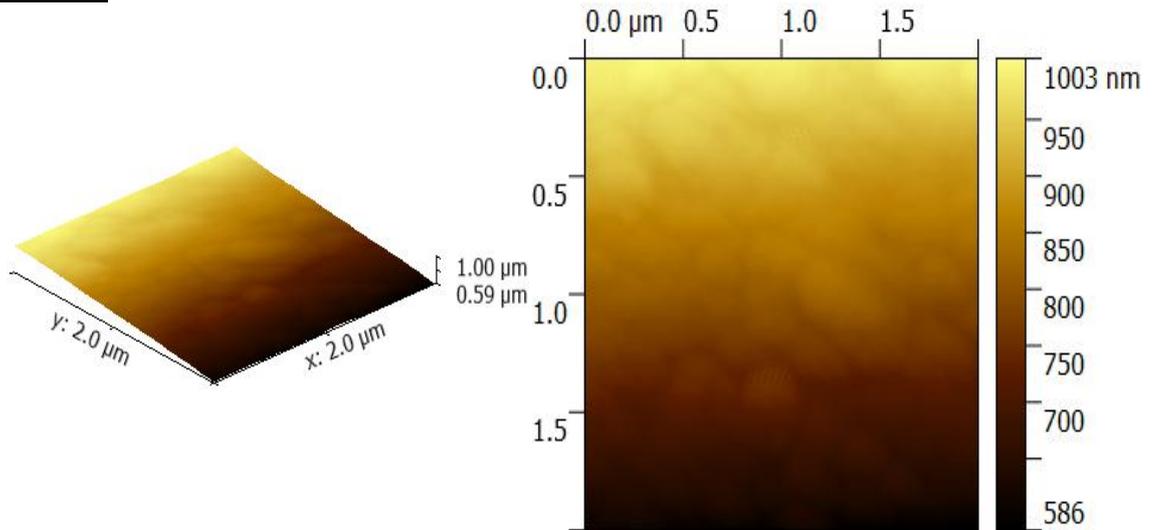


Figure III.7.a,b. Spectres EDX des couches minces de ZnO dopées par 5% et 10% en poids cadmium respectivement.

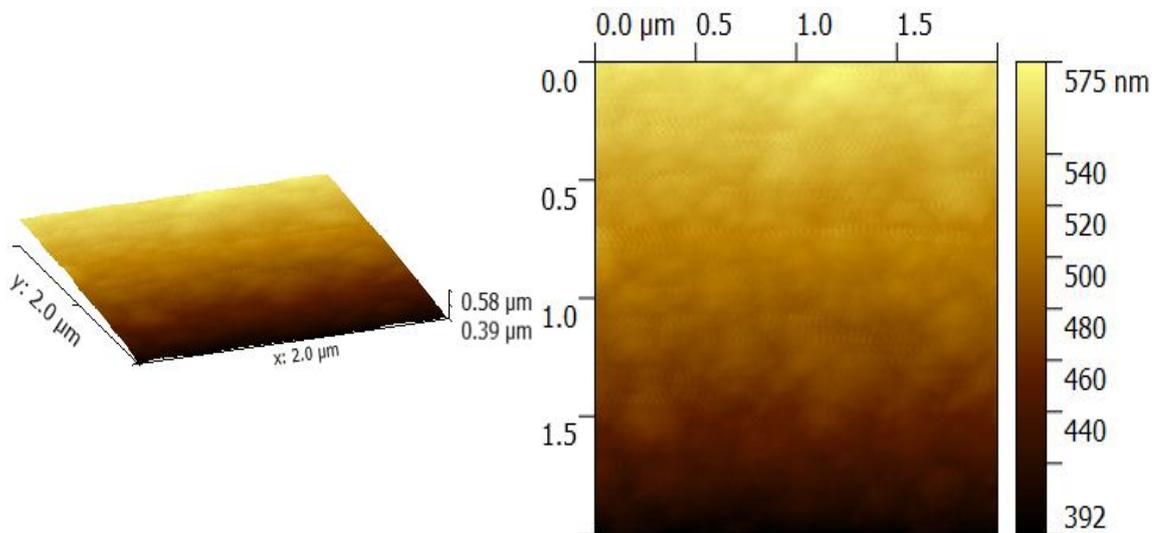
II.4. Microscopie à force atomique (AFM)

La figure III.8 représente les images de la microscopie à force atomique à 2D et 3D effectuées pour la zone de balayage ($2.0\mu\text{m} \times 2.0\mu\text{m}$), des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids). Sur ces images 2D et 3D des couches minces, nous retrouvons des grains nanométriques, les mêmes structures que ceux considérées par MEB à l'échelle nanométrique, calculer par la diffraction des rayons X, et nous observons aussi des amas des grains ou nanoparticules. On peut noter également que l'accroissement du dopage par cadmium au Zn provoque la diminution de la taille des cristallites ou nanoparticules.

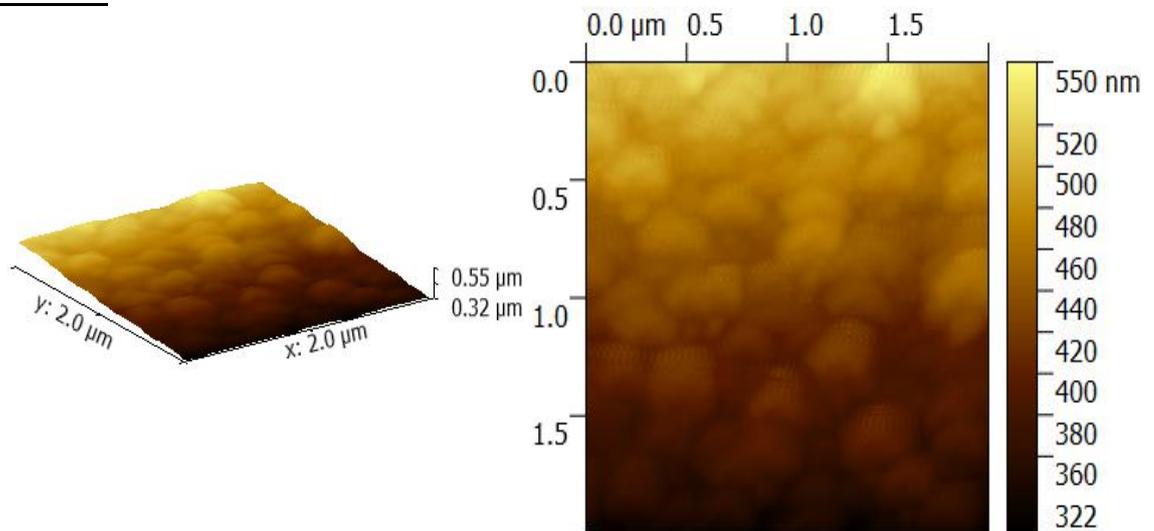
a- ZnO 0% Cd



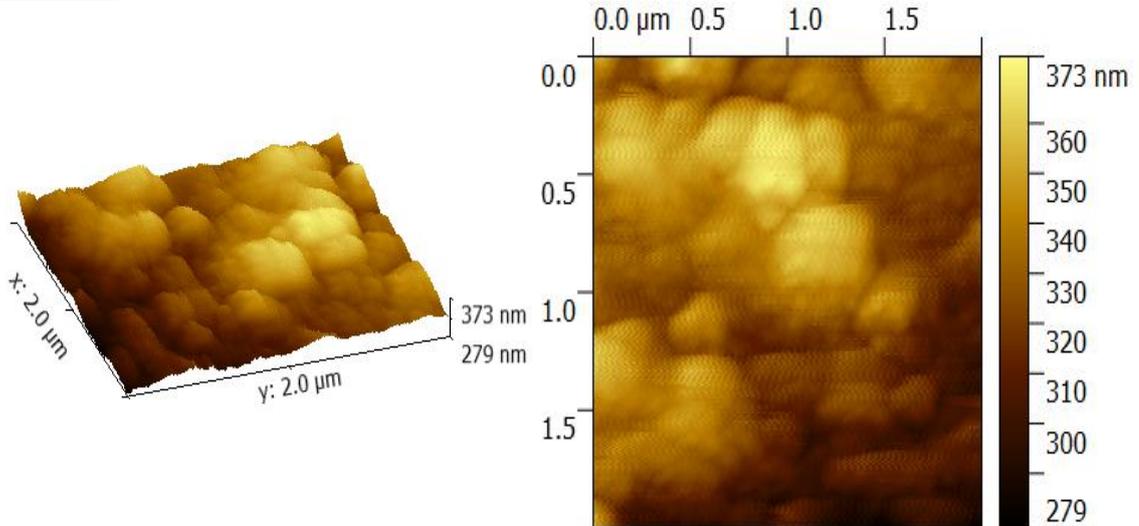
b- ZnO 1% Cd



c- ZnO 2% Cd



d- ZnO 5% Cd



e- ZnO 10% Cd

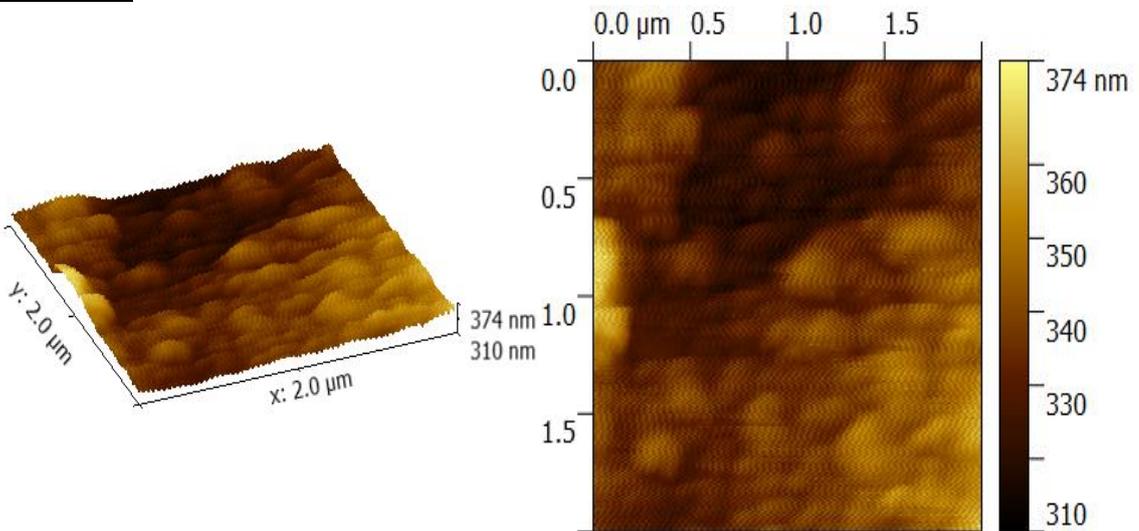


Figure III.8.a,b,c,d,e. Images AFM à 2 et 3 dimensions des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) respectivement.

Les deux valeurs de la rugosité R_a et R_q (RMS) de ces couches minces augmente au fur et à mesure que le pourcentage de cadmium augmente, elles passent de 1.50 et 1.90 nm pour ZnO pur à 2.60 et 3.30 nm respectivement pour celle dopée 10% Cd. Donc, un minimum de rugosité est obtenu par un faible pourcentage de dopant. Telles que les cellules solaires comme un exemple, la surface rugueuse du film montre un intérêt pour certaines applications. En effet, donc une surface rugueuse peut être permet aussi de convertir plus efficacement la diffusion de la lumière pour avoir des cellules plus performantes [10].

Les valeurs de la rugosité moyenne (R_a : Roughness average) et la rugosité minimal (R_q (RMS): Rootmean square) des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) sont représentées sur le tableau III.3:

Couche mince	R_a (nm)	R_q (RMS) (nm)
ZnO 0% Cd	1.50	1.90
ZnO 1% Cd	1.80	2.30
ZnO 2% Cd	2.20	2.90
ZnO 5% Cd	2.38	3.17
ZnO 10% Cd	2.60	3.30

Tableau III.3. Rugosités des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

II.5. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

Pour l'analyse de la composition de nos échantillons des couches minces de ZnO pur et dopées par différentes concentrations de Cd (1, 2, 5 et 10% en poids) et déterminer leur épaisseur, des mesures de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) ont été effectués. Cette technique confirme bien les résultats obtenus par la diffraction X et autres techniques. La position en énergie aux différents éléments constituant le matériau analysé est la responsable de séparation des signaux énergétiques RBS. La largeur d'un pic est reliée à l'épaisseur sur laquelle l'élément est présent. Le rapport des hauteurs respectives des pics de rétrodiffusion permet d'obtenir la composition atomique de chaque échantillon.

Les spectres expérimentaux RBS sont obtenus par le bombardement des échantillons de couches minces avec un faisceau ionique d'hélium et une énergie 2 MeV. Les énergies des particules rétrodiffusés 4He^+ par les principaux éléments présents dans l'échantillon sont enregistrées à un angle de rétrodiffusion fixe égal à 165° .

Les spectres RBS expérimentaux et leurs simulations à l'aide du programme universel RUMP sont représentés dans la figure III.9.

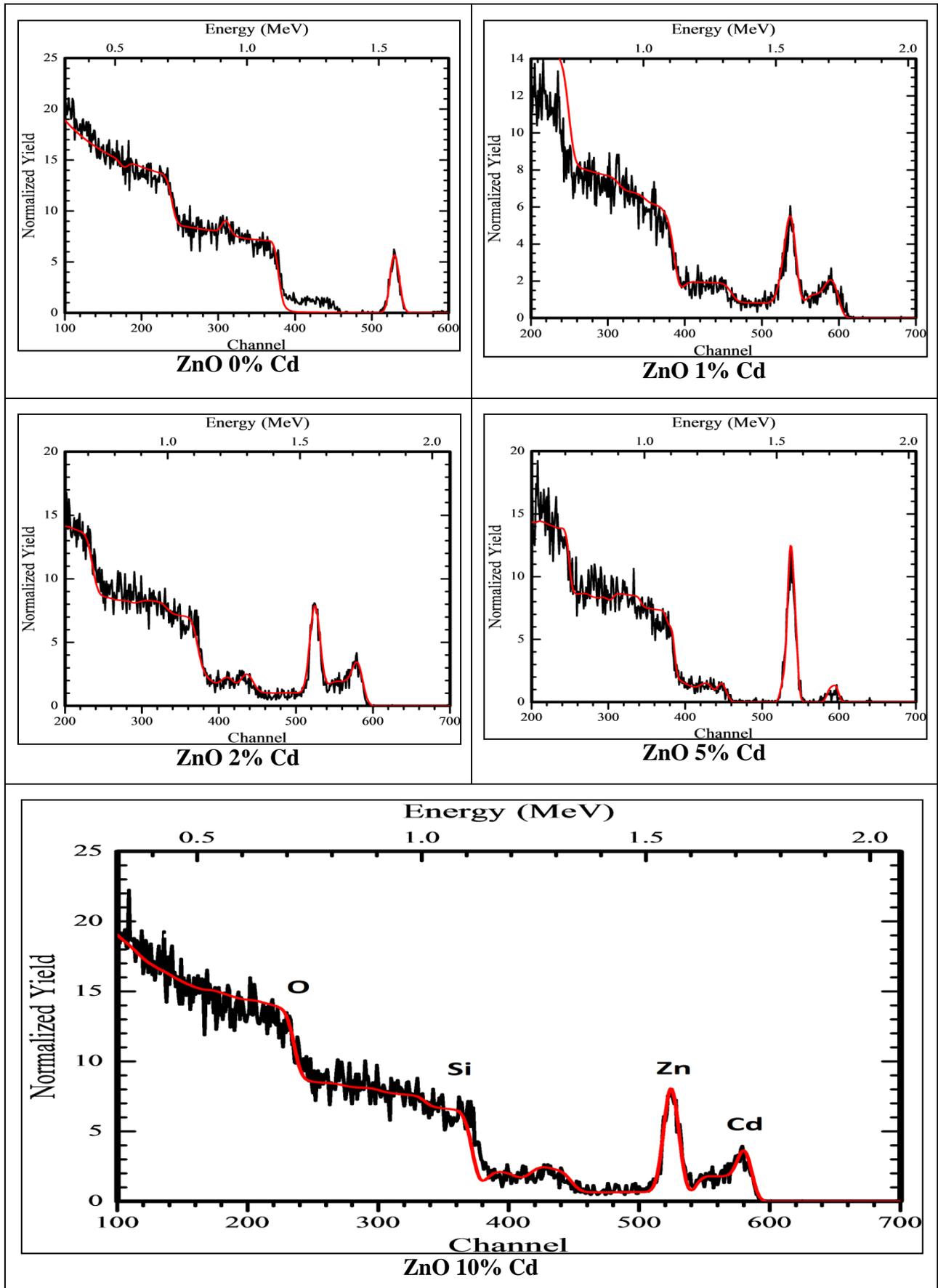


Figure III.9. Spectres RBS expérimentaux et simulés des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

Chapitre III : Caractérisation des échantillons élaborés par voie colloïdale

Les valeurs de l'épaisseur et la composition atomique des films sont représentées sur le tableau III.4.

Couche mince	Épaisseur de la sous-couche (Å)	Compositions de la sous-couche (% at.)
ZnO 0% Cd	130.00	Zn 50.000 + O 50.000
	200.00	O 52.000 + Si 48.000
	5500.00	O 68.000 + Si 32.000
	500.00	O 52.000 + Si 48.000
	20000.00	O 66.000 + Si 34.000
ZnO 1% Cd	100.00	Zn 48.000 + O 50.000 + Cd 2.000
	1200.00	Zn 3.500 + O 70.100 + Cd 0.900 + Si 24.500
	2300.00	Zn 0.800 + O 71.700 + Cd 0.500 + Si 27.000
	3000.00	Zn 0.800 + O 70.200 + Si 29.000
	5100.00	Zn 1.800 + O 66.000 + Si 32.200
10000.00	O 66.000 + Si 34.000	
ZnO 2% Cd	200.00	Zn 48.000 + O 49.000 + Cd 3.000
	500.00	Zn 1.000 + O 72.000 + Cd 2.000 + Si 25.000
	3000.00	Zn 1.000 + O 64.000 + Cd 0.750 + Si 31.000
	3000.00	Zn 1.000 + O 63.000 + Si 36.000
	1200.00	Zn 3.000 + O 65.000 + Si 35.500
	600.00	Zn 0.600 + O 65.700 + Si 35.700
	1200.00	Zn 2.500 + O 65.500 + Si 35.500
	1000.00	Zn 1.500 + O 65.200 + Si 35.300
	1700.00	Zn 2.000 + O 65.000 + Si 35.000
16000.00	O 66.000 + Si 34.000	
ZnO 5% Cd	200.00	Zn 49.000 + O 50.000 + Cd 1.000
	900.00	Zn 3.200 + O 69.800 + Cd 0.500 + Si 26.000
	3000.00	O 66.000 + Si 32.000
	3000.00	O 63.000 + Si 37.000
	800.00	Zn 1.800 + O 66.200 + Si 35.500
	600.00	Zn 0.600 + O 65.700 + Si 35.700
	1200.00	Zn 1.500 + O 66.500 + Si 35.500
	1000.00	Zn 1.100 + O 64.400 + Si 35.300
	1700.00	Zn 1.300 + O 66.200 + Si 35.000
16000.00	O 66.000 + Si 34.000	
ZnO 10% Cd	140.00	Zn 48.000 + O 49.000 + Cd 3.000
	500.00	Zn 5.000 + O 68.000 + Cd 2.000 + Si 25.000
	2800.00	Zn 0.700 + O 72.300 + Cd 0.750 + Si 31.000
	3000.00	Zn 0.600 + O 63.000 + Si 31.400
	1200.00	Zn 2.200 + O 65.500 + Si 35.800
	1200.00	Zn 2.500 + O 65.500 + Si 35.500
	1000.00	Zn 1.500 + O 65.200 + Si 35.300
	1700.00	Zn 2.000 + O 65.000 + Si 35.000
	16000.00	O 66.000 + Si 34.000

Tableau III.4. Les épaisseurs et les compositions atomiques déduites de la simulation des spectres RBS des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

Les spectres expérimentaux simulés montrent bien la présence des signaux qui correspondent aux éléments de la couche ZnO déposées sur des substrats du verre. Le pic le plus intense détecté autour de ~ 1.55 MeV correspond aux atomes de zinc (Zn) et en deuxième position un pic autour de ~ 1.75 MeV correspond aux atomes de cadmium pour les échantillons dopés, on peut remarquer que les atomes de cadmium sont distribués de façon uniforme dans la couche de ZnO. Les signaux relatifs au silicium (Si) du verre (substrat) et à l'oxygène sont observés aussi sur les spectres énergétiques RBS autour de ~ 1.1 MeV et ~ 0.7 MeV respectivement.

A partir du signal de Cd dans la figure III.9, on peut constater qu'il y a une différence entre la concentration nominale et mesurée de Cd. Ceci peut être expliqué par la faible solubilité limite de Cd dans ZnO et est aussi lié probablement à la différence des rayons ioniques entre les éléments Zn et Cd ($Zn^{+2}:0.60 \text{ \AA}$ et $Cd^{+2}:0.78$ [11]). Une pente significative est observée vers les faibles énergies, un peu plus important que celle du zinc. Ceci suggère la présence d'un gradient de concentration et d'une rugosité importante à l'interface entre le substrat et la couche de ZnO pur et dopée Cd confirme les résultats de la microscopie à force atomique.

II.6. Ellipsométrie

Les mesures d'ellipsométrie effectuées sur nos échantillons ont permis d'avoir le profil d'indice de réfraction n ainsi que l'épaisseur des différentes couches. Les valeurs sont représentées sur le tableau III.5.

Couche mince	n ($\lambda = 632.8$ nm)	Epaisseur (nm)
ZnO 0% Cd	1.7	211.4
ZnO 1% Cd	1.51	181.5
ZnO 2% Cd	1.71	212.8
ZnO 5% Cd	1.54	198.1
ZnO 10% Cd	1.47	267.5

Tableau III.5. L'indice de réfraction et l'épaisseur des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

A partir de ces résultats, on constate que l'introduction du dopant influe sur l'indice de réfraction du ZnO. En effet, l'indice de réfraction est inférieur à sa valeur théorique. E. M. Bachari et al ont trouvé, pour les couches minces, des valeurs entre 1,90 et 2,20 [12]. Cette différence est due probablement à la méthode de synthèse et le dopage par cadmium.

II.7. Spectroscopie UV-Visible

Les courbes enregistrées représentant la variation relative de la transmission (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) dans le domaine de l'UV-visible. L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer plusieurs caractéristiques optiques des couches minces de ZnO pur et dopées cadmium analysé.

La figure III.10 montre les spectres de transmission des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) se fait dans le domaine de 300 à 800 nm. Ces transitions électroniques admettent une transmission optique moyenne variant entre 70 et 90 % dans le visible et une forte absorption dans le domaine spectral UV pour des longueurs d'onde inférieures à 350 nm.

