

# Sommaire

## **Publications et Communications internationales par ordre chronologique** ..... 1

*Publications internationales* ..... 1

*Communications internationales* ..... 1

## **Introduction générale** ..... 3

## **Chapitre I. Généralités sur les matériaux à base d'oxydes métalliques: Cas du ZnO** ..... 6

I.1. Les Oxydes Métalliques..... 6

I.2. Thermodynamique de la formation des oxydes métalliques..... 7

I.2.1. Enthalpie libre standard : ..... 7

I.2.2. Réaction des oxydes métalliques dans l'eau, effet de coloration ..... 8

I.3. Les matériaux TCO..... 9

I.4. Intérêt des matériaux TCO..... 11

I.5. L'Oxyde de Zinc ZnO..... 11

I.5.1. Caractéristiques et propriétés structurales ..... 11

I.5.2. Propriétés électriques du ZnO..... 14

I.5.3. Propriétés optiques et luminescentes du ZnO..... 15

I.5.4. Propriétés électriques..... 17

I.5.5. Propriétés optoélectroniques..... 17

I.5.6. Propriétés optiques..... 18

I.5.7. Propriétés piézoélectrique du ZnO..... 18

I.5.8. Propriétés magnétiques..... 18

## **Bibliographie du Chapitre I** ..... 20

## **Chapitre II. Les Techniques d'élaboration de couches minces** ..... 23

II.1. Notion de couches minces .....	23
II.1.1. Croissance de Frank-van der Merwe.....	24
II.1.2. Croissance de Volmer-Weber .....	25
II.1.3. Croissance de Stranski-Krastanov.....	25
II.2. Les techniques d'élaboration de couches minces.....	26
II.3. Aperçu de quelques dépôts obtenus par les méthodes chimiques et physiques .....	28
II.4. Méthode de microgouttelettes .....	33
II.5. Les avantages et les inconvénients de la technique.....	38

## **Bibliographique du chapitre II**..... 39

## **Chapitre III. Les Techniques d'analyse et de caractérisation**..... 41

III.1. Les Caractérisations morphologiques et structurales .....	41
III.1.1. Microscope électronique (MEB).....	41
III.1.2. Microscope à force atomique (AFM) .....	44
a) Généralités et historique .....	44
b) Modes de fonctionnement.....	48
c) Microscope AFM du laboratoire LSMC.....	50
III.1.3. Diffraction des rayons X (DRX) .....	51
III.2. Caractérisation de la composition chimique .....	54
a) Spectroscopie d'électrons Auger .....	54
b) Spectroscopie de photoélectrons (XPS).....	57
III.3. Caractérisations optiques.....	59
a) Ellipsométrie .....	59
b) Spectroscopie ultraviolet-visible-infrarouge (UV-VIS).....	65
c) Photoluminescence .....	69

## **Bibliographie du chapitre III**..... 71

## **Chapitre IV. Synthèse des couches nanométriques de ZnO pur Caractérisation et interprétation**..... 72

IV.1. Etude structurale .....	72
1. Diffraction des rayons X (DRX).....	72

IV.2. Caractérisation de la composition chimique des surfaces de ZnO.....	81
1. Caractérisation par spectroscopie des électrons Auger (AES).....	81
2. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons (XPS) .....	84
IV.3. Etude morphologique des dépôts de ZnO .....	86
1. Micrographie MEB .....	86
2. Images AFM .....	89
IV.4. Etude optique .....	98
1. Caractérisation par ellipsométrie .....	98
2. Spectroscopie ultra violet-visible (UV-VIS) .....	103
3. Photoluminescence .....	109

## **Bibliographie du chapitre IV** 112

## **Chapitre V. Effet des dopages sur les propriétés physiques des couches nanométriques de ZnO** 114

V.1. Elaboration des couches nanométriques de ZnO dopé à l'Aluminium.....	114
V.1.1. Etude par Diffraction des rayons X (DRX) .....	115
V.1.2. Etude morphologique des couches de ZnO dopé Al.....	117
V.1.3. Etude optique des couches de ZnO dopé Al: .....	123
V.2. Elaboration des couches nanométriques de ZnO dopé au lithium .....	126
V.2.1. Etude structurale .....	126
V.2.2. Etude morphologique .....	127
V.2.3. Etude optique .....	131

