

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Option : cristallographie

THEME

*Elaboration et caractérisation des composites dopés
par des agrégats nanométriques de semi conducteurs*

Par :

BENELMADJAT HANNANE

Soutenu le : 05 / 11 / 2007

Devant le jury :

Président :	M. SEBAIS	<i>Prof.</i>	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	B. BOUDINE	<i>M. C.</i>	Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	O. HALIMI	<i>M. C.</i>	Université Mentouri-Constantine
	M. MIROUH	<i>M. C.</i>	Université Mentouri-Constantine
	F. BOUDJADA	<i>M. C.</i>	Université Mentouri-Constantine

Dédicace

*Je dédie ce travail à mes très chers
parents, mes sœurs et à tous les
membres de ma famille.*

Remerciements

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

Je tiens tout d'abord à remercier vivement Monsieur **B.BOUDINE** le directeur de mon travail, pour avoir dirigé l'ensemble de mon travail, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de la thèse.

Je remercie très sincèrement Monsieur **M.SEBEIS** professeur à l'Université Mentouri Constantine, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Madame **O.HALIMI**, Madame **F.BOUDJAADA** et Monsieur **K.MIROUH**, maîtres de conférence à l'université Mentouri Constantine pour avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie également tout mes camarades et mes amies et tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Table des matières

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

Chapitre I : propriétés de ZnO

I-1 Introduction.....	03
I-2 Propriétés de ZnO massif.....	04
I-2-1 Généralités.....	04
I-2-2 Propriétés structurales.....	04
I-2-3 Propriétés électriques de ZnO	07
I-2-4 Propriétés optiques de ZnO.....	09
I-2-5 Effet piézoélectrique.....	10
I-3 propriétés des couches minces de ZnO.....	10
I-3-1 propriétés structurales des couches minces de ZnO.....	10
I-3-1-1 Concentration de la solution.....	11
I-3-1-2 Substrat.....	11
I-3-2 Propriétés optique des couches minces de ZnO.....	12
I-3-3 Propriétés électriques des couches minces de ZnO	14
I-3-4 Propriétés magnétiques des couches minces de ZnO.....	16
I-3-5 Propriétés chimiques et catalytiques.....	16
I-4 propriétés des nanoparticules de ZnO	17
I-4-1 Propriétés structurales.....	17
I-4-2 Propriétés optiques	18
I-4-3 Propriétés piézoélectriques	19
I-4-4 Propriétés électriques	20
I-4-5 propriétés électriques des nanofils de ZnO	20
I-5 Intérêts des couches minces de ZnO.....	22
I-6 Conclusion.....	23

Chapitre II : élaboration des échantillons

II-1 Introduction.....	24
II-2 Méthodes d'élaboration des couches minces.....	24
II-2-1 Méthodes physiques	25
II-2-1-1 dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	25
II-2-1-2 dépôt par pulvérisation cathodique	26
II-2-1-2-1 Pulvérisation cathodique classique.....	26
II-2-1-2-2 dépôt par pulvérisation cathodique magnétron.....	27
II-2-1-2-3 Dépôts par pulvérisation cathodique à canon à électrons.....	27
II-2-1-3 Pulvérisation ionique	28
II-2-1-4 Ablation laser	29
II-2-1-4-1 Ablation laser directe.....	29
II-2-1-4-2 Le dépôt par ablation laser réactive	30
II-2-1-5 Epitaxie par jet moléculaire (MBE).....	30
II-2-2 Méthode chimique.....	31
II-2-2-1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	31
II-2-2-2 Spray pyrolyse.....	32
II-2-2-3 Méthode colloïdale	33
II-2-2-4 Méthode sol gel.....	33
II-2-2-4-1 Principe de la technique sol gel	34
II-2-2-4-2 Réactions chimiques prédominantes.....	34
II-2-2-4-2-1 Réaction d'hydrolyse	34
II-2-2-4-2-2 Réaction de condensation	35
II-2-2-4-3 La transition sol gel.....	36
II-2-2-4-4 Paramètres influent sur les réactions et la qualité des couches minces	37
II-2-2-4-5 Avantages et inconvénients des méthodes sol gel et colloïdale.....	39
II-3 Techniques de dépôts en solution.....	40
II-3-1 dépôt par dip coating ou trempage tirage.....	40
II-3-2 dépôt par spin coating ou dépôt par centrifugation.....	40
II-3-3 Dépôt par aérosol-gel.....	42

II-4	Elaboration des couches minces de ZnO.....	42
II-4-1	Elaboration des couches minces par voie colloïdale.....	43
II-4-1-1	Préparation du sol	43
II-4-1-2	Choix des substrats	43
II-4-1-3	Nettoyage des substrats	45
II-4-1-4	Dépôt des couches minces élaborées à partir de la solution colloïdale par la technique spin coating.....	45
II-4-1-5	Traitement thermique	45
II-4-1-5-1	Séchage des couches minces de ZnO	45
II-4-1-5-2	Recuit des couches.....	46
II-4-1-6	Caractérisation des couches obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB).....	47
II-4-1-7	Optimisation des conditions d'élaboration.....	48
II-4-2	Elaboration des couches minces de ZnO par sol gel.....	49
II-4-2-1	Préparation du sol.....	49
II-4-2-2	Dopage des solutions.....	51
II-4-2-2-1	Choix du dopant.....	51
II-4-2-2-2	Préparation de la solution de dopage.....	51
II-4-2-2-2-1	Préparation de la solution dopée Sb.....	51
II-4-2-2-2-2	Préparation de la solution dopée Sn.....	52
II-4-2-2-3	Dépôt des couches minces pures et dopées	52
II-4-2-2-4	Traitement thermique.....	52
II-5	Conclusion	53

Chapitre III : caractérisation structurale

III-1 Introduction.....	54
III-2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	54
III-2-1 Principe de la diffraction des rayons X	54
III-2-2 Principe de fonctionnement du diffractomètre.....	56
III-2-3 Caractérisation des couches minces de ZnO pures et dopées	58
III-2-3-1 Caractérisation des couches de ZnO préparées par voie colloïdale	58
III-2-3-2 Caractérisation des couches de ZnO préparées par voie sol gel	63
III-2-3-3 Caractérisation des couches de ZnO dopées.....	65
III-3 Caractérisation par spectroscopie Raman	66
III-3-1 Principe de la spectroscopie Raman.....	66
III-3-2 Principe d'un spectromètre Raman	67
III-3-3 Caractérisation des couches minces pures et dopées par spectroscopie Raman..	68
III-3-3-1 Caractérisation par Raman rouge.....	68
III-3-3-1-1 Caractérisation des couches minces de ZnO pures.....	68
III-3-3-1-2 Influence du substrat sur les spectres Raman.....	70
III-3-3-1-3 Influence de la nature de la solution sur les spectres Raman.....	71
III-3-3-1-4 Influence du nombre de couches sur les spectres Raman.....	72
III-3-3-1-5 Caractérisation par spectroscopie Raman des couches dopées.....	73
III-3-3-1-5-1 Les couches dopées par Sn.....	73
III-3-3-1-5-2 Les couches dopées par Sb.....	75
III-3-3-2 Caractérisation par Raman vert.....	76
III-4 Conclusion.....	84

Introduction générale

Introduction générale

Les nanomatériaux envahissent de plus en plus le monde en raison de l'extraordinaire apport qu'ils procurent à savoir ; la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique, chose qui était impossible auparavant, permettant ainsi d'explorer ce monde si mystérieux et de dévoiler les propriétés intrigantes de la matière à cette échelle [1-4].

Les nanocristaux sont des matériaux qui se placent entre les cristaux massifs et les molécules. L'intérêt principal des nanomatériaux réside dans les propriétés physiques qui sont considérablement modifiées par rapport à celles des cristaux massifs [5]. Dans ce contexte, une recherche vaste a été développée pour l'utilisation de semi-conducteurs de taille nanométrique ; ce qui a permis d'exploiter leurs incroyables propriétés. Sous forme de couches minces, ces derniers ont permis l'intégration de milliers de composants conduisant ainsi à la miniaturisation des dispositifs utilisés dans des applications technologiques tel que : les diodes électroluminescentes, les dispositifs laser, et les cellules photovoltaïques [6-8].

A l'avant garde de ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) présente des propriétés très intéressantes. A l'état naturel, il est de couleur rouge rubis et se trouve abondamment dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc. Si les propriétés de ZnO naturel sont connues depuis longtemps, les chercheurs se sont récemment penchés sur l'oxyde de zinc obtenu artificiellement. A titre d'exemple ce n'est que vers les années 30 qu'on proposa l'hypothèse suivante : les variations de sa conductivité étaient dues à des imperfections dans son réseau cristallin. Ainsi ; ZnO est un candidat potentiel pour les systèmes émettant dans l'UV car il possède un gap très large (3,37 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante [8].

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

Le premier chapitre comprend les résultats d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des propriétés (électriques, optiques, piézoélectriques et catalytiques) de ZnO sous toutes ses formes : massif, couche mince, et nanomatériau.

Introduction générale

Le deuxième chapitre concerne l'élaboration des couches minces de ZnO pures et dopées par deux méthodes à savoir la méthode colloïdale et la méthode sol gel, une recherche fructueuse des conditions d'élaborations optimales a été réalisée à l'aide des images MEB montrant l'endommagement des couches. Une fois les nouvelles conditions fixées nous avons élaboré des couches de ZnO pures et dopées par deux types de dopants : l'étain Sn et l'antimoine Sb avec différentes concentrations.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation structurale des couches minces de ZnO pures et dopées. Pour cela deux techniques ont été utilisées, la première est la diffraction des rayons X qui a permis de confirmer la formation des cristallites de ZnO de taille nanométrique et de déterminer sa structure. Quand à la seconde méthode utilisée c'est la spectroscopie μ Raman (excitation par un rayonnement rouge avec une longueur d'onde $\lambda=632,8\text{nm}$). Cette dernière a permis d'identifier les modes de vibration du ZnO et de prouver l'incorporation des dopants d'une part et d'observer l'influence du nombre de couches déposées sur les spectres μ Raman d'autre part. Une excitation des échantillons par un rayonnement vert ($\lambda=514,5\text{nm}$) a permis de nous renseigner sur l'homogénéité de nos couches.

Dans le quatrième chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés optiques et électriques de nos couches pures et dopées; d'abord la spectroscopie UV Visible a permis la détermination du gap optique et le calcul des tailles des cristallites qui forment nos couches minces. Ensuite, des mesures de courant-tension, ont permis d'estimer la résistance électrique de nos couches pures et dopées.

Chapitre I

propriétés de ZnO

I-1 Introduction

Les nanomatériaux de semi-conducteurs font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, ces dernières années pour des fins technologiques en raison de leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique et l'optoélectronique [9].

L'un des semi-conducteurs les plus convoités est l'oxyde de zinc. Comme la plupart des autres composés semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique. Son utilisation c'est ensuite limitée aux domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. L'étude de ce matériau a réapparu depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives tels que ; les progrès réalisés en matière de techniques de synthèses et d'épitaxies de films minces et les premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p. Ainsi, la révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour les applications optoélectroniques suite à ces multiples avantages comme la grande conductivité thermique, la haute résistivité et la forte diffusion et absorption des rayonnements ultraviolets. C'est également un matériau très répandu sur terre, sa non toxicité fait de lui un produit facilement utilisable sans la moindre nuisance ou risque biologique. En plus de cela le ZnO possède le coefficient piézoélectrique le plus élevé et la plus grande énergie de liaison d'excitons ($E = 60 \text{ meV}$) de tous les semi-conducteurs [10-12]. Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [13].

I-2 Propriétés de ZnO massif

I-2-1 Généralités

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K, sa densité est de 5675 Kg.m^{-3} , son enthalpie de formation est de $6.5 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$ et son module de cisaillement est égal à 44 GPa.

I-2-2 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc connu sous le nom de zincite à l'état naturel est un semi conducteur du groupe II-VI. Sa structure peut être sel gemme (symétrie cubique), zinc blende ou wurtzite (symétrie hexagonale) comme le montre la figure I-1.

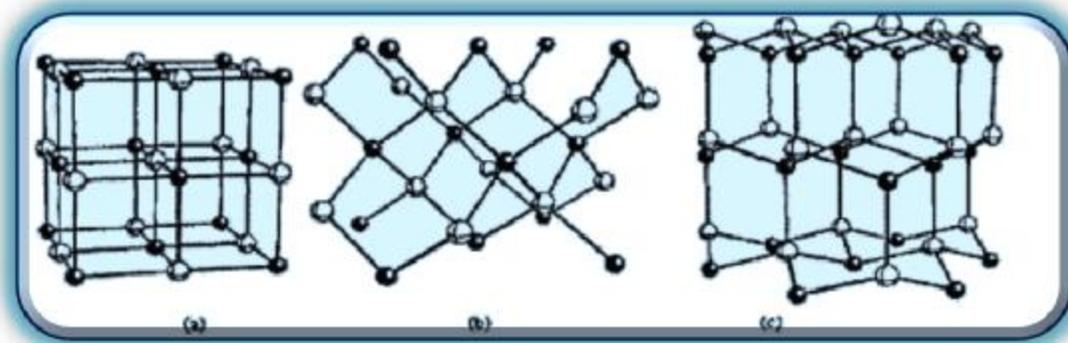


Figure I-1: Structure cristalline de ZnO.[14]

- (a) Sel gemme.
- (b) Zinc blende.
- (c) Wurtzite.

Toutefois, les cristaux de ZnO se cristallisent généralement dans la structure wurtzite avec le groupe d'espace P63mc [15]. Cette structure est constituée d'une interpénétration de mailles hexagonales séparées le long de l'axe C par la coordonnée u définie par :

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

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

$$\text{O}^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) \text{ et } \text{Zn}^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8).$$

Chapitre 1 : propriétés de ZnO

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa ce qui donne une coordinance de 4 : 4. La figure I-2 montre la répartition des atomes de Zn et de O pour former la structure cristallographique wurtzite de ZnO :

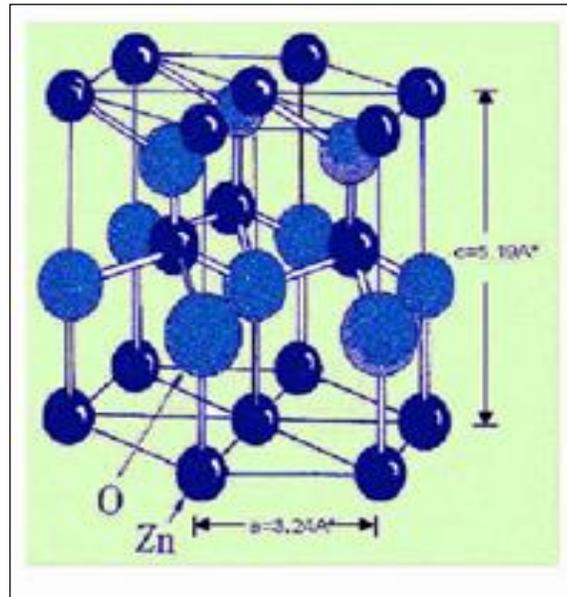


Fig. I-2 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite). [16]

On remarque que les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau hexagonal compact, et les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes (Voir Fig. I-2). Cette maille compte donc 12 atomes : 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les bases et 2 sur les arrêts.

Les principales caractéristiques cristallographiques de ZnO sont représentées dans le tableau I-1 :

réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	a=3,2499 Å c=5,2060 Å c/a=1,6019
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺	Suivant l'axe c d=1,96 Å Pour les autres voisins d=1,98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Zn ²⁺ =0,60 Å O ²⁻ =1,38 Å
Rayon atomique	Zn=1,31 Å O=0,66 Å

Tableau I-1: Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO.

D'après le tableau I-1 l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquent que les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å [17]. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide. Nous avons représenté sur la figure I-3 la projection de la maille de ZnO suivant la direction [001]:

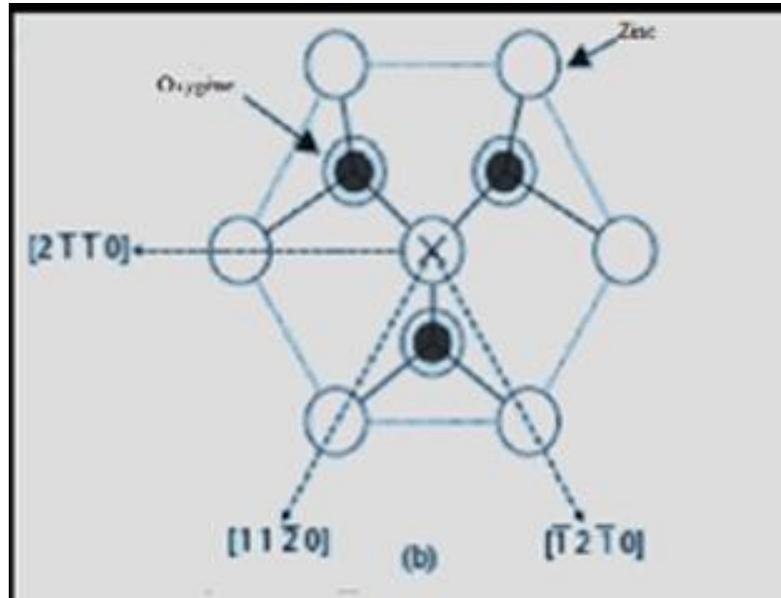
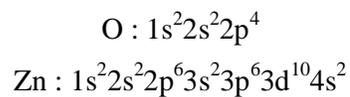


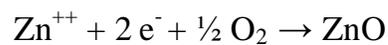
Figure I-3 : Projection de la maille le long de la direction [001] (l'atome centrale est dénoté x afin d'indiquer qu'il est en dehors du plan du dessin).[18]

I-2-3 Propriétés électriques de ZnO

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



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



I-2-4 Propriétés optiques de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2 [20]. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violet.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda=350$ nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550$ nm).

La figure I-5 [21] montre un spectre de photoluminescence (PL) des cristallites de ZnO dans la région UV.

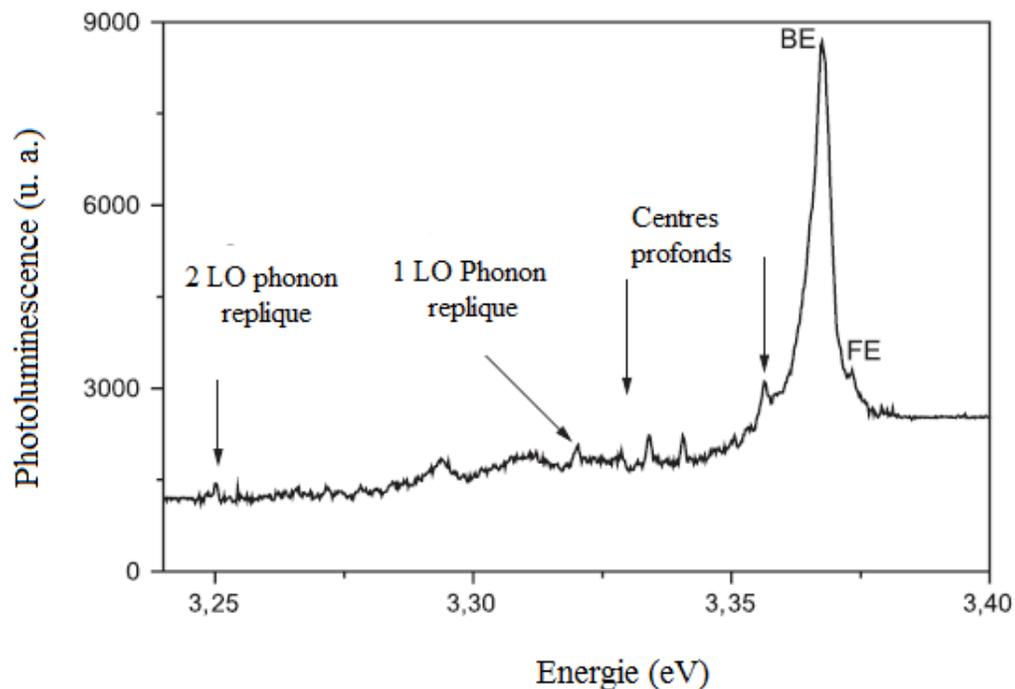


Figure I-5: Spectre de photoluminescence de ZnO.

I-2-5 Effet piézoélectrique:

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tout les semiconducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [22]) cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application tels que les résonateurs d'onde acoustique et les modulateurs acousto-optique.

I-3 propriétés des couches minces de ZnO

Une couche mince d'un matériau donné est par définition un empilement d'atomes dont l'épaisseur est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres ceci entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

La différence essentielle entre l'état massif et à l'état de couche mince d'un matériau est liée au fait que dans le premier état on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés tandis que dans le cas de couches minces c'est l'inverse. Donc plus l'épaisseur est faible plus cet effet de bidimensionnalité est exacerbé. Inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

I-3-1 propriétés structurales des couches minces de ZnO

L'étude bibliographique de la structure des couches minces de ZnO préparées par voie sol gel et colloïdale a révélé qu'elles cristallisent dans le système hexagonale (wurzite) avec une orientation préférentielle suivant l'axe C [23,24].

Les pics rapportés par la majorité des études appartiennent aux plans : (002), (100), (101), (102), (110), (103), (112) [25-26]. Leur intensité peut être augmentée en augmentant le traitement thermique. Ce qui engendre également une augmentation de la taille des grains [26-27]. En plus de l'influence du traitement thermique, la structure des couches minces de ZnO est également affectée par certains facteurs tels que la concentration de la solution et le type de substrat sur lequel la couche est déposée.

I-3-1-1 Concentration de la solution

Lors du dépôt de la couche mince, l'intensité des pics peut être également modulée par le changement de la concentration de la solution [28]. (Figure I-6).

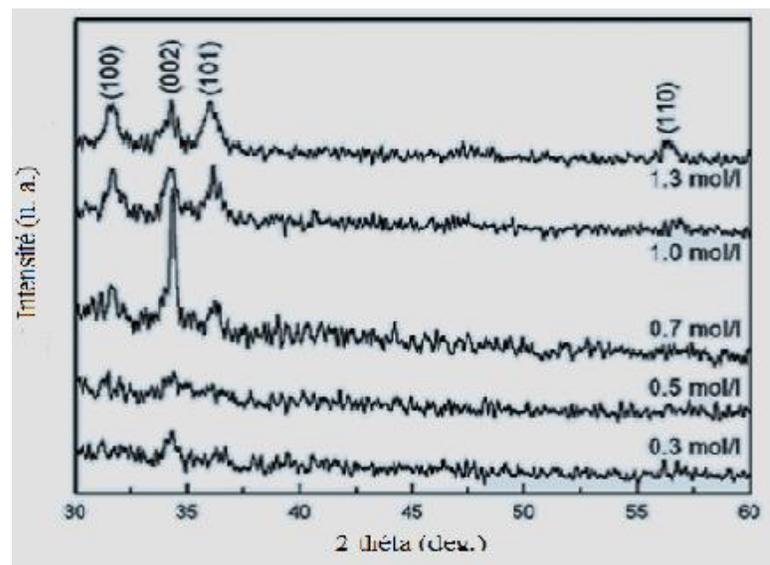


Figure I-6 : Influence de la concentration sur l'intensité des pics de diffraction des rayons X d'une couche mince de ZnO élaborée par sol gel.

I-3-1-2 Substrat

Les propriétés structurales de la couche à déposer sont fortement liées à la nature du substrat. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, un substrat monocristallin de silicium par exemple, ou un

substrat conducteur comme l'ITO (indium thin oxide). Donc il résulte de cette caractéristique essentielle qu'une couche mince est anisotrope par construction.

I-3-2 Propriétés optiques des couches minces de ZnO

Lorsqu'on passe de l'état massif à l'état de couches minces, les propriétés optiques diffèrent considérablement. Ces propriétés dépendent de la méthode d'élaboration, la qualité des couches minces, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant.

Par exemple un dopage des couches minces de ZnO à l'aluminium (Al) donne lieu à un décalage du gap lorsque la concentration du dopant augmente. M. Sahal et al [29] ont montré que le gap augmente de 3.22 eV pour des couches de ZnO non dopées à 3.44 eV pour celles dopées par l'Al à une concentration de 3%.

L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage par exemple [30].

Dans le cadre de l'exemple précédant et pour la même concentration de dopage en Al il y a apparition d'une large bande verte à 500 nm dans le spectre de la photoluminescence qui est due, selon M. Sahal et al [29], aux défauts provoqués dans la structure de ZnO par l'incorporation de l'aluminium. Des traitements thermiques dans le domaine de (600-950°C) provoquent également un grand changement dans le comportement optique, il a été reporté que le bord d'absorption est déplacé vers le bleu (blueshift) pour des traitements thermiques inférieurs à 750°C et vers le rouge (redshift) pour des traitements thermiques supérieurs à 750°C. Ce décalage est dû au changement de la qualité des films de ZnO avec l'augmentation de la température car, à partir de 750°C ils commencent à se dégrader [25].

Le passage à une faible épaisseur fait également intervenir les effets du confinement quantique induit par la diminution de taille, cet effet se concrétise par un déplacement du bord

d'absorption vers les grandes énergies et par un élargissement des bandes d'absorptions, des pics de photoluminescence et également une augmentation du gap optique du matériau.

Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 [31].

Les mesures de transmission montrent qu'elle est élevée dans la région visible avec une limite d'absorption abrupte à 375 nm [32]. L'augmentation du nombre de couches révèle une diminution de la transmission et un décalage du gap optique vers les grandes longueurs d'ondes.

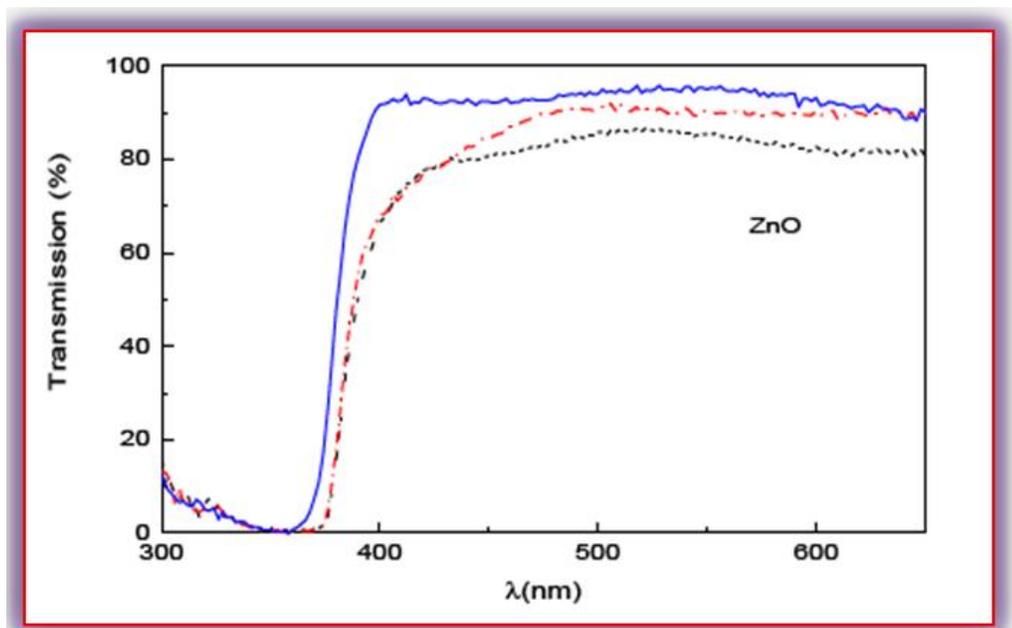


Figure I-7 : Spectre de transmission des couches minces de ZnO en fonction du nombre de couches : 9 couches en noir, 8 couches en rouge et 7 couches en bleu. [16]

I-3-3 Propriétés électriques des couches minces de ZnO

L'oxyde de zinc en couches minces présente une bande interdite d'environ 3,3 eV [28,32]. Cette valeur peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [34,35].

Il est possible de modifier largement les propriétés de l'oxyde de zinc par dopage :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie du ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène.
- Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F⁻, Cl⁻).

La conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons) ce qui est attribuée aux défauts dans la structure.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles.

Les propriétés électriques de ZnO sont fonctions du type et de la concentration du dopant, par exemple dans le cas du dopage à l'yttrium (Y), la résistivité est inférieure à celle de ZnO non dopé ; ceci est dû à la contribution des ions Y³⁺ substituant les ions Zn²⁺. Il est reporté également que, la résistivité électrique dépend du taux de dopage car dans cet exemple elle augmente avec la diminution de la mobilité causée par la ségrégation des dopants dans les joints de grains [33]. (Figure I-8).

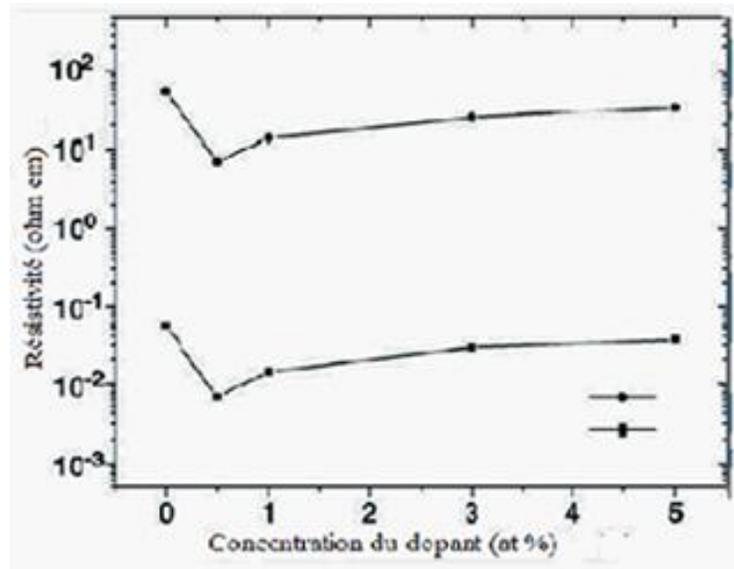


Figure I-8 : Résistivité électrique de ZnO dopé par l'Yttrium. La courbe en haut correspond au préchauffage à l'air alors que la courbe en bas correspond au préchauffage dans une atmosphère d'azote avec 5% d'hydrogène.

Dans le cas d'un dopage à l'aluminium, la résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant et atteint sa valeur minimale de $9 \Omega \cdot \text{cm}$ à 2% de Al. Ensuite, elle augmente de nouveau. Cette diminution peut être expliquée par l'augmentation du nombre de porteurs de charges provenant des ions Al^{3+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Zn^{2+} . L'accroissement de la concentration est dû à une diminution dans la mobilité de porteurs résultant de l'excès d'Al. [29].