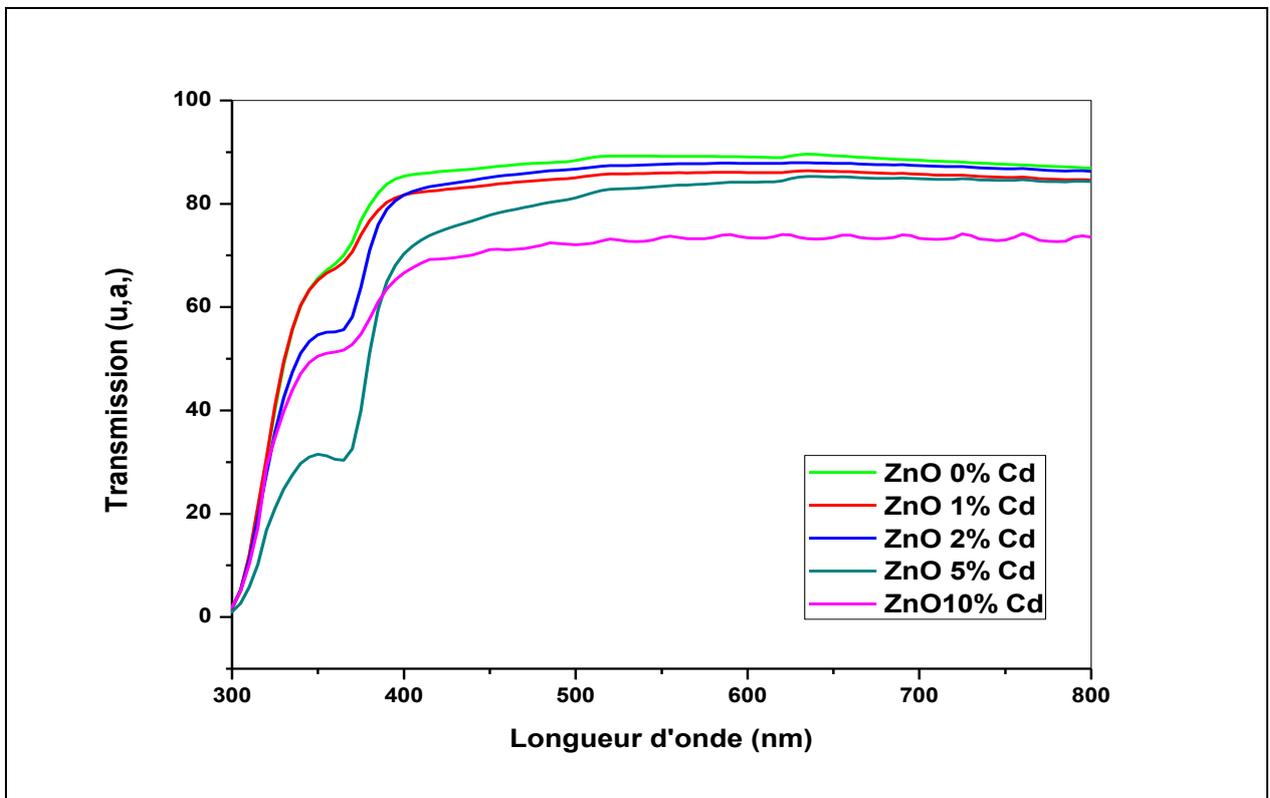


Figure III.10. Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau semiconducteur, selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption [13] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

Où : A est un constant, E_g est l'énergie de gap optique et α le coefficient d'absorption calculé par l'équation suivante [14] :

$$\alpha = \ln \frac{1}{T} / d \quad (7)$$

Où : d est l'épaisseur du revêtement et T la transmission.

Avec le balayage de tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un rayonnement $E = h\nu$ (sachant que $h\nu$ (eV) = 12400 / $\lambda(\text{\AA})$) et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses ($\alpha^2=0$), on obtient la valeur de E_g .

À partir des spectres de transmission de nos échantillons nous avons déduit le gap optique E_g suivant la méthode décrite au-dessus. Nous avons la variation du gap en fonction du taux de dopage en cadmium. La figure III.11 montre le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour des couches minces ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids). Nous admettons que la largeur de la bande interdite d'un matériau à gap direct peut être déterminée par extrapolation de la courbe $(\alpha h\nu)^2$. La valeur du gap optique indiquée par le point d'intersection avec l'axe horizontal de l'énergie (E_g).

Les énergies de la bande interdite ainsi déterminées sont estimées à 3.23 eV pour ZnO pur, 3.22, 3.21, 3.16 et 3.07 eV pour les couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (1, 2, 5 et 10% en poids) respectivement.

La figure III.12 montre la variation du gap optique des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids), à partir de cette courbe, nous pouvons constater une diminution du gap optique de 3.23 jusqu'à 3.06 eV quand la concentration de cadmium augmente de 0 à 10%. La diminution du gap optique avec l'augmentation du pourcentage de dopant due à l'effet du cadmium dans la matrice de ZnO. Cette diminution peut être expliquée par la grande différence dans les énergies de gap de ZnO et CdO, [15,16]. Ces résultats sont très importants car notre but est de préparer des couches minces semiconducteurs de ZnO dopées cadmium.

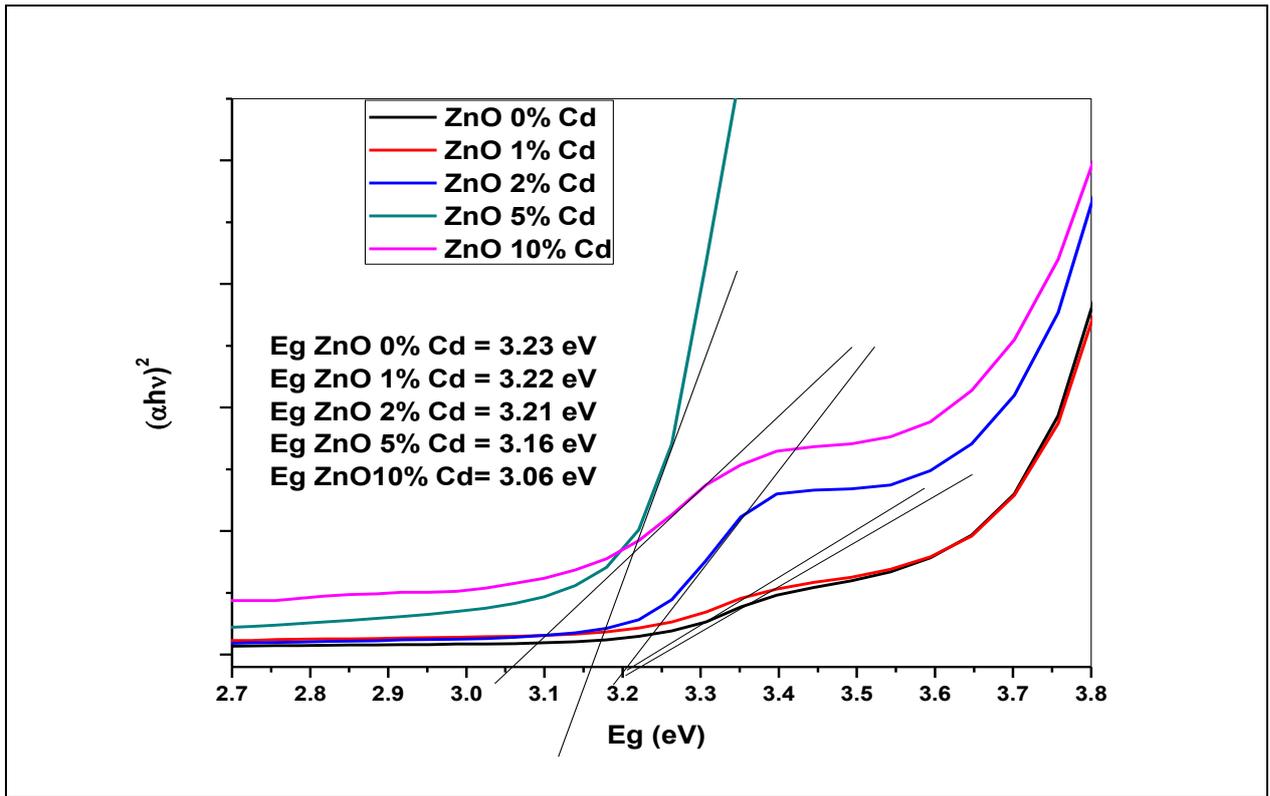


Figure III.11. Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de E_g pour des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

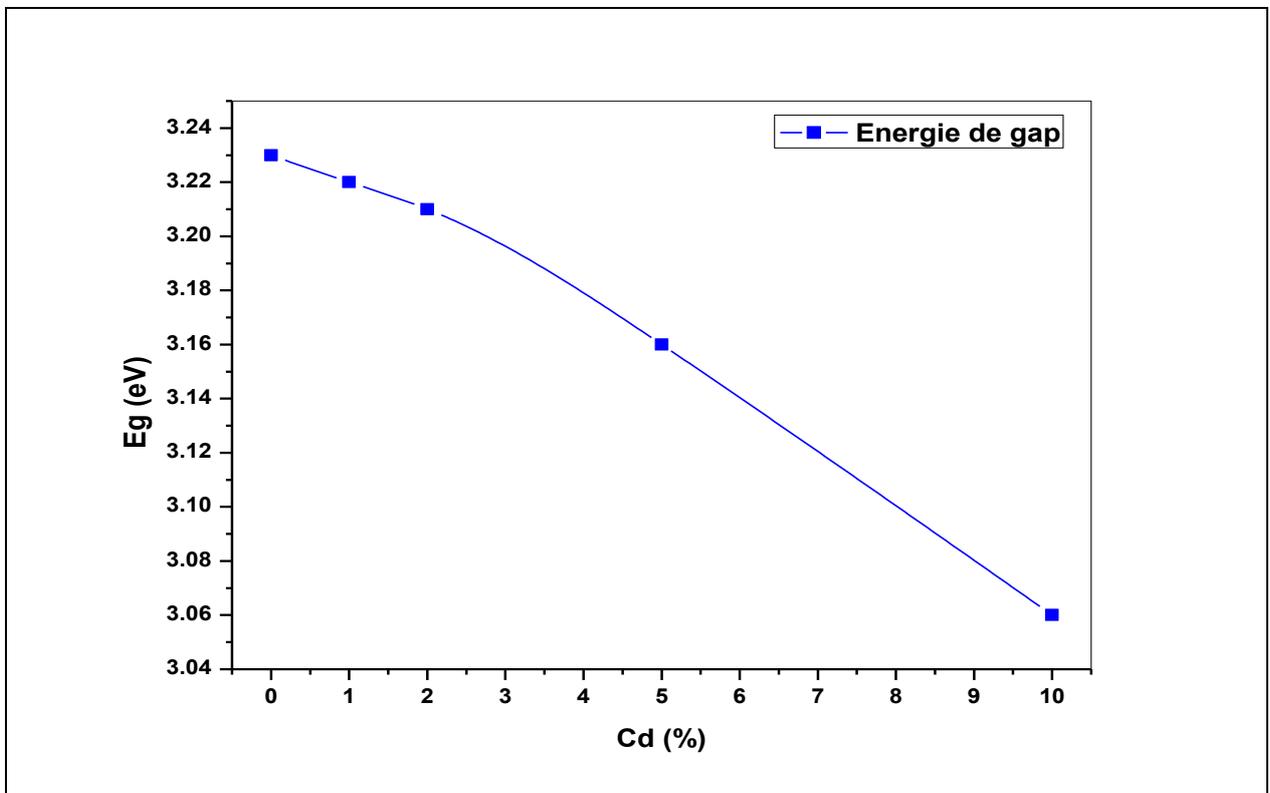


Figure III.12. Variation du gap optique en fonction du pourcentage de cadmium des couches minces nanostructurées de ZnO pur et dopées Cd.

II.8. Photoluminescence (PL)

L'étude des propriétés de luminescence des couches minces nanostructurées de ZnO dopée par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) utilise la spectroscopie de photoluminescence ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B. Les spectres d'émission de luminescence à température ambiante de ces couches minces ont été excités dans les mêmes conditions dans l'intervalle de 350 à 700 nm sous excitation d'une lampe à Xénon (250 nm). La figure III.13 montre les spectres de photoluminescence de la série des échantillons de couches minces ZnO pur et dopées différents pourcentage de cadmium obtenus en fonction des longueurs d'onde.

Dans le cas général, la photoluminescence de ZnO présente, un pic d'émission dans l'UV en raison d'une recombinaison des excitons libres et un ou plusieurs pics d'émissions dans le violet, bleu et vert (la gamme spectral visible).

Nous avons constaté que l'intensité d'émission de nos échantillons augmente progressivement avec l'augmentation de pourcentage de dopant (cadmium) jusqu'à 5%. Cet effet a déjà été observé par plusieurs auteurs [17], après diminue pour 10% cadmium, du peut être à l'effet de la formation d'une deuxième phase secondaire, les nanocomposites ZnO/CdO.

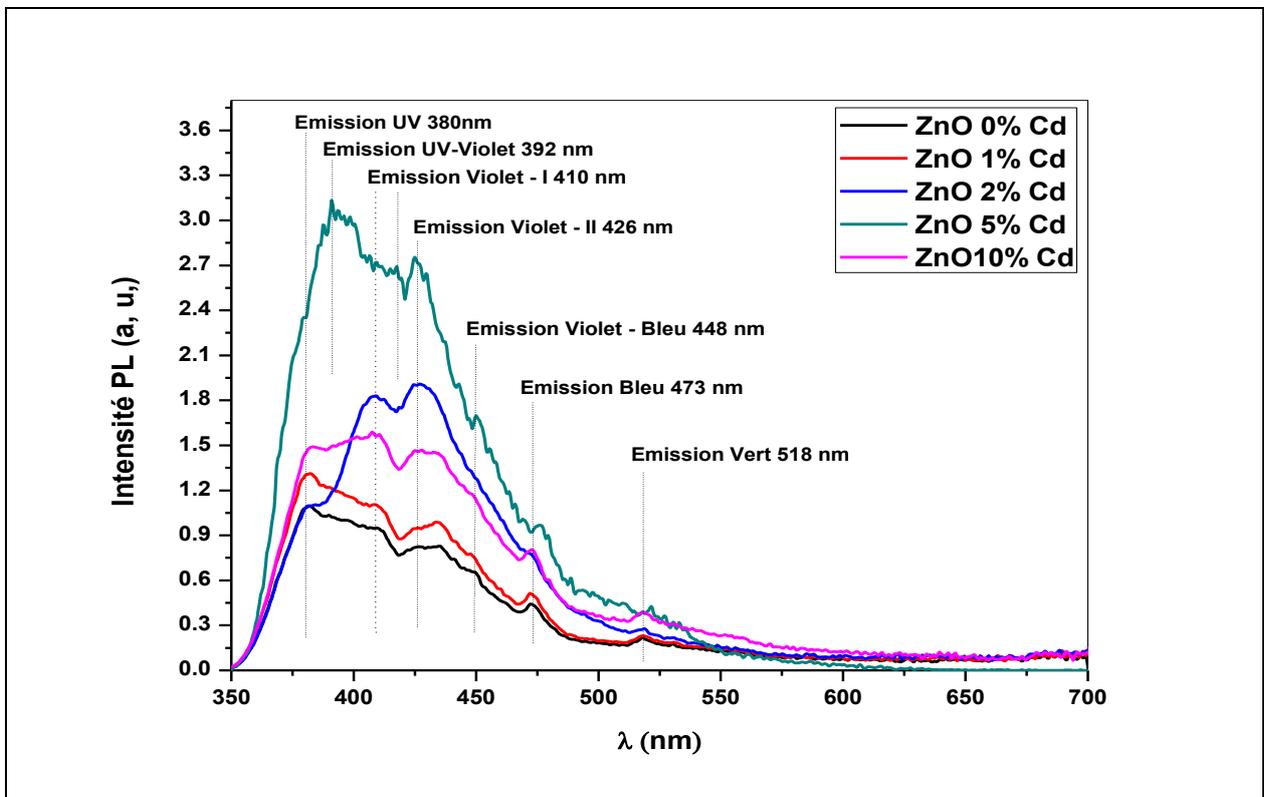


Figure III.13. Spectres d'émission à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

Tous nos échantillons présentent une émission dans l'UV à ~ 380 nm (3,26 eV), qui est à l'origine de la recombinaison de l'exciton correspondant à la transition proches des bords de bande de ZnO (NBE) [18,19]. Avec la variation de l'intensité de pic d'émission UV, on notera aussi un décalage de spectres d'émission observés en fonction du changement de concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) du a la diminution du gap d'énergie sont observés à ~ 381.58 nm (3.250 eV), à ~ 382.22 nm (3.244 eV), à ~ 382.49 nm (3.241 eV), à ~ 382.92 nm (3.238 eV) et à ~ 383.36 nm (3.235 eV) respectivement. Donc, le décalage vers le rouge (basse énergie) par rapport au ZnO pur, de l'émission UV avec l'augmentation de la concentration de cadmium (Cd) et ceci confirme les résultats de la transmission.

Il est convenu principalement que la luminescence visible provient des défauts tels que le zinc en interstitiels et lacunes d'oxygène [20, 21]. Plusieurs pics d'émission dans le visible sont observés dans nos couches minces à ~ 392 nm (3.163 eV), à ~ 410 nm (3.024 eV), à ~ 426 nm (2.911 eV), à ~ 448 nm (2.768 eV), à ~ 473 nm (2.622 eV) et à ~ 518 nm (2.394 eV) qui sont correspondent aux émissions dans le violet, bleu et vert.

Les spectres d'émission de luminescence normalisés pour voir bien les pics d'émission des films de ZnO pur et dopées différentes pourcentage de cadmium à température ambiante sont montrés sur la figure III.14.

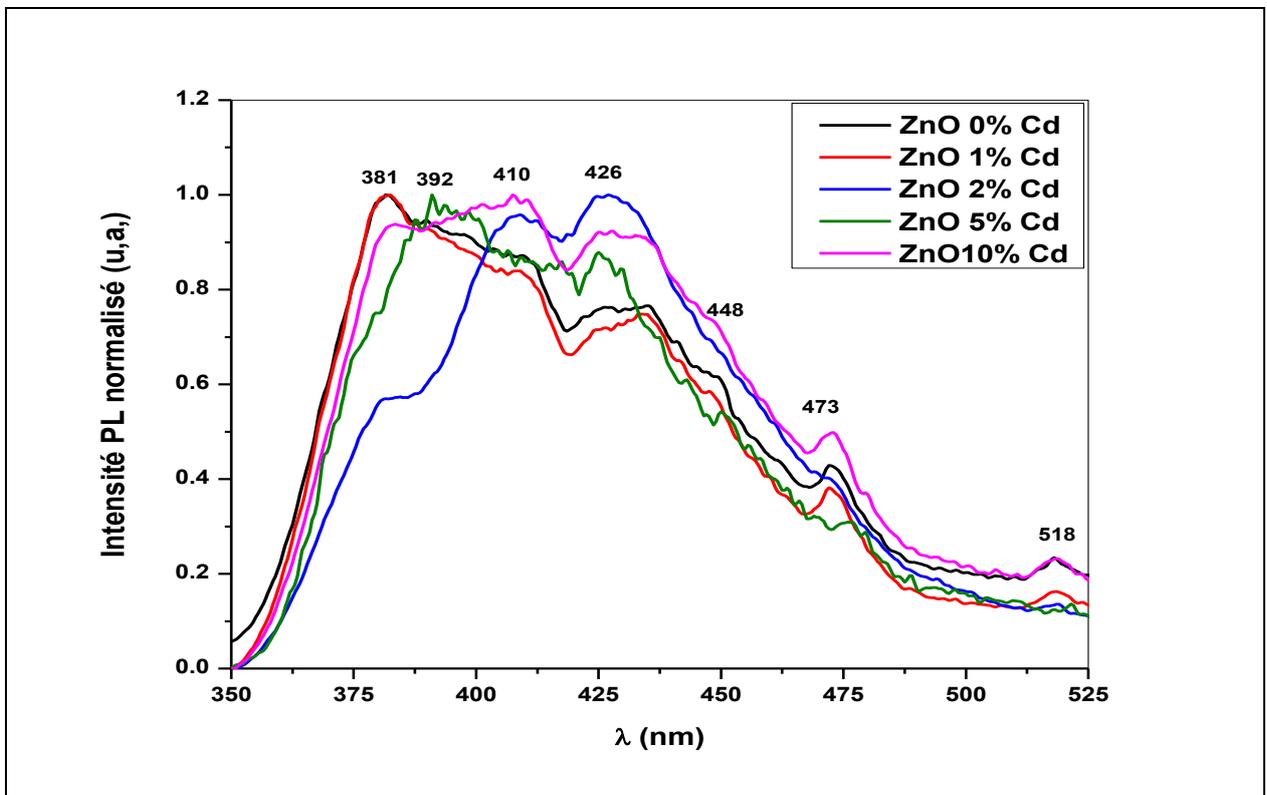


Figure III.14. Spectres d'émission normalisés à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

III. Conclusion

Les couches minces de ZnO pur et dopées par différentes concentrations de Cd (1, 2, 5 et 10% en poids) ont été élaborées par voie Colloïdale déposées sur des substrats en verre, utilisant la méthode Dip-coating. Leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques ont été étudiées. La diffraction des rayons-X montre l'existence de la phase ZnO de structure hexagonal et une deuxième phase CdO de structure cubique est bien cristallisée dans la couche mince de ZnO dopée 10% Cd, les cristallites à l'échelle nanométriques et une légère augmentation des paramètres de maille $a(\text{Å})$ et $c(\text{Å})$ a été attribuée à l'effet du pourcentage de cadmium, la présence des modes de vibration moléculaire actifs en Raman et caractéristiques de l'oxyde de zinc pur et dopées par différentes concentrations de cadmium confirme les résultats DRX et nous pouvons conclure que les résultats de la caractérisation par MEB et AFM sont conforme aux résultats obtenus par DRX. Les spectres RBS expérimentaux et leurs simulations à l'aide du programme universel RUMP détectent des signaux qui correspondent aux éléments de la couche ZnO (Zn, Cd et O) et un gradient de concentration et d'une rugosité importante à l'interface entre le substrat et la couche de ZnO pur et dopées Cd confirme les résultats de la microscopie à force atomique.

Les mesures d'ellipsométrie effectuées constatent que l'introduction du notre dopant (cadmium) influe sur l'indice de réfraction du ZnO ainsi que l'épaisseur des couches. Une diminution du gap optique de 3.23 jusqu'à 3.06 eV quand la concentration de cadmium augmente de 0 à 10% . La photoluminescence des films a montré des émissions ultraviolettes (UV) et visibles liées à des défauts et confirme les résultats de la transmission.

Références

- [1] Base des données JCPDS X' Pert HighScore version 1. (2004).
- [2] M. Ghosh , A.K. Raychaudhuri, *Nanotechnology* 18 (2007) 115618.
- [3] H. Benelmadjat, N. Touka, B. Harieche, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, *Opt. Mater.* 32 (2010) 764-767.
- [4] A. Khan, *J. Pak. Mater. Soc.* 4 (2010) 5-9.
- [5] A. V. Kolobov, Y. Maeda et K. Tanaka, *Journal of Applied Physics* 88 (2000) 3285.
- [6] A. Milleville, L. Bellot-Gourlet, B. Champagnon, D. Santallier, *Revue d'Archéométrie* 27 (2003) 123-130.
- [7] F.J. Manjon, B. Mari, J. Serrano, A.H. Romero, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 053516-053519.
- [8] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J.Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [9] K. Kaviyarasu, E. Manikandan, J. Kennedy, M. Jayachandran, *Mater. Lett.* 120 (2014) 245.
- [10] A. Mahroug, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri, Constantine (2015).
- [11] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751.
- [12] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films* Vol. 348 (1999) 165.
- [13] A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chandhuri, A.K. Pal, *Thin Solid Films* 204 (1991) 255-264.
- [14] D.M. Carballada-Galicia, R. Castanedo-Pérez, O. Jiménez-Sandoval, S. Jiménez-Sandoval, G. Tores-Dalgado, C.L. Zuniga-Romero, *Thin Solid Films* 371(2000) 105-108.
- [15] S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 245403.
- [16] U. N. Maiti, P. K. Ghosh, F. Ahmed, M. K. Mitra, K. K. Chattopadhyay, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 41 (2007) 87.
- [17] T. Samuel, S. k. EsubBasha, E. Yugala, K. D. Satish, J. Suresh, K. I. Krishnaveni, K. J. M. S. Spandana, D. Subbarao, K. R. Rao, *International Journal of Science and Research* 32(2014).
- [18] P. Li, S. Wang, J. Li, Y. Wei, *J. Lumin.* 132 (2012) 220.
- [19] M. Li, J. Xu, X. Chen, X. Zhang, Y. Wu, P. Li, X. Niu, C. Luo, L. Li, *Superlattices Microstruct.* 52 (2012) 824.
- [20] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, *Applied Physics Letters* 68 (1996) 403.
- [21] S.A. Studnikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 84 (1998)2287.