## **Bibliographie du chapitre V** 134

## **Conclusion générale** 135

## **Publications et Communications internationales par ordre chronologique**

### ***Publications internationales***

1. Growth of Silicene Layers on Ag(111): Unexpected Effect of The Substrate Temperature, H. Jamgotchian, Y. Colignon, N. Hamzaoui, B. Ealet, J. Y Hoarau, B. Aufray and J. P. Bibérian, Journal of Physics Condensed Matter, 24 (2012) 10.
2. AES and AFM Characterization of Micro-Droplet Synthesized Zinc Oxide (ZnO) Nanofilms, N. Hamzaoui, M. Ghamnia, C. Fauquet, International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 5 (2015) 12.
3. Optical, Physical, Chemical and Electrical Properties of Nickel Oxide Sprayed Thin Films Under Tin Doping Effects, M. Ben Amor, N. Hamzaoui, A. Boukhachem, C. Mrabet, M. Ghamnia, A. Yumak, K. Boubaker, P. Petkova, M. Amlouk . Journal of Advances in Ceramic Science and Engineering, 4, (2015).
4. Investigation of Some Physical Properties of ZnO Nanofilms Synthesized by Micro-Droplet Technique, N. Hamzaoui A. Boukhachem, M. Ghamnia, C. Fauquet, Journal of Results in Physics, 7 (2017) 1950–1958.

### ***Communications internationales***

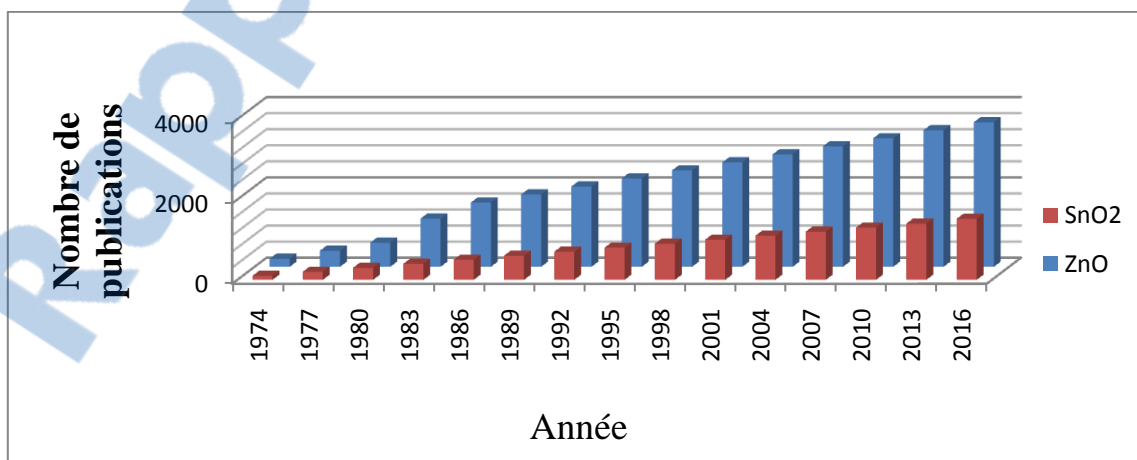
1. Croissance et Caractérisation de ZnO par Méthode de Microgouttelette, N. Hamzaoui, M. Ghamnia, Deuxième Rencontre Francophone sur les Matériaux Isolants, 17-19 Décembre 2012, Oran.

2. Caractérisation Structurale de l'Oxyde de Zinc sur un Substrat de Si (111), N. Hamzaoui, M. Ghamnia, Première Rencontre sur L'Effet de l'Irradiation Neutronique sur les Matériaux, 22-24 Octobre 2013, Draria, Alger.
3. Auger Electron Spectroscopy and AFM Characterization of ZnO Nanolayers Grown by Microdroplets Method, N. Hamzaoui, M. Ghamnia, H. Meradj and B. Aufray, From Nanosciences to Renewable Energies, 10-14 June 2013, Istres, France.
4. Synthèse de Nanofilms de ZnO et leurs Caractérisations par AFM, N. Hamzaoui, M. Ghamnia, Troisième Rencontre Francophone sur les Matériaux Isolants, 27-29 Mars 2014, Hammamat, Tunisie.