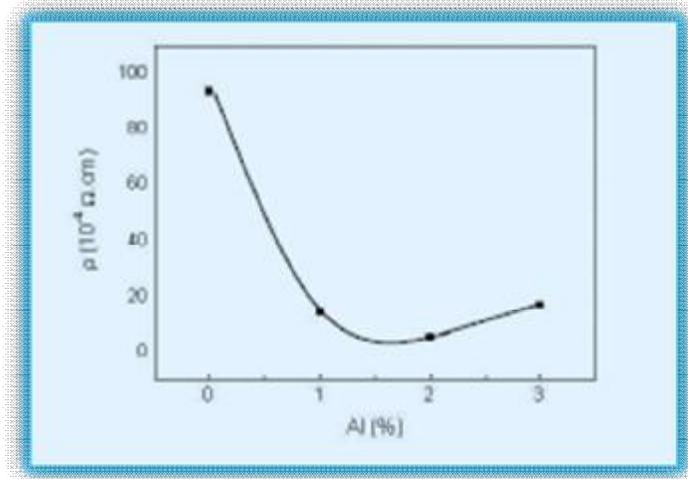


Figure I-9 : résistivité électrique des films de ZnO : Al en fonction de la concentration du dopant (Al).

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ [16].

I-3-4 Propriétés magnétiques des couches minces de ZnO

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés “ Semi-conducteurs magnétiques dilués ” (DMS). En particulier l'objectif est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO et ce avec des teneurs importantes (5 à 40 % suivant l'ion à insérer) [36].

Par exemple l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence. A noter que, dans le cas de Mn, des théoriciens prédisent le passage de l'antiferromagnétisme dans le cas ZnO - type n au ferromagnétisme pour ZnO - type p.

I-3-5 Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [37]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [38].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [39].

I-4 propriétés des nanoparticules de ZnO

Lorsque la taille d'un matériau atteint les dimensions nanométriques, ces propriétés physiques changent considérablement sous l'effet du confinement quantique induit par la diminution de taille.

I-4-1 Propriétés structurales

Depuis la découverte des nanobelts d'oxydes semi conducteurs en 2001 [40], les nanostructures ont rapidement évolués en raison de leurs importantes applications en optique, optoélectroniques, catalyse et en piézoélectricité. Ainsi, la découverte de nouvelles structures a été réalisée par différentes techniques. Nous citons par exemple, la synthèse par voie organométallique et la technique de sublimation thermique en phase vapeur solide qui consiste à évaporer la poudre de l'oxyde à haute température.

Le ZnO constitue probablement la famille des nanostructures la plus riche de tous les matériaux, les différentes structures de nanoparticules qui ont été réalisées à partir de la poudre de ZnO sont les nanocoms, les nanorings, les nanosprings, les nanobows, les nanobelts, les nanowires et les nanocages, la figure I-10 [41] montre ces nanostructures réalisées par évaporation thermique de la poudre de ZnO en contrôlant la cinétique, la température de croissance et la composition chimique de la source (poudre de ZnO).

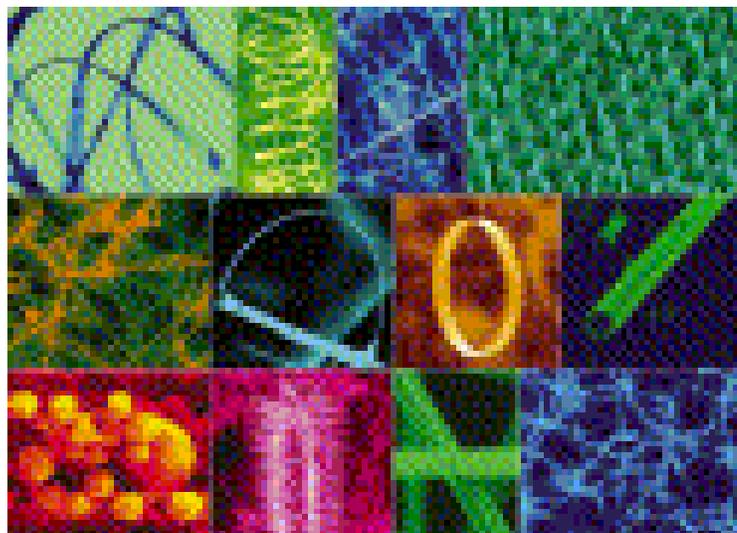


Figure I-10: Les différentes formes des nanostructures de ZnO obtenus par évaporation thermique de poudres.

Les nanobelts fabriqués par cette technique présentent une grande pureté et uniformité ainsi qu'une bonne qualité structurale exempte de dislocations. C'est pour quoi, ces nanomatériaux ont trouvé plusieurs champs d'application comme dans les détecteurs de gaz [42] et les nanoresonateurs [43]. La croissance dépend de la composition du matériau source car tout changement entraîne la modification de la morphologie de la nanoparticule résultante. P.X. Gao et Z.L. Wang [44] ont utilisé un mélange de poudre de ZnO et de SnO₂ comme source car la décomposition de SnO₂ à haute température permet de séparer Sn de O. A ce moment là, Sn jouera le rôle de catalyseur et permettra d'amorcer la croissance des nanoparticules de ZnO.

I-4-2 Propriétés optiques

Les propriétés d'émission des nanoparticules de ZnO dépendent fortement de la méthode de synthèse employée. Car, ces propriétés sont associées à des défauts de surface. Récemment, on a mis au point une nouvelle méthode de synthèse par voie organométallique pour la préparation, à température ambiante, de nanoparticules de ZnO cristallines de taille et de forme contrôlées. [45,46]

L'étude des propriétés d'émission de nanoparticules et nanobatonnets cristallins de ZnO préparés par la méthode de synthèse par voie organométallique a montré une forte influence de la forme des particules et du ligand utilisé sur les propriétés de luminescence dans le domaine du visible. Deux émissions différentes ont été observées à 580 et 440 nm associées à la présence de défauts de surface des nanoparticules. La première émission située à 580 nm correspond à l'émission jaune ayant une durée de vie de 1850 ns pour des particules de 4,0 nm. La seconde à 440 nm est observée uniquement lorsque des ligands amine sont présents. [46]

Lorsque la taille des particules de ZnO diminue fortement un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergie est noté (blue shift), c'est ce qui peut expliquer l'observation d'une émission soit jaune, soit bleu ou encore blanche, cette dernière correspondant à la superposition des deux premières.

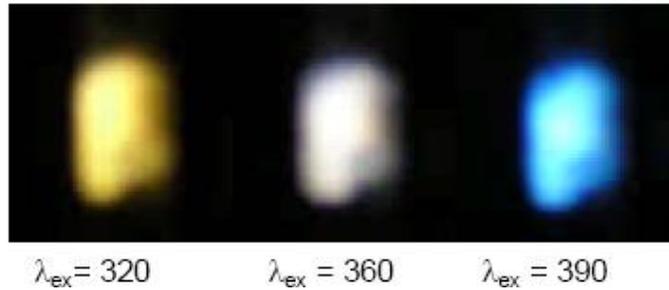


Figure I-11 : Variation de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation. [47]

Des nano agrégats de ZnO ont été réalisés par ablation laser en phase gazeuse, c'est une méthode efficace de dépôt de films minces de matériaux nanostructurés, leurs processus de condensation et de cristallisation à lieu dans un gaz ambiant (oxygène ou hélium) et les nanocristaux ainsi formé arrivent déjà refroidis sur le substrat. Ces films présentent une excellente qualité optique. Dans le trajet du faisceau laser une émission dans la région spectrale de l'ultra violet a été observée, les spectres de cette émission dépendent fortement de la puissance du laser.

Pour une puissance faible le spectre observé est constitué de deux bandes de luminescence centrées à 3.27 et 3.06 eV. Ces bandes de luminescence sont attribuées aux nano- agrégats de ZnO. [48]

I-4-3 Propriétés piézoélectriques

Les principaux avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. De ce fait la surface de ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} le long de l'axe C.

L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement $\left(0001\right)$ de Zn et négativement $\left(000\bar{1}\right)$ de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe C [41].

La propriété piézoélectrique des nanocristaux de ZnO a été également étudiée pour leurs applications potentielles dans les systèmes nanoélectromécaniques. Le coefficient piézoélectrique de nanocristaux de ZnO a été mesuré par MFA (Microscope à Force

Atomique). Le coefficient piézoélectrique de la surface (0001) des nanocristaux est beaucoup plus grand que celui de la surface (0001) à l'état massif.

I-4-4 Propriétés électriques

Les propriétés électriques de ZnO deviennent intéressantes lorsqu'on passe du massif à l'échelle nanométrique. En générale, les propriétés électroniques des nanoparticules sont profondément modifiées et dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanomatériaux. Les nanoparticules de ZnO présentent un intérêt dans de nombreux domaines comme l'élaboration de capteurs photosensibles dans l'ultraviolet, de capteurs chimiques, ou de laser émettant dans l'ultraviolet.

Les études menées sur les nanoparticules de ZnO élaborées par synthèse organométallique ont montré que lorsqu'ils ne sont pas éclairés, les échantillons possèdent une résistance supérieure à 20 G Ω . Cette résistance diminue d'un facteur de 3 sous éclairage montrant ainsi la création de paires électrons trous dans les nanoparticules. [46]

I-4-5 propriétés électriques des nanofils de ZnO

Des nanofils de ZnO ont été élaborés par électrodépôt une technique à faible coût et très intéressante du moment où elle permet un contrôle de la qualité et des propriétés électrique des nanofils. Le principe de cette méthode est représenté dans la figure I-12:

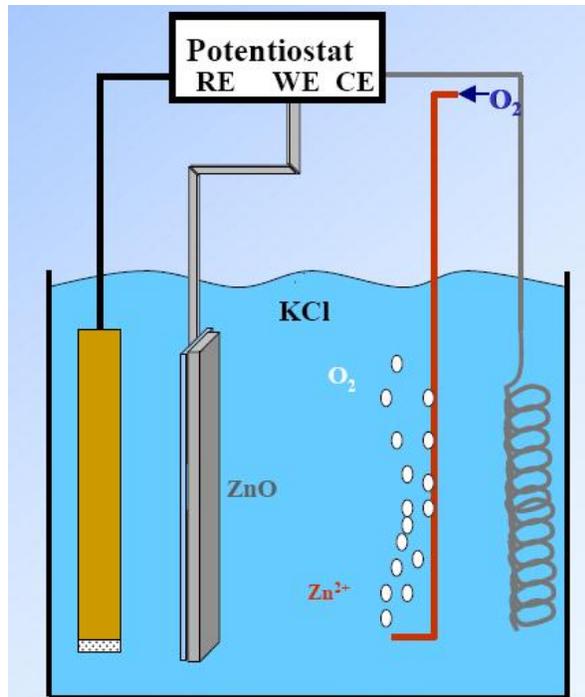


Figure I-12 : principe de l'électrodépot des nanofils de ZnO.

La caractérisation structurale de ces nanofils démontre qu'ils cristallisent dans la phase wurtzite et croissent le long de l'axe c . Leur caractérisation optique démontre une forte diffusion dans la gamme 400-800nm et un gap de 3.35 eV [49]. Ces nanofils sont principalement utilisés dans la fabrication des cellules solaires nanostructurés dont la figure I-13 représente une cellule solaire à base de nanofils.

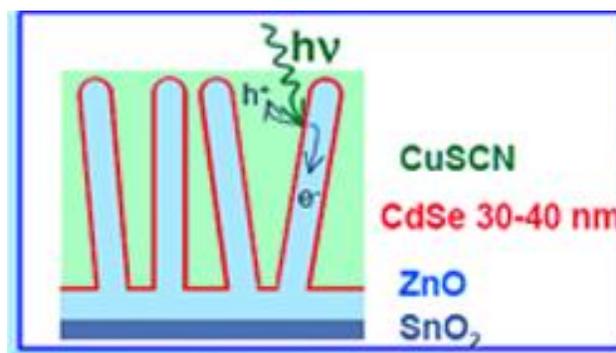


Figure I-13 : Cellule solaire à base de nanofils. [50]

I-5 Intérêts des couches minces de ZnO

De nos jours, l'utilisation de ZnO sous forme de couches minces est devenue fréquente dans le domaine technologique : Que se soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique. Le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix, dans ce qui suit nous citons quelques unes de ces principales applications :

- Les films minces de ZnO sont utilisés comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin ainsi ils peuvent être utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques [51,52]. De plus, ils sont utilisés dans les varistors et dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs et les filtres. Ils sont également utilisés en télécommunications dans les résonateurs, (pour les communications radio), et dans les traitements d'images ainsi que dans les dispositifs à onde acoustique de surface [53].

- Les propriétés optiques de ZnO en couche mince sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut être également utilisé pour la fabrication de photodétecteur ultraviolet. Dans ce cas précis les couches sont souvent dopées à l'aluminium et lors de l'illumination par une lumière monochromatique adéquate (350 nm) un photocourant est généré.

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

-Leurs propriétés chimiques leur confère la particularité de détection de gaz [54], nous citons l'exemple du gaz de méthane qui est très volatil lorsqu'il est mélangé à l'air, il peut même exploser suite à son inflammabilité. Il est 20 fois plus néfaste que le CO₂. C'est pourquoi des recherches récentes sont en cours pour détecter sa présence dans notre environnement et dans notre atmosphère. P. Bhattacharyya et al [55] ont démontré que le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection de ce gaz néfaste.

I-6 Conclusion

L'oxyde de zinc existe comme on vient de le voir sous trois formes : massif, couche mince et nanoparticule ; il a des propriétés très intéressantes, il est piézoélectrique, pyroélectrique, très conducteur, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. C'est pourquoi, il trouve des applications dans d'innombrables domaines. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies.

Chapitre II

Elaboration des echantillons

II-1 Introduction

Au cours des deux dernières décennies, le développement des matériaux sous forme de films minces a contribué à une explosion des performances de l'électronique professionnelle, en abaissant notamment le coût des composants par une production de masse. Cependant, depuis l'invention du transistor en 1947, on a assisté à l'intégration de plusieurs milliers de composants (tels que les composants semi-conducteurs). Permettant ainsi, de banaliser des appareils comme les calculatrices et les micro-ordinateurs personnels, qui offrent des capacités de calcul et de mémoire largement supérieures aux premiers ordinateurs.

Les films minces peuvent être élaborés à partir d'une gamme quasi-infinie de compositions tels que les matériaux conducteurs, isolants, réfractaires (oxydes, nitrures, carbures) et les polymères entre autres. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques (électriques, magnétiques, optiques, ...) dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée aux paramètres de dépôt.

II-2 Méthodes d'élaboration des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent.

Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories :

- méthodes physiques.
- méthodes chimiques.

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (fig. II-1) suivant :

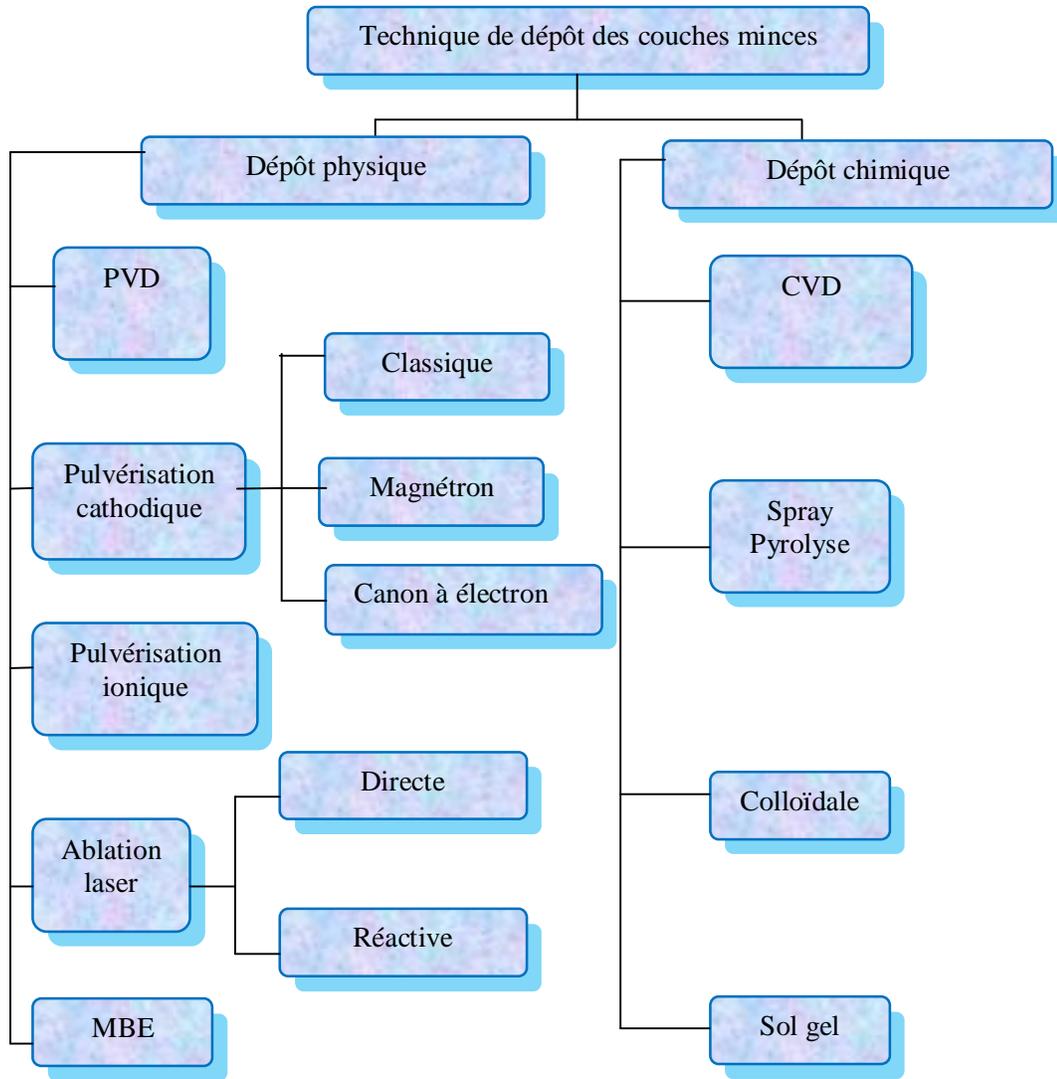


Figure II-1: Technique de dépôt des couches minces.

II-2-1 Méthodes physiques

II-2-1-1 dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par exemple les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament par effet joule ou à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien à l'aide d'un laser. Une fois évaporé le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [56].

II-2-1-2 dépôt par pulvérisation cathodique

II-2-1-2-1 Pulvérisation cathodique classique

Dans cette technique le matériau à déposer, appelé cible se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres.

Un gaz neutre ou réactif est introduit dans l'enceinte de dépôt, il est ionisé par l'application d'un champ électrique entre les deux électrodes (figure II-1). L'ionisation du gaz apparaît sous forme d'un nuage luminescent entre les deux électrodes (plasma) contenant des électrons qui seront attirés par l'anode et des ions positifs qui seront à leur tour attirés par la cible (cathode). Ainsi, ces derniers viendront la bombarder et des atomes du matériau seront éjectés et viendront se déposer sur le substrat [57].

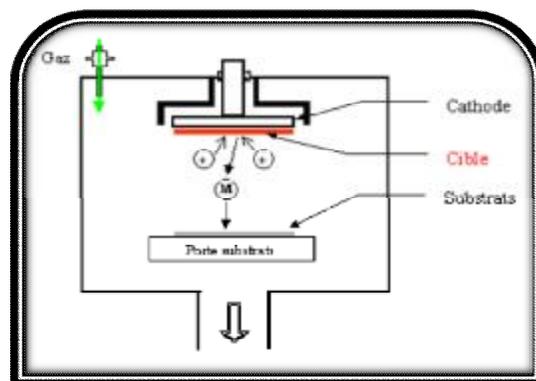


Figure II-2 : Schéma du principe de la pulvérisation. [58]

Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat.

II-2-1-2-2 dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

Une autre méthode variante de la pulvérisation cathodique est la pulvérisation cathodique magnétron (figure II-3). Dans cette technique un champ magnétique est produit par des aimants afin de piéger des électrons dans des configurations de boucles fermées ; en effet, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique augmentant considérablement le taux d'ionisation des atomes du gaz au voisinage de la cathode. Cela entraîne une vitesse de pulvérisation et donc un dépôt plus important. Cette technique permet de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse que celle de la pulvérisation cathodique classique ce qui améliore la pureté des revêtements.

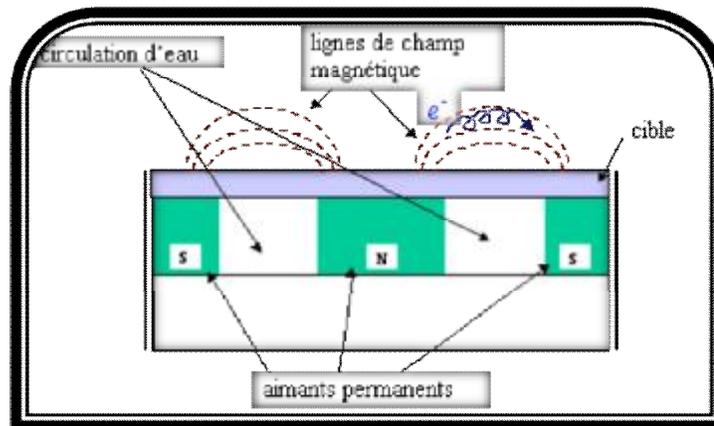


Figure II-3 : Configuration d'une cathode magnétron. [59]

II-2-1-2-3 Dépôts par pulvérisation cathodique à canon à électrons

La technique du canon à électron consiste à apporter suffisamment d'énergie sur un matériau mais cette fois à l'aide d'un faisceau d'électrons. Ces électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament). Sous l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique, la trajectoire du faisceau est focalisée sur la charge à vaporiser (cible). Les atomes pulvérisés sont déposés sur des substrats formant ainsi

les couches minces désirées. Toutefois il est souhaitable de faire tourner les substrats en permanence afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (fig II-4).

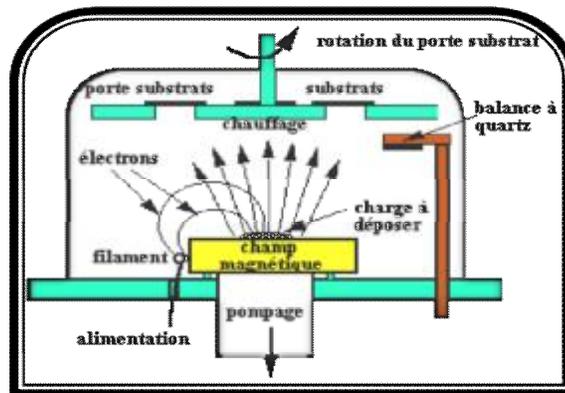


Figure II-4 : Bâti de dépôt par canon à électrons. [59]

Les techniques de pulvérisation cathodique classique, magnétron et à canon à électrons, de par leur principe, permettent d'effectuer des dépôts de couches isolantes mais aussi de couches métalliques (aluminium, tungstène, titane, chrome, etc...). Elles interviendront donc principalement pour la réalisation de couches d'interconnexion dans les dispositifs intégrés.

Les systèmes de pulvérisation cathodiques bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt. Étant plus simple à mettre en œuvre, elles permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, et principalement les matériaux difficiles à évaporer, les métaux et les diélectriques. Cependant, certaines catégories de matériaux ne peuvent pas être pulvérisés comme les solides organiques (peu stable à cause de l'élévation de la température) et les polymères qui possèdent de très longues chaînes moléculaires.

II-2-1-3 Pulvérisation ionique

Cette technique a lieu sous ultra vide, la cible du matériau à déposer est pulvérisée avec un faisceau d'ions argon. Ces ions génèrent dans la cible une cascade de collisions inélastiques qui donne lieu à l'éjection d'atomes qui vont se condenser sur le substrat pour former un film dense et adhérent [60].

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir de très faibles vitesses de dépôt et permet de contrôler avec précision son épaisseur. De plus l'environnement ultra vide minimise la contamination des couches contrairement à la pulvérisation cathodique où le film en croissance est soumis aux effets du plasma.

II-2-1-4 Ablation laser

II-2-1-4-1 Ablation laser directe

Comme les autres méthodes de dépôt physique il s'agit de bombarder la cible avec des particules énergétiques, dans cette méthode c'est le laser qui joue ce rôle. Lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à la surface, et va se déposer sur le substrat chauffé placé en face (figure II-5).

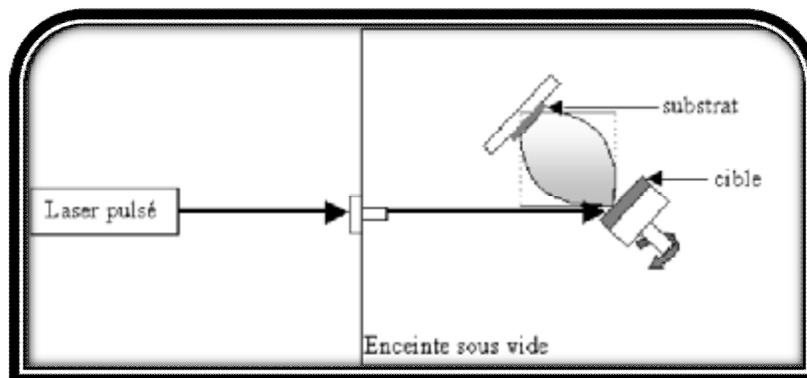


Figure II-5 : Dispositif expérimental d'ablation laser. [61]

II-2-1-4-2 Le dépôt par ablation laser réactive

La technique de dépôt en couches minces par ablation laser réactive consiste à vaporiser une cible d'un matériau donné, en présence d'un gaz réactif avec un faisceau laser à impulsion de forte intensité. Le plasma laser qui se forme au dessus de la cible est susceptible de réagir directement avec le milieu ambiant pour former des molécules et des espèces que l'on peut collecter sur un substrat adéquat. Le dépôt obtenu aura une composition différente de celle de la cible d'origine, qui dépendra principalement de la nature du gaz réactif susceptible de réagir avec les espèces ablatées.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en œuvre. En utilisant cette méthode, on peut avoir un transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas de matériaux complexes (tels que les oxydes). Il y a possibilité d'utiliser des pressions élevées d'oxygène, de réaliser des structures multicouches de matériaux différents en utilisant un carrousel de plusieurs cibles. Aussi, une très bonne adhérence, et cristallisation des dépôts in situ favorisées par la grande vitesse d'éjection des espèces a grande mobilité à la surface du substrat, et la possibilité d'utiliser des cibles de très petites dimensions. De plus, cette technique ne nécessite aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte.

Le principal inconvénient est la formation fréquente de gouttelettes de dimension typique de 1 μm nuisant à l'état de surface des films et la formation d'une plume de plasma. On peut noter également, une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur car les particules éjectés ne sont pas en équilibre thermodynamique.

II-2-1-5 Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination le long du parcours. Le principe consiste à évaporer une source sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage (fig II-6). Pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules [62].

Le contrôle des cellules d'évaporation permet de créer un jet de molécules en direction du substrat ; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que

les diodes laser et les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). D'où l'obtention d'une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes. Mais cette opération est très lente et ne permet d'utiliser qu'un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm par minute. Cette technique est très coûteuse. Toutefois, elle permet un contrôle in situ de la croissance et des épaisseurs des couches.

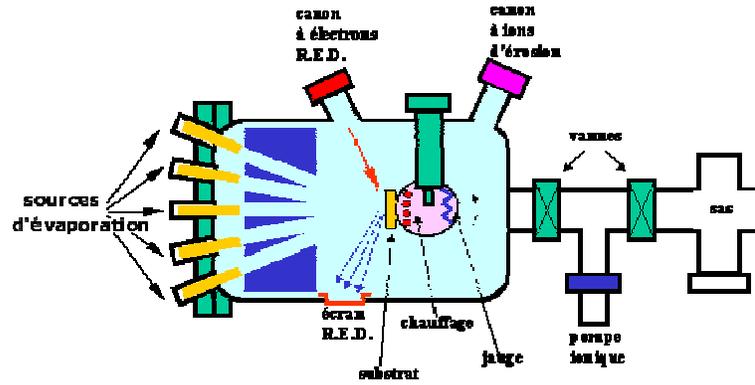


Figure II-6 : Bâti d'épitaxie par jet moléculaire. [63]

II-2-2 Méthode chimique

II-2-2-1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur impliquent comme leur nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Dans cette technique, plusieurs paramètres entre en jeux, tel que la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils....etc. Ceci a donné naissance à des variantes du CVD classique [64]. Par exemple ; l'influence de la pression a donné naissance aux processus : LPCVD qui permet des dépôts à basse pression, ces derniers sont uniformes sur des objets de formes diverses, HPCVD qui contrairement à LPCVD est réalisé à haute pression, APCVD réalisé à pression atmosphérique. A coté de cela la présence d'un plasma a introduit les procédés : PECVD par l'assistance d'un plasma pour obtenir des

dépôts à des températures plus basses ce qui augmente la qualité et la vitesse de dépôt [64] et PJCVD correspondant à un jet de plasma.

En plus, la nature des produits volatilisé à donner lieu au procédé MOCVD qui utilise des précurseurs organométallique permettant d'abaisser considérablement les températures de dépôts [65].

La technique CVD comprend donc une grande variété de procédé de dépôt, elle constitue un excellent moyen d'obtenir des films de bonne qualité en terme de morphologie et de propriétés électriques. Or elle présente beaucoup d'inconvénients, par exemple des difficultés matériels et des dispositifs expérimentaux assez complexe et coûteux.

A cela s'ajoute le choix des précurseurs qui doivent être stable en température et suffisamment volatils pour être évaporés. Mais l'inconvénient majeur est lié au fait que des flux importants de gaz extrêmement toxiques et potentiellement explosifs sont générés pendant le dépôt. Il est donc indispensable d'adjoindre à ce dispositif un système d'élimination des gaz toxiques garantissant un seuil de toxicité en dessous du seuil minimal lorsqu'ils sont rejetés dans l'atmosphère.

II-2-2-2 Spray pyrolyse

Cette méthode consiste à projeter une solution vaporisée de deux ou plusieurs composés réactifs à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé ce qui permet d'activer thermiquement la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat [65]

II-2-2-3 Méthode colloïdale

Dans cette technique, le dépôt est réalisé à partir d'une solution colloïdale préalablement élaborée.

L'état colloïdal, ou solution colloïdale, est un état de la matière demi liquide. Il s'agit d'une dispersion de matière dans un liquide (solvant), structuré en granules nommées micelles (agrégat de molécules en solution colloïdale) de diamètre variant généralement entre 2 et 200 nm.

L'obtention d'une telle solution est régit par un phénomène de solvation, ce dernier consiste à détruire les liens électrostatiques entre les atomes et les molécules du matériau à dissoudre et les remplacent par de nouveaux liens avec ses propres molécules et conduit à une nouvelle structure. En d'autres termes la solvation est une proche association entre les molécules du solvant et la molécule ou les ions du soluté. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température et du pH de cette dernière.

II-2-2-4 Méthode sol gel

A la fin des années 70, les procédés sol gel ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique.