Chapitre IV

Caractérisation des échantillons élaborés par voie sol-gel

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons rapporter les résultats de la caractérisation des couches minces de ZnO pures et dopées par différentes concentrations de cadmium (Cd) (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) élaborées par voie Sol-gel et déposées sur des substrats en verre et en silicium par la technique Dip-coating.

II. Caractérisations des couches minces de ZnO pur et dopées Cd déposées sur verre

II.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure IV.1 montre la superposition des diffractogrammes de la diffraction des rayons X sur les couches minces de ZnO pur et dopées par différentes concentrations de Cd (1, 2, 5 et 10% en poids), déposées sur des substrats en verre. Ces diffractogrammes ont été réalisées sur un diffractomètre X' Pert Pro de Philips ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) dont l'intervalle de diffraction en 2θ est $[20^\circ-80^\circ]$ avec un pas de balayage de 0.01° et une vitesse de balayage de $0.33^\circ/\text{min}$.

La cristallinité de la phase, l'identification de phase, les paramètres de la maille ainsi que la taille moyenne des cristallites et les contraintes ont été déterminés après dépouillement des diffractogrammes de DRX en utilisant toujours le logiciel X' Pert HighScore Plus de Philips. On remarque que tous les diffractogrammes présentent un pic de diffraction (plus intense) situé autour de 34.5° et son harmonique (de faible intensité) situé autour de 72.5° (tableau IV.1). Ces pics correspondent au plan (002) et son harmonique (004) du ZnO de structure hexagonale (JCPDS card N° 00-036-1451) [1]. Ces couches présentent donc une orientation préférentielle selon le plan (002). X.L. Xu et al, T.K. Subramanyam et al, R. Al Asmar et al et A. Taabouche et al ont rapporté le même résultat dans leurs travaux [2-5]. Cette orientation préférentielle est attribuée à l'énergie de surface minimale pour laquelle le plan c est le plan le plus dense [5-10]. On note une augmentation de l'intensité du pic (002) avec l'augmentation de la concentration du dopage (jusqu'à 5%) puis elle décroît légèrement pour le cas du 10% (tableau IV.1). On remarque aussi que la position du pic (002) shift vers les petites angles. Ce shift est dû probablement à la contraction de la maille (tableau IV.2).

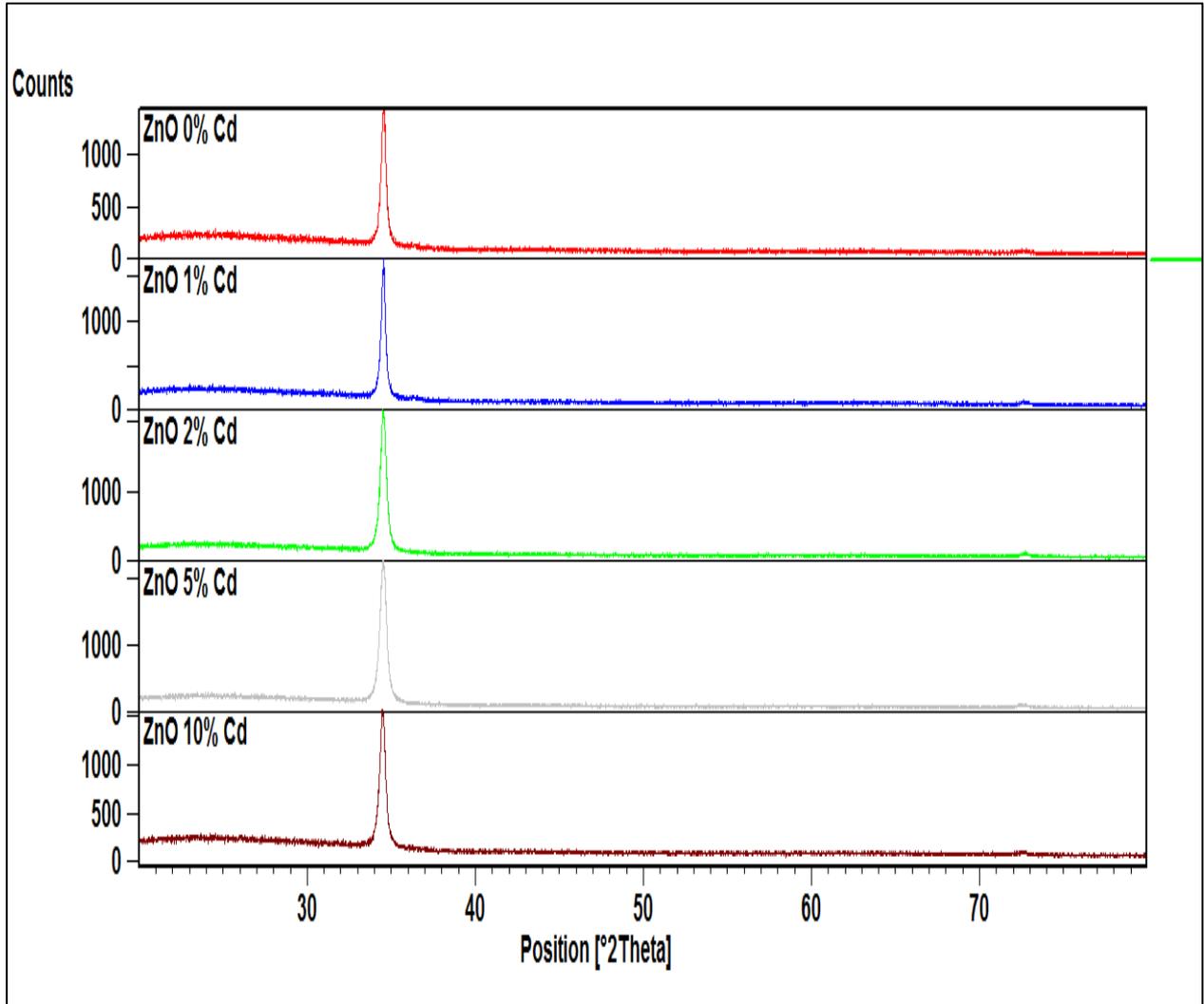


Figure IV.1. Superposition des Diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

Le traitement des diffractogrammes de diffraction des rayons X des différentes couches par le programme X' Pert HighScore plus est représenté sur la figure IV.2. Les plans (002) et sont harmonique (004) sont bien mis en évidence. Ce traitement nous a permis de calculer les tailles des cristallites du ZnO, les contraintes dans nos couches et les paramètres de mailles a et c , les résultats sont regroupés dans les tableaux IV.1 et IV.2.

La figure IV.3 montre l'évolution de a (Å) et c (Å), en fonction du dopage. On remarque aussi que les paramètres de maille a (Å) et c (Å) augmentent avec l'augmentation du pourcentage du Cd. En effet sa valeur varie respectivement de (3.2379 Å) et (5.1920 Å) pour 0% Cd jusqu'à (3.2495 Å) et (5.2023 Å) pour 10% Cd.

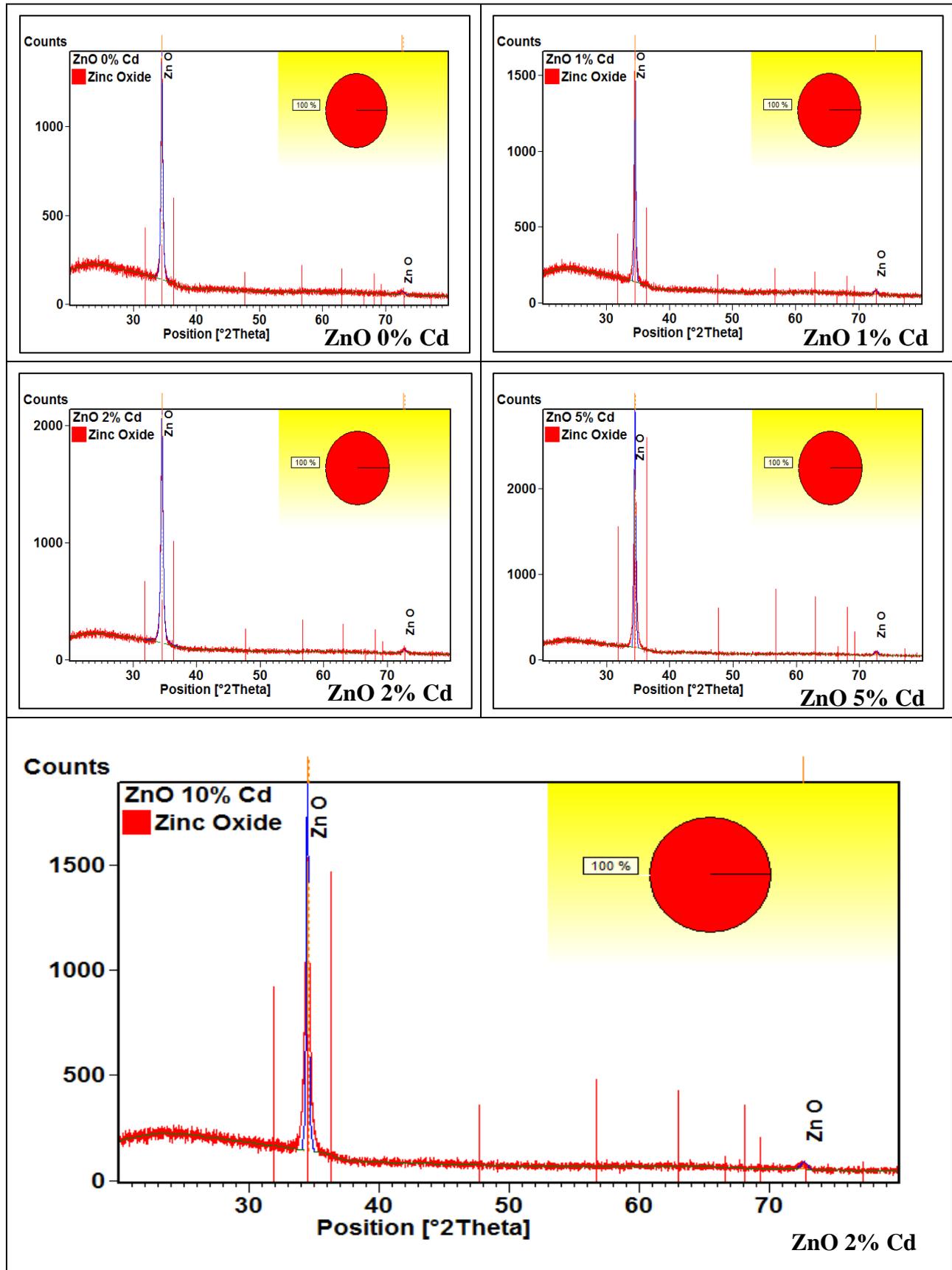


Figure IV.2. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore Plus de Philips, des Diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

Echantillons	Phases	FWHM	2 θ Pics plus intenses	hkl	d_{hkl}	D (Å)	D _{moy} (nm)
ZnO 0% Cd	ZnO	0.3042	34.522	002	2.59599	300	30.0
ZnO 1% Cd	ZnO	0.2962	34.499	002	2.59770	309	30.9
ZnO 2% Cd	ZnO	0.4074	34.499	002	2.59771	219	21.9
ZnO 5% Cd	ZnO	0.4354	34.491	002	2.59827	204	20.4
ZnO 10% Cd	ZnO	0.3904	34.452	002	2.60113	229	22.9

Tableau IV.1. Valeurs de la taille des cristallites des nanostructures de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

Echantillons	Phases	Structure	a (Å)	c (Å)	e _{zz}	C ₃₃ film	σ (GPa)
ZnO 0% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2379	5.1920	0.00280	211.146	-1.2720
ZnO 1% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2402	5.1954	0.00215	210.596	-0.9730
ZnO 2% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2452	5.1955	0.00213	210.579	-0.9638
ZnO 5% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2478	5.1965	0.00194	210.419	-0.8769
ZnO 10% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2495	5.2023	0.00083	209.486	-0.3727

Tableau IV.2. Valeurs des paramètres de maille et les contraintes des nanostructures de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

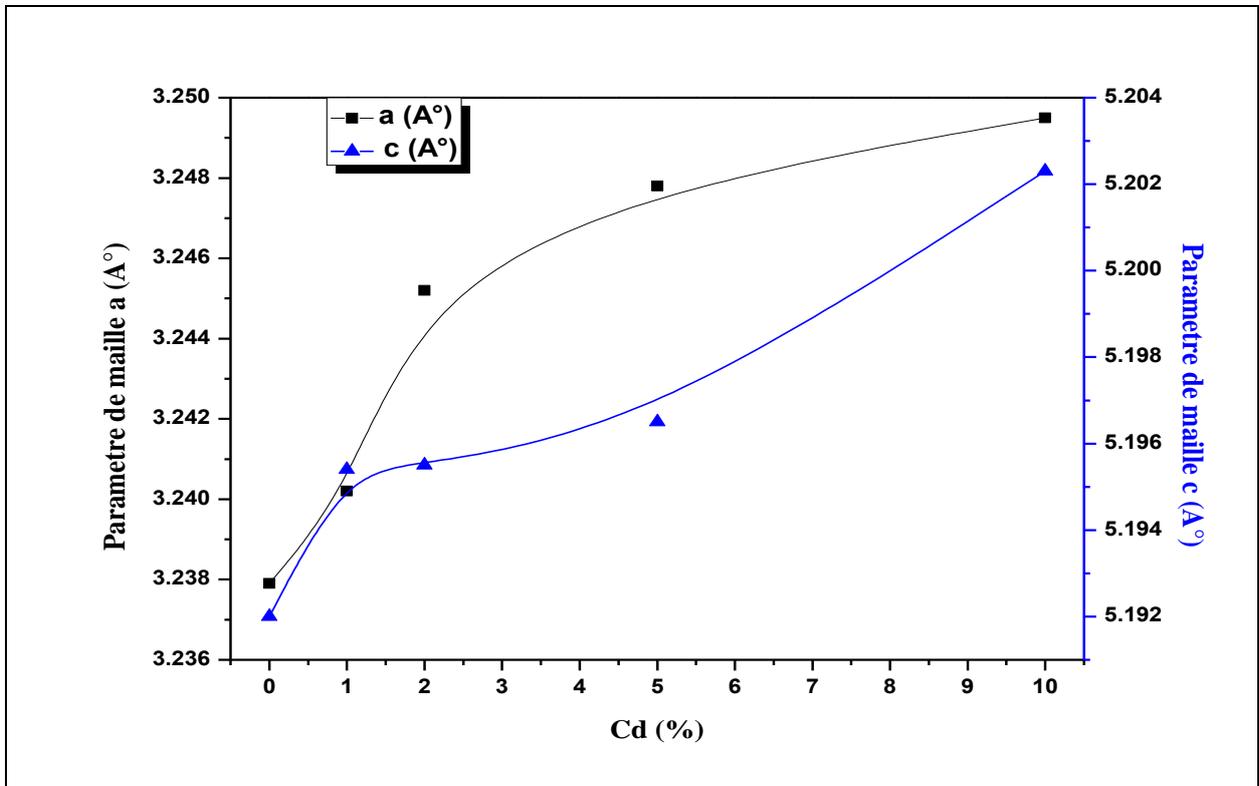


Figure IV.3. L'évolution des paramètres de maille a (Å) et c (Å) des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

La figure IV. 4 présente l'évolution de la taille des cristallites et des microcontraintes. On constate que la taille des cristallites $D(\text{nm})$ diminue avec l'augmentation du dopage. Alors que les microcontraintes σ augmentent. Le signe des contraintes exercées sur les cristallites de ZnO est négatif, ce qui signifie que les contraintes sont compressives. Cela se traduit par le fait que la maille subit des contractions.

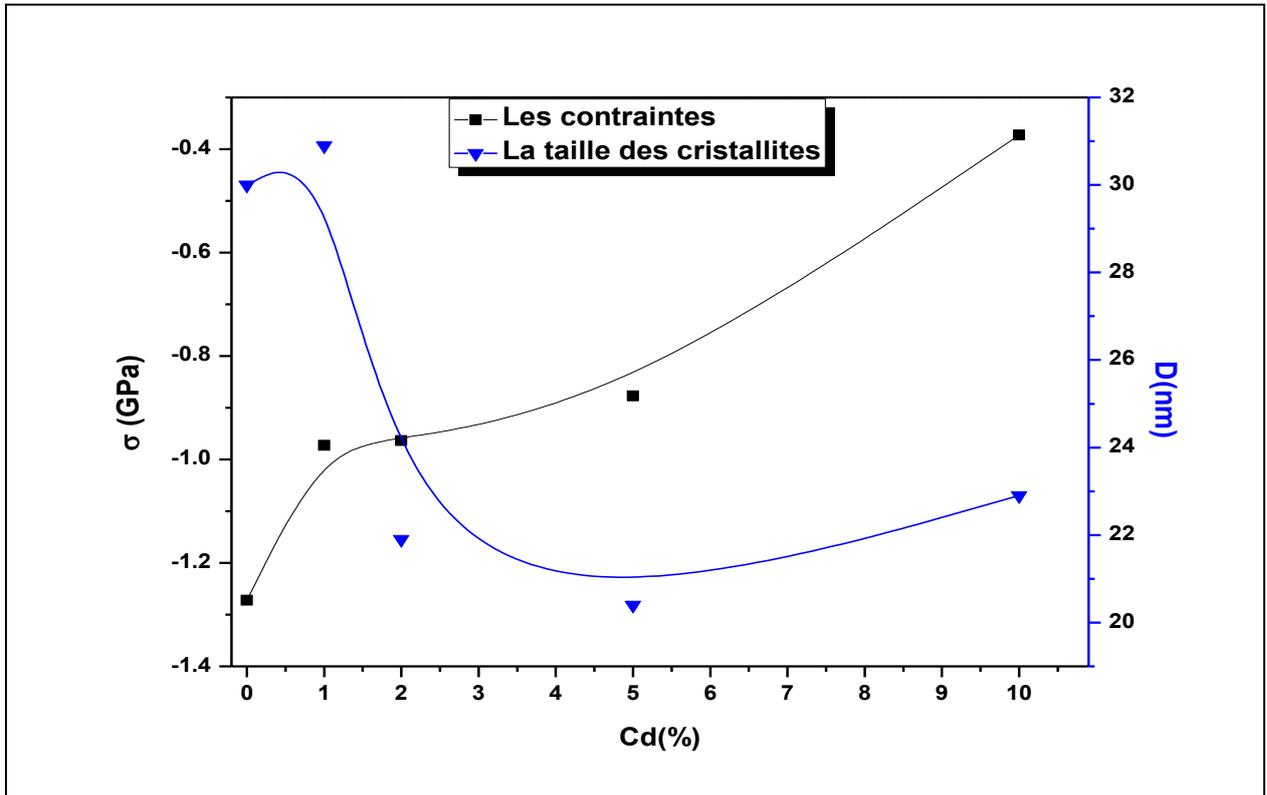


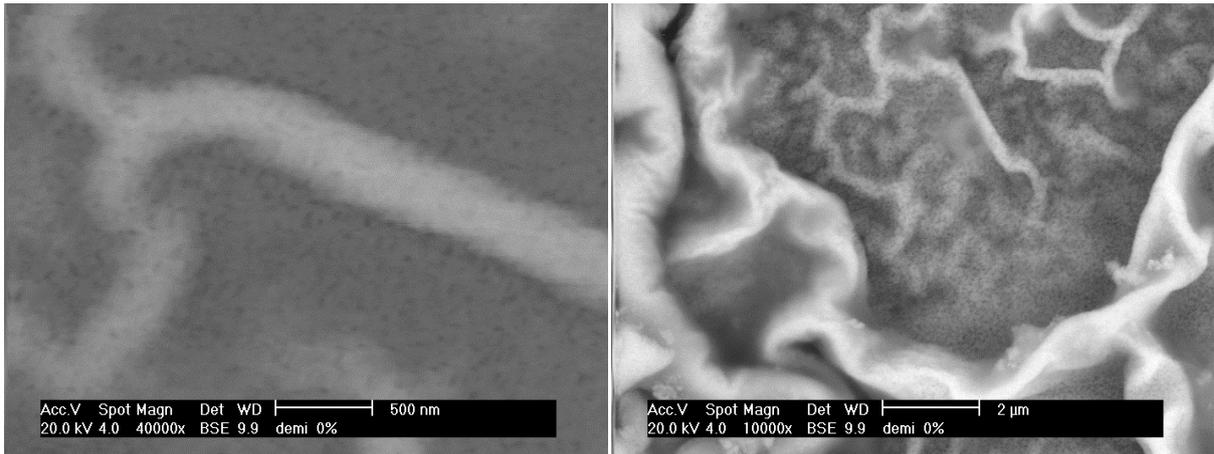
Figure IV.4. L'évolution de la taille des cristallites et les contraintes des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

II.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

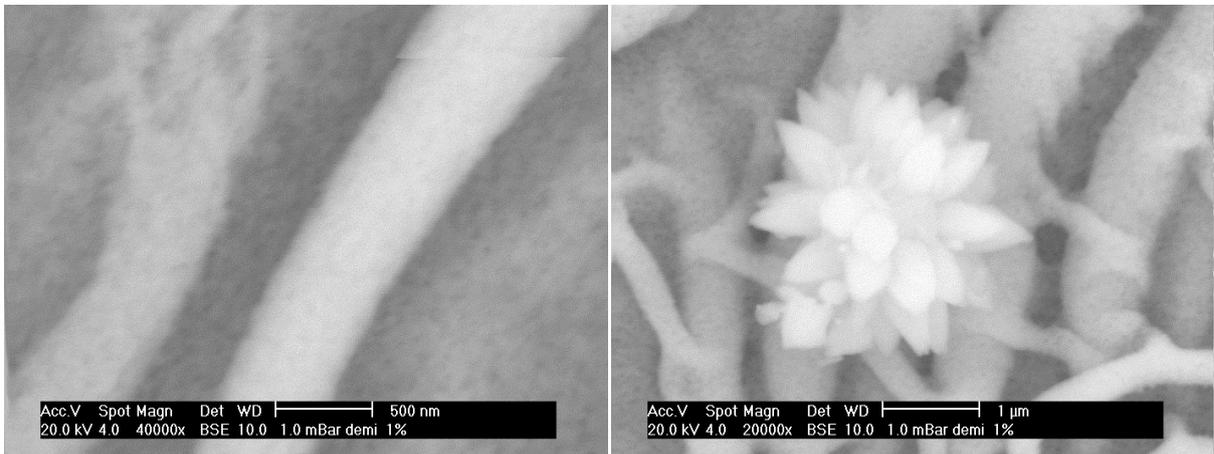
Les images du microscope électronique à balayage (MEB) des couches minces de ZnO pur et dopées par différentes concentrations de Cd (1, 2, 5 et 10% en poids) sont représentées sur la figure IV.5.a,b,c,d,e.

Ces images indiquent que les couches sont de structure granulaire dont les grains sont très petits et nanométriques. On remarque aussi la présence d'îlots à la surface de tous les échantillons, ces derniers se développent avec l'augmentation du taux de dopage en structures de directions aléatoires. En plus de ces structures, on observe une forme de fleur pour le cas du dopage par 1% Cd (figure IV.5.b) et une structure de type ganglion pour le dopage 10% Cd (figure IV.5.e).

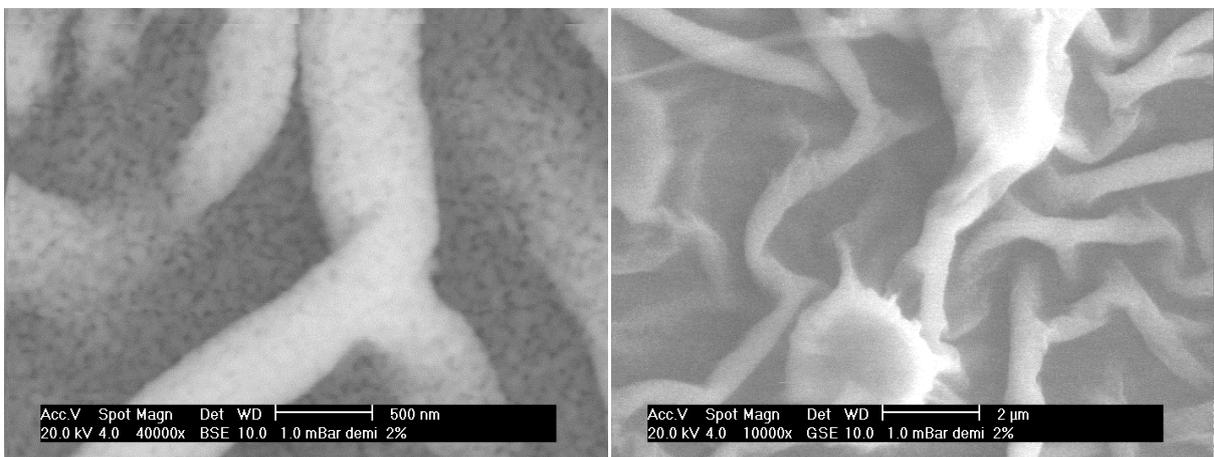
a- ZnO 0% Cd



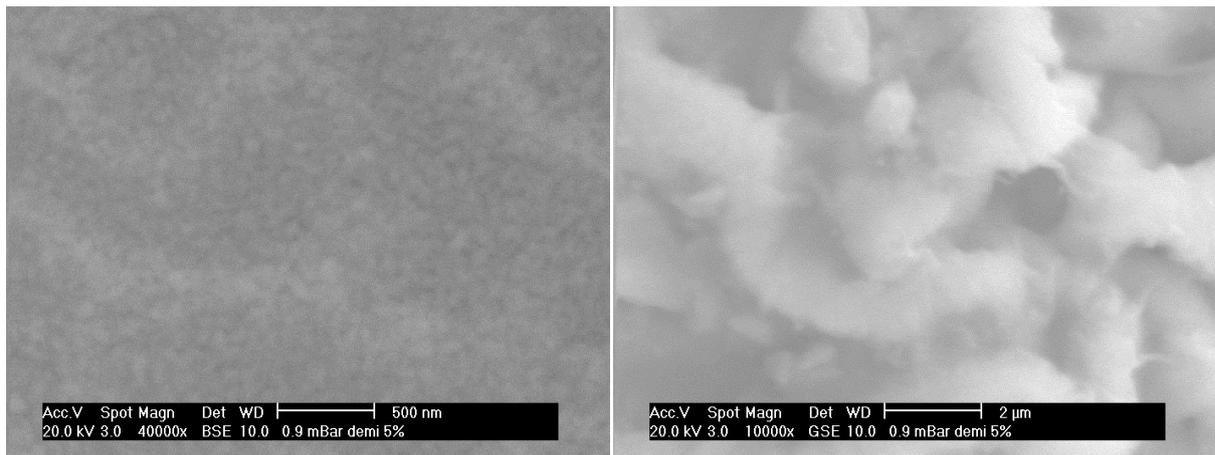
b- ZnO 1% Cd



c- ZnO 2% Cd



d- ZnO 5% Cd



e- ZnO 10% Cd

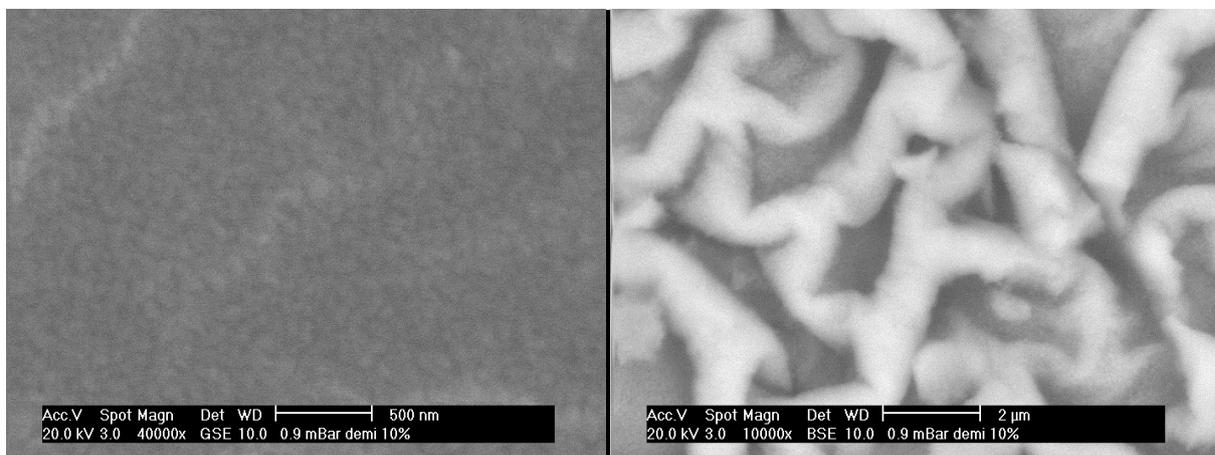


Figure IV.5.a,b,c,d,e. La morphologie des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) respectivement.

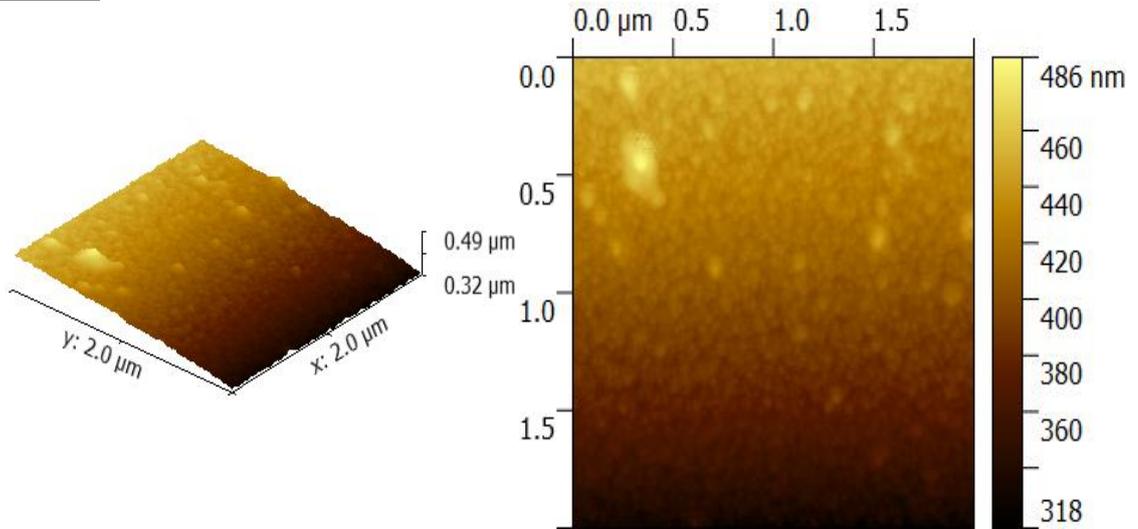
II.3. Microscopie à force atomique (AFM)

La figure IV.6 représente les images de la microscopie à force atomique à 2D et 3D des couches minces de ZnO pur et dopées par différentes concentrations de Cd (1, 2, 5 et 10% en poids). Sur ces images, on remarque que les tailles cristallites formant nos couches sont nanométriques. On peut noter également que l'accroissement du dopage par cadmium provoque la diminution de la taille des grains (cristallites) ou nanocristallite.

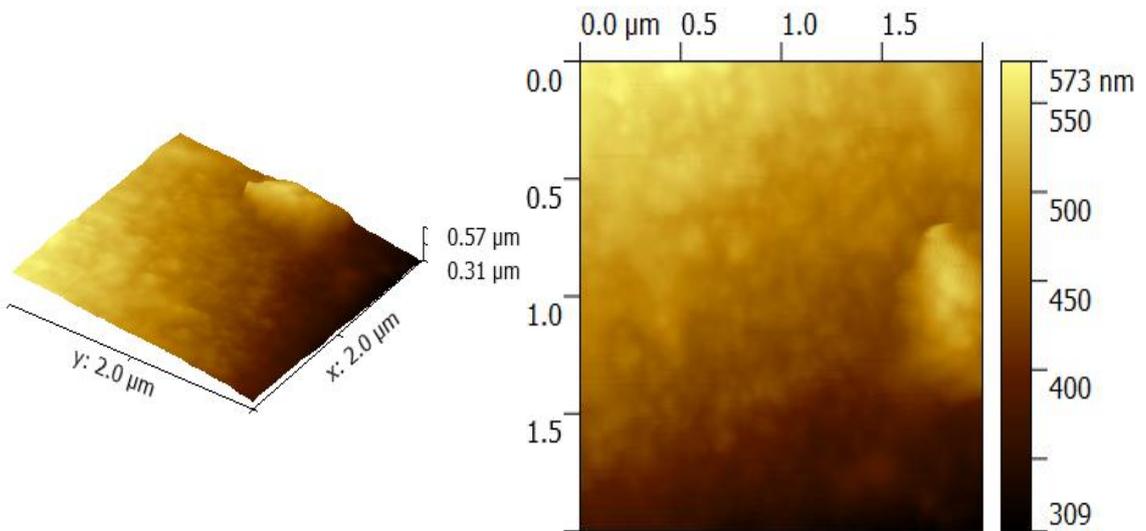
La rugosité (R_a et R_q (RMS)) de nos couches augmente au fur et à mesure que le pourcentage de cadmium augmente, elles passent de 2.1 et 2.6 nm pour ZnO pur à 3.2 et 4.1 nm pour celle dopée 10% Cd, rapporté le même résultat avec les travaux de A. Mahroug [11]. Donc, un minimum de rugosité est obtenu par un faible pourcentage de dopant.

Les valeurs de R_a et R_q sont regroupées dans le tableau IV.3:

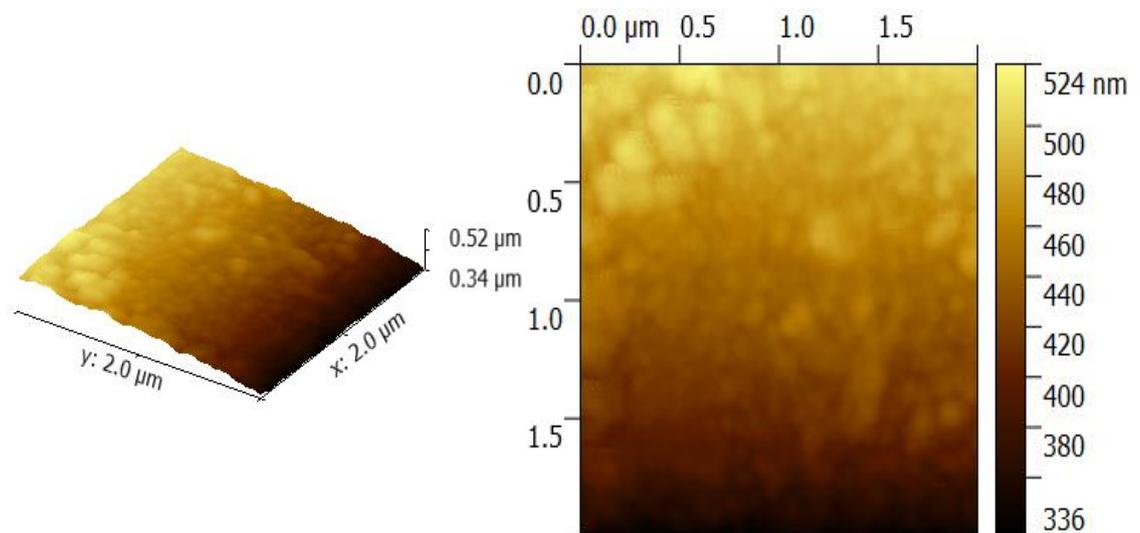
a- ZnO 0% Cd



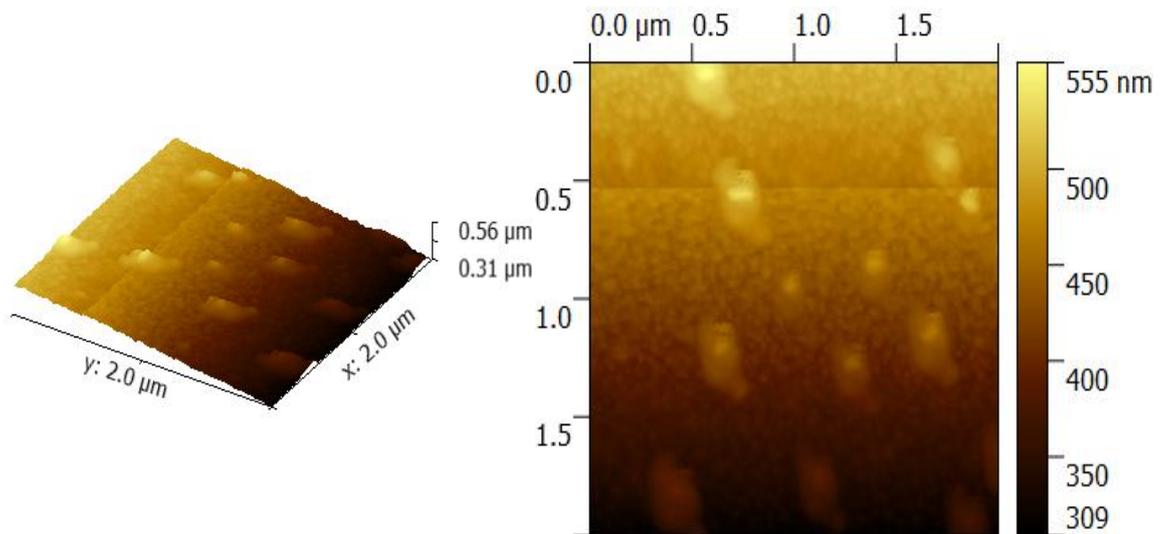
b- ZnO 1% Cd



c- ZnO 2% Cd



d- ZnO 5% Cd



e- ZnO 10% Cd

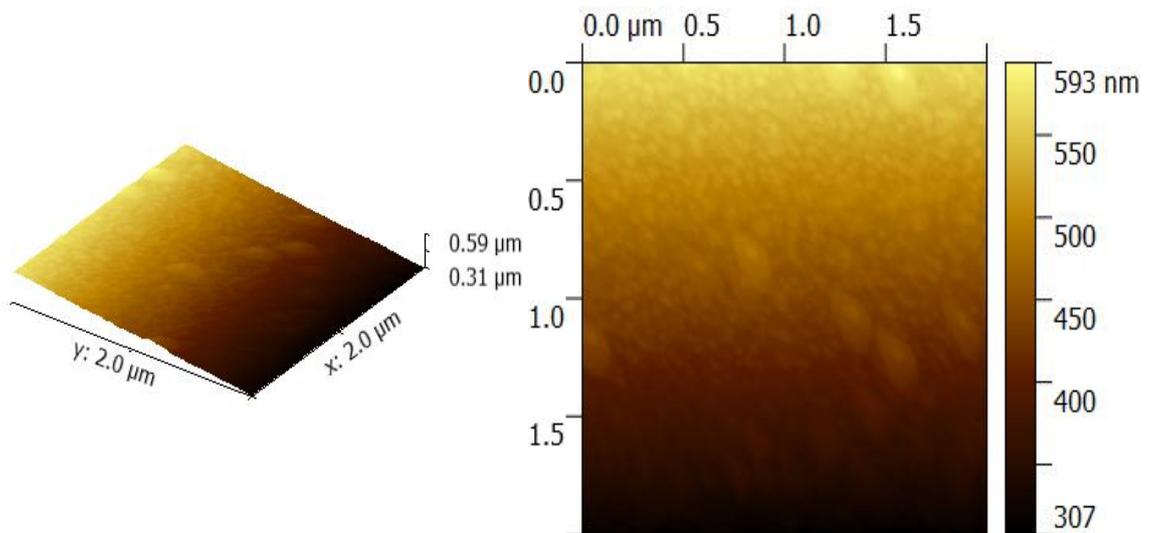


Figure IV.6.a,b,c,d,e. Images AFM à 2 et 3 dimensions des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) respectivement.

Couches minces	R_a (nm)	R_q (RMS) (nm)
ZnO 0% Cd	2.1	2.6
ZnO 1% Cd	2.2	2.8
ZnO 2% Cd	2.4	3.1
ZnO 5% Cd	3.2	3.9
ZnO 10% Cd	3.2	4.1

Tableau IV.3. Rugosités des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

II.4. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

L'analyse par RBS, nous a permis de déterminer la composition et l'épaisseur de nos couches. Les spectres RBS expérimentaux et leurs simulations à l'aide du programme universel RUMP des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) sont représentés dans la figure IV.7.

Les spectres expérimentaux simulés montrent bien la présence des signaux énergétiques relatifs aux éléments constituant la couche de ZnO (pic à ~ 1.55 MeV et à ~ 0.7 MeV correspondant respectivement aux Zn et O). On trouve aussi un pic situé à ~ 1.70 MeV correspondant au Cd. En plus de ces pics, un autre est observé à ~ 1.1 MeV relatif au Si (l'origine du Si est le verre).

A partir du signal de Cd dans la figure III.7, on peut constater qu'il y a une différence entre la concentration nominale et mesurée de Cd. Ceci peut être expliqué par la faible solubilité du Cd dans ZnO et est aussi lié probablement à la différence des rayons ioniques entre les éléments Zn et Cd ($Zn^{+2}:0.60 \text{ \AA}$ et $Cd^{+2}:0.78$ [12]). Une pente significative est observée vers les faibles énergies, un peu plus importante que celle du zinc. Ceci suggère la présence d'un gradient de concentration et d'une rugosité importante à l'interface entre le substrat et la couche de ZnO pur et dopées Cd. Ceci confirme les résultats de la microscopie à force atomique.

Les valeurs de l'épaisseur et la composition atomique des films sont représentées dans le tableau IV.4.

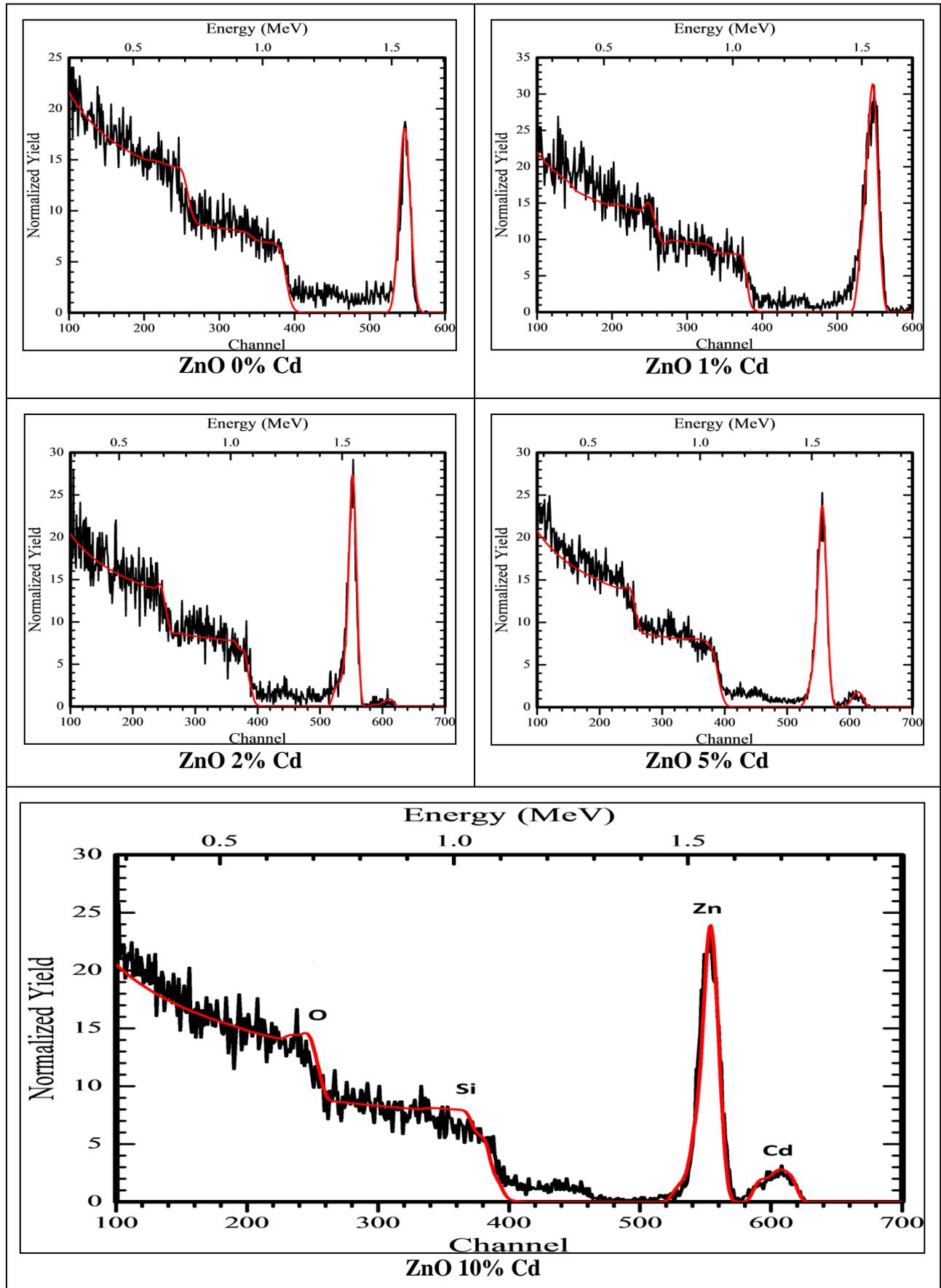


Figure IV.7. Spectres RBS expérimentaux et simulés des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

Couche mince	Épaisseur de la sous-couche (Å)	Compositions de la sous-couche (% at.)
ZnO 0% Cd	450.00	Zn 50.000 + O 50.000
	350.00	Zn 05.000 + O 95.000
	4000.00	O 70.000 + Si 30.000
	25000.00	O 66.000 + Si 34.000
ZnO 1% Cd	670.00	Zn 50.000 + O 49.300 + Cd 0.700
	1000.00	Zn 15.000 + O 85.000
	4000.00	O 65.000 + Si 35.000
	5000.00	O 60.200 + Si 40.000
ZnO 2% Cd	20000.00	O 66.000 + Si 34.000
	500.00	Zn 50.000+O 49.500 + Cd 0.500
	700.00	Zn 10.000 +O 79.700 + Cd 0.300 + Si 10.000
	1500.00	Zn 2.800 + O 67.100 + Cd 0.100 + Si 30.00
ZnO 5% Cd	400.00	O 65.000 + Si 35.000
	20000.00	O 66.000 + Si 34.500
	500.00	Zn 49.500 + O 49.500 + Cd 1.000
	700.00	Zn 10.000 + O 79.700 + Cd 0.800 + Si 9.500
ZnO 10% Cd	1000.00	Zn 2.800 + O 67.100 + Cd 0.100 + Si 30.00
	3000.00	O 65.000 + Si 35.000
	20000.00	O 66.000 + Si 34.000
	400.00	Zn 49.200 + O 49.500 + Cd 1.300
ZnO 10% Cd	800.00	Zn 11.000 + O 79.700 + Cd 1.200 + Si 8.100
	1200.00	Zn 2.000 + O 72.500 + Cd 0.800 + Si 25.000
	3000.00	O 65.000 + Si 35.000
	20000.00	O 66.000 + Si 34.000

Tableau IV.4. Les épaisseurs et les compositions atomiques déduites de la simulation des spectres RBS des couches de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

II.5. Ellipsométrie

Les mesures d'ellipsométrie effectuées sur nos échantillons ont permis d'avoir le profil d'indice de réfraction n ainsi que l'épaisseur des couches. Les valeurs sont représentées sur le tableau IV.5.