Ces procédés s'effectuent dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, d'où leur originalité. Ils peuvent être utilisés dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, la synthèse du verre, de céramique et de composés hybrides organo-métalliques. Possédant des propriétés inédites à partir de précurseurs en solution, c'est dans la réalisation de dépôt en couches minces qu'ils trouvent leur principale application.

II-2-2-4-1 Principe de la technique sol gel

L'idée de base de cette technique qui est l'abréviation de « solution gélification » consiste à aboutir à un matériau solide à partir d'une solution liquide, par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante. C'est la polymérisation de précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors à l'état gel, une étape de séchage est ensuite nécessaire pour obtenir des couches minces de xérogel. Enfin, un traitement thermique adéquat faisant intervenir des phénomènes physiques et mécaniques, conduit à une densification des couches donnant ainsi un matériau de bonne qualité.

II-2-2-4-2 Réactions chimiques prédominantes

Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation. La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique de formule : $M(OR)_n$ ou M : est un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$ auquel un solvant s'ajoute ; parfois un catalyseur et de l'eau. A savoir que, la nature chimique du précurseur dicte le solvant et le catalyseur adéquat. [66-68]

Les réactions prédominantes peuvent se décomposer en deux catégories [69-71] :

II-2-2-4-2-1 Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions H^+ et OH^- provenant de la dissolution de l'eau (figure II-7). Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ par un ligand $-OR$. Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool c'est les groupements hydroxyles ($R-OH$) comme le montre la réaction chimique suivante :



La solution ainsi obtenue est appelée sol.

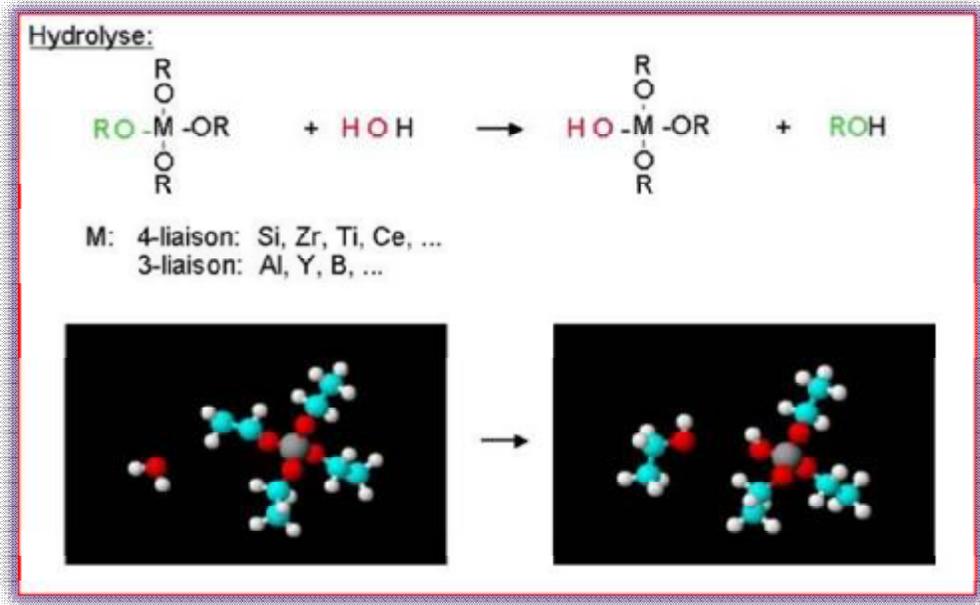


Figure II-7 : schématisation du processus d'hydrolyse [72]

II-2-2-4-2-2 Réaction de condensation

Les groupements (HO-M (-OR)_{n-1}) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 2), soit avec une molécule de l'alcoxyde M(-OR) en donnant une molécule d'alcool (réaction 1) entraînant ainsi la création des ponts M-O-M ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M. Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagi.

Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :



La deuxième réaction peut aussi être schématisée comme suit :

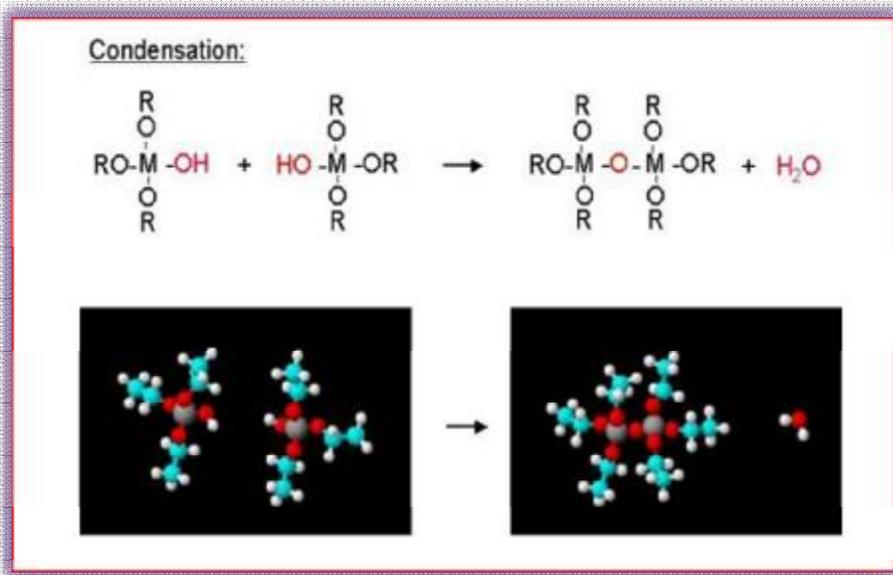


Figure II-8 : processus de condensation [72].

II-2-2-4-3 La transition sol gel

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croit avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure II-9.

A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

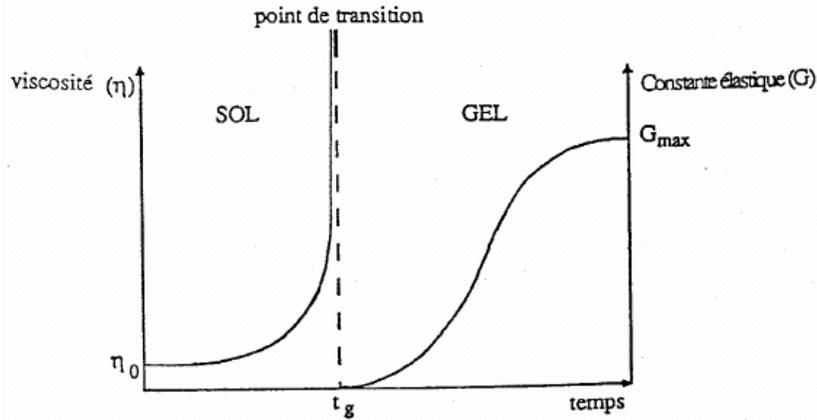


Figure II-9 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. [73,74]

La figure II-9 traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb G (constante élastique) en fonction du temps.

Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale.

II-2-2-4-4 Paramètres influent sur les réactions et la qualité des couches minces

La température, le PH, la nature du précurseur, du solvant et les concentrations des réactifs ont une grande influence sur la cinétique des réactions. De ce fait :

- Le PH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au PH basique.

La figure II-10 montre l'évolution de la solution en fonction du PH.

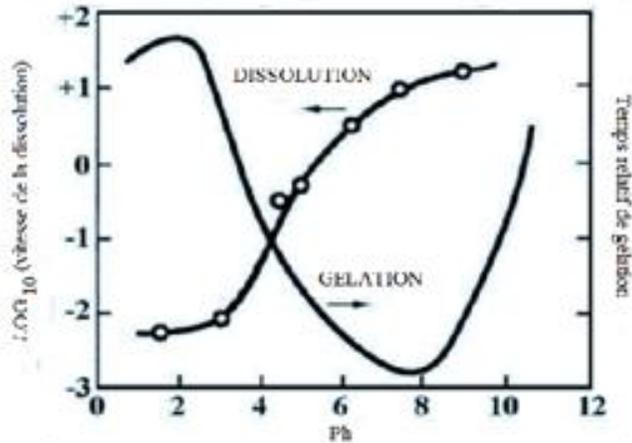


Figure II-10 : Dissolution et gélification en fonction du PH. [75]

- L'hydrolyse : est l'un des paramètres les plus importants car les étapes de gélification ou de précipitation sont fortement liées à la quantité d'eau rajoutée lors de l'hydrolyse. Une quantité importante des groupements OH liés au métal peut bloquer la polymérisation et causer la précipitation. De plus, un fort taux d'hydrolyse favorise la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique, tandis qu'un taux faible d'hydrolyse favorise la nucléation d'où la formation d'une solution colloïdale.[76]

- La nature chimique du métal de l'alcoxyde en cause, va déterminer la cinétique de la réaction d'hydrolyse. Les alcoxydes de métaux présentent une charge δ_+ élevée, ce qui explique la très grande instabilité et l'humidité du précurseur. Il est donc important d'utiliser dans ce cas des agents stabilisants. [77]

- La nature du groupe alkyl ($-C_nH_{2n+1}$) influe sur la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation.

- La température : c'est un facteur déterminant, par exemple dans le séchage du gel qui constitue une étape très délicate car il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. L'augmentation de la température peut aussi activer la transition sol gel.

- Les solvants n'affectent pas uniquement la viscosité et les forces de tension superficielle, mais aussi les propriétés de l'oxyde, telles que la densité du gel et par conséquent sa porosité et la taille des pores du matériau.

II-2-2-4-5 Avantages et inconvénients des méthodes sol gel et colloïdale

* Les avantages de ces deux méthodes sont multiples faisant d'elles des méthodes très convoitées. Nous citons ici leurs principaux avantages :

- simplicité du procédé et rapidité d'exécution.
- revêtement simultané des deux faces du substrat en une seule opération (dip coating) et la possibilité de former des multicouches.
- possibilité de réaliser des revêtements multicomposants en mélangeant simplement les alcoxydes correspondants dans la solution de départ.
- possibilité d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées.
- possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- possibilité de réaliser des matériaux hybrides organominéraux sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- facilité de dopage en grande quantité.

*les principaux inconvénients sont :

- coût des précurseurs alcoxyde très élevé.
- manipulation d'une quantité importante de solvants.
- l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de courts circuit lors des tests électriques.

II-3 Techniques de dépôts en solution

Il existe plusieurs types de dépôts de couches minces à partir d'une solution.

II-3-1 dépôt par dip coating ou trempage tirage

Cette technique est convenable pour les dépôts réalisés sur des substrats présentant une symétrie de translation. Le principe consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. La figure II-11 représente les trois étapes de dépôt par dip coating à savoir :

Le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant à température ambiante.

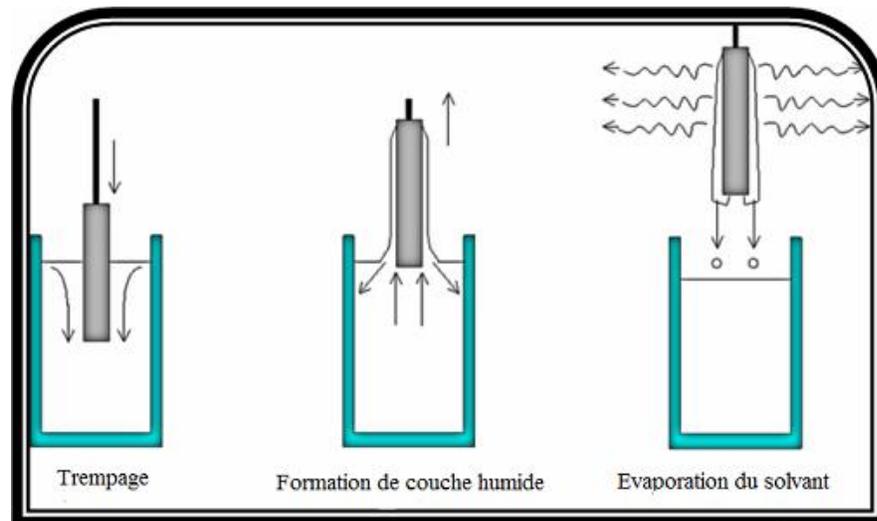


Figure II-11 : étapes de dépôt par dip coating. [78]

II-3-2 dépôt par spin coating ou dépôt par centrifugation

La technique spin coating est parfaitement appropriée pour les substrats présentant une symétrie de rotations. La solution versée se répand de façon uniforme sur l'échantillon grâce aux forces de rotations. En effet cette force centrifuge tend à éloigner le liquide du centre car la centrifugation permet de séparer dans une solution liquide des particules solides de densités différentes.

Les centrifugeuses sont animées d'un mouvement circulaire très accéléré, si bien que l'action de la pesanteur peut être négligée. Au lieu d'être en suspension verticale, les particules s'animent d'un mouvement radial et horizontal (figure II-12).

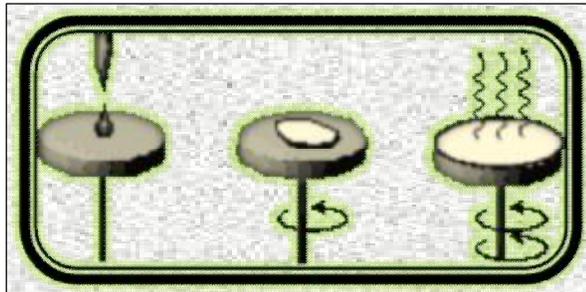


Figure II-12 : Schéma illustratif du dépôt par spin coating. [79]

* Le dépôt des films minces par spin coating passe par différentes étapes (figure II-13).

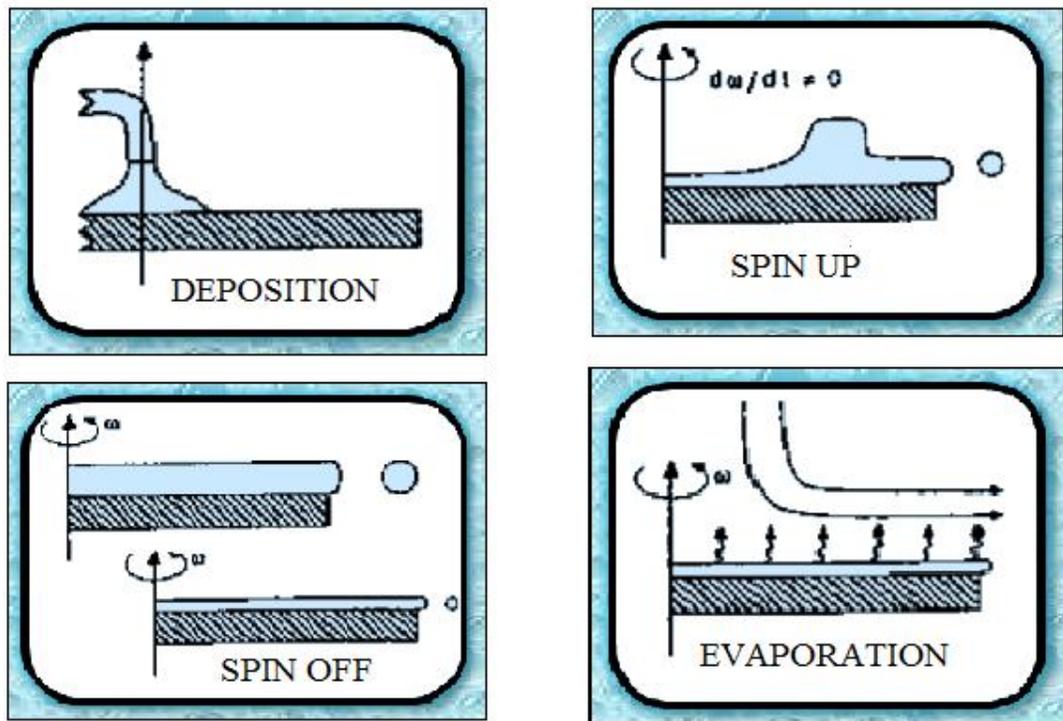


Figure II-13 : étapes de la technique spin coating. [80]

La première étape de cette technique consiste à déposer quelques gouttes de la solution sur la surface de l'échantillon, la seconde correspond à l'application d'une rotation provoquant ainsi l'écoulement du liquide vers l'extérieur. Ensuite vient la troisième étape, où la rotation est constante. Elle consiste à éjecter l'excès de liquide et à diminuer l'épaisseur de la couche. La dernière étape sert à évaporer les solvants les plus volatils ce qui accentue la diminution de l'épaisseur du film.

II-3-3 Dépôt par aérosol-gel

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose. Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces (figure II-14).

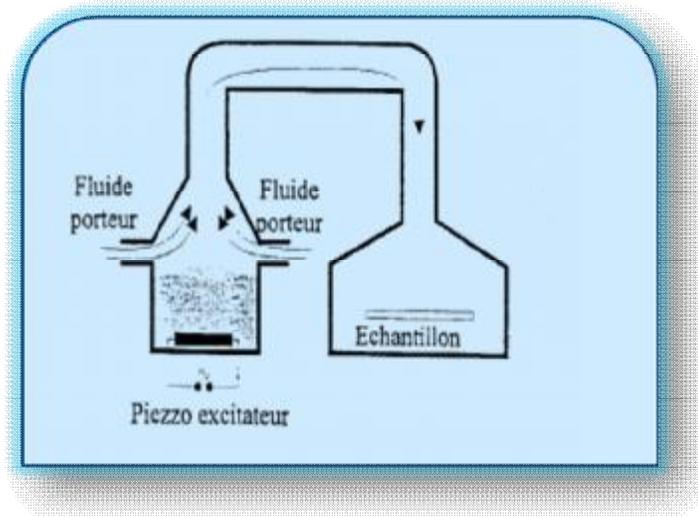


Figure II-14 : Dépôt de couches minces : Aérosol-gel. [73]

II-4 Elaboration des couches minces de ZnO

Les techniques de dépôt par voie colloïdale et sol gel sont faciles à mettre en œuvre, leur coût est très économique et les couches élaborées sont de bonne qualité. C'est ce qui nous a poussé à adopter ces techniques pour élaborer nos échantillons.

II-4-1 Elaboration des couches minces par voie colloïdale

II-4-1-1 Préparation du sol

La solution colloïdale contenant les nanocristaux de ZnO a été préparé selon le procédé suivant :

On dissout 5g d'acétate de zinc dihydraté dans 100 ml d'éthanol ce qui équivaut à une concentration de 50g/l. La solution obtenue est portée à une température de 60°C sous agitation thermique pendant une durée d'une heure. On obtient finalement une solution claire et homogène.

II-4-1-2 Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par :

- l'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminé les couches déposées par diffusion au cours des recuits.
- les propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués.

Pour notre étude on a utilisé deux types de substrats :

Le verre :

C'est un matériau amorphe très utilisé dans le domaine optique mais aussi dans le domaine de la haute technologique, ses emplois sont variés donnant lieu à une production très importante.

Le verre que nous avons utilisé est le corning 7059. Ce type de verre a été spécialement conçu pour le dépôt des films minces utilisés dans les circuits électroniques qui demande à leurs tour des substrats ayant des propriétés électriques spécifiques.

Nous citons si dessous quelques propriétés de ce verre [81] :

Densité 2.76 g/cm³

Point de ramollissement 8440°C

Indice de réfraction peut avoir les valeurs suivantes : 1.5440, 1.5354 et 1.5311

Constante Diélectrique 5.84 MHz/ 200 C

Résistivité 13.1 ohm-cm à 2500 C

Transmittance ~70% ($\lambda=320\text{nm}$) ; ~90% ($\lambda=360\text{nm}$) ; >90% ($\lambda=380 - 2200\text{nm}$)

L'ITO:

C'est un oxyde transparent communément utilisé sur substrat de verre dans divers dispositifs de l'optoélectronique, il s'agit de l'oxyde d'indium dopé par l'oxyde d'étain.

Le choix de se substrat est dicté par ses propriétés électriques et optiques car [82]:

C'est un semi-conducteur fortement dégénéré de type n qui a une faible résistivité, la dégénérescence est causée à la fois par les lacunes d'oxygène et par le dopage en étain; la conductivité est donc assurée par les atomes d'étain et surtout par les lacunes d'oxygène. La résistivité des couches peut descendre jusqu'à 10^{-4} ohm.cm. La concentration des porteurs varie entre 10^{20} et 10^{21} cm⁻³ et la mobilité de hall est comprise entre 2 et 50 cm²v⁻¹s⁻¹

Quant à ses propriétés optiques, il a un large gap (3.5-4.3 eV) et présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infra rouge. L'épaisseur de l'ITO (déposé sur verre) utilisé dans notre étude est de 1250Å.

II-4-1-3 Nettoyage des substrats :

Cette étape est très importante pour l'obtention de couches minces de bonne qualité car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées. Les substrats de verre ont été nettoyés à l'acide chlorhydrique HCL puis à l'acétone (chauffé) et finalement rincés à l'eau distillée. Quant aux substrats en ITO ils ont été nettoyés uniquement à l'acétone et à l'eau distillée pour ne pas abîmer la couche d'ITO.

II-4-1-4 Dépôt des couches minces élaborées à partir de la solution colloïdale par la technique spin coating

Tout d'abord on prélève à l'aide d'une seringue une petite quantité de la solution. Puis on monte un substrat (en verre ou en ITO) sur un arbre de moteur dont la vitesse de rotation varie de 0 à 3200 tr/mn. A l'aide d'une burette on dépose quelques gouttelettes de la solution sur le substrat qui est ensuite animé d'une vitesse de rotation de 3200tr/mn.

II-4-1-5 Traitement thermique :

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir les couches minces du matériau souhaité car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes à savoir le séchage et le recuit.

II-4-1-5-1 Séchage des couches minces de ZnO :

Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

Nous nous sommes basé sur les études bibliographiques pour choisir la température et le temps de séchage adéquats. Ainsi, nos échantillons ont été séchés à 40°C pendant une durée de 15 mn [83]

II-4-1-5-2 Recuit des couches

Le recuit des couches minces a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau car après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont à l'origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création de contraintes.

Il est important à signaler que la température de recuit est étroitement liée à la dilatation thermique, pour cela le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la couche mince car, comme il est plus épais il va imposer sa déformation ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film. De tels défauts peuvent rendre l'échantillon inutilisable. Alors, nos échantillons ont été recuits à 400°C pendant une durée d'une heure.

Le diagramme II-15 résume les différentes étapes suivies lors de l'élaboration des couches minces par la technique colloïdale :

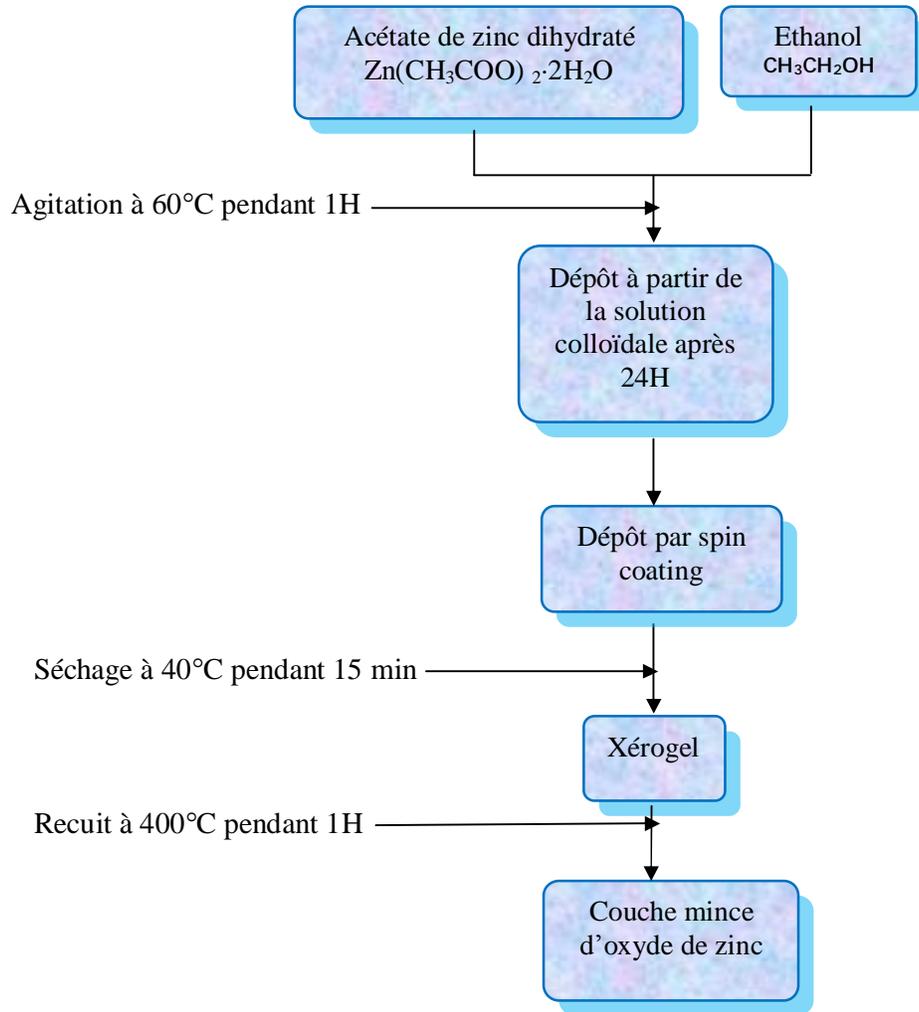


Figure II-15 : préparation de la solution de ZnO par voie colloïdale.

II-4-1-6 Caractérisation des couches obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Après le recuit et pour un nombre de couches supérieures ou égales à 4, on constate que nos dépôts de ZnO sur le verre et l'ITO ne sont pas homogènes (fig.II-16).

Les figures II-16 représentent les photos MEB des échantillons 6, 10 et 14 couches de ZnO déposées sur ITO. On remarque que les couches sont endommagées (elles présentent d'énormes trous). La vue latérale de la couche révèle son décollement.

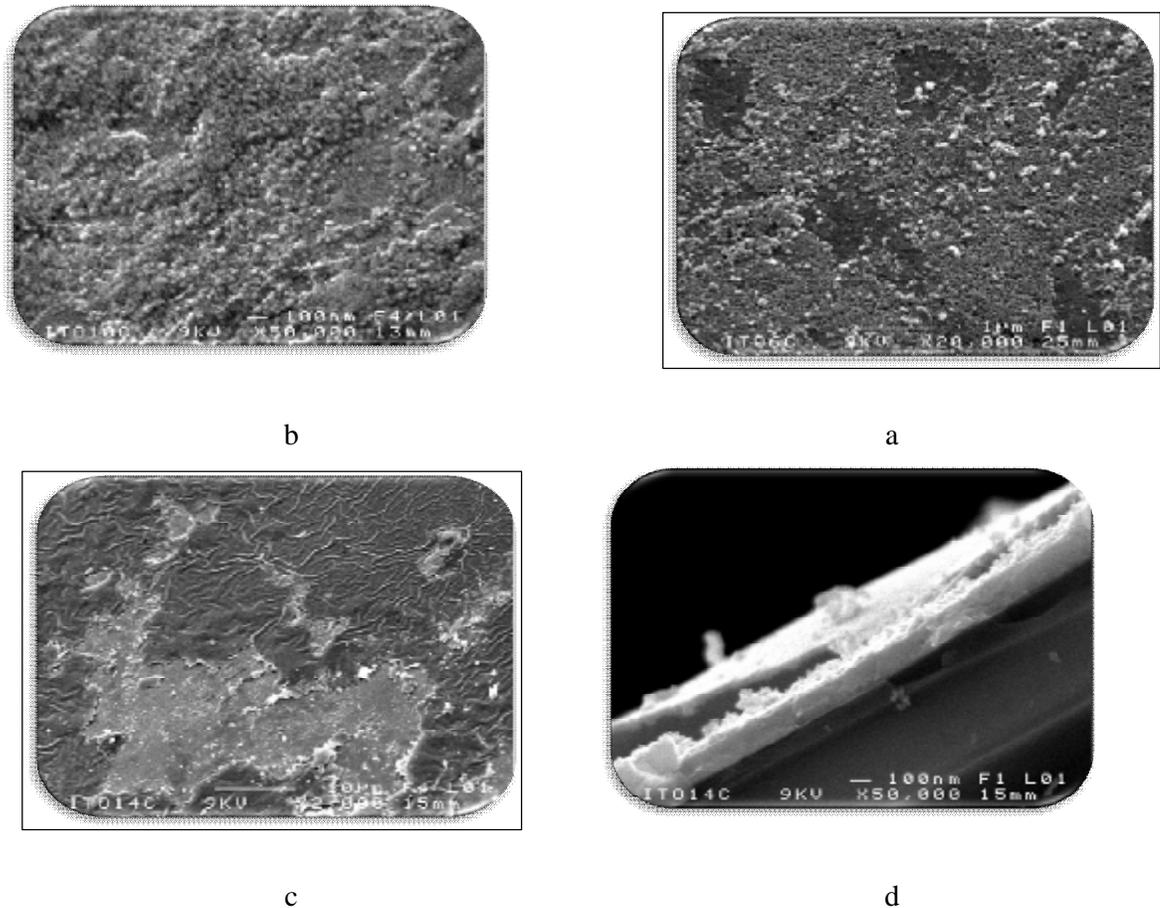


Figure II-16 : image par MEB de trois échantillons de ZnO déposés sur ITO

- (a) Aspect de la surface de l'échantillon à 6 couches.
- (b) Aspect de la surface de l'échantillon à 10 couches.
- (c) Aspect de la surface de l'échantillon à 14 couches.
- (d) Vue latérale montrant l'épaisseur des couches pour l'échantillon de (c).

Ces constatations nous ont amenées à penser que le temps et la température du séchage et du recuit sont insuffisants.

II-4-1-7 Optimisation des conditions d'élaboration

L'objectif de cette étape est de remédier au problème de l'endommagement et du décollement des couches, pour cela on a procédé à leur séchage à différentes températures 100°C, 200°C, 300°C pendant une durée de 30 mn suivi d'un recuit à 400°C pendant une durée de 2 heures.

Il semblerait que les couches obtenues après séchage à 100°C pendant 30mn sont optiquement meilleures. C'est pourquoi on a adopté ces conditions pour l'élaboration des couches minces de ZnO par voie colloïdale.

II-4-2 Elaboration des couches minces de ZnO par sol gel

II-4-2-1 préparation du sol

Deux types de solutions ont été préparés :

Solution 1:

La solution 1 est préparée à partir de la dissolution de 1.5g d'acétate de zinc dihydraté dans 60ml d'isobutanol à température ambiante le tous est agités jusqu'à l'obtention d'une solution blanche, ensuite on ajoute 0.66 ml de diéthanolamine (stabilisant) et quelques gouttes d'eau distillée (nécessaire à la réaction d'hydrolyse). La solution devient alors transparente et sa concentration finale est de 0.11 mol/l.

Elle est portée ensuite à 60°C pendant 30 min puis distillée à 130°C afin d'être purifiée des alcoxydes non dissous. Le diagramme II-17 schématise le procédé d'élaboration.