A partir de ces résultats, on constate que l'introduction du Cd influe sur l'indice de réfraction du ZnO. Nos résultats sont presque similaires à ceux trouvés par E.M. Bachari et al [13].

Couches minces	n ($\lambda= 632.8\text{nm}$)	Epaisseur (nm)
ZnO 0% Cd	2.3	132.3
ZnO 1% Cd	2.09	133.5
ZnO 2% Cd	1.86	152.1
ZnO 5% Cd	1.88	152.4
ZnO 10% Cd	2.33	130.6

Tableau IV.5. L'indice de réfraction et l'épaisseur des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

II.6. Spectroscopie UV-Visible

La figure IV.8 montre les spectres de transmission des couches minces de ZnO pur et dopées Cd. Nos échantillons présentent une bonne transmission qui varie entre 70 et 85 % dans le visible et une forte absorption dans le domaine UV.

Le gap optique de nos échantillons est déterminé en utilisant le modèle de Tauc.

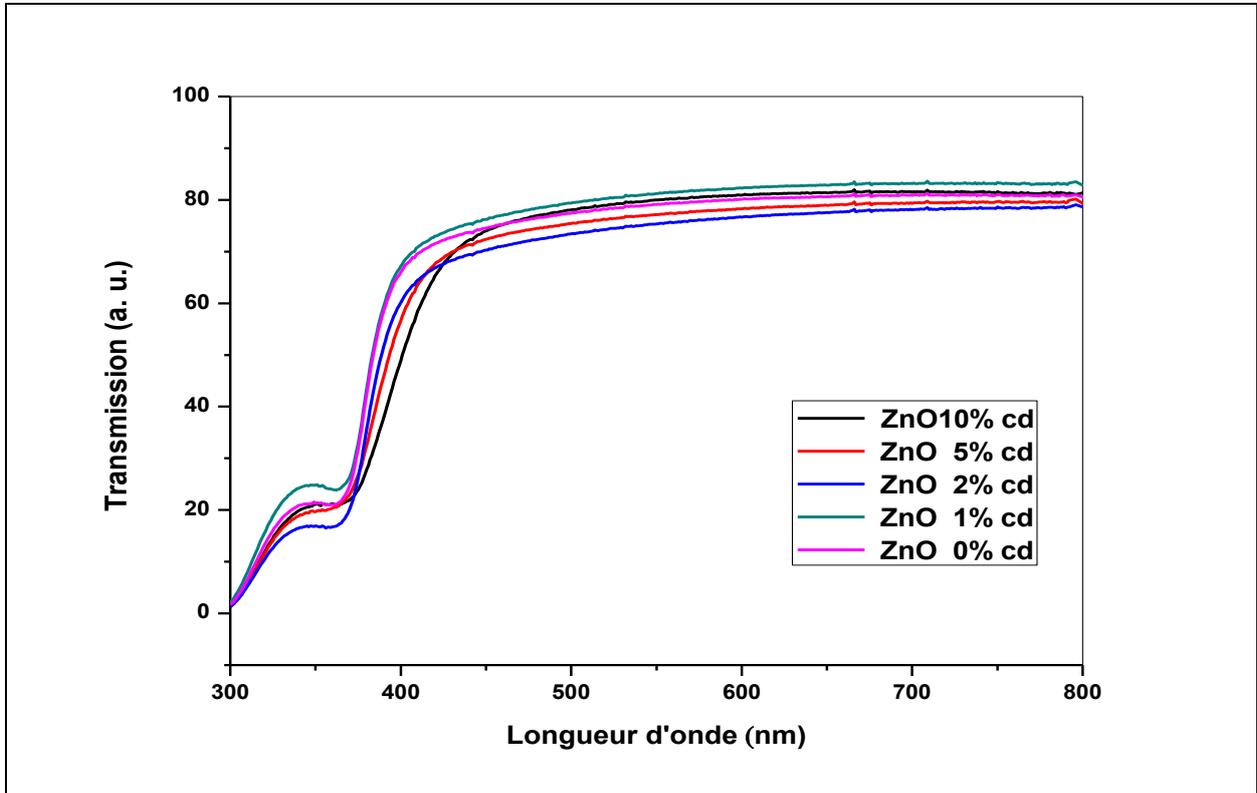


Figure IV.8. Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

La figure IV.9 montre la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour toutes les couches. En extrapolant les courbes $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe de l'énergie, on peut estimer le gap de nos échantillons. Les gaps optiques ainsi déterminées sont estimées à 3.18 eV pour ZnO pur et 3.17, 3.15, 3.07 et 3.02 eV pour les couches minces de ZnO dopées 1, 2, 5 et 10% Cd respectivement.

La figure IV.10 montre la variation du gap optique des couches minces de ZnO pur et dopées Cd. On constate que le gap diminue de 3.18 eV à 3.02 eV quand le dopage par Cd augmente de 0 à 10% en poids sont presque similaires à ceux trouvés par S. Vijayalakshmi et U. N. Maiti [14, 15].

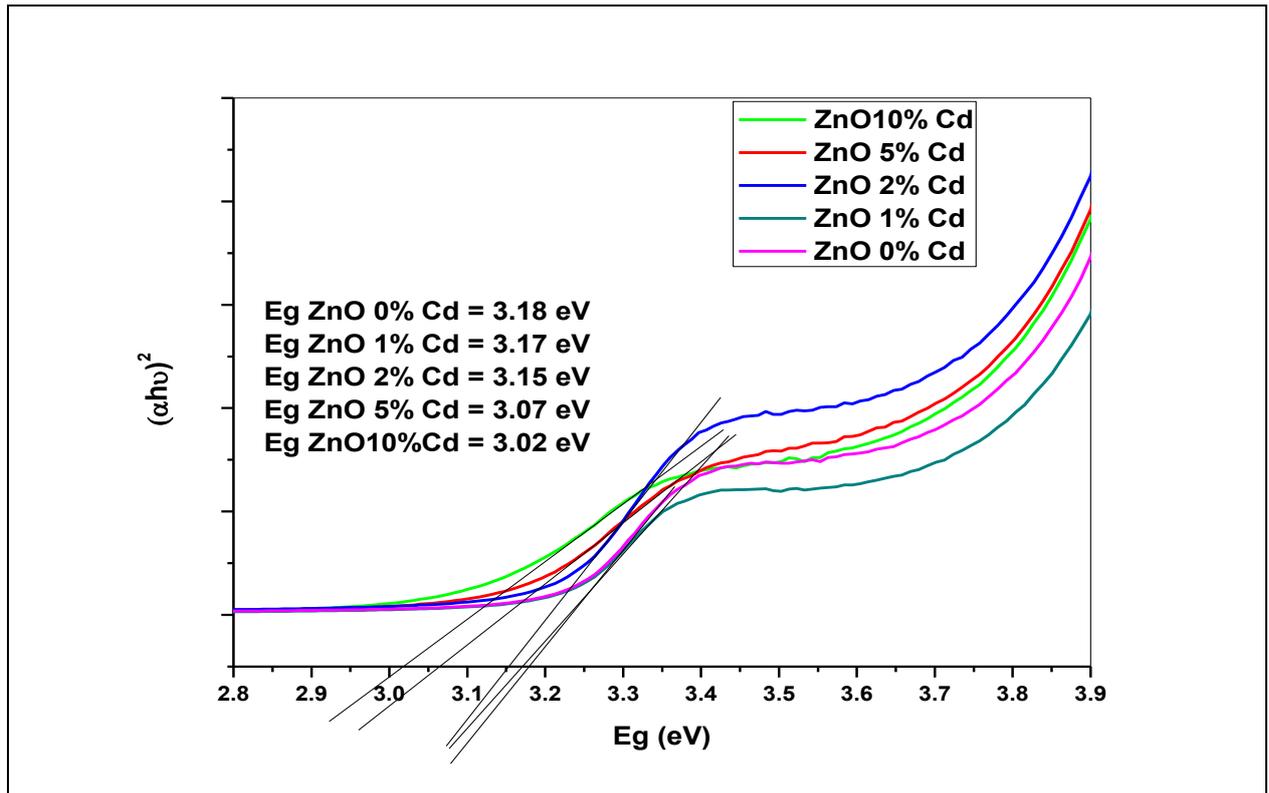


Figure IV.9. Courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de E_g pour des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

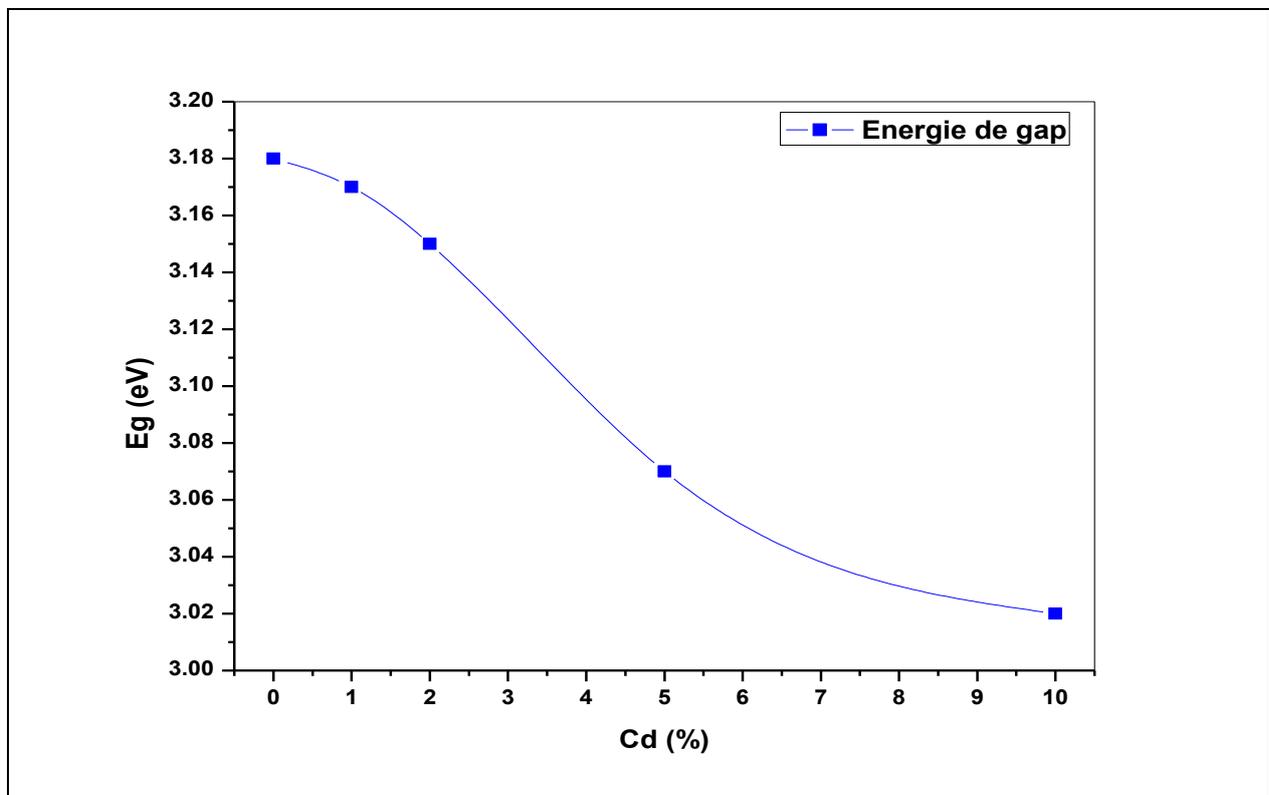


Figure IV.10. Variation du gap optique en fonction du pourcentage de cadmium des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

II.7. Photoluminescence (PL)

Les spectres d'émission de luminescence à température ambiante de nos couches ont été enregistrés (excitation par une lampe à Xénon ($\lambda_{exc} = 250$ nm)) dans les mêmes conditions dans l'intervalle 300 à 600 nm. La figure IV.11 montre les spectres de photoluminescence de la série des échantillons de couches minces ZnO pure et dopés.

Nous avons constaté que l'intensité d'émission de nos échantillons diminuée au fur et à mesure que le dopage augmente, à l'exception du dopage par 2% où la photoluminescence présente une forte intensité

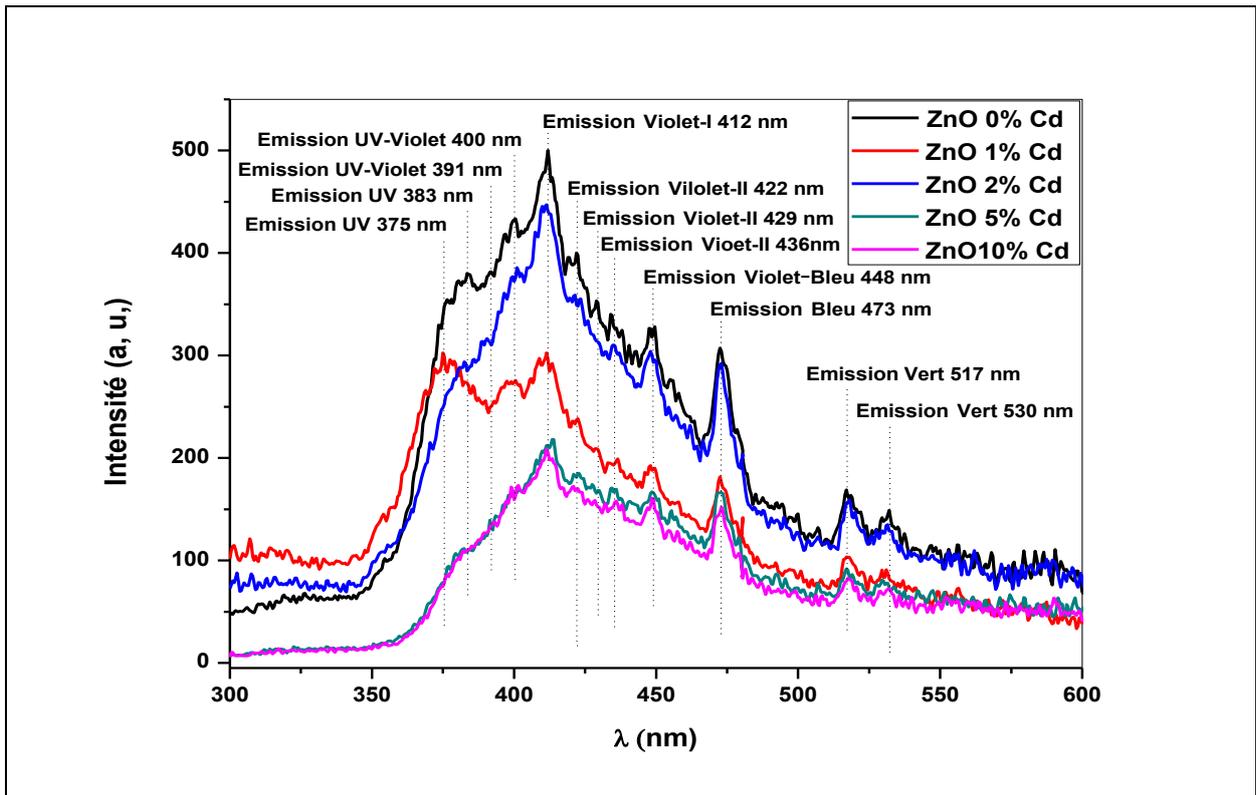


Figure IV.11. Spectres d'émission à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

Tous les échantillons présentent des émissions dans l'UV (à ~ 375 nm (3.31 eV), à ~ 383 nm (3.24 eV), à ~ 391 nm (3.17 eV) et à ~ 400 nm (3.10 eV)) dont l'origine est due à la recombinaison de l'exciton [16,17]. Dans le visible on observe plusieurs pics d'émission situés respectivement à ~ 412 nm (3.01 eV), à ~ 422 nm (2.94 eV), à ~ 429 nm (2.89 eV), à ~ 436 nm (2.84 eV), à ~ 448 nm (2.77 eV), à ~ 473 nm (2.62 eV), à ~ 517 nm (2.40 eV) et à ~ 530 nm (2.34 eV) qui correspondent aux émissions dans le violet, bleu et vert. Ces émissions sont causées principalement par les défauts tels que le zinc en interstitiels et lacunes d'oxygène etc... [18,19].

Avec la variation de l'intensité de pic d'émission UV, on notera aussi un décalage de spectres d'émission observés en fonction du changement de concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10%) du a la diminution du gap d'énergie sont observés à ~ 383.86 nm (3.23 eV), à ~ 385.46 nm (3.22 eV), à ~ 389.6 nm (3.18 eV), à ~ 391.73 nm (3.16 eV) et à ~ 393.86 nm (3.15 eV) respectivement. Donc, le décalage vers le rouge (basse énergie) par rapport au ZnO pur, de l'émission UV avec l'augmentation de la concentration de cadmium et ceci confirme les résultats de la transmission.

Afin de visualiser et comparer les différents pics de luminescence, on a normalisé les spectres de photoluminescence de nos échantillons (figure IV.12).

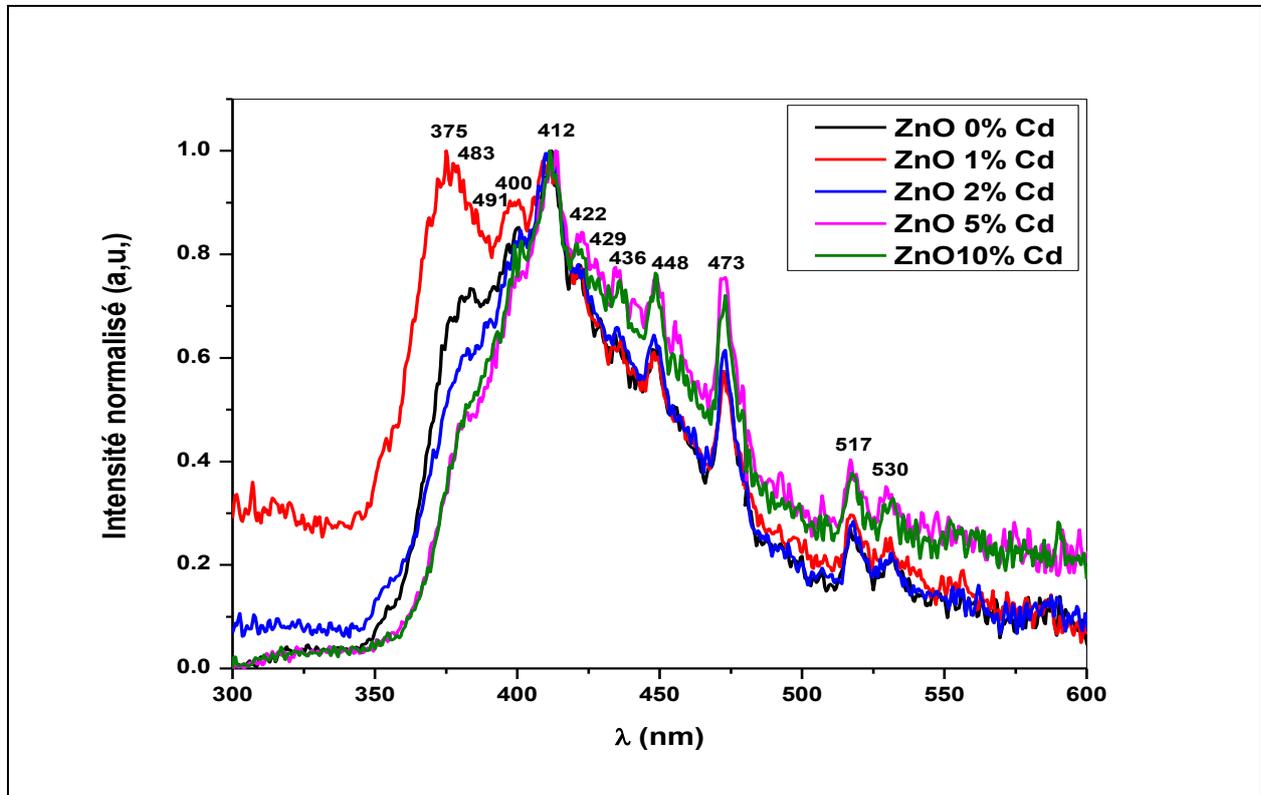


Figure IV.12. Spectres d'émission normalisés à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

III. Caractérisations des couches minces de ZnO pur et dopées Cd déposées sur silicium

III.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure IV.13 montre la superposition des diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pur et dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) déposées sur des substrats en silicium par voie sol-gel. Les conditions d'enregistrement de ces diffractogrammes sont identiques à celles rapportées dans la section caractérisation des couches minces de ZnO pure et dopées Cd déposées sur des substrats en verre.

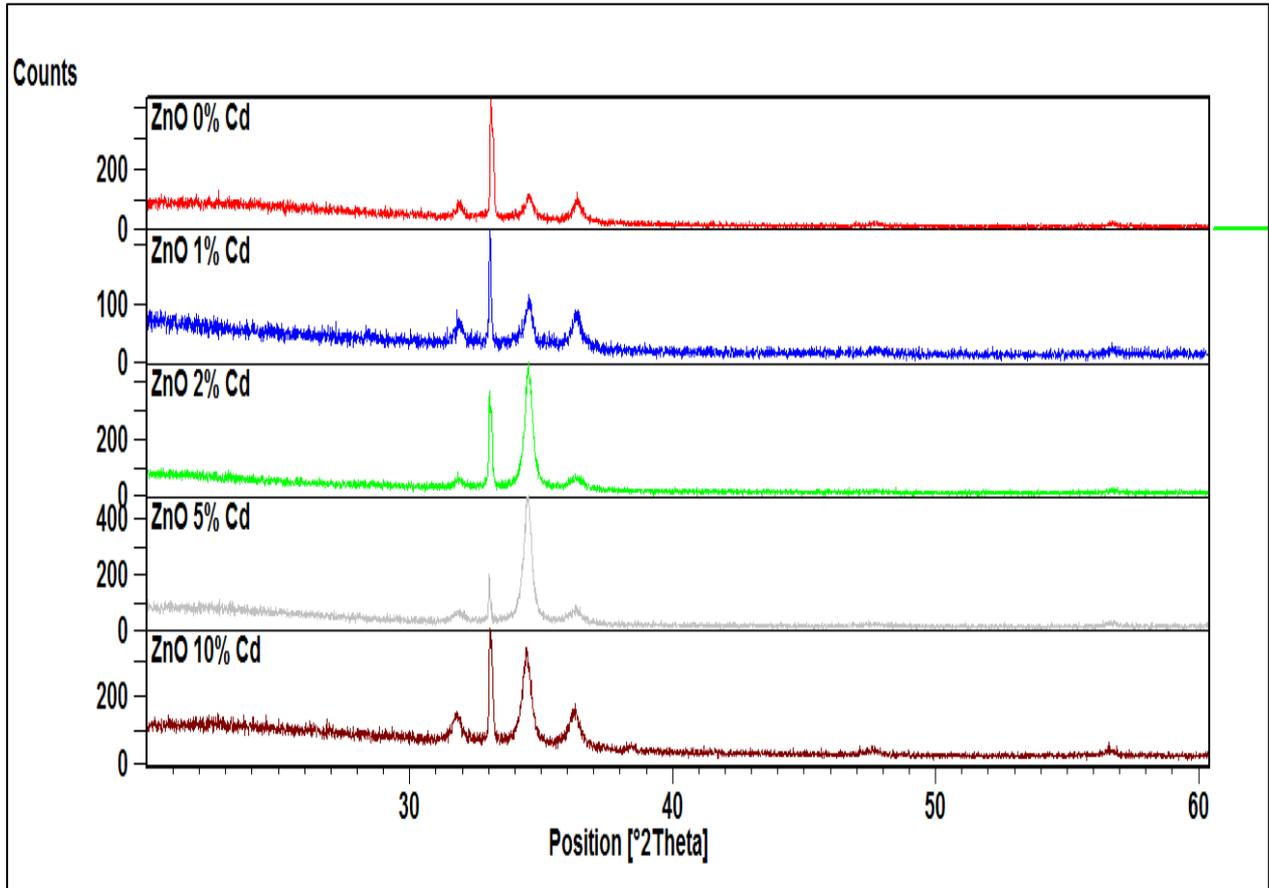


Figure IV.13. Superposition des Diffractogrammes des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

On a aussi procédé de la manière pour identifier la phase, déterminer le paramètre de maille, estimer la taille moyenne des cristallites et calculer les contraintes. Tous les diffractogrammes présentent quatre pics de diffraction trois pics sont attribués à la phase de ZnO de structure hexagonale (JCPDS card N° 00-036-1451) [1]. Alors que le quatrième, situé à 33,052° appartient au silicium de structure cubique (JCPDS card N° 01-072-1088) [1]. Les résultats du dépouillement des diffractogrammes sont présentés dans les tableaux IV.6 et IV.7. Toutes les couches élaborées sont polycristallines. La Figure IV.14 représente le traitement des diffractogrammes des rayons X par le logiciel X' Pert HighScore Plus.

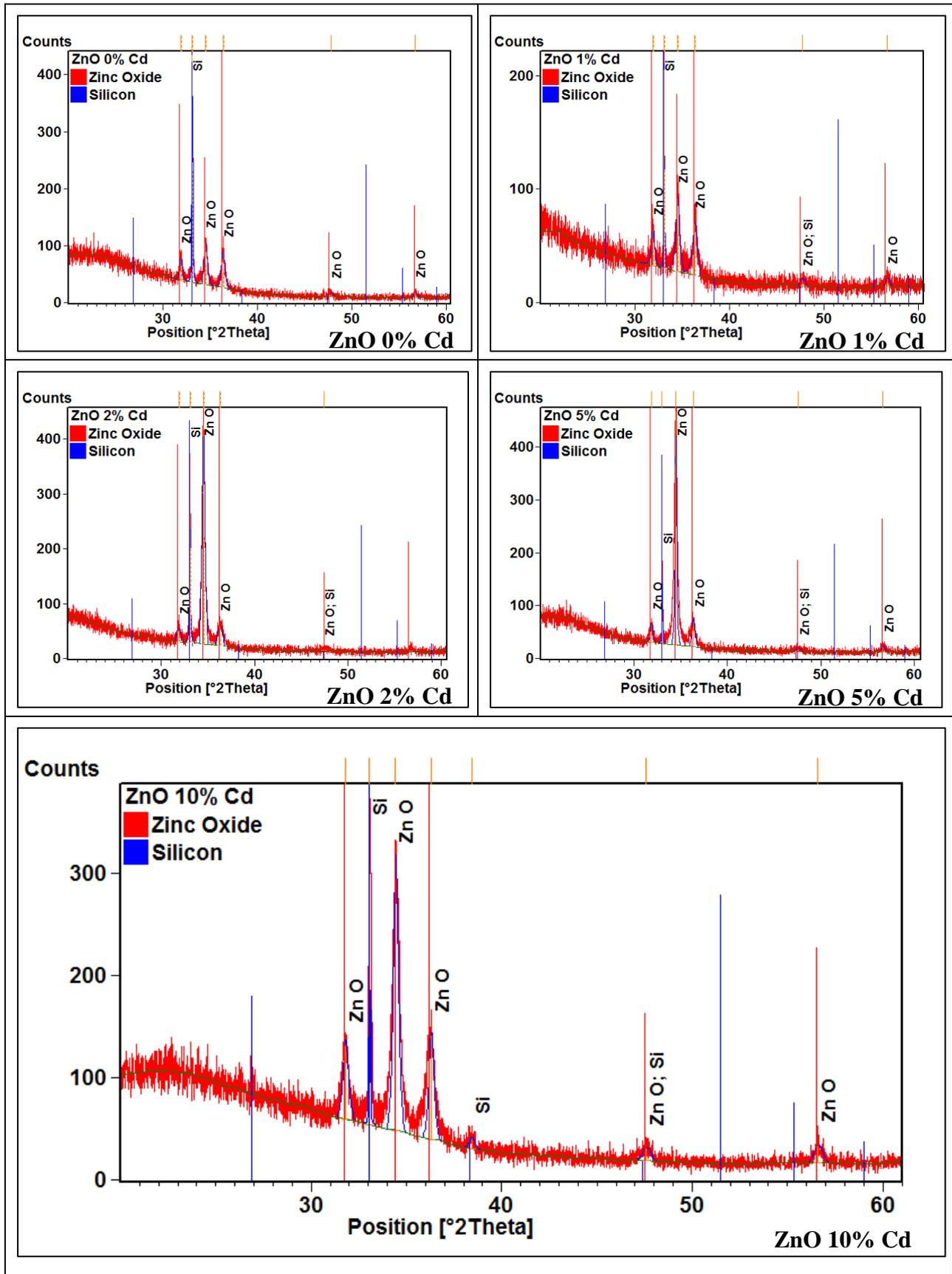


Figure IV.14. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore Plus de Philips, des Diffractogrammes des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

Echantillons	Phases	2 θ _{Pics plus intenses}	FWHM	hkl	d _{hkl}	D(Å)	D _{moy} (nm)
ZnO 0% Cd	ZnO	31.883	0.3451	100	2.80459	260	22.0
		34.508	0.4648	002	2.59704	190	
		36.347	0.4270	101	2.46973	209	
ZnO 1% Cd	ZnO	31.860	0.4131	100	2.80656	213	18.7
		34.490	0.4523	002	2.59811	196	
		36.313	0.5795	101	2.47196	151	
ZnO 2% Cd	ZnO	31.857	0.5109	100	2.80679	171	17.7
		34.493	0.3538	002	2.59831	254	
		36.285	0.8146	101	2.47382	106	
ZnO 5% Cd	ZnO	31.841	0.5403	100	2.80824	161	17.1
		34.457	0.3622	002	2.60073	248	
		36.253	0.8298	101	2.47594	104	
ZnO 10% Cd	ZnO	31.766	0.4388	100	2.81465	202	18.7
		34.422	0.4224	002	2.60335	210	
		36.222	0.5911	101	2.47798	150	

Tableau IV.6. Valeurs de la taille des cristallites des nanostructures de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

Echantillons	Phases	Structure	a (Å)	c (Å)	e _{zz}	C _{33 film}	σ (GPa)
ZnO 0% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2438	5.1941	+0.00240	210.807	-1.0877
ZnO 1% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2445	5.1962	+0.00200	210.470	-0.9043
ZnO 2% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2448	5.1966	+0.00192	210.402	-0.8677
ZnO 5% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2461	5.2015	+0.00098	209.611	-0.4406
ZnO 10% Cd	ZnO	Hexagonal	3.2483	5.2067	-0.00002	208.774	+0.0089

Tableau IV.7. Valeurs des paramètres de maille et des contraintes des nanostructures de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

On remarque que les paramètres de maille a(Å) et c(Å) augmentent avec l'augmentation du dopage. Les contraintes sont tous compressives à l'exception, pour le dopage par 10%, elles sont extensives. La Figure IV.16 montre l'évolution de la taille des cristallites et les contraintes. On constate que la taille des cristallites D(nm) diminue avec l'augmentation du dopage. Par contre, les contraintes σ varient dans le même sens que le dopage.

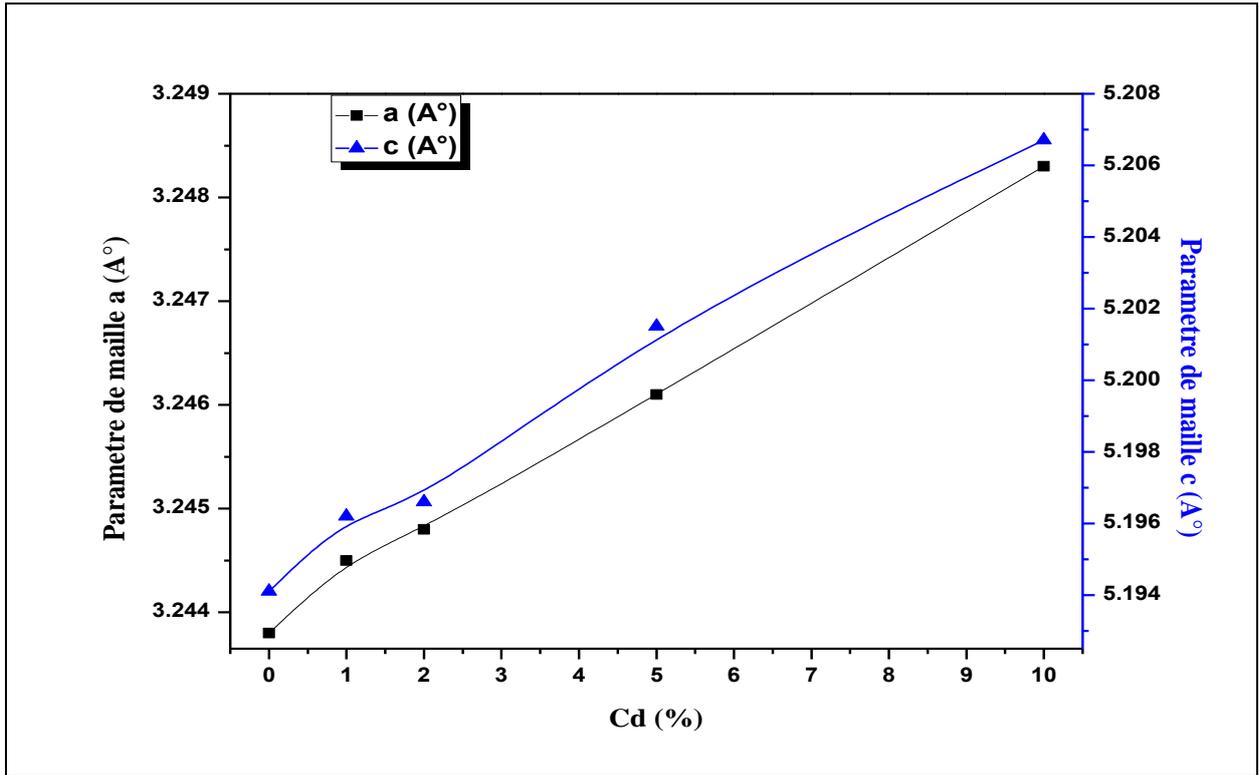


Figure IV.15. L'évolution des paramètres de maille $a(\text{Å})$ et $c(\text{Å})$ des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

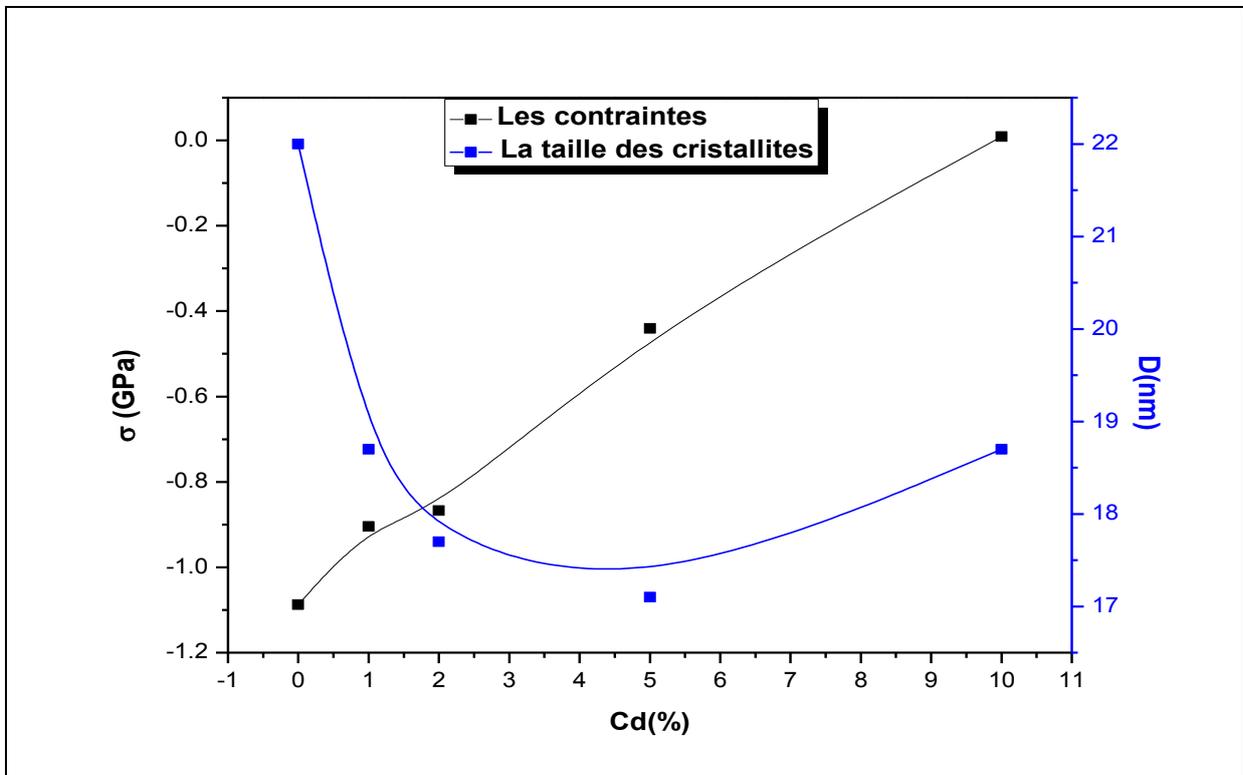
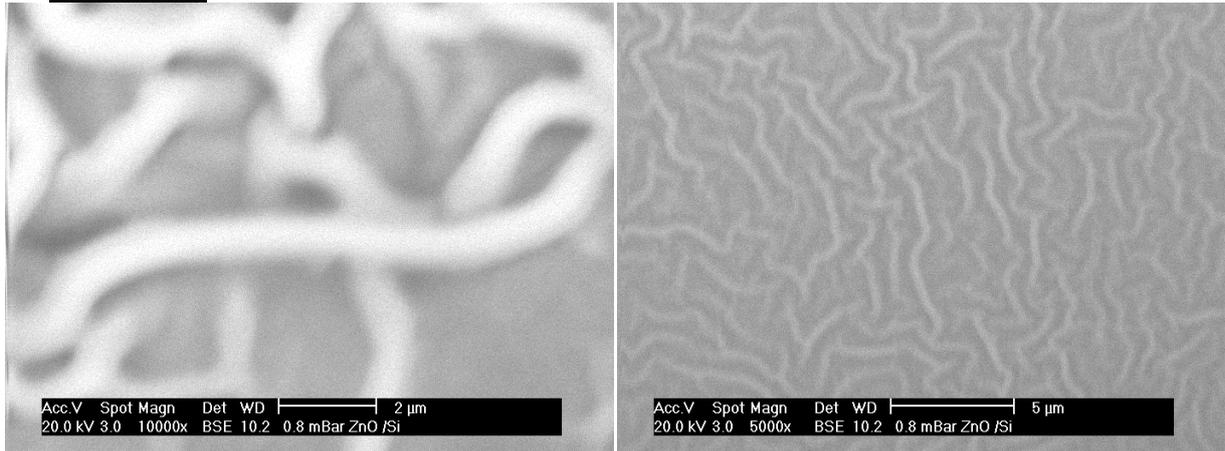


Figure IV.16. L'évolution de la taille des cristallites et les contraintes des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

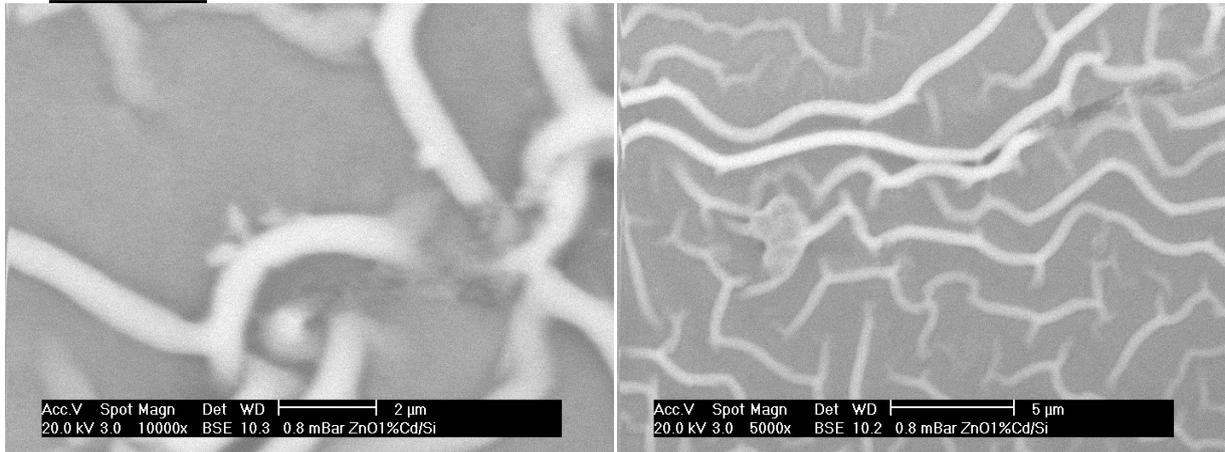
III.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les images du microscope électronique à balayage (MEB) sont représentées dans la figure IV.17.a,b,c,d,e. Ces images montrent que les couches sont de structure granulaire dont les grains sont très petits et nanométriques. On remarque aussi la présence d'îlots à la surface de tous les échantillons, ces derniers se développent avec l'augmentation du taux de dopage en structures de directions aléatoires.

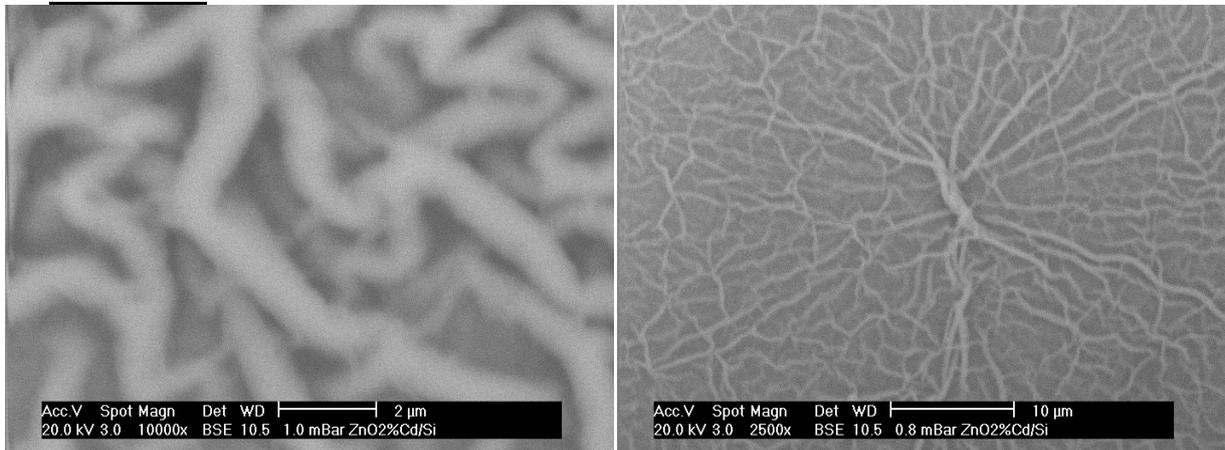
a- ZnO 0% Cd



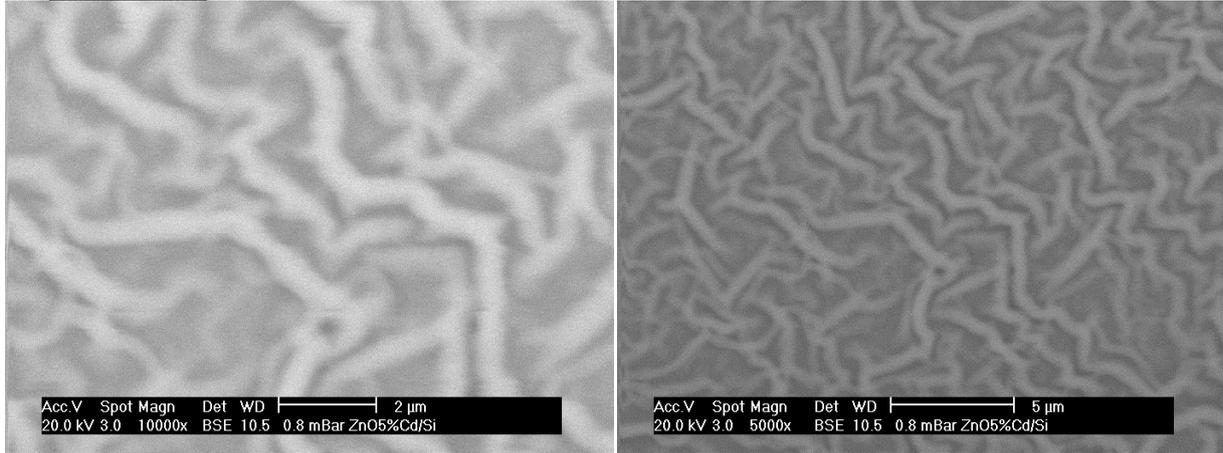
b- ZnO 1% Cd



c- ZnO 2% Cd



d- ZnO 5% Cd



e- ZnO 10% Cd

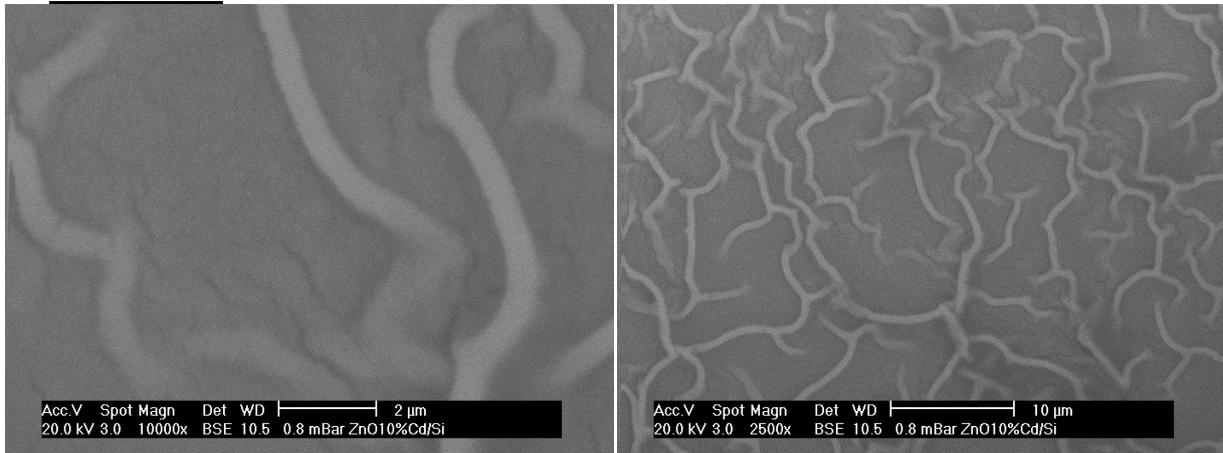


Figure IV.17.a,b,c,d,e. La morphologie des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids) respectivement.

III.3. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

Pour l'analyse de la composition et de l'épaisseur de nos couches, des mesures de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) ont été effectués. Les spectres RBS expérimentaux et leurs simulations à l'aide du programme universel RUMP des couches minces de ZnO pur et dopées Cd sont représentés dans la figure IV.18. Les spectres expérimentaux simulés montrent bien la présence des signaux énergétique qui correspondent aux éléments Zn à ~ 1.55 MeV, Cd à ~ 1.70 MeV, O à ~ 0.7 MeV et le Si à ~ 1.0 MeV.