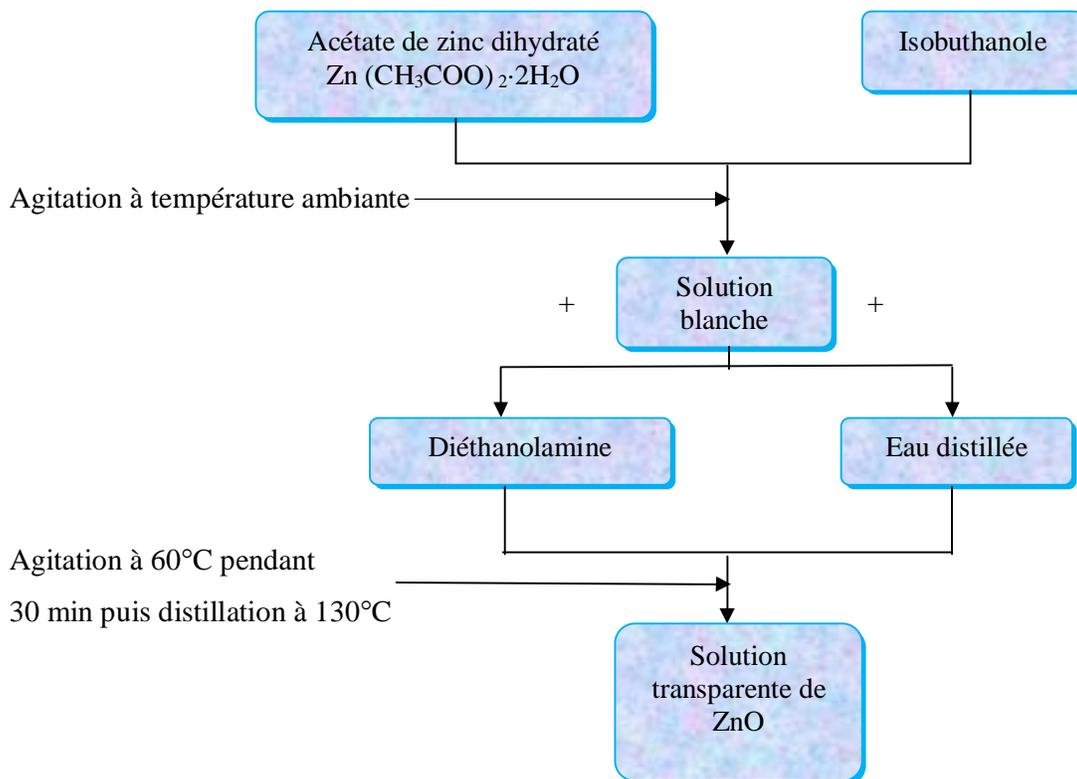


Figure II-17 : préparation de la solution 1 de ZnO par sol gel.

Solution 2

On dissout 1.5g d'acétate de zinc dihydraté dans 40 ml de 2-méthoxyéthanol (solvant) à température ambiante avec l'ajout de 0.41 ml de monoéthanolamine (stabilisant) afin d'obtenir une solution transparente dont la concentration de l'acétate est de 0.17 mol/l.

La solution est ensuite portée à 60°C pendant 2h. Le diagramme II-18 schématise ce mode opératoire :

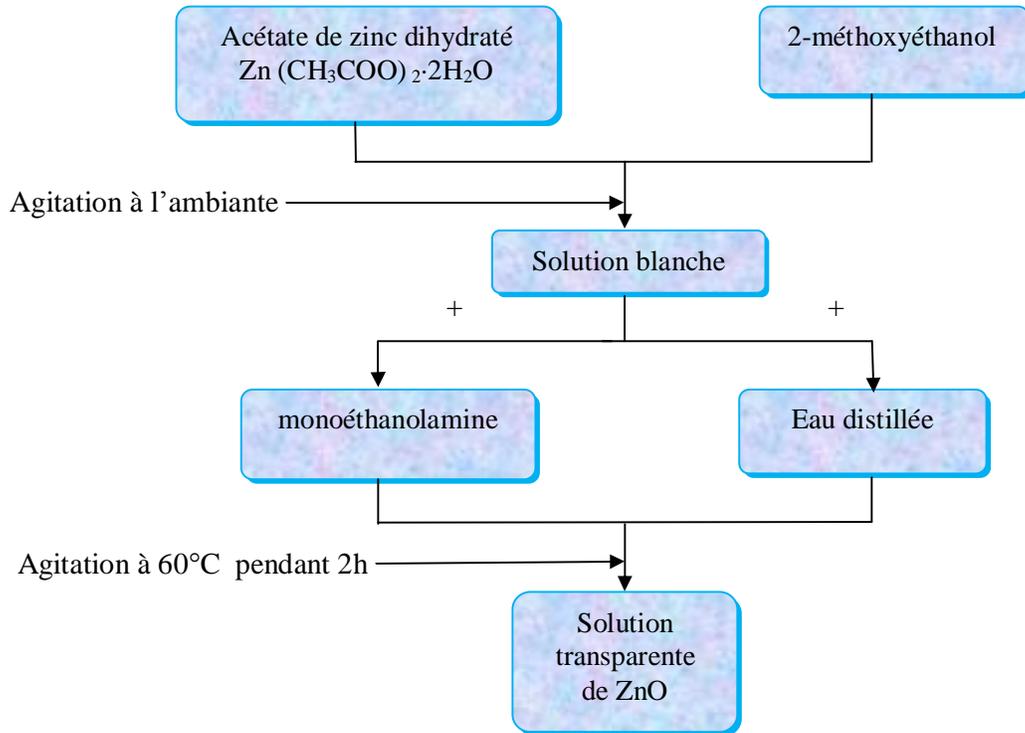


Figure II-18 : préparation de la solution 2 de ZnO par sol gel.

II-4-2-2 Dopage des solutions

II-4-2-2-1 Choix du dopant

On a utilisé deux types de dopants l'antimoine et l'étain. Le choix du dopant est motivé par l'amélioration des propriétés électriques des couches minces de ZnO.

II-4-2-2-2 Préparation de la solution de dopage

II-4-2-2-2-1 Préparation de la solution dopée Sb

On dissout 0.015g de SbO₂ dans 6ml d'acide sulfurique (H₂SO₄), après agitation pendant quelques minutes on obtient une solution de couleur orange, ensuite on la mélange avec 5ml de la solution 2, le taux massique de dopage est donc de 7 % en Sb. Une partie de la solution à 7% est diluée par l'ajout 10ml de la solution 2 pour obtenir un taux massique de dopage de 2%.

II-4-2-2-2 Préparation de la solution dopée Sn

Le dopage par Sn a été effectué de deux manières :

a) dissolution de 0.015g de SnO_2 dans 2ml de H_2SO_4 , après agitation on a obtenu une solution blanchâtre. Le mélange de cette solution avec 5ml de la solution 2 donne un taux massique de dopage de 7% en Sn.

b) préparation d'une solution à base de 1.5g d'acétate de zinc dihydraté et 0.03g de chlorure d'étain SnCl_4 , leur dissolution dans 20ml de 2-methoxyethanol à température ambiante a conduit à une solution blanchâtre. L'ajout de l'MEA avec une proportion molaire $n(\text{MEA})/n(\text{acétate})=1$ rend la solution de plus en plus claire jusqu'à ce quelle soit transparente après agitation pendant 2h à 60°C .

La concentration de l'acétate dans la solution finale est de 0.35 mol/l. Le taux massique de dopage est de 2%.

II-4-2-2-3 Dépôt des couches minces pures et dopées :

Le même processus adopté pour le dépôt de la solution colloïdale a été utilisé à savoir le spin coating, la seule différence est le changement du temps de rotation.

Pour les couches de ZnO pures la durée de la rotation a été de 30s, alors que dans le cas du dopage on a du augmenter cette durée pour avoir des couches de bonne qualité ce qui est probablement dû au fait que les solutions dopées sont plus visqueuses et demandent donc plus de temps pour s'écouler, le temps a été ainsi réglé à 45s.

II-4-2-2-4 Traitement thermique

Une fois déposées, les couches minces de ZnO ont subi un séchage à 350°C pendant 10 min suivit d'un recuit à 400°C pour les échantillons purs et à 500°C pendant 1h pour les échantillons dopés.

II-5 Conclusion :

Au cour de ce chapitre nous avons donné un aperçu sur les méthodes les plus importantes et les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces, nous avons ensuite opté pour les méthodes colloïdale et sol gel à cause des multiples avantages qu'elles présentent.

Pour élaborer nos couches minces de ZnO nous avons d'abord commencé par la méthode colloïdale, une recherche bibliographique a guidé notre choix pour trouver les conditions d'élaboration, or la qualité de nos couches n'était pas très bonne ce qui a été confirmé par MEB, alors nous avons pensé que le traitement thermique appliqué n'était pas adéquat.

Ces constatations nous ont amené à chercher des conditions d'élaborations optimales et en essayant plusieurs températures nous avons pu fixé notre choix sur une température de séchage plus importante et un temps de chauffage plus long. Les couches élaborées sous ses nouvelles conditions sont optiquement meilleures.

On a également élaboré d'autres échantillons purs et dopés par voie sol gel en utilisant deux types de solutions contenant des solvants et des catalyseurs différents ainsi que deux types de dopants.

Chapitre III

caractérisation structurale

III-1 Introduction

L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisation ; nous citons dans ce chapitre deux techniques que nous avons utilisé pour caractériser nos couches minces de ZnO pures et dopées. Ces techniques sont la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman. Par le biais de ces deux méthodes nous pouvons déterminer la structure, le degré de cristallinité, l'incorporation d'élément étranger dans la structure, l'existence des différentes phases dans les matériaux élaborés et les groupements chimiques.

III-2 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné.

Grâce à l'avancée technologique, qui a introduit la diffractométrie, la diffraction permet la détermination des structures nouvellement élaborées et d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés (JCPDS).

III-2-1 Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques compris entre 0.01 et 10 Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est [0,1-10] Å.

Les rayons X possèdent un double caractère ondulatoire et corpusculaire. Ils peuvent être assimilés dans le second cas à un ensemble de particules se propageant à la vitesse de la lumière et dont l'énergie est donnée par:

$$E=h\nu=hc/\lambda. \quad \text{III-1}$$

Avec:

$$h=6.6254.10^{-34} \text{ joule. Seconde (constante de Planck).}$$

Chapitre III caractérisation structurale

λ : longueur d'onde (m).

$C=3.10^8$ m/s (vitesse de la lumière).

L'application numérique donne :

$$E \text{ (ev)}=12398/\lambda \text{ (\AA)}. \quad \text{III-2}$$

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsque ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique.

Un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser de ce fait il interagi avec le nuage électronique des atomes.

Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir un phénomène de diffraction, lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg est satisfaite :

$$2 d \text{ (hkl)} \sin\theta = n \lambda. \quad \text{III-3}$$

Tel que:

$d \text{ (hkl)}$ représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

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

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

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter réticulaire $d \text{ (hkl)}$ est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ .

III-2-2 Principe de fonctionnement du diffractomètre

Comme tous les appareils utilisant les rayonnements corpusculaires ou photoniques le diffractomètre est constitué de trois éléments fondamentaux :

- La source du rayonnement (tube à rayons X).
- Le porte échantillon.
- Le système de détection.

La figure III-1 représente un diffractomètre Bruker D8 Advance.

Dans ce type de diffractomètre (Bruker D8 Advance) la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est animé d'un mouvement de rotation de vitesse $2\omega=2d\theta/dt$. Le détecteur donc tourne avec un angle 2θ tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne avec un angle θ .

Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle θ correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée.

Après la détection des photons, le compteur les transforme en charge électrique, ensuite ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

La procédure d'identification du réseau cristallin est basée sur la méthode des poudres dans laquelle on suppose que la probabilité de trouver une famille de plans (hkl) en position de Bragg est identique à toute autre famille (h'k'l') ce qui est le cas dans un assemblage de cristaux fins ou dans un échantillon polycristallin. C'est de cette façon qu'on construit la banque de données d'échantillons de référence JCPDS. Une fois que le composé est identifié, on peut vérifier par exemple si l'échantillon présente une orientation préférentielle en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celles de l'échantillon de référence en poudre.



Figure III-1: Image d'un diffractomètre Bruker D8 Advance.

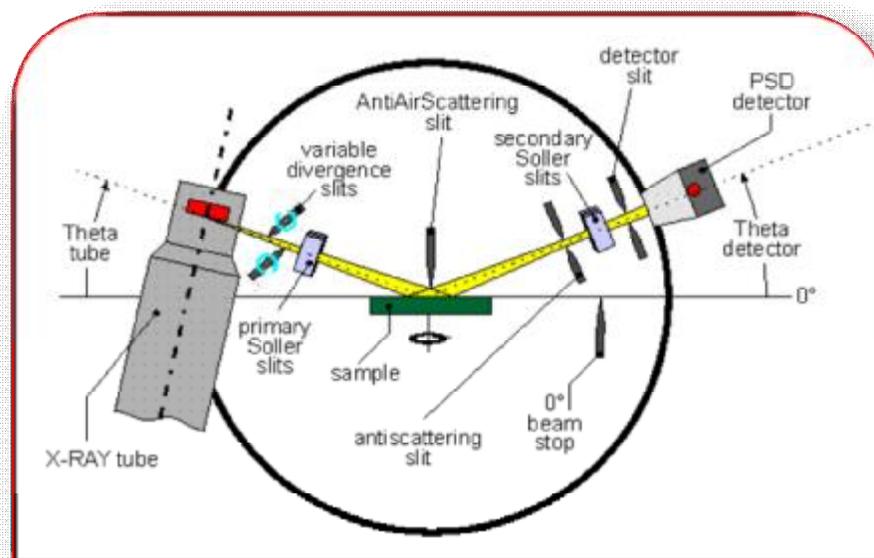


Figure III-2 : schéma d'installation du diffractomètre [84].

III-2-3 Caractérisation structurale des couches minces de ZnO pures et dopés par DRX :

Pour caractérisées nos échantillons nous avons utilisé un diffractomètre de type Bruker D8 Advance (figure III-1) utilisant un rayonnement X provenant de l'émission $K\alpha$ du cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1,5402 \text{ \AA}$.

III-2-3-1 Caractérisation des couches de ZnO préparé par voie colloïdale

On a d'abord choisi de caractériser par RX deux échantillons (dépôts de 3 couches sur chacun d'eux) de ZnO élaborés par voie colloïdale sur deux types de substrats le verre et l'ITO.

La figure III-3 représente le diagramme de diffraction des couches minces pures de ZnO déposées sur du verre.

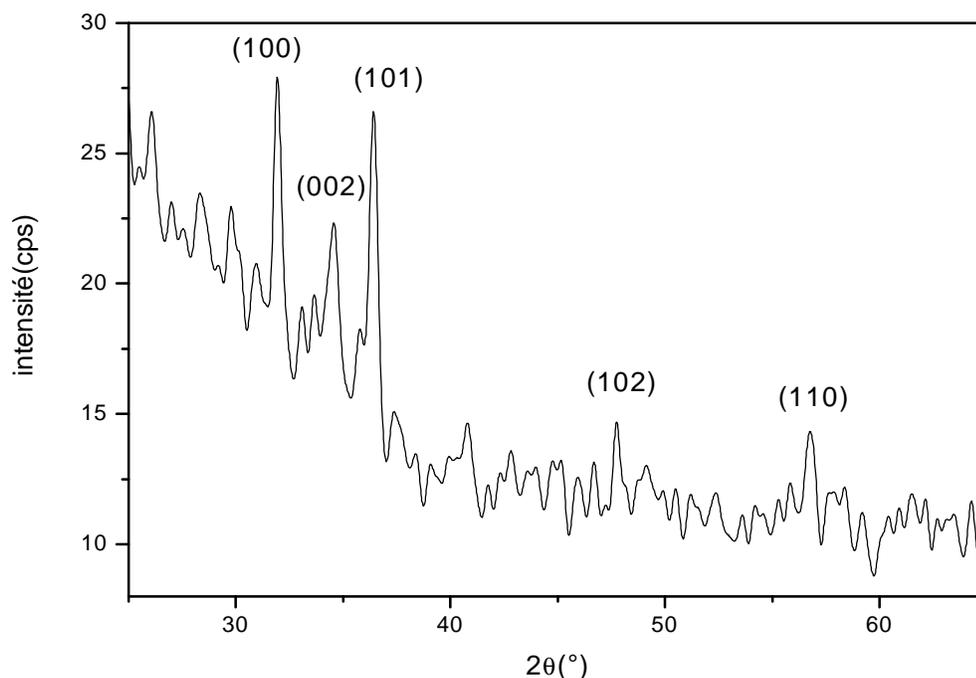


Figure III-3 : diagramme de diffraction des RX de 3 couches de ZnO déposées sur verre par voie colloïdale.

On observe cinq pics de diffraction situés à $2\theta=31.928^\circ$; $2\theta=34.535^\circ$; $2\theta=36.426^\circ$; $2\theta=47.613^\circ$; $2\theta=56.253^\circ$ correspondant respectivement aux plans : (100), (002), (101),(102) et (110). Ces positions sont identiques à celles reportées sur la fiche JCPDS de ZnO représentée sur la figure III-4.

86-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	2 θ	Int.	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.288	100	1	0	1
Zincite, syn	47.580	22	1	0	2
Rad.: CuK α λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp. Diff.	56.253	32	1	1	0
Cut. off: 12.7 Int.: Diffract. I/leor.:	62.921	20	1	0	3
Ref: McMurche, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	66.441	4	2	0	0
	68.025	21	1	1	2
	69.161	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 3 mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24983(9) b: c: 5.20681(15) A: C: 1.6021	86.699	7	2	0	3
α : β : γ : Z: 2 mp:	92.884	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1
	96.720	4	1	1	4
	109.062	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/POM: $\rho_{27} = 131(0.071, 29)$	107.656	1	2	0	4
	116.525	3	3	0	0
mp: 2.013 ρ : 2.029 Sign: +2V:	116.428	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504	121.737	4	3	0	2
	125.367	1	0	0	6
	134.150	3	2	0	5
	136.752	1	1	0	6
Color: Colorless	138.765	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of 496e collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1312-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $a(1_{obs}) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white. PSC: hF4. To replace 5 664 (5). Mwt: 81.36. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0

Figure III-4 : Fiche JCPDS de ZnO.

Pour les couches minces déposées sur ITO, on remarque l'apparition de deux pics uniquement situés à $2\theta=30.961^\circ$ et $2\theta=35.921^\circ$ correspondant aux plans (100) et (101). On note un léger décalage des positions de diffraction par rapport à celles données par la fiche JCPDS (fig. III-5).

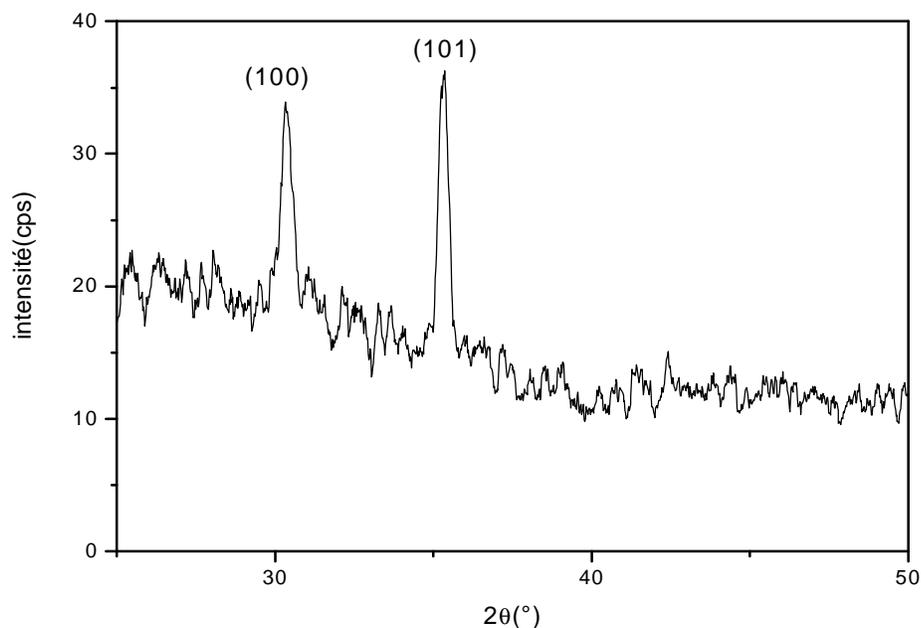


Figure III-5 : diagramme de diffraction des RX de 3 couches de ZnO déposé sur ITO par voie colloïdale.

Etant donné que la raie la plus intense est (101), on peut dire qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle.

A partir des diagrammes de rayons X des figures III-3 et III-5, on remarque que pour deux échantillons de même épaisseur (3couches) déposées dans les mêmes conditions, sur des substrats différents (verre et ITO) les résultats de diffraction diffèrent, que ce soit dans la position angulaire ou dans le nombre de raies.

Le déplacement des pics de diffractions dans le cas du dépôt sur ITO peut s'expliquer par l'effet des contraintes internes d'extensions qui s'accroissent lors d'un dépôt sur une couche d'ITO (déjà déposée), conduisant à l'augmentation des paramètres de maille et précisément de la distance inter réticulaire ce qui explique le déplacement des pics de diffractions vers les petits angles.

En appliquant la relation de Scherrer (III-4) [85-86] (en supposant que les cristallites de ZnO sont sphériques), aux différents pics de diffraction nous avons pu déterminer les différentes tailles des cristallites qui forment la couche mince de ZnO déposée sur verre et ITO. Les résultats sont regroupés dans le tableau III - 1.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\Delta(q) \cos q} \quad \text{III-4}$$

Où

d : la taille des nanocristaux.

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

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

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

substrat	$2\theta(^{\circ})$	FWHM($^{\circ}$)	Orientation des cristaux	diamètre moyen (nm)
verre	31.928	0.14508	(100)	56.939
	34.535	0.52710	(002)	15.779
	36.426	0.25959	(101)	32.209
	47.613	0.01390	(102)	μm
	56.253	0.00168	(110)	μm
ITO	30.961	0.31247	(100)	26.374
	35.921	0.29840	(101)	27.979

Tableau III-1 : différentes tailles des cristallites formant la couche mince de ZnO élaborée par voie colloïdale.

Le dépôt de plusieurs couches influe sur l'intensité des pics de diffractions car plus l'épaisseur augmente plus la quantité de matière est importante ce qui intensifie les pics de diffraction, à titre d'exemple le pic (101) représenté sur la figure III-6:

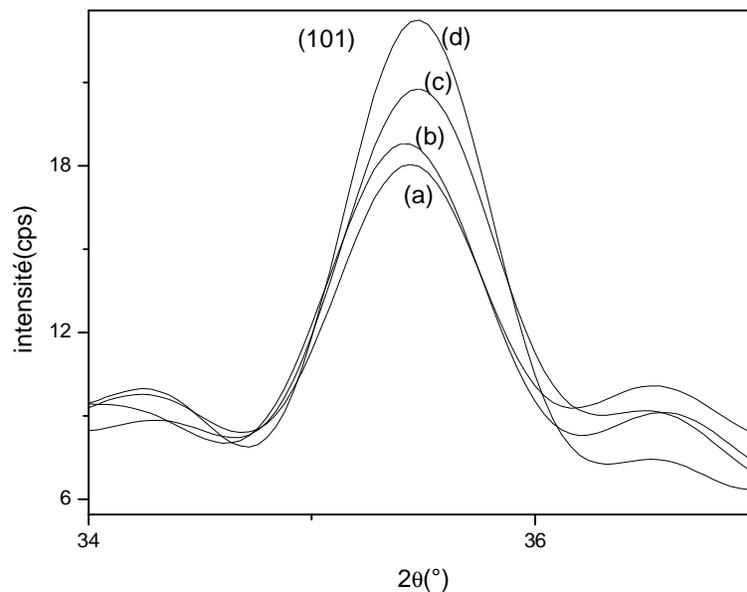


Figure III-6 : spectre de diffraction des RX des couches de ZnO déposées sur ITO par voie colloïdale.

- (a) 4 couches.
- (b) 12 couches.
- (c) 16 couches.
- (d) 18 couches.

On note aussi que lorsque l'épaisseur de la couche de ZnO augmente, le pic (101) rétréci (diminution de la largeur à mi-hauteur). Donc les tailles des cristallites augmentent.

III-2-3-2 Caractérisation des couches de ZnO préparé par voie sol gel

Les figures III-7 et III-8 représentent les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO déposées sur ITO élaborées respectivement à partir de la solution 2 (MEA comme catalyseur) et la solution 1 (DEA comme catalyseur).

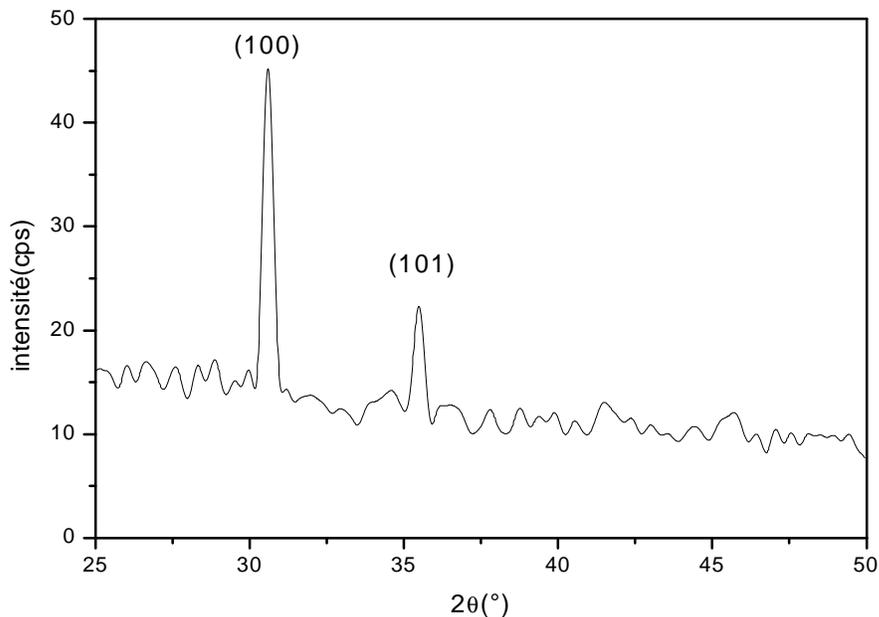


Figure III-7 : spectre de diffraction des RX de 4 couches de ZnO déposées sur ITO par voie sol gel à partir de la solution 2 (MEA)

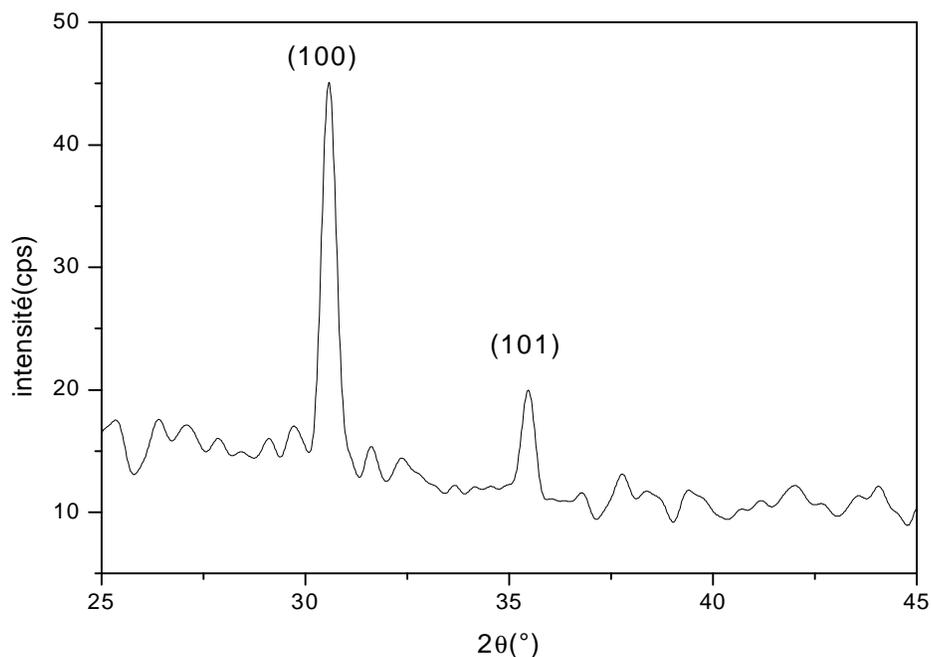


Figure III-8 : spectre de diffraction des RX de 4 couches de ZnO déposées sur ITO par voie sol gel à partir de la solution 1 (DEA).

On observe sur les deux figures III-7 et III-8 deux pics de diffraction (comme dans le cas des couches de ZnO déposées sur ITO élaborées par voie colloïdale). On note un léger décalage de leurs positions angulaires par rapport à ceux issus de la solution colloïdale. On remarque aussi qu'il y'a apparition d'une orientation préférentielle selon la raie (100) (orientation préférentielle suivant l'axe a).

En comparant les deux spectres on remarque que l'utilisation de solvants et de catalyseurs différents n'affecte pas la structure des couches.

Une estimation de taille a été faite en utilisant la relation de Scherrer. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-2.

catalyseur	$2\theta(^{\circ})$	FWMH($^{\circ}$)	Orientation des cristaux	Taille moyenne(nm)
MEA	31.190	0.22598	(100)	36.489
	36.102	0.17642	(101)	47.349
DEA	31.180	0.23758	(100)	34.706
	36.065	0.17925	(101)	46.597

Tableau III-2 : différentes tailles des cristallites formant la couche mince de ZnO élaboré par sol gel.

III-2-3-3 Caractérisation des couches de ZnO dopées

Les diagrammes de la diffraction des rayons X sur les couches de ZnO dopées par Sn et Sb sont identiques à ceux des couches minces de ZnO pures. Aucun pic de diffraction, correspondant à Sn et à Sb n'apparaît. D'ailleurs, l'intensité des pics de diffraction des couches pures est déjà très faible ; en conséquence pour révéler la présence des dopants on doit faire appel à la diffraction des rayons X par incidence rasante.

III-3 Caractérisation par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman des solides est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, rapide, et surtout elle est sensible à l'ordre à courte distance, ce qui permet d'obtenir des informations différentes et complémentaires des techniques de diffraction.

La spectroscopie Raman permet de détecter de très faibles variations structurales en fonction d'un paramètre externe (température, pression, contrainte etc.) ce qui fait d'elle un outil idéal pour étudier des transitions de phase structurales. Elle permet aussi de détecter la présence d'impuretés en faible quantité (0.5%). Elle permet également la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...). C'est une des rares méthodes qui permet, à température ambiante, d'obtenir une caractérisation vibrationnelle ou chimique d'un objet.

Les raies Raman (Stokes et anti-Stokes) sont caractéristiques de la composition chimique du matériau, de sa structure cristalline ainsi que de ses propriétés électroniques. L'utilisation concerne alors la chimie, la bijouterie... C'est une des rares méthodes qui permet, à température ambiante, d'obtenir une caractérisation vibrationnelle ou chimique d'un objet.