En examinant le signal du Cd, on peut constater qu'il y a une différence entre la concentration nominale et mesurée. Ceci peut être expliqué par la faible solubilité de Cd dans ZnO et est aussi lié probablement à la différence des rayons ioniques entre les éléments Zn et Cd (Zn^{+2} : 0.60Å et Cd^{+2} : 0.78Å [12]). Une pente significative est observée vers les faibles énergies, un peu plus important que celle du zinc. Ceci suggère la présence d'un gradient de concentration et d'une rugosité importante à l'interface entre le substrat et la couche de ZnO pur et dopées Cd.

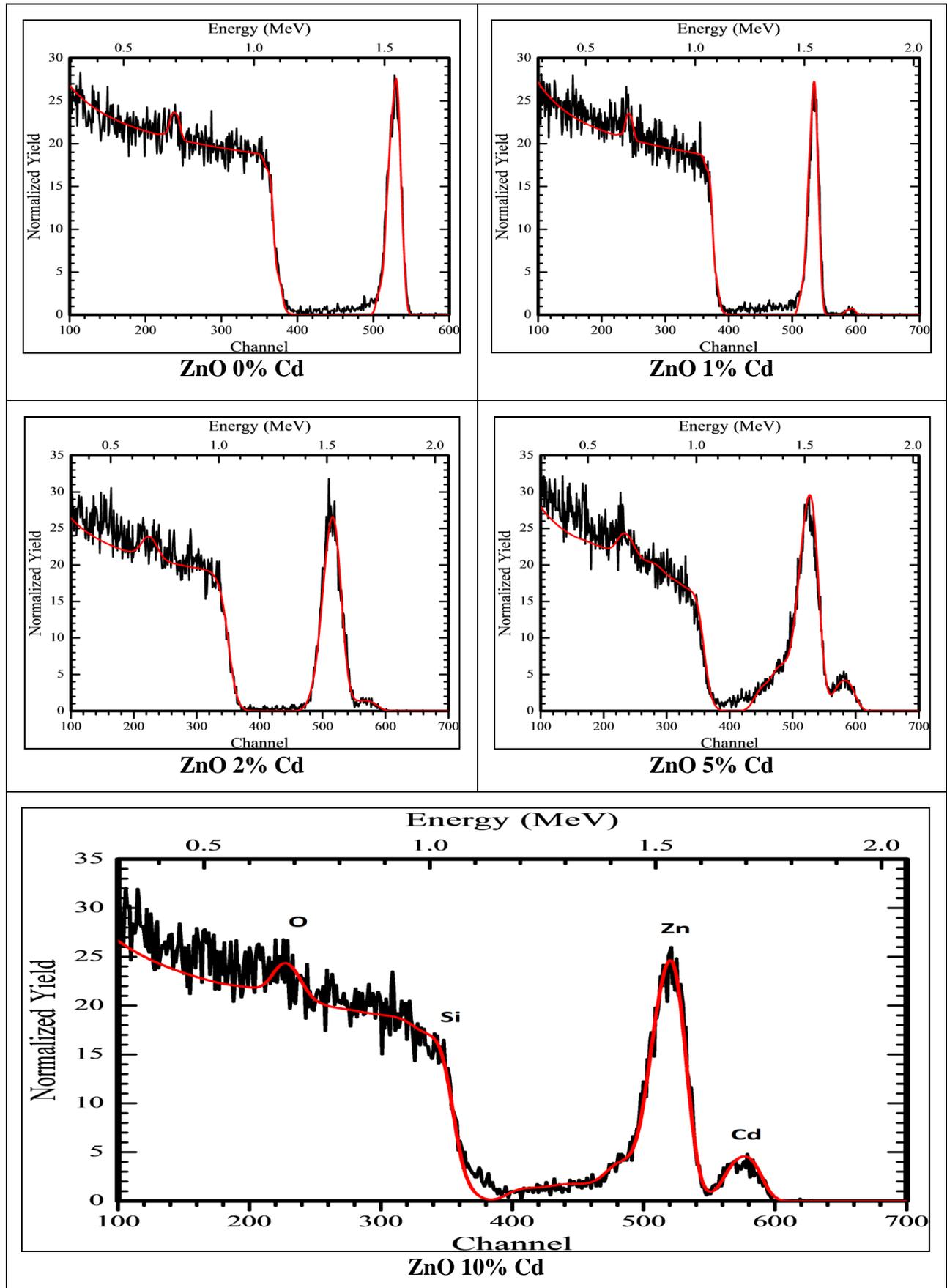


Figure IV.18. Spectres RBS expérimentaux et simulés des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

Les valeurs de l'épaisseur et la composition atomique des films sont représentées sur le tableau IV.8.

Couche mince	Épaisseur de la sous-couche (Å)	Compositions de la sous-couche (% at.)
ZnO 0% Cd	300.00	Zn 50.000 + O 50.000
	800.00	Zn 30.000 + O 50.000 + Si 20.000
	800.00	Zn 05.000 + O 05.000 + Si 90.000
	20000.00	Si 100.000
ZnO 1% Cd	300.00	Zn 50.000 + O 49.500 + Cd 0.500
	680.00	Zn 30.000 + O 50.000 + Cd 0.200 + Si 19.800
	800.00	Zn 05.000 + O 05.000 + Si 90.000
	20000.00	Si 100.000
ZnO 2% Cd	800.00	Zn 48.000+O 51.200 + Cd 0.800
	1000.00	Zn 30.000 + O 64.000 + Cd 0.700 + Si 5.400
	1100.00	Zn 05.000 + O 4.400 + Cd 0.600 + Si 90.000
	20000.00	Si 100.000
ZnO 5% Cd	300.00	Zn 48.700 + O 49.000 + Cd 2.300
	1200.00	Zn 27.700 + O 66.000 + Cd 1.300 + Si 5.000
	2000.00	Zn 05.000 + O 04.400 + Cd 0.200 + Si 90.40
	2500.00	Zn02.000 + Si 98.000
	2000.00	Zn 01.500 + Si 98.500
	20000.00	Si 100.000
ZnO 10% Cd	500.00	Zn 48.000 + O 49.000 + Cd 3.000
	1200.00	Zn 27.500 + O 65.500 + Cd 2.200 + Si 5.000
	2000.00	Zn 5.000 + O 4.400 + Cd 0.200 + Si 90.400
	2500.00	Zn 2.000 + Si 98.000
	2000.00	Zn 1.500 + Si 98.500
	20000.00	Si 100.000

Tableau IV.8. Les épaisseurs et les compositions atomiques déduites de la simulation des spectres RBS des couches de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

III.4. Photoluminescence (PL)

Les spectres d'émission de luminescence à température ambiante de nos couches ont été enregistrés dans les mêmes conditions et le même l'intervalle à savoir 300 à 600 nm sous une longueur d'onde d'excitation d'une lampe à Xénon ($\lambda_{exc}=250$ nm). La figure IV.19 présente les spectres de photoluminescence de la série des échantillons.

On constate que l'intensité d'émission de nos échantillons augmente progressivement avec l'augmentation du dopant jusqu'à 5% Cd, cet effet a été déjà observé par plusieurs auteurs [20], Alors que pour le dopage par 10% Cd, l'intensité diminue.

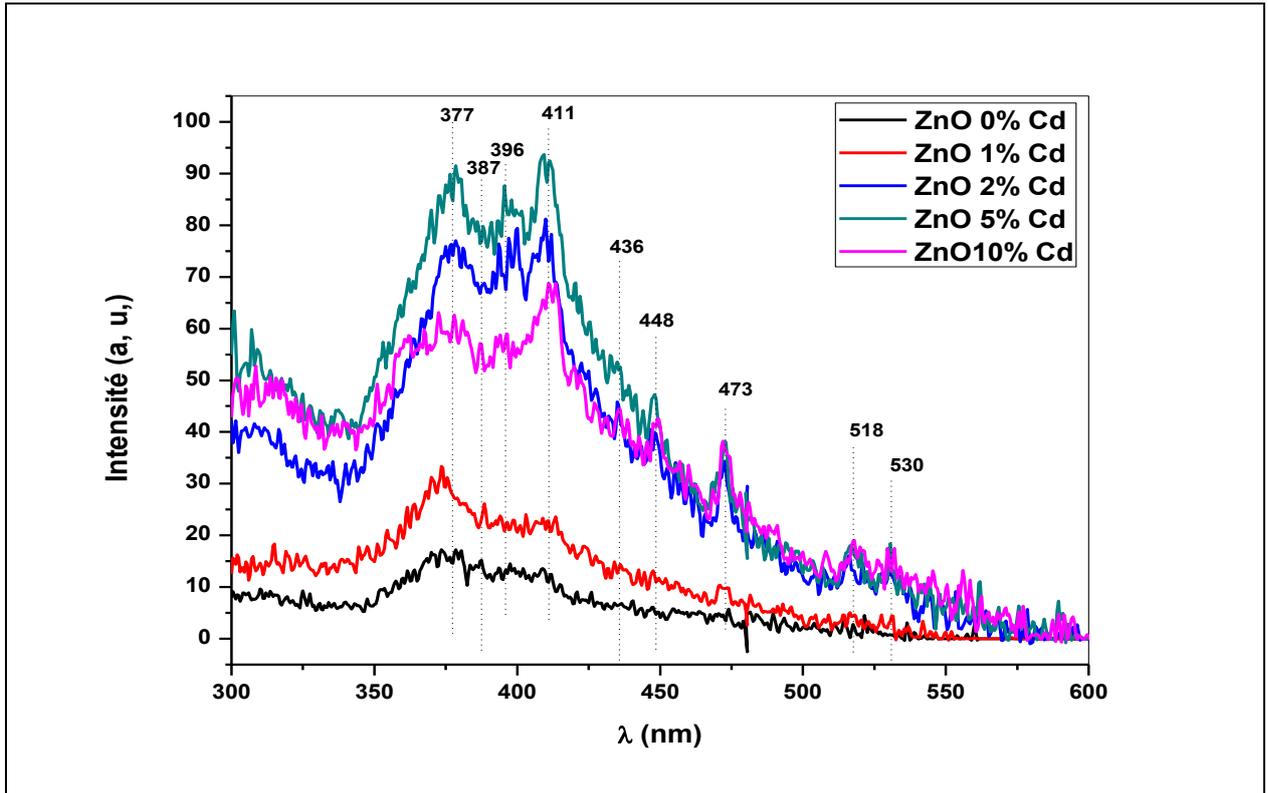


Figure IV.19. Spectres d'émission à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

On observe, pour toutes les couches, des émissions dans l'UV (à ~ de 377 nm (3.29 eV), à ~ 387 nm (3.21 eV) et à ~ 396 nm (3.13 eV)) qui trouve origine la recombinaison de l'exciton correspondant à la transition proches des bords du gap de ZnO (NBE) [21,22]. Et plusieurs pics d'émission dans le visible sont observés à ~ 411 nm (3.01 eV), à ~ 436 nm (2.84 eV), à ~ 448 nm (2.77 eV), à ~ 473 nm (2.62 eV), à ~ 518 nm (2.40 eV) et à ~ 530 nm (2.34 eV) qui correspondent aux émissions dans le violet, bleu et vert. Ces émissions proviennent principalement des défauts tels que le zinc en interstitiels et lacunes de zinc et d'oxygène [18,19].

Avec la variation de l'intensité de pic d'émission UV, on notera aussi un décalage vers le rouge (basse énergie) par rapport au ZnO pur de spectres d'émission observés en fonction du changement de concentrations de Cd (1, 2, 5 et 10%) du a la diminution du gap d'énergie sont observés à ~ 372 nm (3.33 eV), à ~ 374 nm (3.31 eV), à ~ 377 nm (3.29 eV), à ~ 379 nm (3.27eV) et à ~ 381 nm (3.25 eV) respectivement.

Les spectres d'émission de luminescence ont été normalisés pour bien mettre en évidence les différents pics d'émissions (figure IV.20).

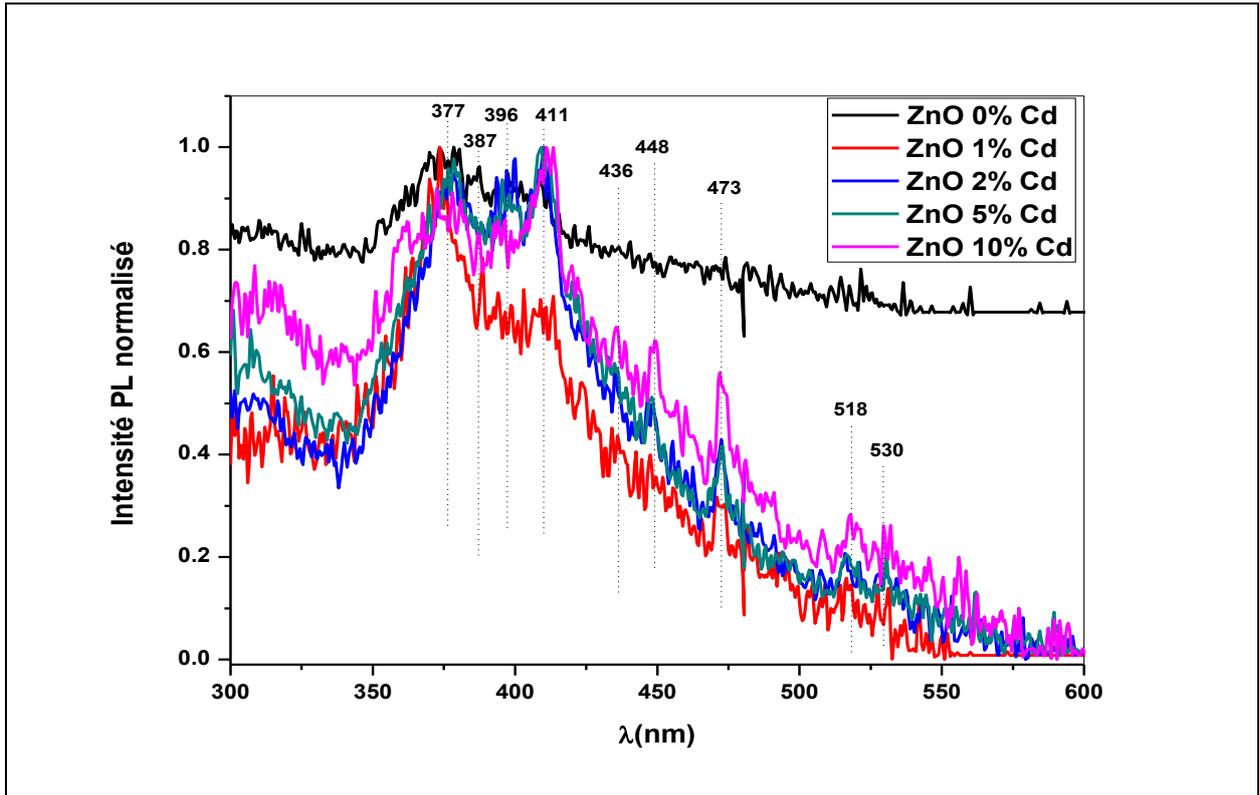


Figure IV.20. Spectres d'émission normalisés à température ambiante des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Cd (0, 1, 2, 5 et 10% en poids).

III.5. Spectroscopie Auger (AES)

Les mesures de spectroscopie Auger effectuées sur nos couches ont été réalisées avec une sonde Perkin Elmer PHI 600. La tension et l'intensité d'accélération des électrons ont été fixées à 3 kV et 1 μ A respectivement. Afin d'obtenir d'un profil en profondeur et permet d'avoir le maximum de rendement de pulvérisation, on procède au cours de l'analyse à un décapage de l'échantillon grâce au canon d'argon (Ar^+ , 4 keV) fixé à 15° par rapport à la surface de l'échantillon avec un faisceau d'argon qui fait un angle de 75° avec la normale à l'échantillon situé dans la chambre d'analyse [23].

Les figures IV.21, 22, 23, 24 et 25 montrent les spectres Auger des films minces de ZnO dopés Cd (0, 1, 2, 5 et 10%) respectivement.

Ces spectres sont obtenus en alternant l'analyse Auger et le décapage, avec des ions Ar^+ (4 keV) sur une région de la surface de l'échantillon. Le taux de pulvérisation est d'environ 0.1 nm/min. Sur ces figures, on constate la présence, en surface, du carbone C_{KLL} [24].

Le pic O_{KLL} (514 eV), [25] est dû à l'oxyde natif, ou à la présence de contamination. L'élément de zinc Zn_{LMM} présente trois pics à ~ de (824 eV), à ~ (904 eV) et à ~ (986 eV) [25]. Pour la couche dopée 10% Cd, après un décapage de 15 min, le Cadmium Cd_{MNN} . Sa présence est faible à ~ de (385 eV). Le Si du substrat se trouve dans les basses énergies à ~ (98 eV), [24]. Les spectres Auger donnent une idée sur l'épaisseur de la couche par rapport au temps de décapage, en remarque ici que les films minces de ZnO pur et dopés 5% et 10% Cd sont les plus épais, et ceci confirme les résultats de la Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.

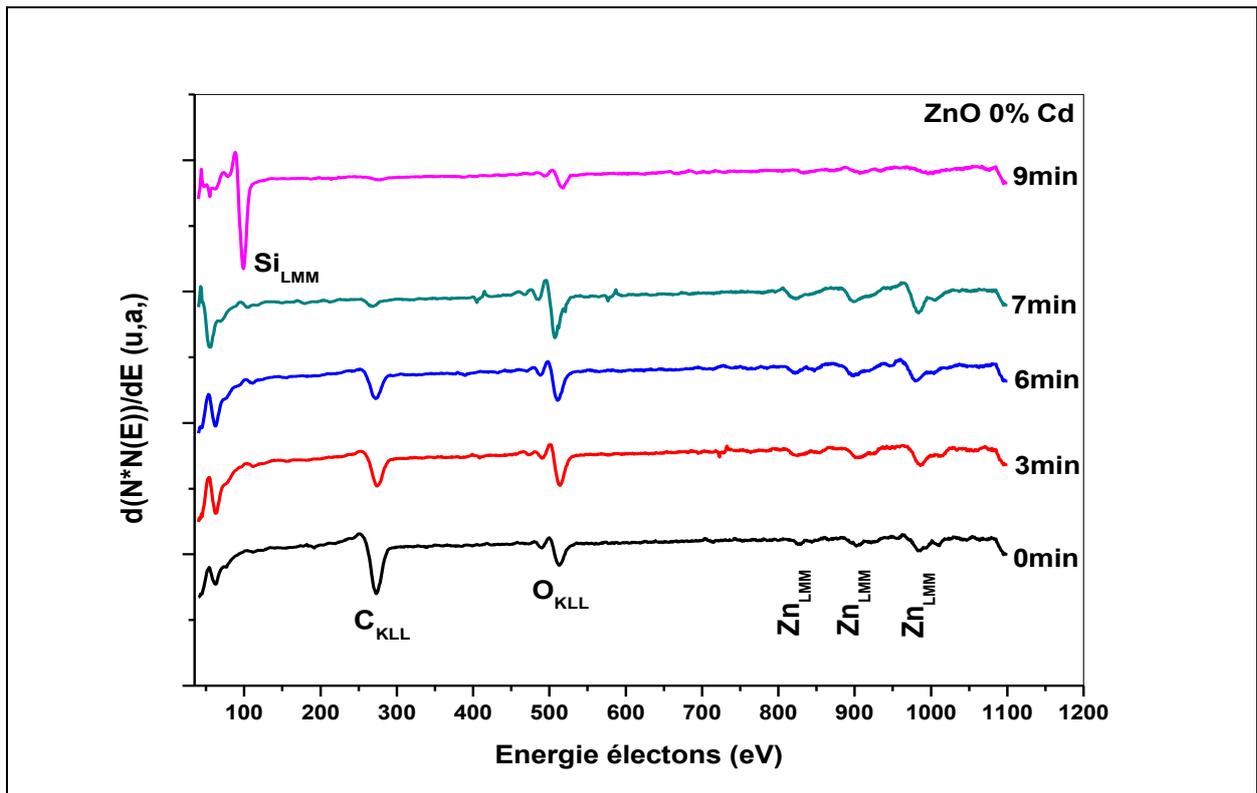


Figure IV.21. Spectres Auger de film mince ZnO pur, avant et après décapages.

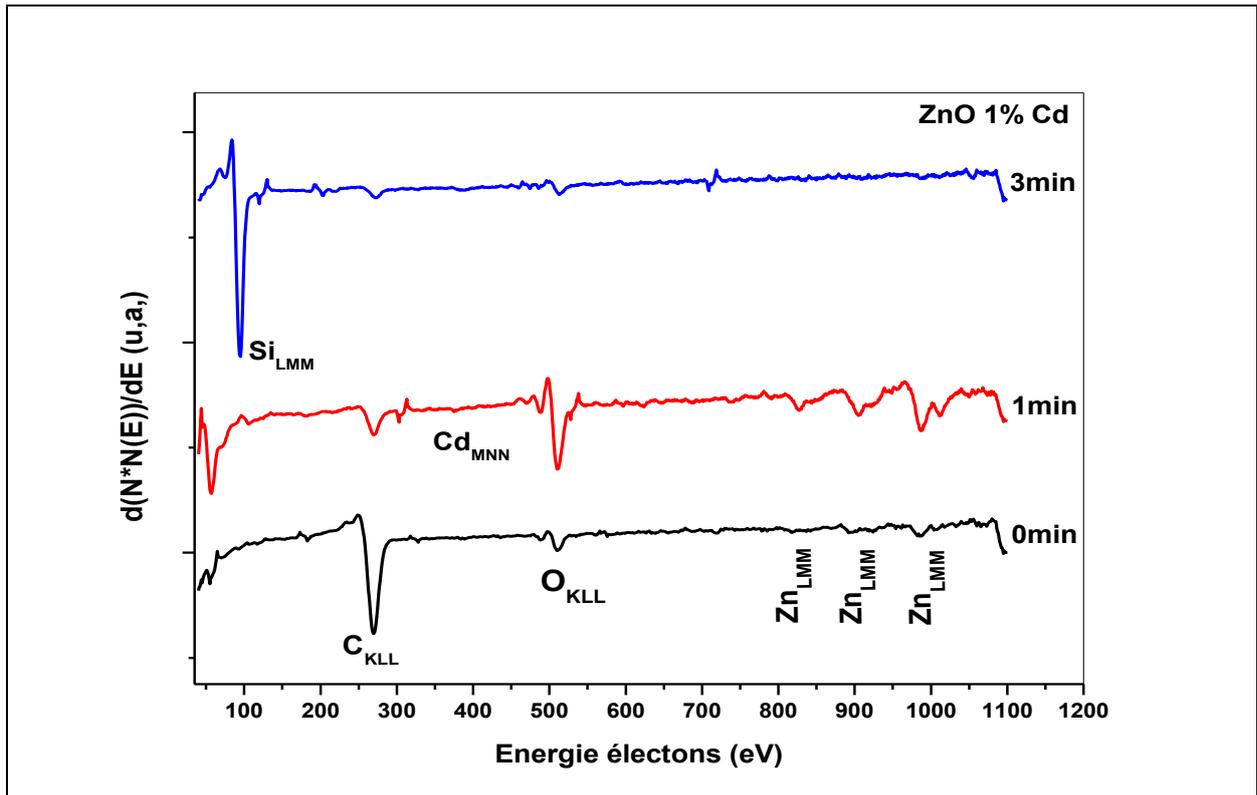


Figure IV.22. Spectres Auger de film mince ZnO dopé 1% Cd, avant et après décapages.