III-3-1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman. Si $\nu(\text{diff}) < \nu_0$ on a une diffusion Raman Stokes, si $\nu(\text{diff}) > \nu_0$ on a une diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible. [87]

Comme la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés: nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines....etc. Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se

présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

III-3-2 Principe d'un spectromètre Raman

Un spectromètre Raman est constitué :

- d'une source de lumière monochromatique intense.
- d'un compartiment échantillon pour études en mode macroscopique ou en mode microscopique.
- d'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman.
- d'un détecteur : monocanal (photomultiplicateur) ou multicanal.
- d'un ordinateur de pilotage.

La figure III-9 montre un spectromètre Raman de type LabRam.



Figure III-9: spectromètre Raman de type LabRam.

Le principe de fonctionnement consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (donc une seule couleur, typiquement un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée en retour. Cette lumière est recueillie à

l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, son intensité est alors mesurée avec un détecteur.

III-3-3 Caractérisation des couches minces pures et dopés par spectroscopie Raman

Les couches minces de ZnO dopées et pures ont été caractérisées par spectroscopie micro Raman à l'aide d'un spectrophotomètre de type Jobin - Yvon muni d'un microscope Olympus DX40 et utilisant un laser Helium Neon (He-Ne Raman rouge) de longueur d'onde d'excitation $\lambda = 632,8$ nm dont la puissance est de 6mW et un laser à Argon (Raman vert) de longueur d'onde d'excitation $\lambda = 514,5$ nm et de puissance égale à 10mW.

III-3-3-1 Caractérisation par Raman rouge

III-3-3-1-1 Caractérisation des couches minces de ZnO pures

Le ZnO appartient au groupe d'espace P63mc. La théorie des groupes prédit la présence des modes de vibration A1 (mode de vibration du phono optique transversal et longitudinal), E1 (mode de vibration du phono optique transversal et longitudinal), E2 (mode bas et mode haut) et deux modes B1, toute fois les principaux modes sont : 1A1 (TO) +1A1 (LO) +1E1 (TO) +1E1 (LO) + 2E2, les deux modes B1 ne sont pas actifs.

Les modes A1 (TO), A1 (LO), E1(TO), E1(LO), E2 (bas) et E2 (haut) sont situés respectivement à 376 cm^{-1} et 578 cm^{-1} , 418 cm^{-1} , 583 cm^{-1} , 101 cm^{-1} et 436 cm^{-1} [88].

La figure III-10 montre un spectre Raman pour un échantillon de ZnO à 12 couches déposées à partir de la solution 2 (mea) sur l'ITO :

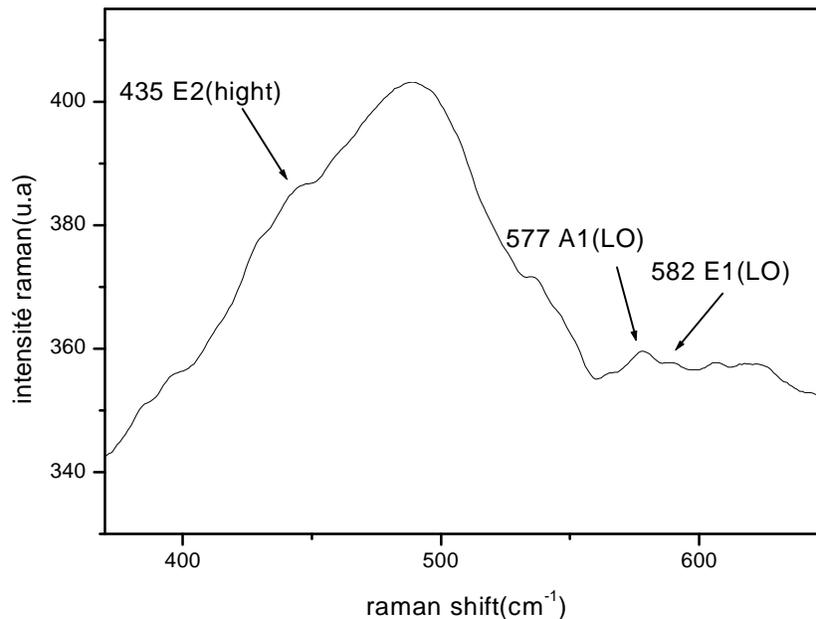


Figure III-10: Spectre Raman de 12 couches de ZnO élaborées à partir de la solution 2 (MEA) déposées sur ITO.

On remarque sur ce spectre l'apparition des modes de vibration propre au ZnO.

La bande localisée à 435 cm^{-1} est due au mode E2 (haute fréquence) caractéristique de la phase wurtzite de ZnO.

Le pic situé à 577 cm^{-1} correspond au mode de vibration A1 (LO). Quand au pic situé à 582 cm^{-1} il correspond au mode E1 (LO) qui est dû selon B.J.Chen et al [89] à la formation de lacunes d'oxygène, aux atomes de zinc en position interstitiel et aux porteurs libres. Néanmoins on note un léger décalage vers les petites fréquences des positions des bandes (décalage de 1 cm^{-1}) qui peut être dû à l'incertitude sur les mesures des positions ou à la taille nanométrique des cristallites formant la couche de ZnO.

Le spectre Raman obtenu démontre clairement que le composé ZnO est de structure hexagonal (wurtzite).

III-3-3-1-2 Influence du substrat sur les spectres Raman

Afin d'étudier l'influence de la matrice sur les propriétés structurales nous avons caractérisé par spectroscopie Raman deux échantillons élaborés sous les mêmes conditions et déposés sur différents substrats (le verre et l'ITO) à partir de la solution 2 (figure III-11).

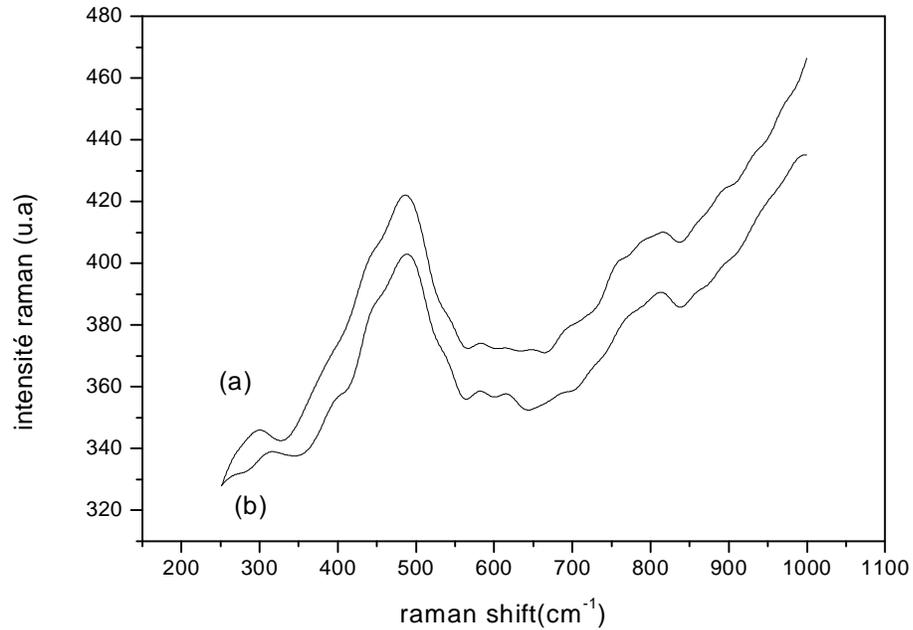


Figure III-11 : 12 dépôts de ZnO à partir de la solution 2 (MEA)

(a) Sur l'ITO.

(b) Sur le verre.

On remarque que ces deux spectres sont identiques, ils ont la même allure et les mêmes bandes apparaissent dans les deux cas aux mêmes positions. Ceci nous amène à prédire que la nature de la matrice n'influe pas sur les spectres Raman des couches minces de ZnO.

III-3-3-1-3 Influence de la nature de la solution sur les spectres Raman

La figure III-12 illustre les spectres Raman des couches minces de ZnO déposées à partir des solutions : colloïdale et sol gel 1 et 2.

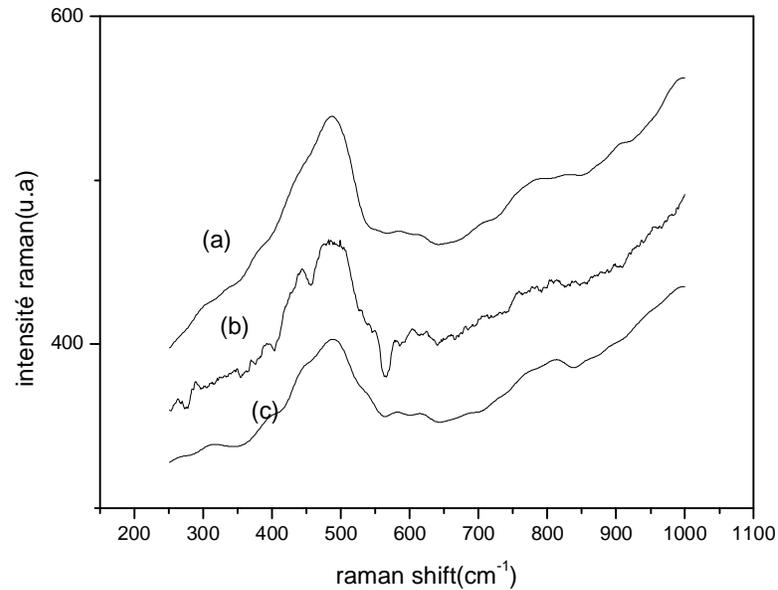


Figure III-12 : 12 dépôts de ZnO sur ITO.

(a) à partir de la solution 2 (MEA).

(b) à partir de la solution colloïdale (7c).

(c) à partir de la solution 1 (DEA).

On remarque que les spectres Raman des couches minces de ZnO issues des trois types de solutions sont semblables. Ils ont les mêmes bandes aux mêmes positions donc on peut conclure que la nature de la solution n'influe pas sur les spectres Raman.

C'est pour ces raisons (absence de l'influence du substrat et la nature de la solution) que nous avons choisi d'entreprendre par la suite une étude de l'influence du nombre de couches de ZnO déposées sur un seul type de substrat qui est l'ITO et à partir de la solution 2 uniquement.

III-3-3-1-4 Influence du nombre de couches sur les spectres Raman

Pour étudier l'influence du nombre de couches nous avons caractérisé trois échantillons à 4, 8 et 12 dépôts de ZnO élaborés dans les mêmes conditions (fig III-13)

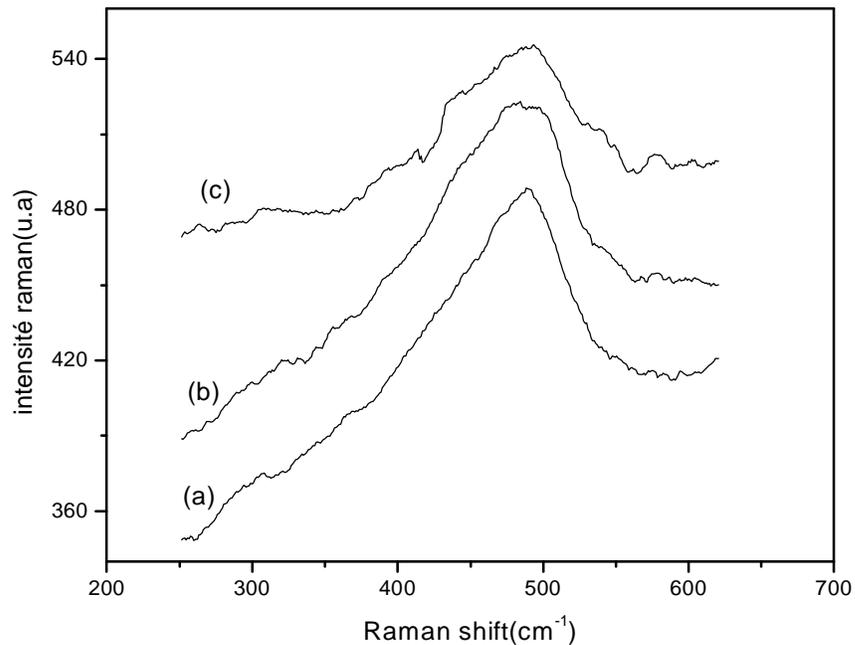


Figure III-13 : Spectres Raman des couches minces de ZnO

a) 4 couches

b) 8 couches

c) 12 couches.

A partir de ces spectres on note que plus l'épaisseur augmente plus les bandes sont observables, ce constat est clairement apparent dans le cas de l'échantillon à 12 dépôts ou les bandes sont bien prononcées). Ceci s'explique par le fait que plus on augmente la quantité de matière déposée plus l'effet Raman sera important.

III-3-3-1-5 Caractérisation par spectroscopie Raman des couches dopées

Nous avons caractérisé par spectroscopie Raman nos couches minces de ZnO dopées par deux éléments simples à savoir le Sn et le Sb.

III-3-3-1-5-1 Les couches dopées par Sn

Dans le cas du dopage par Sn nous avons utilisé deux échantillons le premier élaboré à partir de la solution de dopage (a) dont la concentration du dopant est de 7 % et le second à partir de la solution de dopage (b) dont la concentration du dopant est de 2 % (chapitre II).

Les figures III-14 et III-15 représentent les spectres Raman des couches minces de ZnO dopées par Sn avec des concentrations de 7 et 2% :

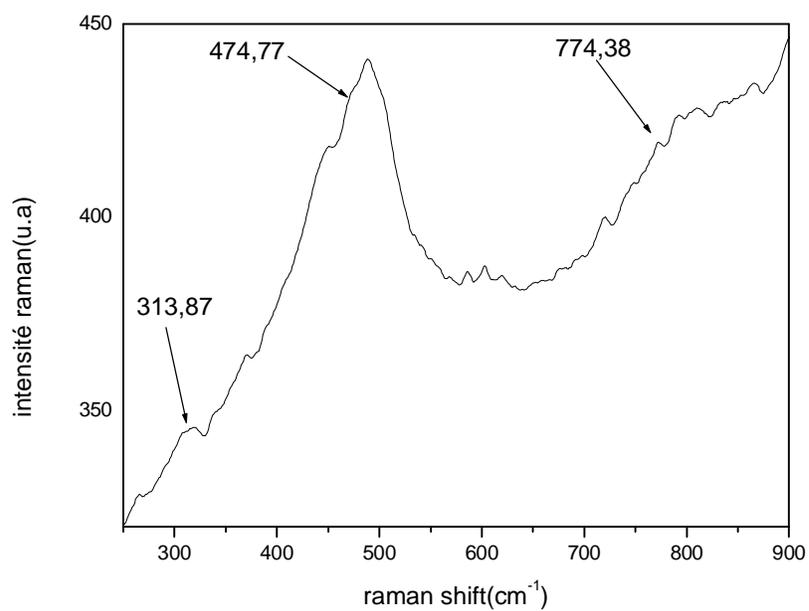


Figure III-14: Spectre Raman de ZnO : Sn, concentration 7 %

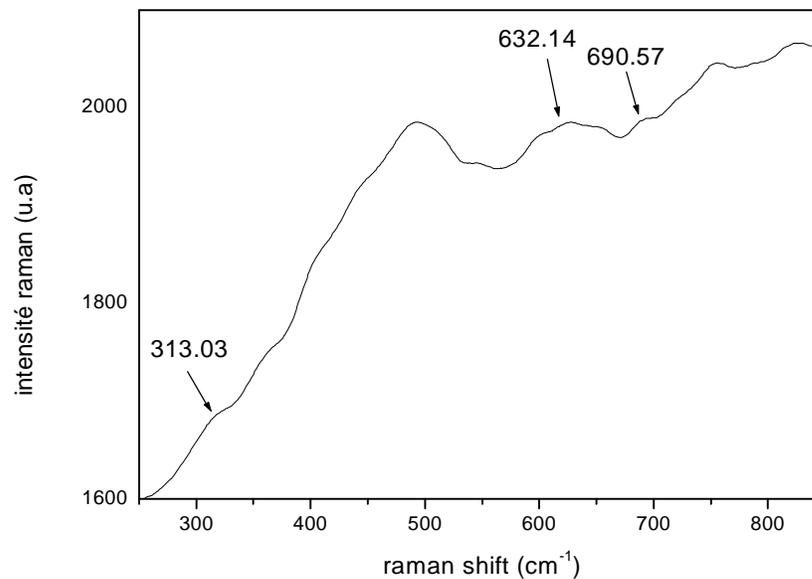


Figure III-15: Spectre Raman de ZnO : Sn, concentration 2 %.

Ces deux spectres mettent en évidence la présence du Sn par l'apparition des bandes qui lui sont propres car en plus des pics de ZnO nous notons la présence des pics situés à 313 cm^{-1} , 474 cm^{-1} , 774 cm^{-1} (figure III-14) et des pics à 632 et 690 cm^{-1} (figure III-15). Ces pics sont relatifs à l'introduction des atomes de Sn, leurs positions sont identiques à ceux rapportés par S.H.Sun et al [90] qui les ont attribués aux vibrations des liaisons Sn-O dans la molécule SnO_2 .

III-3-3-1-5-2 Les couches dopées par Sb

On a représenté sur la figure III-16 les spectres Raman des couches minces de ZnO dopées par 2 et 7% de Sb.

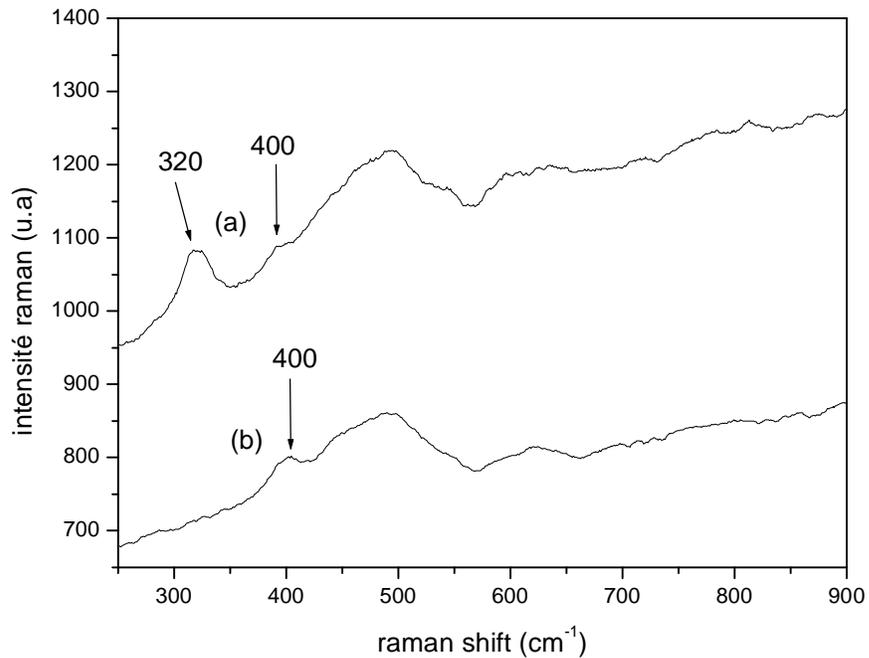


Figure III-16 : spectres Raman de ZnO dopé Sb.

(a) Concentration du dopant 7%.

(b) Concentration du dopant 2%.

On constate, en plus des bandes observées dans le cas des couches minces de ZnO pures, des bandes situées à 400 cm^{-1} pour le dopage de 2% et à 400 cm^{-1} et 320 cm^{-1} pour celui de 7%. L. Koudelka et al [91] ont attribué la bande à 400 cm^{-1} à la vibration de la liaison Sb-O-Sb. Alors que R. Viennois et al [92] ont assigné la bande à 320 cm^{-1} à la vibration de la liaison Sb-Sb.

Nous concluons que le dopage des couches minces de ZnO par le Sn et le Sb a été fait avec succès.

III-3-3-2 Caractérisation par Raman vert

On a vu dans le chapitre I que le ZnO présente des bandes de luminescence dans l'ultraviolet et le visible (luminescence verte). Préalablement, il résulte de l'excitation des couches avec du vert de la luminescence car l'énergie excitatrice est suffisante pour activer la luminescence dans la région du vert. Alors les mesures de spectroscopie Raman vert seront utilisées pour évaluer l'homogénéité des couches pures (12 couches déposées sur verre et ITO) et dopées par Sn (2% et 7%). Pour effectuer ces mesures, on a excité avec un laser à argon 3 points alignés de la surface de la couche distancés l'un par rapport à l'autre de $20\text{ }\mu\text{m}$.

La figure III-17 représente les photos des couches de ZnO pures (12 couches de ZnO (a) déposées sur verre, (b) sur ITO) et dopées (5 couches dopées par Sn (c) 7%, (d) 2%) prises par la caméra CCD du μ Raman.

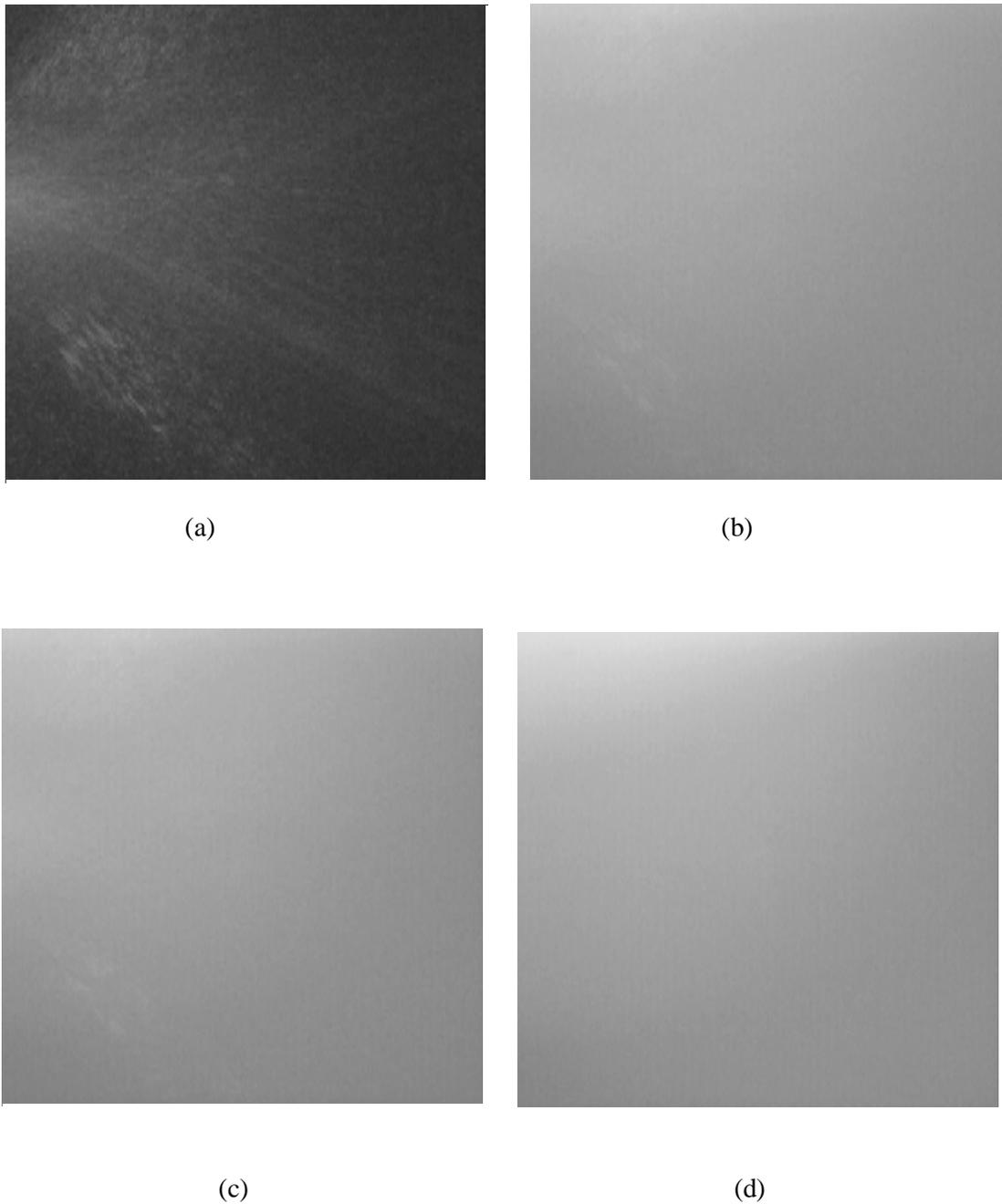


Figure III - 17 : Photos des surfaces des couches de ZnO prises par caméra CCD du μ Raman

(a) 12 couches pures de ZnO sur verre

(b) 12 couches pures de ZnO sur ITO

(c) 5 couches de ZnO dopées 2% Sn

(d) 2 couches de ZnO dopées 7% Sn

sur ITO.

sur ITO.

Les figures III-18 et II-19 illustrent les spectres Raman des échantillons à 12 dépôts de ZnO purs déposés respectivement sur verre et ITO. On remarque que les différents spectres, pris à des intervalles de 20 μm sur la surface, ont la même allure et coïncident pratiquement les uns sur les autres. Ceci témoigne de l'homogénéité des couches élaborées.

De plus on remarque que dans le cas des substrats en ITO (fig III-19) la couche est meilleure que celle déposée sur verre car la superposition des spectres est plus nette. C'est pour cette raison que nous avons choisi les substrats en ITO pour étudier l'homogénéité des couches de ZnO dopées par Sn.

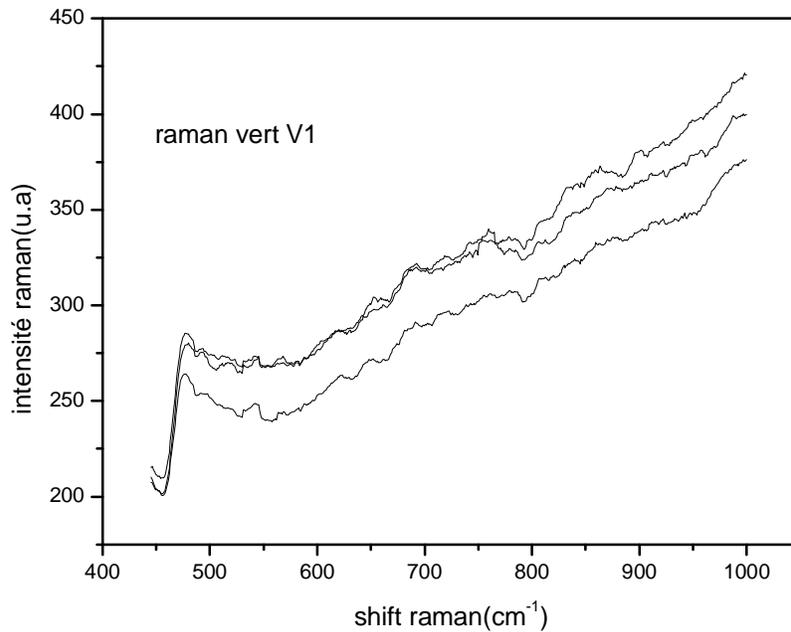


Figure III-18 spectre Raman vert de 12 couches de ZnO déposés sur verre.

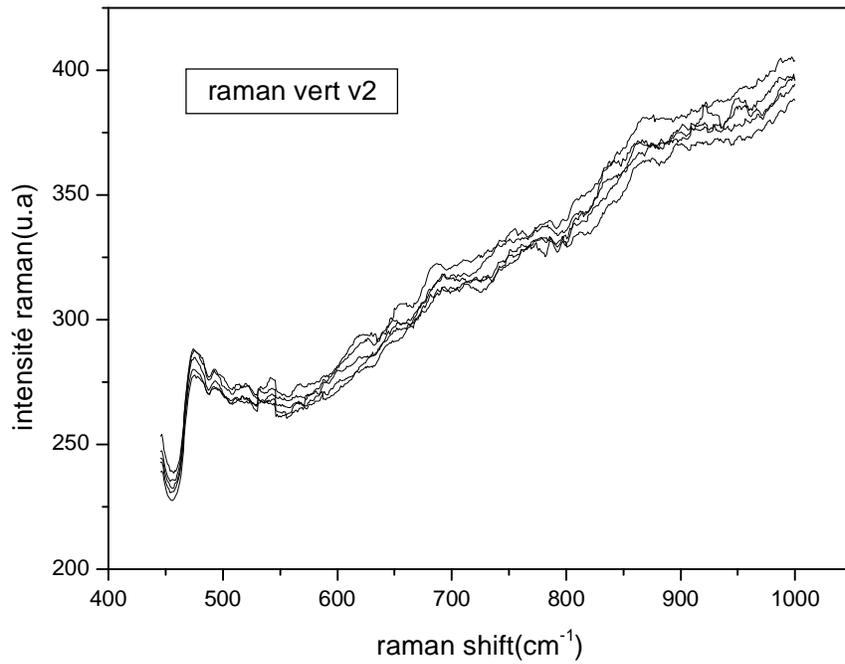


Figure III-19: spectre Raman vert d'un échantillon à 12 couches de ZnO déposées sur ITO à partir de la solution 2.