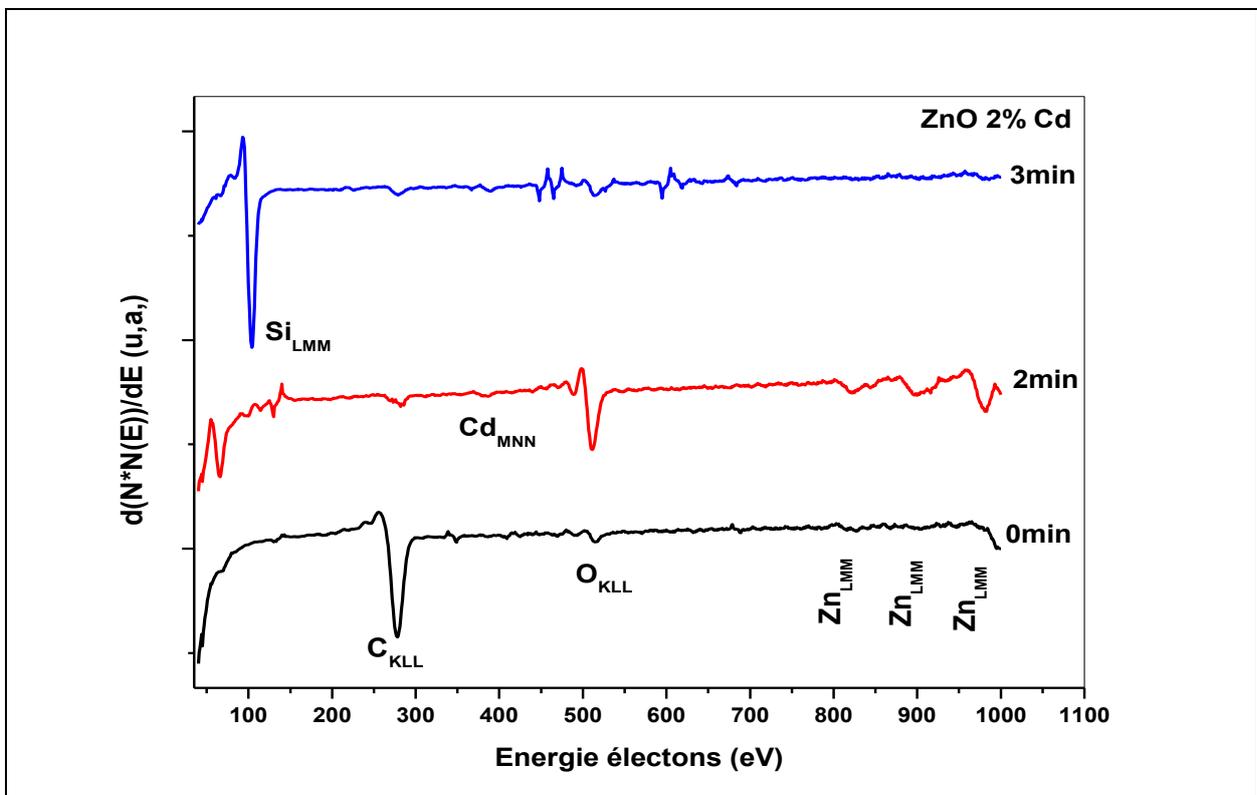


Figure IV.23. Spectres Auger de film mince ZnO dopé 2% Cd, avant et après décapages.

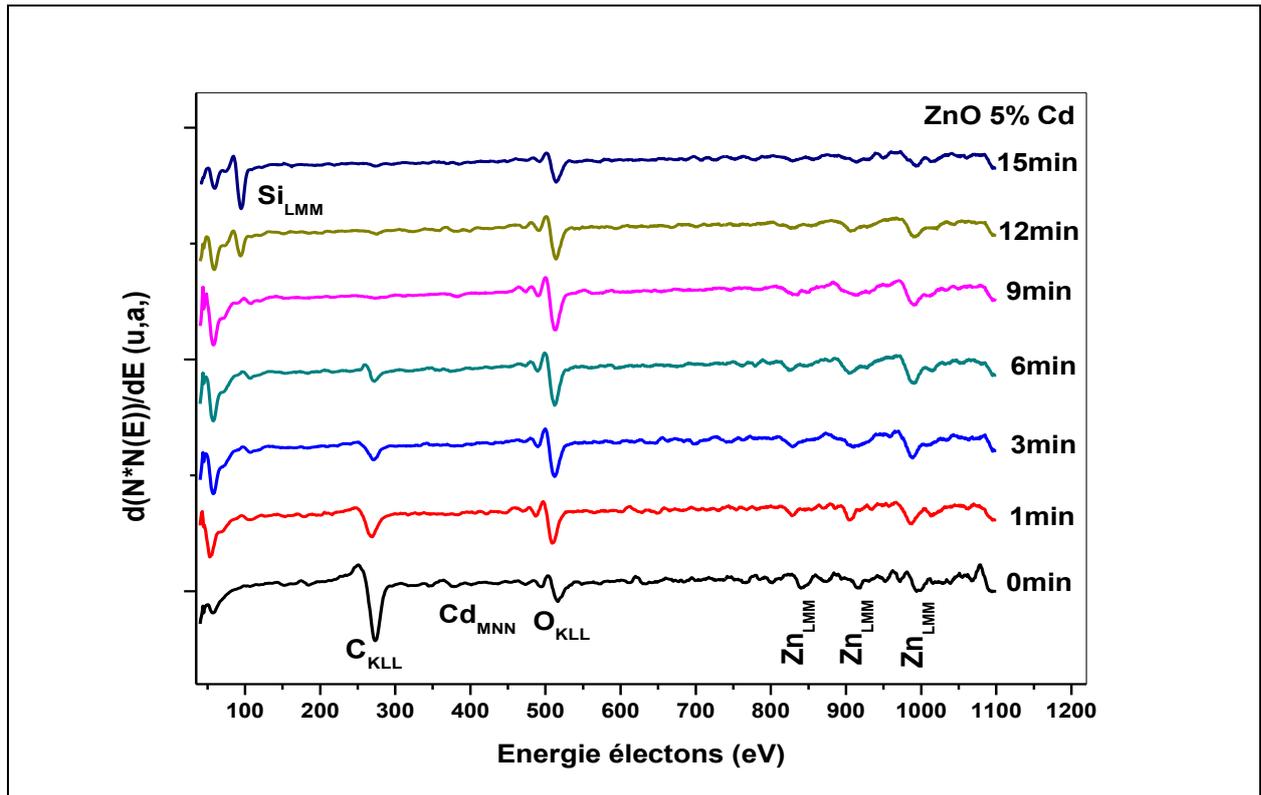


Figure IV.24. Spectres Auger de film mince ZnO dopé 5% Cd, avant et après décapages.

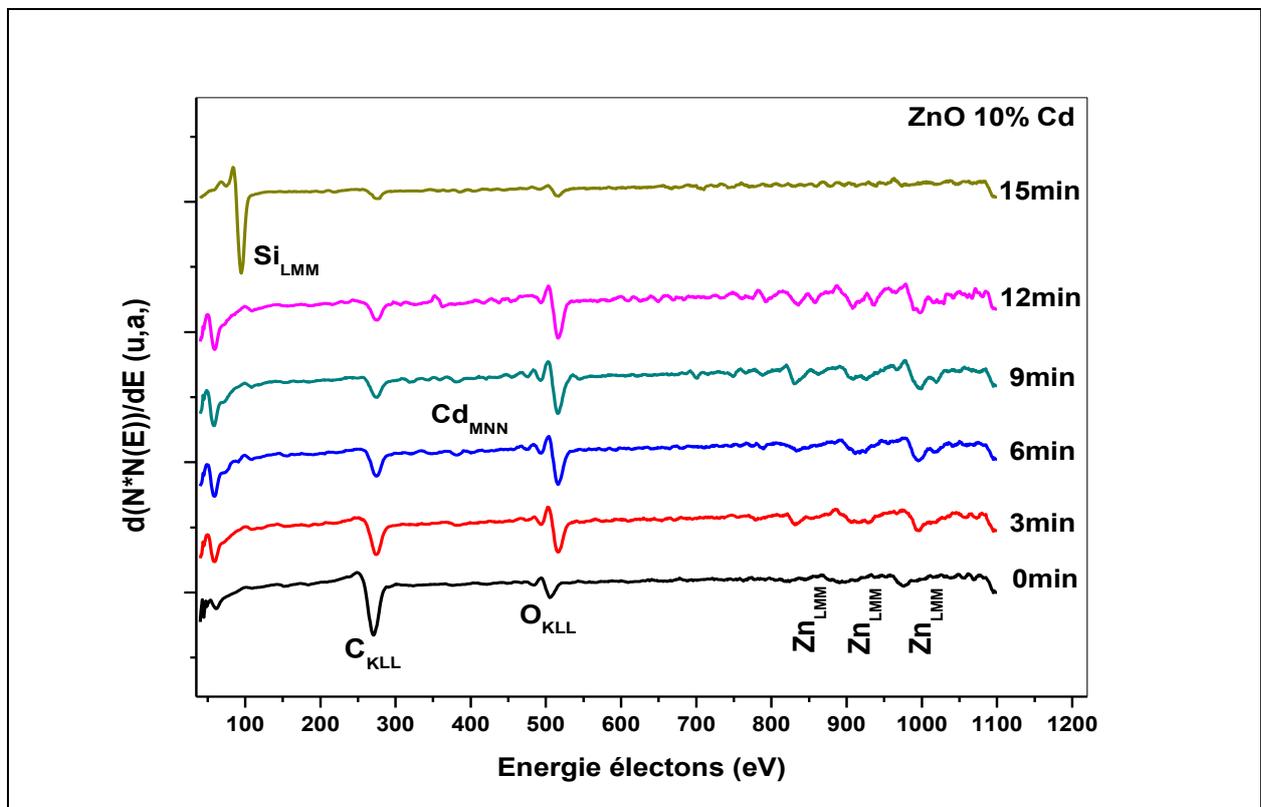


Figure IV.25. Spectres Auger de film mince ZnO dopé 10% Cd, avant et après décapages.

IV. Conclusion

Les couches minces de ZnO pures et dopées par différentes concentrations de Cd (1, 2, 5, et 10% en poids) ont été élaborées par voie sol-gel et déposées sur deux types de substrats (verre et silicium) par la technique Dip-coating. Leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques ont été étudiées. La diffraction des rayons-X, sur les couches déposées sur le verre, a montré la formation de la phase du ZnO de structure hexagonal avec une orientation préférentielle (002). Alors que, pour les couches déposées sur silicium, on a assisté à la formation de la phase polycristalline du ZnO de structure hexagonale. Les cristallites formant toutes nos couches ont des tailles nanométriques. Ce résultat a été confirmé par MEB et AFM. Les spectres RBS expérimentaux et leurs simulations ont présenté des signaux énergétiques correspondant aux éléments Zn, Cd et O et un gradient de concentration et d'une rugosité importante à l'interface entre le substrat et la couche de ZnO pur et dopées Cd.

Les mesures d'ellipsométrie ont montré que l'épaisseur influe sur l'indice de réfraction du ZnO. La transmission optique de nos couche a indiqué que le gap optique diminue quand le dopage augmente et passe de 3.18 jusqu'à 3.02 eV. La photoluminescence des films a montré des émissions dans les domaines de l'ultraviolettes (UV) et du visibles.

Les spectres Auger ont donné une idée sur l'épaisseur de la couche par rapport au temps de décapage, et ceci confirme les résultats de la Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.

Les résultats des caractérisations structurales, morphologiques et optiques, des couches minces non dopées et dopées par Cd élaborées par les deux méthodes, est reportés sur le tableau récapitulatif (tableau IV.9).

Couches minces préparées par voie colloïdale		Couches minces préparées par voie sol-gel	
Dépôt sur verre		Dépôt sur verre	Dépôt sur silicium
structure	Hexagonale	Hexagonale	Hexagonale
Orientation préférentielle	/	(002)	/
Taille	Nanométrique	Nanométrique	Nanométrique
Nanocomposite	Cas du dopage 10% Cd ZnO/CdO CdO structure cubique	/	/
Indice de réfraction n	Variation de n avec l'augmentation du dopage	Indépendant de la variation du dopage	/
Gap	Diminue avec l'augmentation du dopage	Diminue avec l'augmentation du dopage	Diminue avec l'augmentation du dopage
Emission	UV visible	UV visible	

Tableau IV.9. Tableau récapitulatif des résultats des caractérisations structurales, morphologiques et optiques des couches minces de ZnO non dopées et dopées par Cadmium élaborées par les deux méthodes colloïdale et sol-gel.

Références

- [1] Base des données JCPDS X' Pert HighScore version 1. (2004).
- [2] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 4 (2001) 617.
- [3] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Opt. Mat.* 13 (1999) 239.
- [4] R. Alasmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P.G. Borrut, A. Foucaran, *Thin Solid Films* 473 (2005) 49.
- [5] A. Taabouche, A. Bouabellou, F. Kermiche, F. Hanini, Y. Bouachiba, A. Grid, T.Kerdja, *Materials Science in Semiconductor Processing*,28 (2014) 54.
- [6] S.Vempati, A. Shetty, P. Dawson, K.K. Nanda, S.B. Krupanidhi, *Thin Solid Films* 524 (2012) 137.
- [7] X.H. Xu, X.F. Qin, F.X. Jiang, X.L. Li, Ya Chen, G.A. Gehring, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 4956.
- [8] F. Kermiche, A. Taabouche, F. Hanini, S. Menakh, A. Bouabellou, Y.Bouachiba, T. Kerdja, C. Benazzouz, M. Bouafia, S. Amara, *International Journal of Nanoparticles*, 6 (2013) 93.
- [9] F. K. Shan, B. C. Shin, S. W. Jang, Y. S. Yu, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 1015-1018.
- [10] K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, 102 (1983) 1.
- [11] A. Mahroug, Thesede doctorat, Université Freres Mentouri, Constantine (2015).
- [12] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A.* 32 (1976) 751.
- [13] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*Vol. 348 (1999) 165.
- [14] S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel, *J. Phys. D: Appl. Phys.*41(2008) 245403.
- [15] U. N. Maiti, P. K. Ghosh, F. Ahmed, M. K. Mitra, K. K. Chattopadhyay, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 41(2007) 87.
- [16] J. H. Lee, C. Y. Chou, Z. Bi, C. F. Tsai, H. Wang, *Nanotechnology* 20 (2009) 395704.
- [17] G. Luka,T. A. Krajewski, B. S. Witkowski, G. Wisz, I. S. Virt, E. Guziewicz, M. Godlewski, *J.Mater Sci. Mater Electron* (2011) 22.
- [18] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voiget, *Applied Physics Letters*, 68 (1996) 403.
- [19] S.A. Studnikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 84 (1998)2287.
- [20] T. Samuel, S. k. EsubBasha, E. Yugala, K. D. Satish, J. Suresh, K.I. Krishnaveni, K.J.M.S. Spandana, D. Subbarao, K.R. Rao, *International Journal of Science and Research*, 32 (2014).
- [21] P. Li, S. Wang, J. Li, Y. Wei, *J. Lumin.* 132 (2012) 220.

- [22] M. Li, J. Xu, X. Chen, X. Zhang, Y. Wu, P. Li, X. Niu, C. Luo, L. Li, Super lattices Microstruct.52 (2012) 824.
- [23] W. Eckstein, R. Behrisch, W. Eckstein (Eds.), Topics Appl. Physics 110 (2007) 33-187.
- [24] M. Siad, Thèse de Doctorat, Université Houari Boumediene, Alger, (2012).
- [25] R. Yousefi, B. Kamaluddina, M. Ghoranneviss, F. Hajakbari, Applied Surface Science, 255 (2009) 6985–6988.

Conclusion Générale

Ce travail de thèse a porté sur d'une part l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc pures et dopées par différents pourcentages de cadmium (1, 2, 5 et 10%) par deux méthodes. La première méthode est la voie colloïdale, dont le méthanol est le principal solvant. La seconde est la méthode sol-gel dont on a utilisé le 2-méthoxyéthanol comme solvant. Les couches élaborées ont été déposées sur des substrats en verre (voie colloïdale et sol-gel) et sur silicium (voie sol-gel) par la technique dip-coating. Ces couches ont fait l'objet d'études structurales, morphologiques et optiques.

La diffraction des rayons X (DRX) a montré que le ZnO s'est cristallisé dans la structure hexagonale (wurtzite) et présente une orientation préférentielle selon le plan (002) (voie sol-gel). Les cristallites des couches élaborées ont des tailles nanométriques. Dans le cas du dopage de 10 % Cd, et pour la méthode colloïdale, la DRX a montré la formation de la phase CdO de structure cubique avec des tailles nanométrique. On a assisté donc à l'élaboration du composite ZnO/CdO. On a observé une légère augmentation des paramètres de maille $a(\text{Å})$ et $c(\text{Å})$. Cette augmentation est attribuée à l'effet du dopage par le cadmium. La diffusion Raman a confirmé les résultats obtenus par DRX. On a observé sur les spectres Raman des pics relatifs aux modes de vibration Raman caractéristiques de l'oxyde de zinc. Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM) ont révélé le caractère nanométrique de nos couches. Les spectres RBS expérimentaux et leurs simulations à l'aide du programme universel RUMP détectent des signaux énergétiques qui correspondent aux éléments formant les couches de ZnO non dopée et dopées par le cadmium à savoir le zinc (Zn), le cadmium (Cd) et l'oxygène (O). Ils ont révélé aussi un gradient de concentration et une rugosité importante à l'interface entre le substrat et la couche de ZnO pur et dopée Cd. Ce qui a confirmé les résultats de la microscopie à force atomique. Les mesures d'ellipsométrie effectuées, nous a laissé constater que l'introduction du dopant (cadmium) influe sur l'indice de réfraction du ZnO ainsi que l'épaisseur des couches minces de ZnO pure et dopées par Cd élaborées par voie colloïdale. Alors que, pour celles élaborées par voie sol-gel, aucune influence sur l'indice de réfraction et l'épaisseur n'est détecté. La spectroscopie UV-visible nous a permis de détecter une diminution du gap optique de 3.23 à 3.06 eV (voie colloïdale) et de 3.18 à 3.02 eV (voie sol-gel) quand la concentration de cadmium augmente de 0 à 10% en poids. La photoluminescence des films a montré des émissions ultraviolettes (UV) et visibles liées à des défauts.

Finalement les spectres Auger donnent une idée sur l'épaisseur de la couche par rapport au temps de décapage, et ceci confirme les résultats de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.

En conclusion, nous pensons que le travail accompli dans cette thèse a montré que les films ZnO élaborés par les deux voies (colloïdale et sol-gel) sont de bonne qualité cristalline et possèdent des caractéristiques physiques très compatibles avec celles rapportées dans la littérature. L'étude a permis de mettre en évidence la possibilité de modifier les propriétés des films de l'oxyde de zinc en y insérant un dopant ou en utilisant des substrats différents.

Elaboration and Characterization of Pure and Cadmium-doped ZnO Semiconductor Thin Films

Abstract

The present work consists in the elaboration and characterization of the undoped and cadmium-doped ZnO with different concentrations of cadmium (Cd) (1, 2, 5 and 10% in weight) thin films in order to improve the structural and optical properties of ZnO. The samples were prepared using two methods; Colloidal and Sol-Gel and deposited on glass and silicon substrates by the Dip-coating technique.

The structural characterization showed the formation of ZnO with hexagonal structure (wurtzite) with a preferential orientation according to plane (002) (sol-gel method). With the exception of doping with 10% Cd (colloidal method), the formation of the ZnO/CdO nanocomposite was assisted. SEM and AFM images revealed the nanometric character of our films. The Raman diffusion confirmed the results of the DRX that is the formation of ZnO with hexagonal structure (wurtzite).

The RBS spectroscopy has proved the existence, in our films, of the elements (zinc, cadmium and oxygen) and gave us an idea on the thickness of the thin films. The measurement of ellipsometry allowed us to evaluate the refractive index of our films and to estimate their thickness. UV-visible spectroscopy has shown that our layers have a transparency, in the visible, which varies between 70 and 90%. And that the gap decreases with the increase in doping. The photoluminescence of the films showed ultraviolet (UV) and visible emissions related to defects. Auger analysis on layers deposited on silicon substrates gave us an estimate of the thickness.

Keywords: Zinc oxide, Cadmium oxide, Nanocomposite, Thin films, Dip-coating, Colloidal, Sol-Gel.

تحضير ودراسة خصائص الأفلام الرقيقة لنصف الناقل أكسيد الزنك النقية والمطعمة بالكاديوم

ملخص

هذا العمل يشمل على تحضير ودراسة خصائص الأفلام الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعمة و المطعمة بنسب مختلفة من الكاديوم (1, 2, 5 و 10% وزنا) لتحسين الخصائص البنيوية والضوئية لأكسيد الزنك. تحضير العينات تم بطريقتين: الغروية والمحلول-الهلامي والموضوعة على صفائح من الزجاج والسليسيوم باستخدام تقنية طلاء بالتراجع.

الخصائص البنيوية أظهرت تكون أكسيد الزنك ببنية سداسية بنمو مفضل في الاتجاه (002) (الطريقة المحلول-الهلامي). مع الاستثناء عند التطعيم ب 10 بالمئة من الكاديوم (الطريقة الغروية) نتج تشكل مركب نانومتري (ZnO/CdO). أظهرت الصور المأخوذة بالمجهر الالكتروني الماسح ومجهر القوة الذرية الطبيعة النانو مترية لكل الأفلام الرقيقة التي حضرناها. انتشار رامون الطيفي أثبت التوافق مع النتائج المحصل عليها من أطيايف حيود الأشعة السينية و المتمثلة في تكون البنية السداسية لأكسيد الزنك.

رذرفورد الطيفي أثبت وجود في عيناتنا كل من العناصر (الزنك، الكاديوم والأكسجين) وقد قام بإعطائنا فكرة على سمك الشرائح الرقيقة. القياس بالضوء الاهليجي مكننا من حساب معامل الانكسار للعينات وكذلك سمكها. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية بين أن كل الشرائح الرقيقة تتميز بشفافية عالية في مجال الضوء المرئي بين 70 و 90 بالمئة و كذلك الفجوة الضوئية للعينات تتناقص مع زيادة التطعيم. تقنية الفوتوضوئيات للأفلام الرقيقة تبين انبعاث الأشعة فوق بنفسجية والضوئية المتعلقة بالشوائب. تحاليل الطيف أوجي على الشرائح الموضوعة على السليسيوم أعطت نضرة كذلك على سمك هذه الشرائح ومكوناتها.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، أكسيد الكاديوم، مركب نانومتري، أفلام رقيقة، طلاء بالتراجع، الغروية، المحلول-الهلامي.

Résumé

Le présent travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO non dopées et dopées par différentes concentrations de cadmium (Cd) (1, 2, 5 et 10% en poids) à fin d'améliorer les propriétés structurales et optiques du ZnO. L'élaboration des échantillons a été effectuée par deux méthodes ; Colloïdale et Sol-Gel et déposée sur des substrats en verre et silicium par la technique Dip-coating.

La caractérisation structurale a montré la formation du ZnO de structure hexagonale (wurtzite) avec une orientation préférentielle selon le plan (002) (méthode sol-gel). A l'exception du dopage par 10% Cd (méthode colloïdale) au on a assisté la formation du nano-composite ZnO/CdO. Les images MEB et AFM ont révélé le caractère nanométrique de nos couches. La diffusion Raman a confirmé les résultats de la DRX à savoir la formation du ZnO de structure hexagonale (wurtzite).

La spectroscopie RBS a prouvé l'existence, dans nos couches, les éléments (zinc, cadmium et oxygène) et nous a donné une idée sur l'épaisseur des films minces. La mesure d'ellipsométrie nous a permis d'évaluer l'indice de réfraction de nos couches et d'estimer leurs épaisseurs. La spectroscopie UV-visible a montré que nos couches ont une transparence, dans le visible, qui varie entre 70 et 90%. Et que le gap diminue avec l'augmentation du dopage. La photoluminescence des films a montré des émissions ultraviolettes (UV) et visibles liées à des défauts. L'analyse Auger sur les couches déposées sur les substrats en silicium nous a donné une estimation de l'épaisseur.

Mots clés : Oxyde de zinc, Oxyde de cadmium, Nanocomposite, Couches minces, Dip-Coating, Colloïdale, Sol-Gel.