Nous avons représenté sur les figures III-20 et III-21 les spectres Raman et les profils des intensités des couches de ZnO déposées respectivement sur verre et ITO (12 dépôts) mesurées par le logiciel du μ Raman

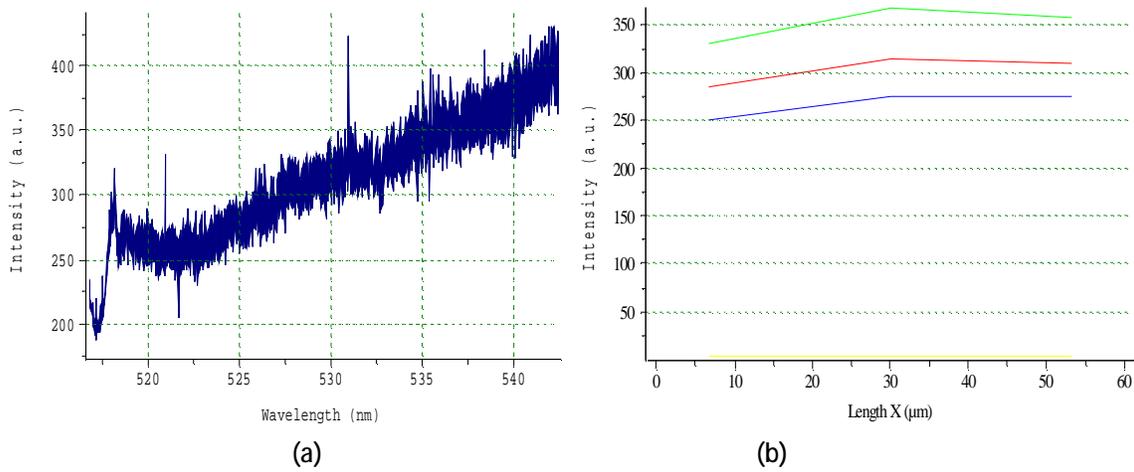


Figure III–20 : Spectres Raman et profil des intensités mesurées par le logiciel du μ Raman des couches minces de ZnO déposées sur verre (12 dépôts)

(a) Spectre Raman

(b) profil des intensités

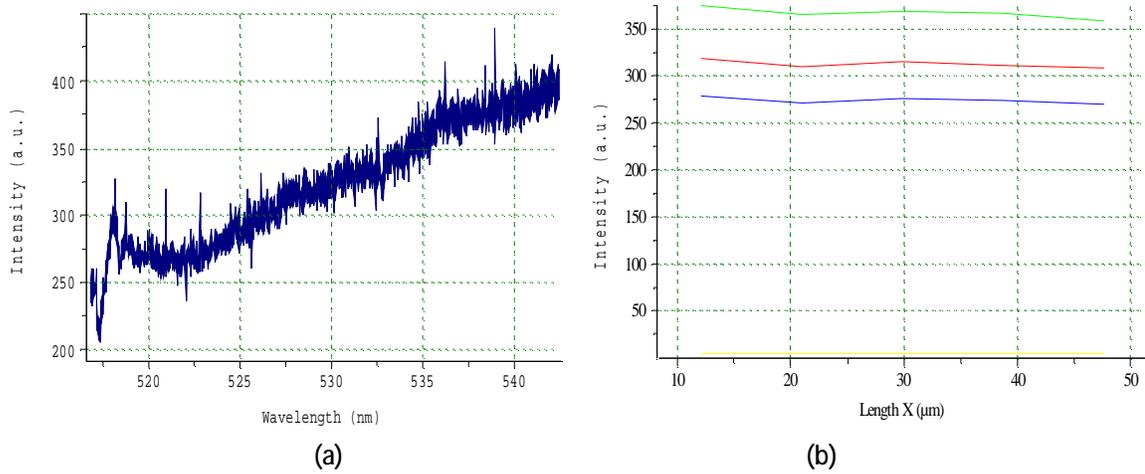


Figure III – 21 : Spectres Raman et profil des intensités mesurées par le logiciel du μ Raman des couches minces de ZnO déposées sur ITO (12 couches)

(a) Spectre Raman

(b) profil des intensités

On a schématisé sur les figures III-22 et III-23 les spectres Raman des couches minces de ZnO dopées par Sn (fig. III-22, 2 couches de ZnO dopées par 2%, fig. III-23, 5 couches de ZnO dopées par 7%).

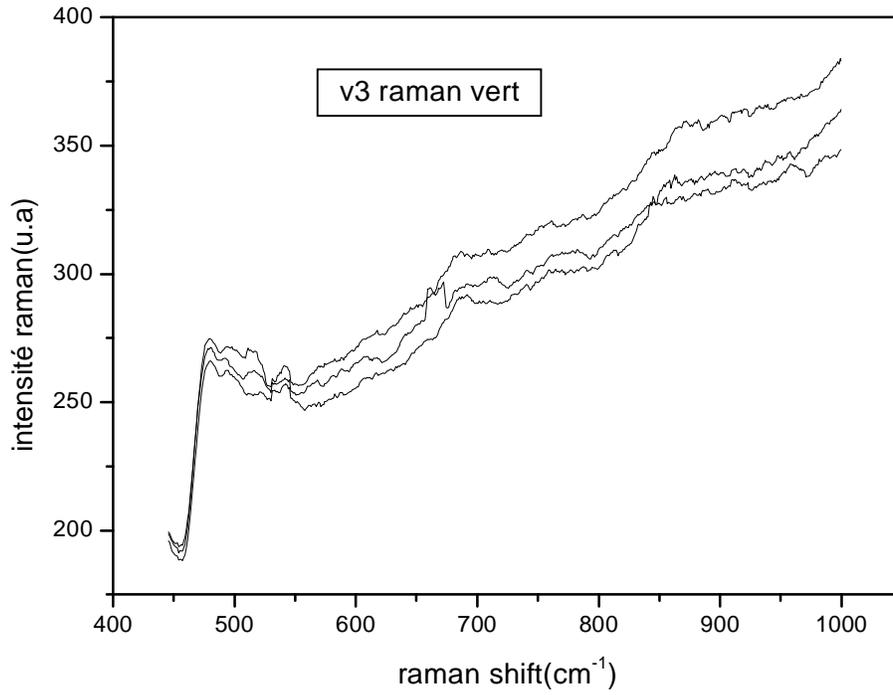


Figure III-22 : spectres Raman de 2 dépôts de ZnO dopé Sn à une concentration de 2 %

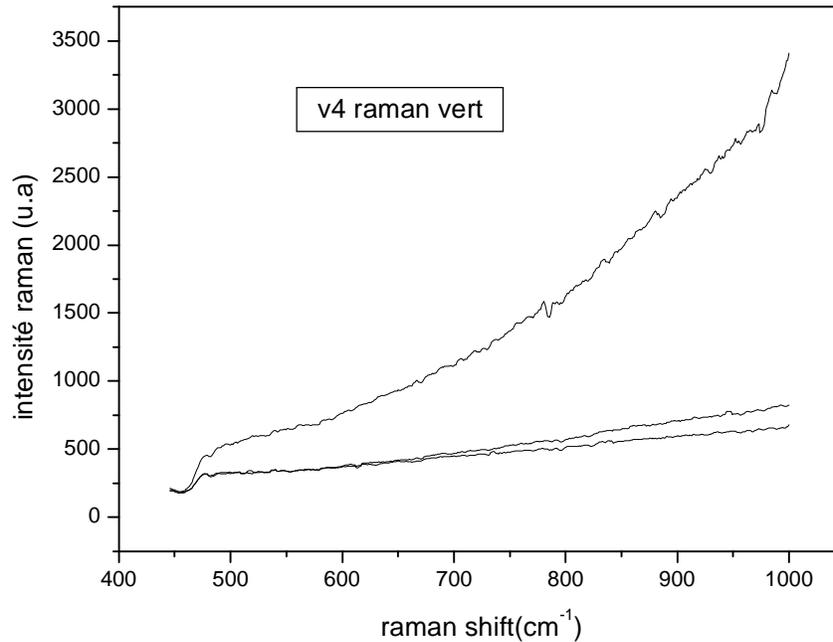


Figure III-23: spectres Raman de 5 dépôts de ZnO dopé Sn à une concentration de 7 %

On observe sur la figure III-22 une superposition des spectres Raman, ceci indique que les couches obtenues sont homogènes. Contrairement à la figure III-23 où on note un écartement du spectre à partir du 3^{ème} point (profil des intensités des couches de ZnO dopées 7% Sn figure III-25). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation du dopage rend la couche inhomogène, bien que la caméra CCD n'a pas enregistré une anomalie de la surface. On pense que la couche issue du dopage à 7% n'est pas homogène sur toute la surface.

Les figures III-24 et III-25 représentent les spectres Raman et profils des intensités des couches de ZnO dopées respectivement par 2 et 7 % de Sn mesurées par le logiciel du μ Raman.

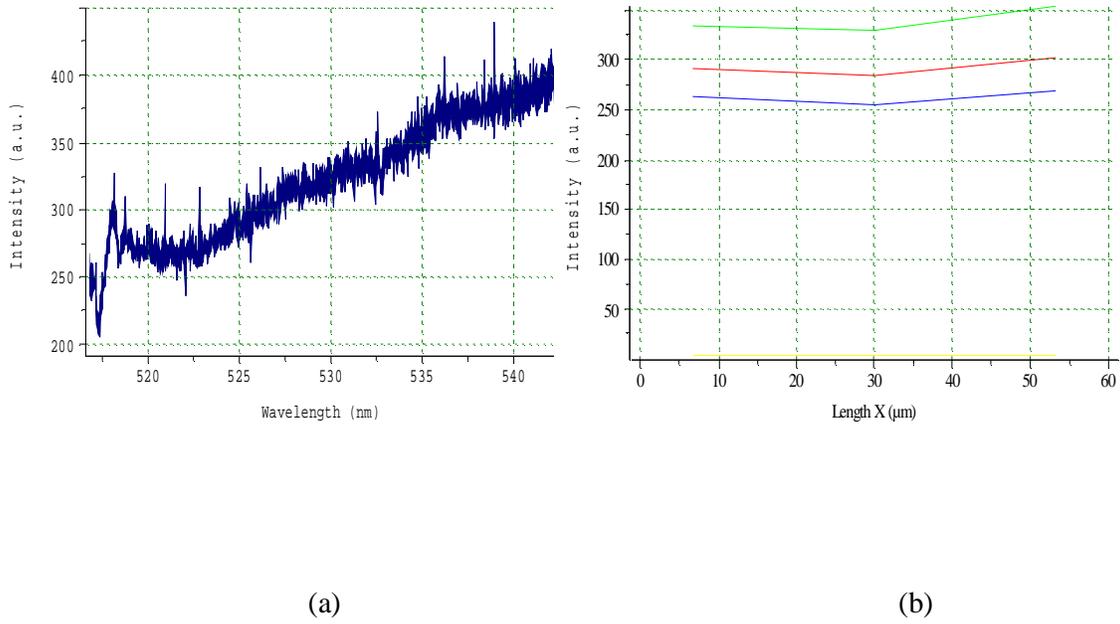


Figure III–24 : Spectres Raman et profil des intensités mesurées par le logiciel du μ Raman des couches minces de ZnO dopées par 2% Sn

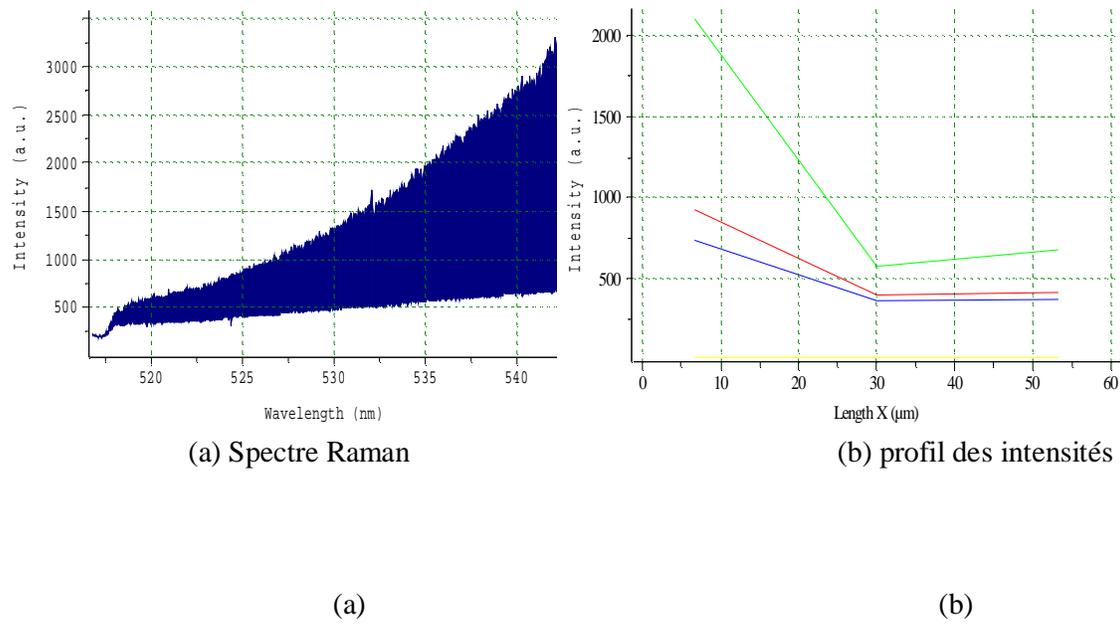


Figure III–25 : Spectres Raman et profil des intensités mesurées par le logiciel du μ Raman des couches minces de ZnO dopées par 7% Sn

(a) Spectre Raman

(b) profil des intensités

Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la caractérisation structurale des couches minces de ZnO pures et dopées avec deux techniques d'identification à savoir la diffraction des rayons X et la spectroscopie μ Raman.

La diffraction des rayons X nous a permis de certifier la formation de ZnO de structure hexagonale (wurtzite) avec une orientation préférentielle selon l'axe a. nous avons observé un décalage des pics de diffraction dans le cas du dépôt sur ITO. Celui-ci est attribué aux contraintes exercées sur la couche. Nous avons constaté aussi que la nature de la solution n'avait pas d'influence sur la structure du matériau et que les cristallites de ZnO qui forment nos couches ont une taille nanométrique.

Quand à la spectroscopie μ Raman, elle nous a permis d'identifier d'une part les différents modes de vibrations propres au ZnO et d'autre part de prouver l'incorporation des dopants. L'utilisation de substrats différents n'influe pas sur les spectres μ Raman. Alors que, le nombre de couches déposées affecte l'apparition des pics Raman.

La caractérisation μ Raman vert nous a renseigné sur l'homogénéité de nos couches.

chapitre IV
caracterisation optique et electrique

IV-1 Introduction

Après avoir étudié la structure de nos couches minces de ZnO nous allons maintenant nous intéresser à leurs propriétés optiques et électriques par l'étude des spectres de la densité optique, les mesures de courant tension et de la résistance électrique.

IV-2 Caractérisation optique

IV-2-1 spectrophotométrie UV Visible

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons transparents. A titre d'exemple elle est fortement utilisée pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induit par la faible taille des cristallites.

Les mesures de densité optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV - visible UV 3101 PC type Shimadzu dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 190 nm à 3200 nm.

IV-2-1-1 Principe de la spectrophotométrie UV Visible

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration du constituant de ce milieu. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

IV-2-1-2 Principe du spectrophotomètre UV Visible

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyses sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

Le spectrophotomètre UV visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et référence, et le système de mesure comme le montre la figure IV-1.

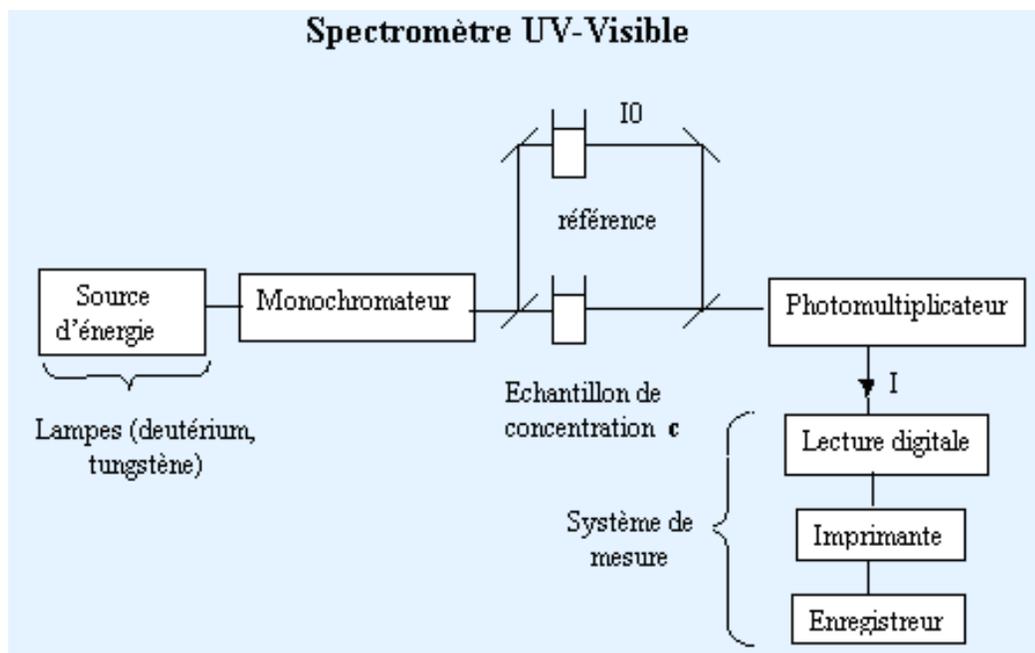


Figure IV-1 : Représentation schématique du montage de l'UV Visible. [93]

A La sortie de la source, la lumière est polychromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traversant ensuite soit la cuve de mesure où l'échantillon est placé soit la cuve de référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur.

IV-2-1-3 Caractérisation par absorption optique des échantillons élaborés

IV-2-1-3-1 Effet de la nature de la solution sur l'absorption optique

Pour observer l'effet de la nature de la solution sur nos couches minces de ZnO nous avons utilisé trois échantillons (4 dépôts sur ITO) élaborés dans les mêmes conditions à partir des trois types de solutions : colloïdale et sol gel 1 et 2.

IV-2-1-3-1-1 Solution colloïdale

La figure IV-2 représente la courbe de la densité optique et la dérivée seconde pour une couche de ZnO (4 dépôts) élaborée à partir de la solution colloïdale.

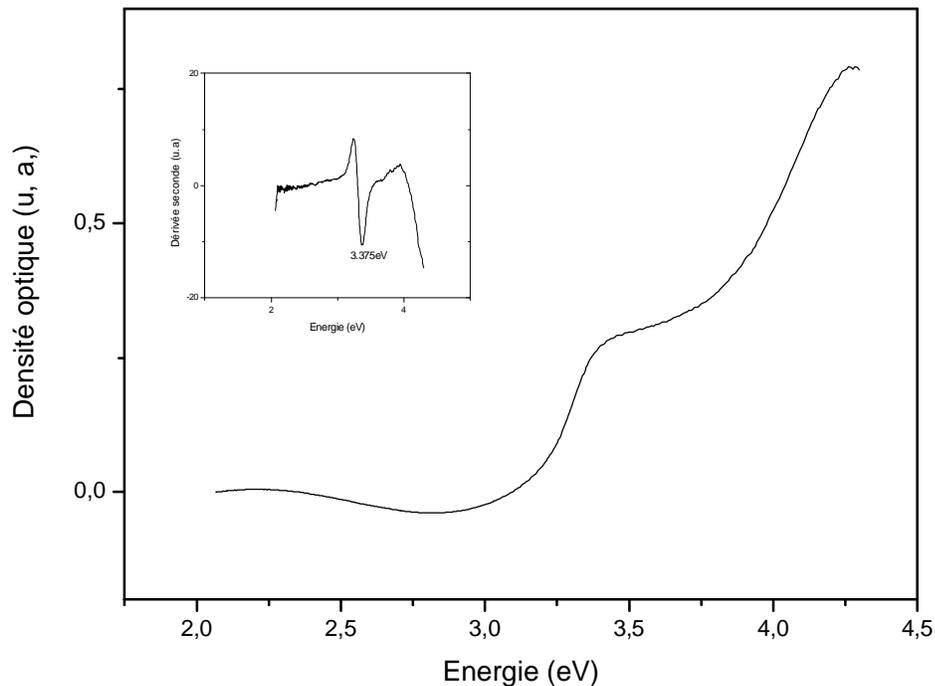


Figure IV-2 : Spectre de densité optique et dérivée seconde de 4 couches de ZnO déposées sur ITO à partir de la solution colloïdale.

Nous remarquons que la couche est transparente dans le domaine visible et présente une forte absorption dans le proche ultra violet avec l'apparition d'une large bande d'absorption centrée autour de 3.38 eV. Avec un bord d'absorption légèrement étalé.

L'élargissement de la bande et l'étalement du bord d'absorption peuvent s'expliquer par la présence d'une dispersion de tailles des cristallites de ZnO à l'intérieur de la couche.

Le gap optique déterminé par la méthode de la dérivée seconde (fig IV-2) a une valeur de 3.375 eV. Cette valeur est de l'ordre de celle du cristal massif, donc la couche peut se comporter comme un cristal massif.

IV-2-1-3-1-2 Solution sol gel 1

La figure IV-3 montre le spectre de la densité optique et la dérivée seconde de l'échantillon élaboré à partir de la solution 1 :

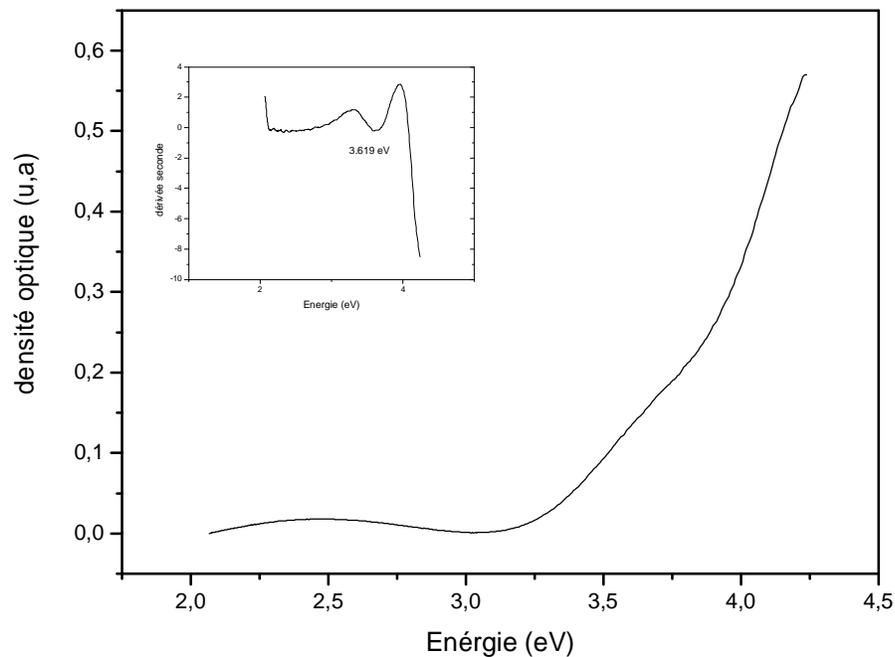


Figure IV-3 : Spectre de densité optique de 4 couches de ZnO déposées sur ITO à partir de la solution 1.

Une nette différence est notée par rapport aux résultats précédents relatifs à la solution colloïdale. Tout d'abord, nous remarquons un shift du bord d'absorption de la couche mince de ZnO vers les grandes énergies ce dernier est moins étalé et la bande autour de 3.38 eV est beaucoup moins prononcée que dans le cas de la figure IV-2. Ceci indique qu'on est en présence d'une très faible dispersion de tailles.

Caractérisation optique et électrique

Le gap optique évalué en utilisant la méthode de la seconde dérivée est égal à 3.619 eV (fig IV-3). Nous remarquons que cette valeur est bien supérieure à celle du cristal massif (3.37 eV). On a donc un shift de 0.249 eV. Alors le confinement des cristallites est un confinement faible.

La taille moyenne des cristallites de ZnO formant la couche est estimée en utilisant le modèle de la masse effective. (Confinement faible). [94]

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 p^2}{2mR^2} \quad \text{IV-1}$$

Où

$E(R)$ est le gap optique de la couche ;

E_g gap du ZnO massif ;

\hbar : la constante de *Planck* ;

m : la masse réduite de la paire électron / trou ;

R : le rayon moyen de la particule ;

La valeur trouvée est de 5.808 nm. Cette valeur est bien supérieure à celle du rayon de Bohr de l'exciton libre du ZnO massif. Ce qui confirme le confinement faible des cristallites de ZnO.

IV-2-1-3-1-3 Solution sol gel 2

La figure IV-4 montre la courbe de la densité optique de l'échantillon élaboré à partir de la solution 2 :

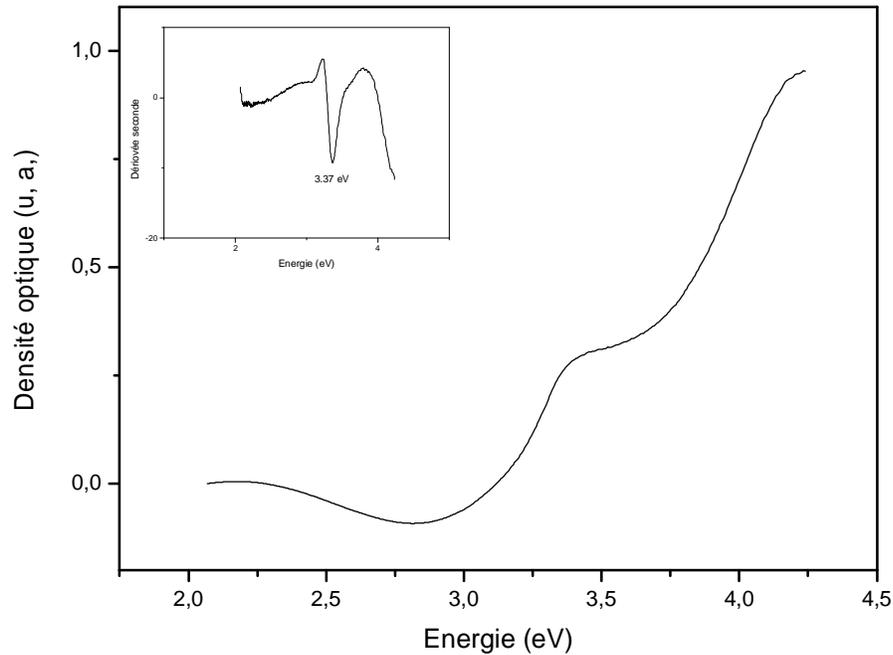


Figure IV-4 : spectre de densité optique d'une couche mince de ZnO (4 dépôts sur ITO à partir de la solution 2).

On observe le même constat que dans le cas de la solution colloïdale car l'allure du spectre de la densité optique est semblable à celui de la figure IV-2.

Le gap optique est déterminé par le même procédé (fig IV-4). La valeur trouvée est de 3.37 eV. Cette valeur est comparable à celle du cristal massif. Les tailles des cristallites formant la couche sont donc supérieures à 100 nm.

Donc dans ce cas précis les couches minces de ZnO (4 dépôts) élaborées par voie colloïdale et sol gel à partir de la solution 2 ont un gap d'énergie comparable à celui du cristal massif et montrent une faible dispersion de tailles. Alors que les couches élaborées par voie sol gel à partir de la solution 1 présentent un shift du gap vers les grandes énergies ainsi qu'une plus faible dispersion de tailles. Car comme il a été rapporté dans le chapitre précédent, la méthode de préparation des couches minces de ZnO à partir de la solution 1

Caractérisation optique et électrique

consiste à distiller la solution obtenue, ensuite on procède au dépôt des couches directement. Cette distillation a pour avantage l'obtention d'une solution exempte de tout résidu solide (absence de centre de germination) donc la goutte déposée sur le substrat est complètement liquide. Ceci conduit à une cristallisation plus homogène que dans le cas de la solution 2 et colloïdale, où l'existence de particules solides favorise la cristallisation hétérogène ce qui induit une dispersion de taille.

Finalement nous pouvons dire que la nature et le mode opératoire de la solution de dépôt influent énormément sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO.

IV-2-1-3-1-1-2 Influence du nombre de couches sur l'absorption optique

Les propriétés optiques, et plus précisément le gap, sont très sensibles à la variation de l'épaisseur des couches minces. Pour cela on a procédé à plusieurs dépôts de ZnO (2, 4, 8 et 12 dépôts) sur l'ITO à partir des trois types de solutions : colloïdale et sol gel 1 et 2. nous rapporterons dans ce qui suit leurs spectres de densité optique, l'estimation de leurs gaps et les différentes tailles des cristallites qui les forment.

IV-2-1-3-1-2-1 Couches élaborées par voie colloïdale

La figure IV-5 représente les spectres de densité optique et les dérivées secondes des couches minces de ZnO (2, 4, 8 et 12 dépôts) élaborées par voie colloïdale.

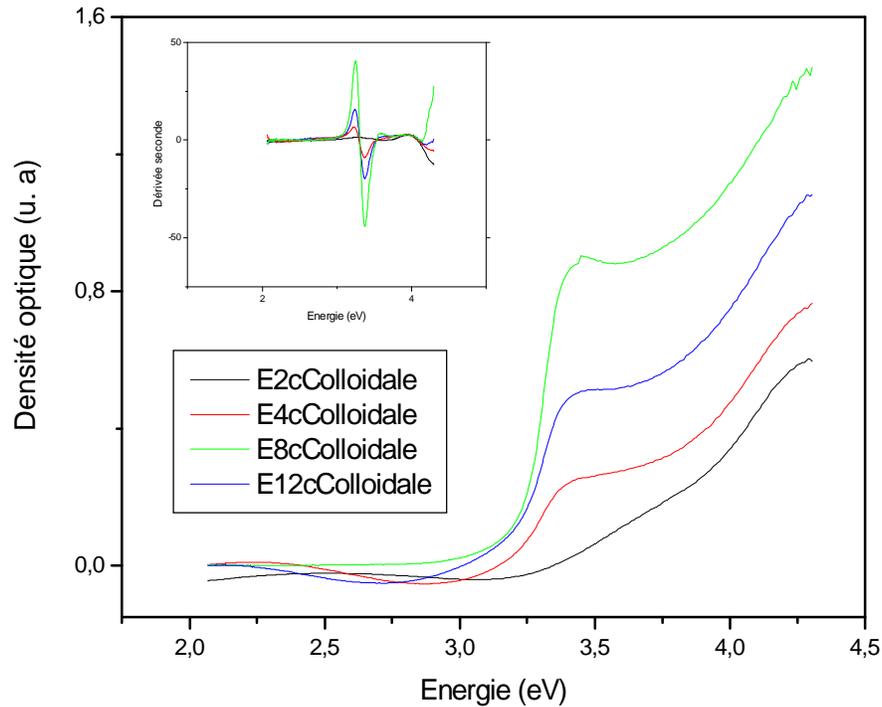


Figure IV-5 : spectres de densité optique et dérivée seconde des couches minces de ZnO (2, 4, 8 et 12 dénôts) élaborées.

A partir de ces courbes on peut suivre l'évolution des spectres en fonction du nombre de couches déposées, de ce fait on note que le bord d'absorption est assez abrupt et présente un shift vers les faibles énergies. De plus, l'élargissement de la bande excitonique autour de 3.38 eV diminue, cette bande devient plus prononcée au fur et à mesure que le nombre de couches augmente. Ces constatations peuvent s'expliquer par le fait que l'apport de matière et le traitement thermique favorisent la croissance des cristallites conduisant à des tailles semblables (diminution de la dispersion de tailles).

Les gaps des différentes couches ont été évalués par la méthode de la dérivée seconde (fig IV-5), tandis que les tailles des cristallites ont été déterminées à partir du modèle de la masse effective.

Nombre de couche colloïdale	Eg (eV)	Taille (nm)
2	3,603	D=6.004
4	3,375	D=40.987
8	3,378	D=32.403
12	3,375	D=40.987

Tableau IV-1: gap optique et tailles des cristallites de ZnO.

On a représenté sur la figure IV-6 l'évolution du gap optique et des tailles des cristallites en fonction du nombre de couches déposées.

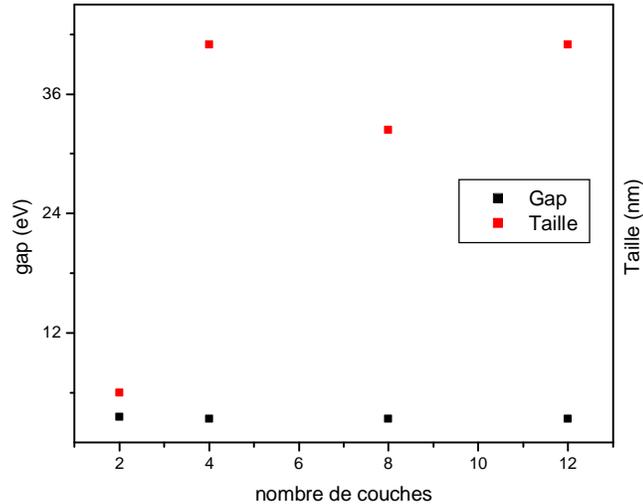


Figure IV-6 : évolution du gap optique et de la taille en fonction du nombre de couches déposées.

On remarque que pour un dépôt de deux couches le gap optique s'est déplacé de 0.233 eV vers les grandes énergies. Il a donc une valeur bien supérieure à celle du cristal massif, cette valeur diminue pour un nombre de dépôt supérieur à deux indiquant ainsi que la taille des cristallites à augmenter suite à la croissance favorisée par le traitement thermique. Au delà du 4^{ème} dépôt, on remarque que cette taille diminue, ce qui indique un possible éclatement des cristallites à l'intérieur de la couche. Ce phénomène a été observé par Voiles et al [95] dans les couches de ZnS. Après le 12^{ème} dépôt, le gap diminue (la taille augmente).

IV-2-1-3-1-2-2 Couches élaborées à partir de la solution 1

On montre sur la figure IV-7 les spectres de densité optique et les dérivées secondes des couches minces de ZnO (2, 4, 8 et 12 dépôts) élaborées à partir de la solution 1.

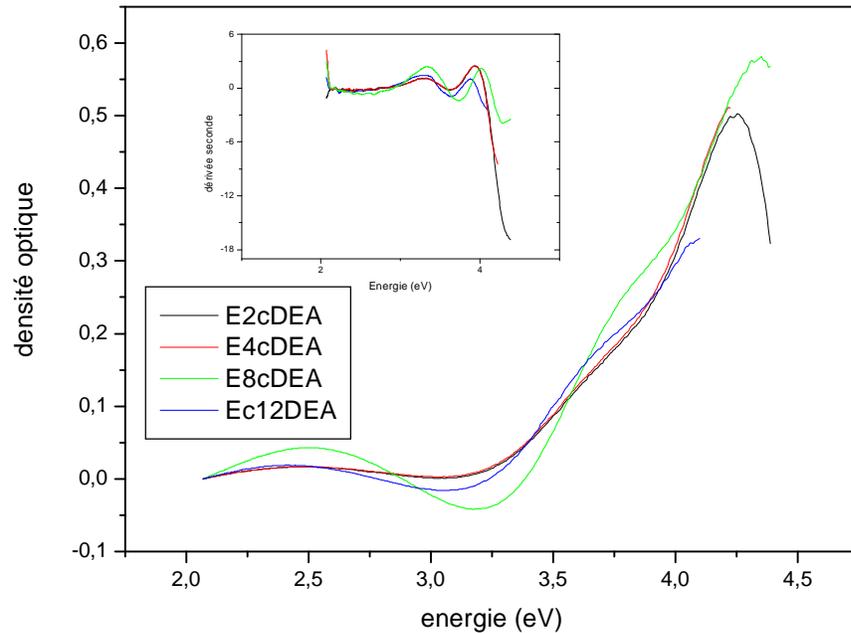


Figure IV-7 : densité optique et dérivée seconde des couches de ZnO élaborées à partir de la solution 1.

L'évolution des spectres de densité optiques des couches minces de ZnO en fonction du nombre de dépôt est identique à celle obtenue à partir de la solution colloïdale, la seule différence notée dans ce cas est que les tailles sont très inférieurs aux tailles calculées dans le cas de la solution colloïdale.

Les valeurs du gap et les différentes tailles correspondant sont reportées dans le tableau IV-2 :

Nombre de couche DEA	Eg (eV)	Taille (nm)
2	3,643	D=5.547
4	3,619	D=5.808
8	3,730	D=4.830
12	3,639	D=5.588

Tableau IV-2 : gap optique et taille des cristallites de ZnO.

Caractérisation optique et électrique

On a représenté sur la figure IV-8 l'évolution du gap et des tailles des cristallites en fonction du nombre de dépôts :

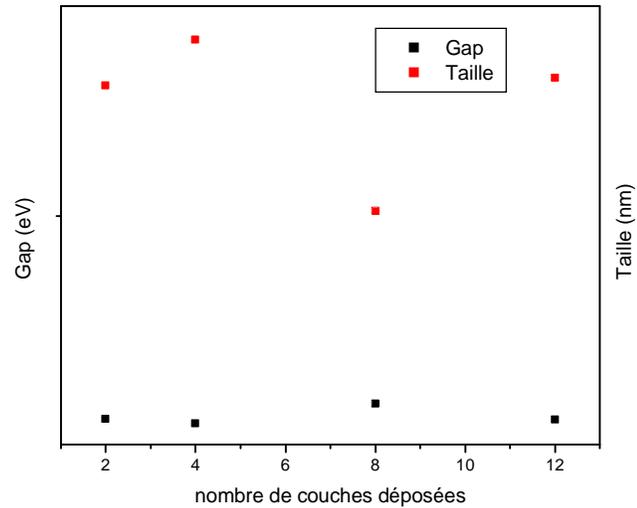


Figure IV-8 : évolution du gap et des tailles des cristallites de ZnO en fonction du nombre de couches déposées.

IV-2-1-3-1-2-3 Couches élaborées à partir de la solution 2

La figure IV-9 montre les spectres de densité optique et les dérivées secondes des couches minces de ZnO préparées à partir de la solution 2 avec des dépôts de 2, 4, 8 et 12 couches de ZnO.

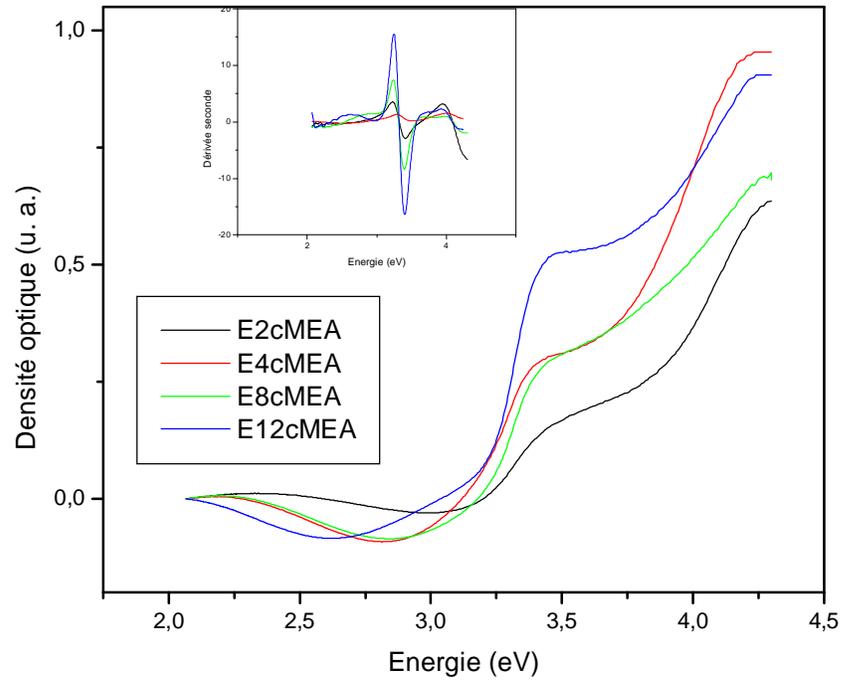


Figure IV-9 : densité optique et dérivée seconde de ZnO élaboré à partir de la solution 2.

Ces spectres présentent une faible dispersion de taille. Au fur et à mesure que le nombre de dépôt augmente, la bande excitonique autour de 3.38 eV devient apparente (fig IV-9).

Le tableau IV-3 regroupe l'estimation des gaps et le calcul des tailles des cristallites.

Nombre de couche MEA	Eg (eV)	Taille (nm)
2	3,410	D=14.491
4	3,375	D=40.988
8	3,380	D=28.982
12	3,390	D=20.494

Tableau IV-3 : gaps optique et tailles des cristallites de ZnO.

La figure IV-10 représente l'évolution du gap et des tailles des cristallites en fonction du nombre de couches déposées.

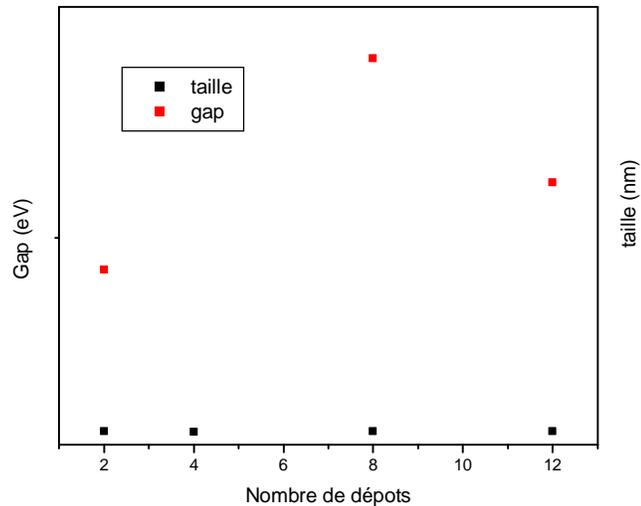


Figure IV-10 : gap et tailles des cristallites de ZnO en fonction du nombre de couches déposées.

A partir de ces résultats on note que lorsqu'on passe de 2 à 4 dépôts le bord d'absorption se déplace vers les faibles énergies (il passe de 3.41 à 3.375 eV) (fig IV-10). Dans ce domaine la taille des cristallites augmente de 14.491nm jusqu'à atteindre une valeur de 40.988 nm. L'augmentation de la durée du traitement thermique, malgré l'apport de matière (augmentation du nombre de dépôts de couches de ZnO) provoque l'éclatement des cristallites de ZnO à l'intérieur des couches. Cet éclatement se traduit par le déplacement du bord d'absorption (8 dépôts) par rapport à celui des couches (4 dépôts) ce qui induit une diminution de taille qui diminue encore pour les couches à 12 dépôts.

Notons que les échantillons (2, 4, 8, 12) étudiés dans les 3 cas précédents sont distincts (c'est à dire que ce n'est pas le même échantillon qui a subi les différents dépôts) ce qui nous a imposé de faire une étude de l'influence du nombre de dépôts sur le gap (taille) pour un même échantillon.

IV-2-1-3-1-2-4 Etude systématique de l'influence du nombre de couches déposées sur le gap et la taille

La figure IV-11 représente les courbes de densité optique de 1 à 11 dépôts de couches de ZnO sur ITO ainsi que leurs dérivées secondes. Alors que les figures IV-12 et IV-13 regroupent les spectres de densité optique de 1 à 12 dépôts de couches de ZnO sur ITO (à l'exception de la couche à 9 dépôts) et leurs dérivées secondes.

Après chaque dépôt, l'échantillon subit un recuit à 400°C pendant 1h pour les couches élaborées à partir de la solution 1 et 2 et 2h pour celles préparées à partir de la solution colloïdale. Les gaps estimés à partir des courbes de dérivées secondes sont rapportés dans le tableau IV-4. Les tailles calculées, en utilisant le modèle de la masse effective y figurent aussi.

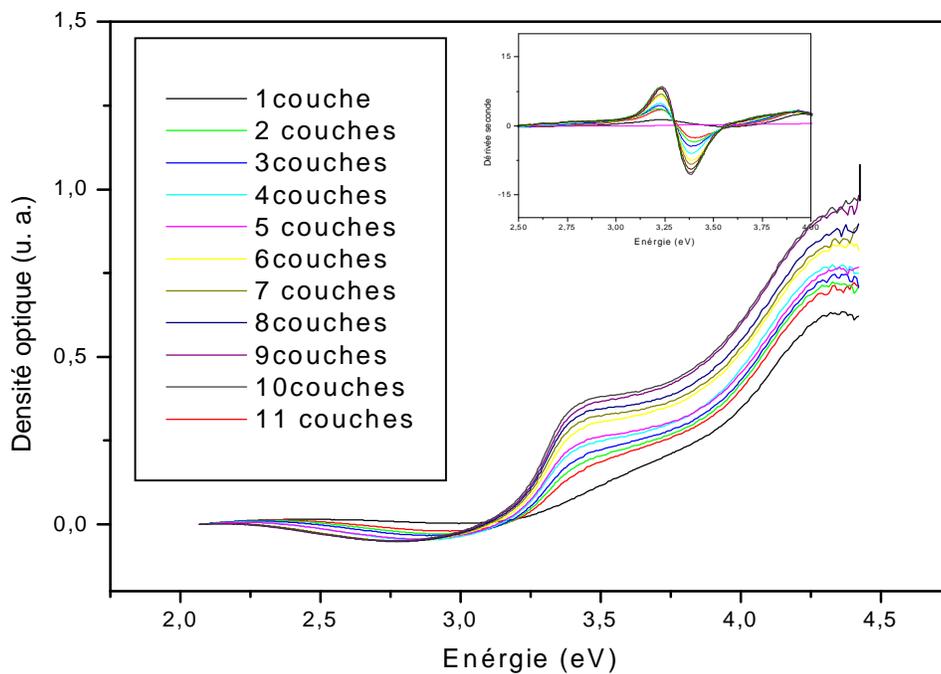


Figure IV-11 : spectres de densité optique des 11 échantillons élaborés par voie colloïdale.

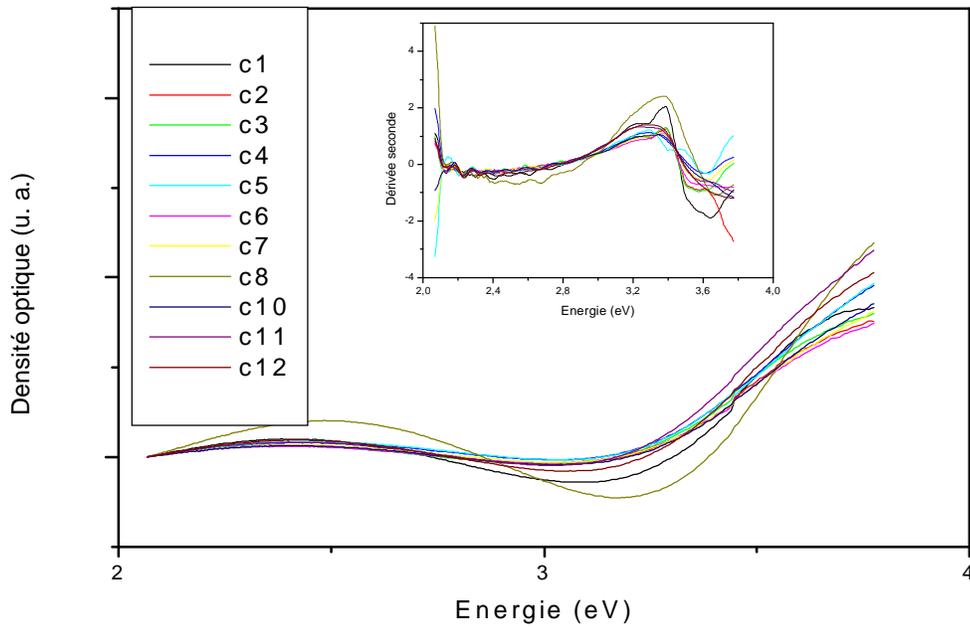


Figure IV-12 : évolution des courbes de la densité optiques pour les couches élaborées à partir de la solution 1.

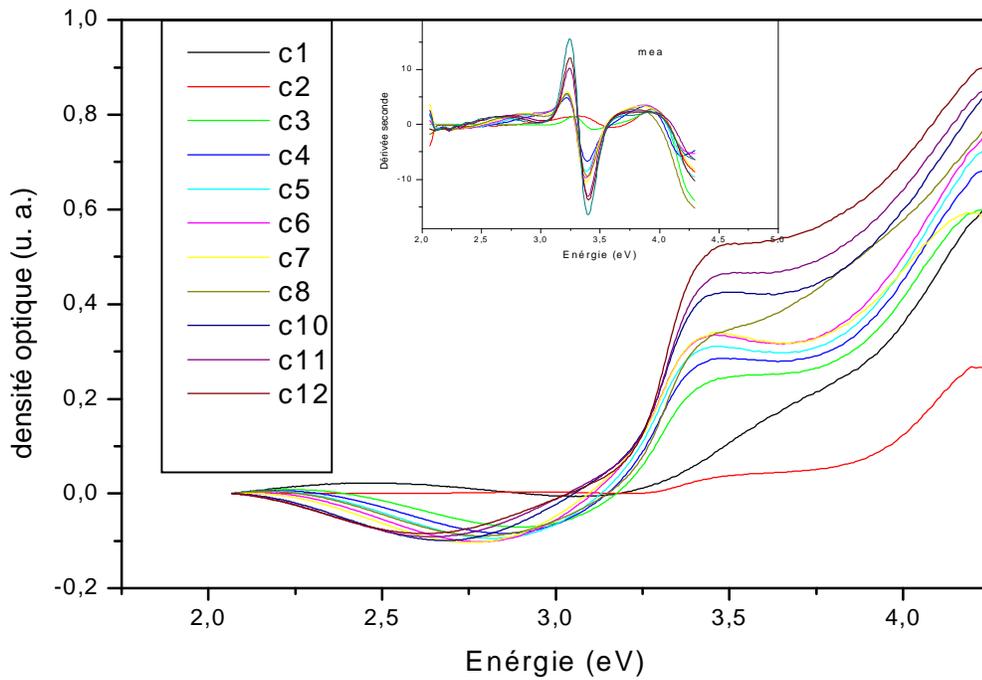


Figure IV-13 : évolution des courbes de la densité optiques pour les couches élaborées à partir de la solution 2.

Le tableau IV-4 regroupe le calcul des gaps et des tailles des cristallites de ZnO pour les couches (de 1 à 12) élaborées à partir des trois types de solutions.

Nombre couches	Colloïdale		Solution 1		Solution 2	
	Gap (eV)	Taille (nm)	Gap (eV)	Taille (nm)	Gap (eV)	Taille (nm)
1 couche	3.572	6.453	3.648	5.492	3.602	6.011
2 couches	3.410	14.437	3.581	6.309	3.443	10.734
3 couches	3.392	19.322	3.579	6.330	3.403	15.978
4 couches	3.388	21.602	3.624	5.752	3.384	24.852
5 couches	3.389	20.597	3.621	5.785	3.384	24.069
6 couches	3.388	21.194	3.566	6.553	3.384	24.069
7 couches	3.388	21.194	3.636	5.616	3.387	21.846
8 couches	3.387	22.294	3.673	5.265	3.397	17.671
9 couches	3.388	21.194	-	-	-	-
10 couches	3.388	21.194	3.623	5.764	3.406	15.275
11 couches	3.388	21.194	3.596	6.092	3.408	14.695
12 couches	-	-	3.633	5.649	3.403	16.027

Tableau IV-4 : gap optique et taille des cristallites des différents échantillons de ZnO élaborés à partir des trois types de solutions.

A partir des données du tableau, on a représenté l'évolution du gap et de la taille en fonction du nombre de couches déposées (nombre de dépôts) sur les figures IV-14, IV-15 et IV-16. Le principal résultat relevé à partir de ces courbes est la confirmation des résultats obtenus dans le paragraphe IV – 2-1-3-1-2. Pour les cristallites, qui constituent les couches de ZnO élaborées à partir de la solution colloïdale, on observe une augmentation brusque de leurs taille de 6.45 nm jusqu'à atteindre la valeur de 21.60 nm pour un échantillons de 4 couches déposées. Pour une couche issu de 5 dépôts et malgré que l'apport de la matière

subsiste, la taille des cristallites diminue et atteint une valeur de 20.59 nm indiquant l'éclatement des cristallites. Cet éclatement est probablement dû à l'effet du recuit.

Par la suite l'ajout d'un dépôt supplémentaire (6^{ème} couche) fait augmenter la taille des cristallites à nouveau. Elle atteint la valeur de 21.19 qui reste quasiment constante pour tous les dépôts supérieurs ou égaux à 6. Alors que pour les cas des couches élaborées à partir des solutions 1 et 2, on assiste à l'alternance augmentation des tailles des cristallites suivies de leur éclatement. La seule différence qui existe entre les deux solutions (1 et 2) et que la période de l'augmentation - éclatement des cristallites des couches élaborées à partir de la solution 1 est plus petite que celle des cristallites préparées à partir de la solution 2.

Les figures IV-14, IV-15 et IV-16 représentent l'évolution du gap et des tailles des cristallites en fonction du nombre de couches déposées.

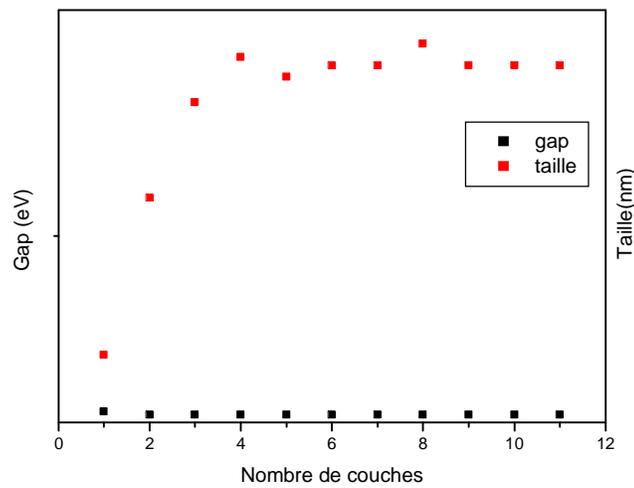


Figure IV-14 : gap optique et taille des cristallites des couches de ZnO élaborées à partir de la solution colloïdale.

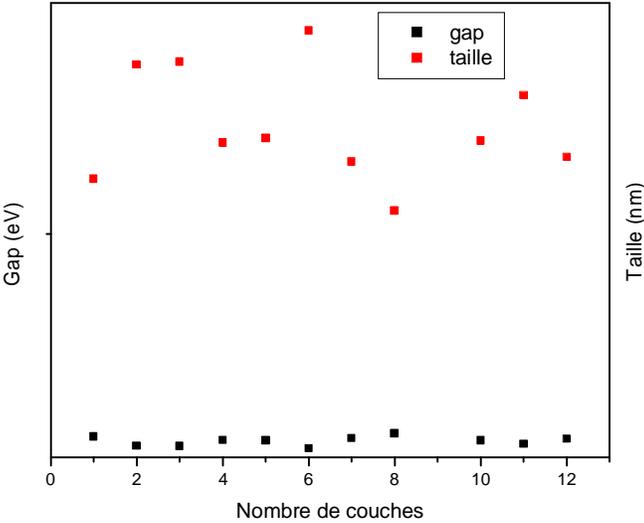


Figure IV-15 : gap optique et des tailles des cristallites des couches de ZnO élaborées à partir de la solution 1.

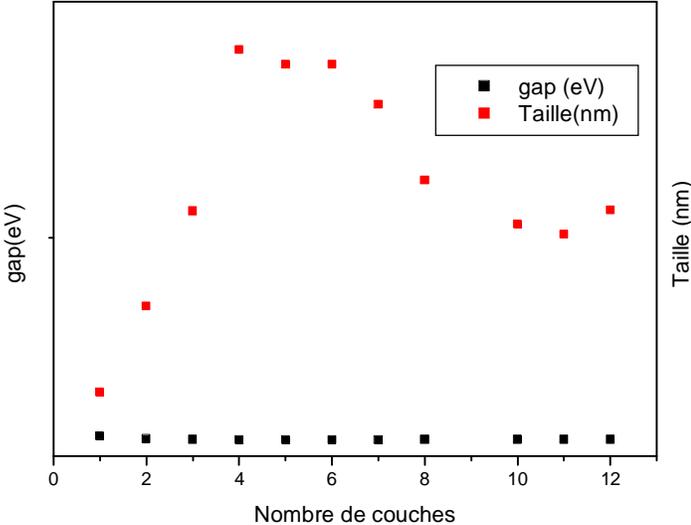


Figure IV-16 : gap optique et des tailles des cristallites des couches de ZnO élaborées à partir de la solution 2.

Dans le cas des trois solutions : colloïdale et sol gel 1 et 2 on a assisté au phénomène de l'éclatement des cristallites.

IV-2-1-3-1-3 Influence du dopage sur le gap

IV-2-1-3-1-3-1 Dopage par Sn

La figure IV-17 représente la densité optique et la dérivée seconde de trois échantillons de ZnO déposés sur ITO à partir de la solution 2 (pur et dopé 2% et 7%). Le nombre de dépôt est de 2 couches pour les trois échantillons.

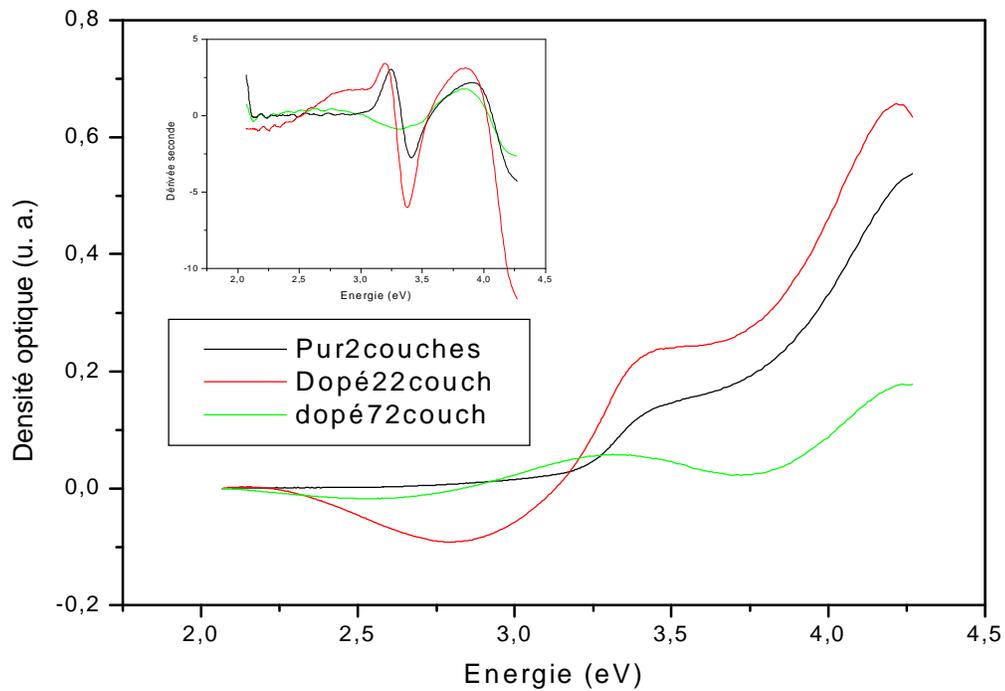


Figure IV-17 : Influence de la concentration du dopant Sn.

Le tableau IV-5 regroupe les résultats de l'estimation du gap à partir de la méthode de la dérivée seconde.

Echantillon	pur	Dopé 2% Sn	Dopé 7% Sn
Gap	3.4080	3.3786	3.3025

Tableau IV-5 : valeur du gap optique pour les échantillons de ZnO purs et dopés Sn 2 et 7%.

On note que le gap diminue avec l'augmentation de la concentration en Sn. La taille a donc augmentée, l'introduction de l'étain a favorisé la croissance. Pour la couche dopée 7% Sn, la bande d'absorption observée dans le spectre de densité optique est située dans la partie zéro absorption, alors on pense que cette transition correspond aux niveau énergétique créés par Sn dans le gap. Cette diminution du gap optique suite à l'incorporation de Sn a également été reportée par Y. Caglar et al pour les couches de ZnO :Sn avec une concentration de 5% ($E_g=3.29$ eV) [96].

IV-2-1-3-1-3-2 Dopage par Sb

On a représenté sur la figure IV-18 les spectres de densité optique des couches de ZnO pur et dopées 2% et 7% Sb.

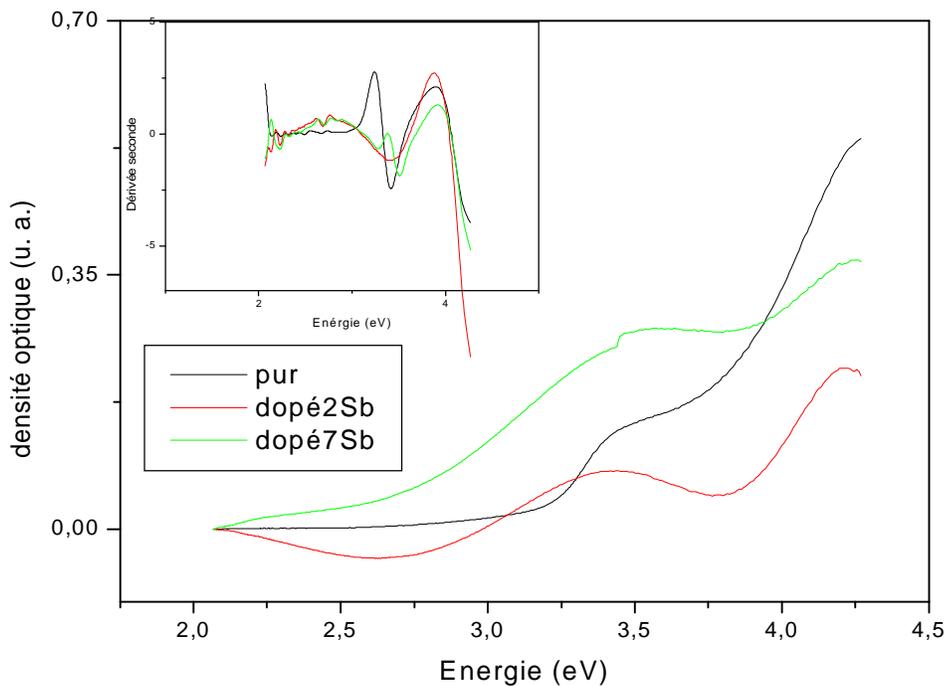


Figure IV-18 : densité optique de 2 couches de ZnO purs et dopées Sb.

Le tableau IV-6 regroupe les valeurs du gap pour le ZnO pure et dopé 2 et 7 %.

Echantillon	pur	Dopé Sb (2%)	Dopé Sb (7%)
Gap (eV)	3.414	3.419	3.510

Tableau IV-6 : gap de ZnO pur et dopé 2 et 7 %.

On remarque que le gap augmente et passe de 3.414 eV pour l'échantillon pur à 3.510 eV pour une concentration de dopage de 7 %. On peut dire que l'incorporation du Sb dans les couches de ZnO fracture les cristallites de ZnO ou bloque leur croissance.

IV-2-1-3-1-4 Influence du substrat sur le gap

Dans ce qui suit, nous allons voir l'effet du substrat sur le gap uniquement dans le cas de la solution 2 pour des couches déposées sur ITO et verre dont le nombre de dépôts est de 12.

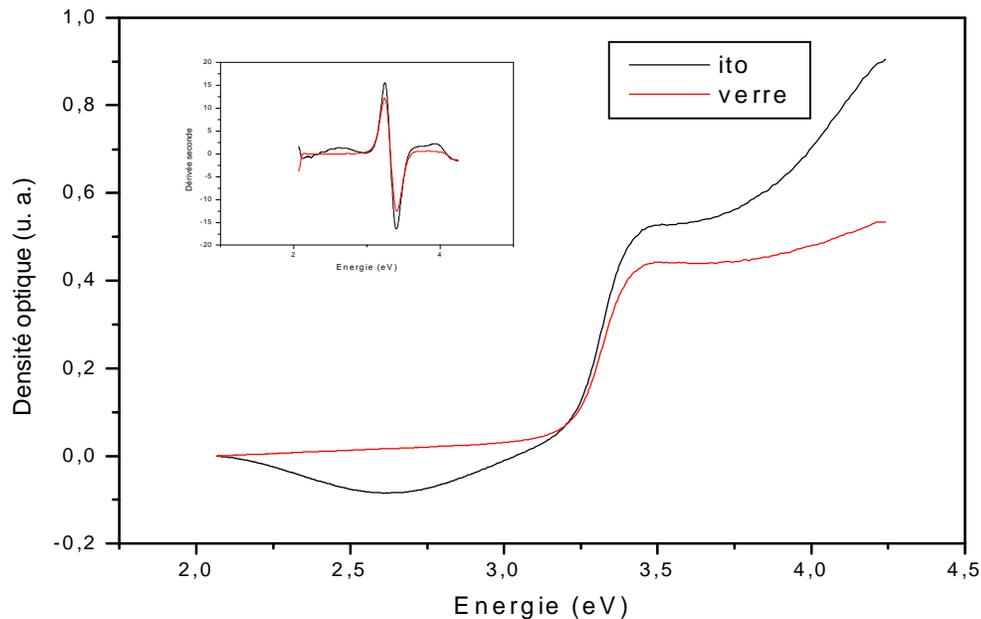


Figure IV-19 : densité optique et dérivée seconde des couches de ZnO (12 dépôts) sur verre et ITO

Les valeurs du gap trouvées sont regroupées dans le tableau IV-7 :

Echantillon	ITO	Verre
Gap (eV)	3.40	3.40

Tableau IV-7 : valeurs du gap pour 12 couches de ZnO déposées sur l'ITO et sur le verre.

A partir de ces valeurs on remarque que le gap est le même pour les deux types de substrats. Donc la nature du substrat n'a aucune influence sur le gap optique.

IV-3 Propriétés électriques

IV-3-1 Principe de la technique deux pointes

Pour effectuer les mesures électrique nous avons utilisé la technique deux points. Elle consiste à créer un potentiel électrique entre deux électrodes. Le champ électrique induit va orienté les porteurs de charges créant ainsi un courant électrique variant en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les deux électrodes. Ce courant va donc circulé dans la couche mince.

Pour effectuer ces mesures on a déposé une couche d'or par pulvérisation cathodique sur la surface de l'échantillon (au laboratoire des couches minces à L'université de Constantine). Le principe de la technique de mesure est représenté sur la figure IV-20.

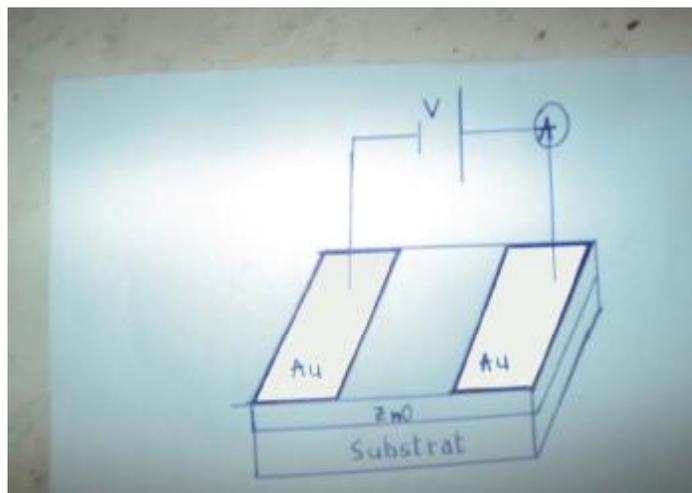


Figure IV-20 : principe de la technique deux pointes.

Caractérisation optique et électrique

A partir des courbes de courant tension (figure IV-23 a et b) et en appliquant la loi d'ohm $V=RI$, nous avons pu déterminer la résistance électrique de nos couches minces. La pente de la droite $I(V)$ représente l'inverse de la résistance électrique. Les valeurs trouvées sont 22.62Ω pour l'ITO et 22.09Ω pour le ZnO pur déposé sur ITO.

En comparant ces deux valeurs, on remarque qu'elles sont quasiment identiques. Ceci indique que le ZnO est très faiblement conducteur. On peut conclure que les couches de ZnO ne présentent ni d'excès de lacunes d'oxygène ni de zinc.

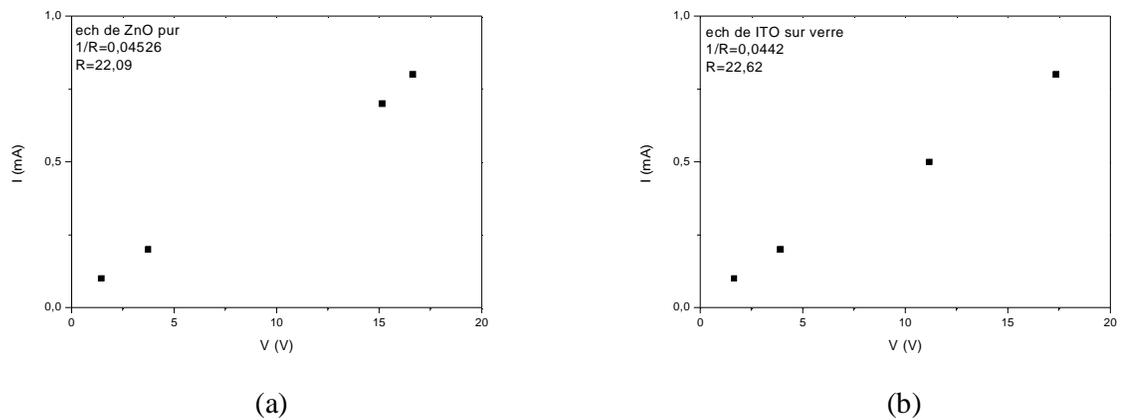
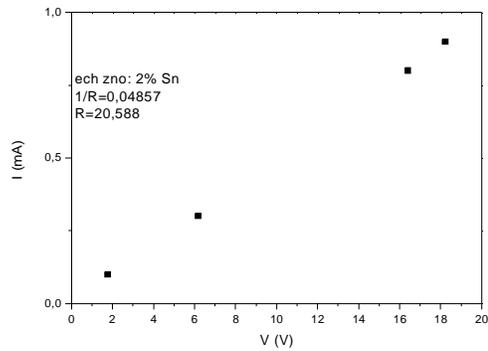


Figure IV-23 : Courbes $I(V)$ de a) ZnO pur sur ITO b) ITO sur verre

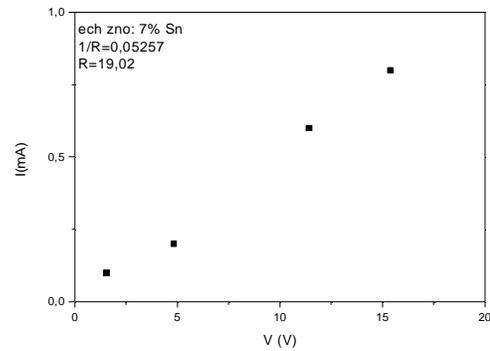
Pour améliorer les propriétés de conduction électrique de ZnO nous avons dopé nos couches par l'étain et l'antimoine.

Les figures IV-24 (a, b, c, d) illustrent la variation du courant électrique en fonction de la tension appliquée sur les couches minces de ZnO dopées par Sn 2 et 7% et Sb 2 et 7%.

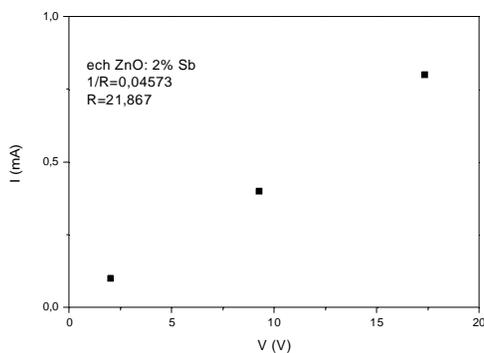
Caractérisation optique et électrique



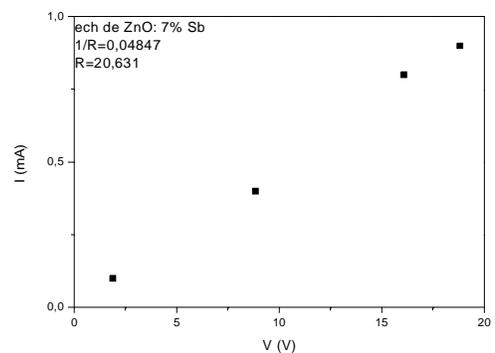
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV – 24 : Courbes I (V) de a) ZnO 2% Sn b) ZnO 7% Sn c) ZnO 2% Sb d) ZnO 7% Sb.

En remarque que l'introduction des dopants dans nos couches minces de ZnO provoque la diminution de la résistance électrique, donc le courant résultant est plus important. Ceci s'explique par la déviation de la stoechiométrie et par l'augmentation du nombre de porteurs de charge.

Nous notons également que la résistance des couches de ZnO diminue lorsque la concentration du dopant (Sn ou Sb) passe de 2% à 7%. Cette diminution de la résistance avec l'augmentation de la concentration en Sn ou Sb peut être interprétée par l'augmentation du

Caractérisation optique et électrique

nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs Sn^{4+} ou Sb^{3+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de Zn^{2+} .

Ces constatations sont clairement apparentes sur la figure IV-25.

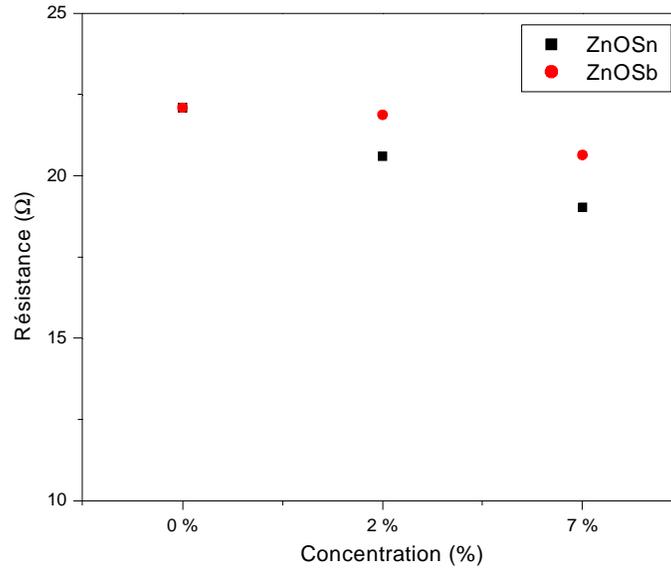


Figure IV-25 : variation de la résistance avec la concentration de dopage (Sn en noir et Sb en rouge)

IV-4 Conclusion :

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la caractérisation optique et électrique des couches minces de ZnO pures et dopées.

D'abord la caractérisation optique par les mesures de l'absorbance a permis d'observer l'influence des différents types de solutions sur l'absorption optique, le gap et les tailles des cristallites. Elle a également permis de suivre l'évolution du gap et des tailles en fonction du nombre de dépôts réalisés ce qui a révélé l'éclatement des cristallites formants les couches de ZnO.

Le dopage des couches par Sn et Sb avec différentes concentrations a révélé que l'introduction de Sn a causé la diminution du gap alors que l'incorporation de Sb l'a fait augmenter.

Les mesures de courant tension ont permis de conclure que l'introduction du Sn et du Sb augmente la conductivité de nos couches.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ce travail a vu l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO pures et dopées par l'étain et l'antimoine. Dans les grandes lignes, deux techniques ont été utilisées: pour la première ; les couches ont été préparées par voie colloïdale tandis que pour la deuxième elles ont été déposées sur un substrat à partir d'une solution préparée par voie sol gel selon deux procédés. Le premier procédé consiste à ajouter à l'acétate de zinc dihydraté le diéthanolamine (stabilisant) et l'isobuthanole (solvant). Alors que le second consiste à dissoudre l'acétate de zinc dihydraté dans le 2-méthoxyéthanol (solvant) avec l'ajout le monoéthanolamine (stabilisant).

La technique de dépôt des couches utilisées au cours de ce travail est la méthode spin-coating. Le dépôt commence à une vitesse de rotation faible jusqu'à atteindre la valeur de 3200 tr/mn pendant une durée de 30s pour les couches pures et 45 s pour les couches dopées.

Pour les couches obtenues par voie colloïdale, la caractérisation par microscopie électronique à balayage a révélé que l'état de surface de ces couches est dégradé. Ce qui nous a conduit à une recherche des conditions d'élaboration optimales. En jouant sur les paramètres de dépôt (le temps et la température de séchage et de recuit), les qualités cristallines des couches déposées ont été optimisées. Ainsi de meilleurs couches ont été préparées à une température de séchage de 100°C pendant une durée de 30 mn suivi d'un recuit à 400°C pendant une durée de 2h.

Par contre, pour les couches préparées par voie sol gel, les conditions d'élaboration choisies dès la première fois ont conduit à des couches de bonne qualité. Les couches ont été séchées à une température de 350°C pendant une durée de 10 mn. Ensuite elles ont subies un recuit à 400°C pour les échantillons pures et à 500°C pour les échantillons dopés pendant une durée de 1h.

La caractérisation structurale a été faite par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie μ Raman (rouge et vert).

Conclusion générale et perspective

La DRX a permis de confirmer la formation de ZnO avec une structure hexagonale. Elle a également permis d'évaluer les différentes tailles des cristallites qui forment nos couches minces. Ces tailles ont été estimées par la formule de Scherrer et ont un ordre de grandeur de quelques dizaines de nanomètre.

La spectroscopie μ Raman (rouge) a permis d'identifier d'une part les différents modes de vibrations propres au ZnO et d'autre part de prouver l'incorporation des dopants (l'étain et l'antimoine) dans les couches minces de ZnO. Elle a aussi permis d'observer la proportionnalité entre le nombre de couches déposées et l'apparition des pics Raman.

La caractérisation μ Raman (vert) nous a renseigné sur l'homogénéité de nos couches obtenues à partir des nouvelles conditions.

La caractérisation optique par absorption a permis de mettre en évidence les effets de confinement quantique qui se traduisent par un décalage du bord d'absorption des couches vers les grandes énergies.

Le gap et les tailles des cristallites ont été estimés respectivement par la dérivée seconde et le modèle de la masse effective (confinement faible). De ce fait, on a pu établir une comparaison entre les différentes solutions élaborées. Il s'est avéré donc que les solutions colloïdale et sol gel 2 présentent un faible déplacement du gap alors que la solution 1 révèle un shift du gap vers les grandes énergies indiquant les très faibles tailles atteintes par cette solution.

On a également étudié l'évolution de l'absorption optique en fonction du nombre de couches déposées, ce qui nous a permis de calculer les gaps et les tailles des cristallites. Ces dernières sont comparables à celles trouvées par DRX or l'irrégularité du comportement des couches signalant un possible éclatement des cristallites a conduit à une étude systématique visant à localiser les tailles limites à partir desquelles le phénomène se produisait, ces tailles limite ont été atteintes à partir du 4^{ème} dépôt pour la solution colloïdale et du 6^{ème} dépôt de la solution 2. Alors que pour la solution 1 on a observé une fréquence d'éclatement plus importante que pour les deux autres solutions.

Conclusion générale et perspective

L'absorption optique a permis aussi de suivre le comportement du gap optique en fonction du type et de la concentration des dopants, ce dernier diminue lors de l'introduction de Sn et augmente lorsqu'on dope avec le Sb.

La caractérisation électrique par les mesures du courant tension a permis de calculer la résistance de nos couches et de constater que la diminution de celle-ci dans le cas des couches dopées par rapport à la résistance de la couche pure indique qu'on a augmenté la conductivité des couches dopées.

Finalement on peut dire que nous avons réussi à élaborer des couches minces de ZnO dont les propriétés optiques et électriques sont très prometteuses.

Les premières tentatives de mesure par spectroscopie M-lines ont démontré que nos couches sont guidantes de la lumière. On se penchera, dans ce qui suit, à explorer ce domaine et à étudier la photoluminescence en fonction du nombre de dépôts et de la forme des cristallites.

Références bibliographiques

References bibliographiques

- [1] M. Henini, *Materials today* 48 (2002).
- [2] A. J. Nozik, *Physica E*, Vol. 14, 115 (2002).
- [3] D. Bimberg, C. Ribbat, *Microelectronics Journal*, Vol. 34, 323 (2003).
- [4] M. Henini, M. Bugajski, *Microelectronics Journal*, Vol. 36, 950 (2005).
- [5] C. W. White, J. D. Budai, S. P. Withrow, J. G. Zhu, E. Sonder, R. A. Zuhr, A. Meldrum, D. M. Humbree, D. O. Henderson, S Prwer, *Nuc. Instru. And Met. in Phys. Resea.B* 141, 228 (1998).
- [6] N. A. Hill, K. B. Whaley, *Chem. Phys.* 210, 117 (1995).
- [7] M. V. Artemyev, V. Sperling, U. Woggon; *J. of Crystal Growth* 184, 19 (1998).
- [8] V. G. Solovyev, S. G. Romanov, C. M. S . Torres,; *J of Appl. Phys.* 94, 1205 (2003).
- [9] M.A. Kastner, *Phys. Today* 46-1, 24 (1993).
- [10] T. Nakamura, Y. Yamada, T. Kusumori, H. Minoura, H. Muto, *Thin Solid Films* 411, 60 (2002).
- [11] A. Sekar, S.H. Kim, A. Umar, Y.B. Hahn, *J. Cryst. Growth* 227, 471(2005).
- [12] A. Umar, S. Lee, Y.-S. Lee, K.S. Nahm, Y.B. Hahn, *J. Cryst. Growth* 227, 479(2005).
- [13] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79, 943 (2001).
- [14] J. E. Jaffe and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* 48,7903 (1993).
- [15] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38 1349(2002).
- [16] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007).
- [17] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris (1962).
- [18] Y. Huiying, PHD Thesis, Nanyang Technological University Singapore (2007).
- [19] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, *Journal of luminescence* 122-123 (2007).
- [20] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [21] O. Halimi, B. Boudine, M. Sebais, A. Chellouche, R. Mouras, A. Boudrioua; *Mat. Sci. and Eng. C* 23 1111 (2003).
- [22] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 285, 30 (2005).

Références bibliographiques

- [23] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995).
- [24] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters* 58, 938 (2004).
- [25] S.W. Xue^{a,b}, X.T. Zu^a, W.L. Zhou^c, H.X. Deng^a, X. Xiang^a, L. Zhang^a, H. Deng^d *Journal of Alloys and Compounds* xxx-xxx (2006).
- [26] R. Ghosh, G.K. Paul, D. Basak, *Materials research bulletin* 40, 1905-1914 (2005).
- [27] S. Y Kuo, W. Chun Chen, C. P Cheng, *Superlattices and microstructures* 39, 162-170 (2006).
- [28] Y. S Kim^a, W. P Tai^b, S. J Shu *Thin Solid Films* 491, 153-160 (2005).
- [29] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *Afrique science* 02(3), 245-254 (2006).
- [30] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169, 59 (2000).
- [31] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films* 348, 165 (1999).
- [32] D. Bao, H. Gu, A. Kuang, *Thin solid films* 312, 37 (1998).
- [33] Q. Yu, H. Yang, W. Fu, L. Chang, J. Xu, C. Yu, R. Wei, K. Du, H. Zhu, M. Li, G. Zou, *Thin solid films* xxx-xxx (2006).
- [34] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80, 3518 (2002).
- [35] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998).
- [36] Y. Zheng, N. Jedrecy et J.F. Pétroff, Y. Bernard et D. Demaille, *Semi conducteurs magnétiques dilués* (2002).
- [37] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2981 (1995).
- [38] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevin, *J. Am. Chem.*, 57, 2850 (1953).
- [39] Y. Iida, *AIST today*, 3, 14 (2003).
- [40] Z.W. Pan *et al. Science* 291, 1947 (2001).
- [41] Z. Lin Wang, *materials today*, 26-33 (2004).
- [42] E. Comini *et al. Appl. Phys. Lett.* 81 10, 1869 (2002).
- [43] X.D. Bai *et al. Appl. Phys. Lett.* 82 26, 4806 (2003).
- [44] P.X. Gao and Z.L. Wang. *J. Phys. Chem. B* 106 49, 12653 (2002).
- [45] M.L. Kahn, M. Monge, V. Collière, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Adv. Func. Mater.* 15, 458 (2005).
- [46] M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 5321 (2003).
- [47] M. L. Kahn, M. Monge, E. Snoeck, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Small* 1, 221, (2005).

Références bibliographiques

- [48] A. Yamamoto, T. Kido, T. Goto, Y. Chen, T. Yao, *Solid State Comm.*, 29-122 (2002).
- [49] I. Mora Sero, J. Bisquert. GDR Nanofils, Université Jaume I. Castello. Espagne (2007).
- [50] L. Clément et al. *Appl. Phys. Lett* (2000).
- [51] J.B. Yoo, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* 68 4694 (1990).
- [52] J. B. Baxter, E.S. Aydil, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 90 607(2006).
- [53] W. Water, S. Y. Chu, Y. D. Juang, S. J. Wu, *Mater. Lett.* 57 998 (2002).
- [54] H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li, M. Jiang, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 114 301(2006).
- [55] P. Bhattacharyya, P. K. Basu, H. Saha, S. Basu, *Sensors and Actuators B xxx xxx-xxx(2007)*.
- [56] Y. M. Jiang, thèse de doctorat, université ParisXI Orsay (1992).
- [57] H. Alius et R. Schmidt, *Rev. Sci. Instr.* 61, 1200 (1990).
- [58] http://perso.orange.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm2.htm
- [59] <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8e.htm>
- [60] W. Rammal, thèse de doctorat, université de limoges (2006).
- [61] L. Méchin, thèse d'habilitation, Université de Caen (2005).
- [62] C. Bao-qing, Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine (1990).
- [63] O. Bonnaud, cours d'initiation à la microélectronique, Université Rennes1 (2003).
- [64] H. Katto and Y. Koga, *J. Electrochem. Soc.* 118/B76, 1619-1623 (1971).
- [65] M. T. Duffy and W. Kern, *RCA review* A25, 754-770 (1970).
- [66] M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys*, 15, 319, (1845).
- [67] D. I. Mendelejev, *Khim. Zhur. Sok. i. Eng.*, 4, 65 (1860).
- [68] C. B. Hurd, *Chem. Rev.*, 22, 403 (1938).
- [69] C.J. Brinker, Sherrer G.W., *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, (1989).
- [70] J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, P. Judeinstein, *Solid State Ionics*, 135, 131(1989).
- [71] H. Cattet, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, (1997).
- [72] http://www.iwt-bremen.de/wt/wb/solgel/verfahren_fr.php.
- [73] S. Rabaste, thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [74] M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [75] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *SolGel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc: New York, (1990)
- [76] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*, 18, 259 (1988).
- [77] S. Sallard, Thèse de doctorat, Ecole normal supérieur de Cachan (2004).
- [78] D.W. Palmers, edition Mir (2000).

Références bibliographiques

- [79] C. D. Poweleit, L. m. Smith and B. T. Jonker: Physical Review B 55(8), 5062-5064 (1997).
- [80] I. Wang, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2002).
- [81] <http://www.vinkarola.com/pdf/CorningGlass%207059%20Properties.pdf>.
- [82] K. Daoudi, thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon1 (2003).
- [83] X. Zhou et al. Sensors and Actuators B xxx xxx-xxx(2006).
- [84] B. Troudi, thèse de magister, université Mentouri Constantine (2006).
- [85] A. A. Davydov and A. A. Glebkin : Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 8(10): 1731-1733 (1972).
- [86] I. A. Maksimova, I. A. Mironov and V. N. Pavlova: USSR Inventor's Certificate no. 844609 (1981).
- [87] A. A. Demidenko, A. A. Dunaev, S. N. Kolesnikova and I. A. Mironov : Vysokochist. Veshchestva 1, 103-109 (1991).
- [88] X. Ke, F. Shan, Y. Shin Park, Y. Wang, Wenzhe, T. Won Kang and D. Fu, Surface and coatings technology, Volume 201, Issue 15, 6797-6799 (2007).
- [89] B. J. Chen, X. W. Sun, C. X. Xu, B. K. Tay, Physica E 21, 103-107 (2004).
- [90] S. H. Sun, G. W. Meng, G. X. Zhang, T. Gao, B. Y. Geng, L. D. Zhang, J. Zuo, Chemical physics letters 376, 103-107 (2003).
- [91] L. Koudelka, J. Subcík, P. Mosner, L. Montagne and L. Delevoye, journal of non crystalline solids, volume 353 Issues 18-21, 1828 (2007).
- [92] R. Viennois, M. C. Record, V. Izard and J. C. Tedenac, journal of alloys and compounds, volume 440, Issues 1-2 L22 (2007).
- [93] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, Solid-State Electronics 43, 1171-1175 (1999).
- [94] V. Albe; Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (1997).
- [95] E. T. Voiles, L. S. Chumbley, Y. Han, M. Akinc; J. Am. Ceram. Soc., 77 12, 13273 (1994).
- [96] Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, F. Yakuphanoglu; Spectrochimica Acta Part A 67 1113-1119 (2007).

Résumé

Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométrique de semi conducteur

Le présent travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO pures et dopées. L'élaboration des échantillons a été effectuée à des températures proches de l'ambiante en utilisant la méthode sol gel. Les couches minces de ZnO pures et dopées par Sn et Sb ont été déposées sur verre et ITO par la technique spin-coating. Trois types de solutions ont été préparés pour le dépôt des couches. Ces dernières sont la solution colloïdale, solution sol gel 1 issue de diéthanolamine (DEA) et solution sol gel 2 préparée à partir de monoéthanolamine (MEA). Ensuite, on a entamé une recherche des conditions d'élaborations optimales.

La caractérisation structurale des couches minces de ZnO pures et dopées par la diffraction des rayons X a confirmé la formation des cristallites de ZnO de taille nanométrique et de déterminer sa structure. Quand à la caractérisation par spectroscopie μ Raman (excitation avec le rouge $\lambda=632,8\text{nm}$) a permis d'identifier les modes de vibration du ZnO et de prouver l'incorporation des dopants Sn et Sb. Elle a également permis d'observer l'influence du nombre de couches déposées sur les spectres μ Raman. Alors que l'excitation de nos échantillons par un rayonnement vert ($\lambda=514,5\text{nm}$) a permis de nous renseigner sur l'homogénéité de nos couches.

La spectroscopie UV visible a été utilisée pour la détermination du gap optique et le calcul des tailles des cristallites qui forment nos couches minces. Enfin, par le biais des mesures de courant tension, on a pu estimer la résistance électrique de nos couches pures et dopées.

Mots clés : couches minces, ZnO, nanométrique, absorption optique, μ Raman, Rayons X, sol-gel, colloïdale.

ملخص

تحضير و دراسة خواص الشرائح الرقيقة لـ ZnO النقية و المطعمة بمجاميع نانومترية
لأنصاف النواقل.

يخص هذا العمل تحضير و دراسة خواص الشرائح الرقيقة من ZnO النقية و المطعمة.
باستعمال طريقة Sol-Gel، تم تحضير العينات عند درجة حرارة قريبة من درجة الغرفة. لقد تم
توديع الشرائح الرقيقة لـ ZnO النقية و المطعمة باستعمال تقنية Spin-Coating. بالنسبة للشرائح تم
تحضيرها انطلاقا من ثلاثة محاليل : محلول صمغي و محلول Sol-gel 1 الذي اعتمدنا في تحضيره
على diethanolamine و محلول Sol-gel 2 الذي تم تحضيره باستعمال monoethanolamine .
بعد ذلك تم البحث عن الشروط الملائمة للتحضير.

باستعمال الأشعة السينية تمت الدراسة البنيوية. حيث تم التأكد من تكوين الـ ZnO ذو
بلورات نانومترية و تعيين بنيته. أما بالنسبة لمطيافية μ Raman (التحريض بـ 632.8 nm) فقد
سمحت بالتعرف على أنماط الإهتزاز لـ ZnO و كذا اثبات ولوج الـ Sn و Sb. كما سمحت
بملاحظة تأثير عدد التوديعات على أطيف μ Raman. أما التحريض بـ 514.5 nm، فقد قدم لنا
معلومات عن تجانس الشرائح.

سمحت مطيافية فوق البنفسجي المرئي بتعيين عتبة الإمتصاص و حساب حجم البلورات
المكونة للشرائح. و أخيرا و باستعمال قياسات التيار و الكمون تم تعيين المقاومة للعينات النقية و
المطعمة.

الكلمات المفتاحية : شرائح رقيقة، ZnO، نانوميترية، الإمتصاص الضوئي، μ Raman، أشعة سينية،
Sol-gel، صمغي.

Abstract

Fabrication and characterization of composites doped by nanometer semi conductors aggregate

In the present work we have fabricated and characterized pure and doped thin films of ZnO. The fabrication has been carried out near room temperature using sol gel method.

Pur and doped ZnO thin films by Sn and Sb have been deposited on glass and ITO substrates using spin coating technique. Three kinds of solutions have been prepared, colloidal solution, and sol-gel solution1 resulting from diethanolamine (DEA) and sol gel solution 2 prepared from monoethanolamine (MEA). Then, we have investigated of optimal conditions of fabrication.

Structural characterisation of pure and doped ZnO thin films by DRX has proved the formation of ZnO crystallites having nanometer size with determined structure.

Using Raman spectroscopy (excitation with red $\lambda=632,8\text{nm}$) we have identify the vibrations modes and prove the incorporation of Sn and Sb in the ZnO films. We have also observed the influence of the number of layer deposited on the μ Raman spectra. While green excitation ($\lambda=514,5\text{nm}$) informed us about the homogeneity of our layers.

UV-Visible spectroscopy has been used for the determination of optical gap and for calculating crystallites size. Finally by the use of currant tension measurements we have calculated the electrical resistance of pur and doped thin films.

Key words: thin films, ZnO, nanometer, optical absorption, μ Raman, X ray, sol-gel, colloidal solution.