## Introduction générale

Nous assistons actuellement à un développement croissant dans le domaine de la synthèse et de la caractérisation des nanomatériaux pour l'intérêt qu'ils présentent tant au niveau fondamental qu'au niveau de l'application. Les nanomatériaux reposent sur la connaissance profonde et la maîtrise de l'infiniment petit. Les nanomatériaux constituent un domaine nouveau qui est apparu il y a un peu plus d'une décennie. Il a changé complètement la technologie, puisque on parle désormais de la nanotechnologie en raison de leurs propriétés particulières différentes de celles des matériaux classiques. Ce domaine est un champ de recherche et de développement multidisciplinaire. Ces propriétés sont dues à la taille et à la structure nanométrique. Il existe actuellement deux classes de nanomatériaux: les nano-objets qui sont des matériaux dont une des trois dimensions externes est nanométrique, ils renferment les nanoparticules, les nanotubes, les nanofils, les nanofeuillets,... Pratiquement toutes les propriétés (mécaniques, électriques, optiques,...) des nanomatériaux sont améliorées assurant ainsi une nanotechnologie sûre et fiable. Ce qui rend possible la croissance et la synthèse de nanomatériaux ce sont les moyens modernes de croissance, d'analyse et de caractérisation qui se sont développés comme les microscopies à champ proche tels que, le microscope à effet tunnel (STM) sous vide, le microscope à force atomique (AFM) avec toutes ses options intéressantes et récentes qui donnent une topographie des surfaces avec une résolution atomique. Les nanomatériaux touchent tous les matériaux qu'ils soient conducteurs, semi-conducteurs ou isolants. Leur utilisation est partout en technologie: elle est dans l'industrie automobile, dans l'industrie électronique, dans la l'industrie téléphonique, dans le domaine énergétique, et même dans l'agro-alimentaire. C'est pourquoi, on assiste actuellement à une recherche intense sur les matériaux nanostructurés qui font

l'objet depuis quelques années d'études approfondies en raison des propriétés spécifiques qu'offrent ces nouveaux matériaux de basses dimensionnalités. Le développement et la maîtrise des méthodes de synthèse et de croissance des nanomatériaux ont ouvert la voie à l'étude des oxydes nanométriques ayant des propriétés semi-conductrices et transparentes. Ce domaine des oxydes semi-conducteurs a contribué énormément au développement de nouveaux composants optoélectroniques pour les mettre au profit de la nanotechnologie (détecteurs, diodes LED, cellules photovoltaïques,...). Les oxydes transparents et conducteurs TCO (Transparent Conductive Oxides), décrits au chapitre I, tels que l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) font partie des matériaux les plus étudiés en raison de leurs propriétés transparentes et conductrices. Ces matériaux ont connu une activité très intense dans le domaine de la recherche fondamentale et appliquée depuis les années 2000. Le nombre de publications par année comme le montre le graphe suivant est une preuve sur l'intérêt de ces matériaux et en particulier le ZnO, largement étudié pour ses capacités à être utilisé dans divers domaines comme par exemple le photovoltaïque pour réaliser des cellules solaires de rendement supérieur à celui du silicium actuellement industrialisé, les capteurs de gaz pour l'environnement, les fenêtres optiques,...



**Figure .1.** Graphe montrant le nombre croissant de publications depuis les années 70 des oxydes ZnO et SnO<sub>2</sub>

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse est inscrit. Il s'agit de synthétiser chimiquement par des méthodes simples et peu coûteuses des couches nanométriques de ZnO pur et dopé et de les caractériser par des techniques expérimentales appropriées comme la DRX, le MEB, l'AFM, l'UV-Visible, la PL,.. afin de vérifier leurs propriétés morphologiques et optiques. La problématique, les résultats, les interprétations, sont groupés dans le présent manuscrit structuré en cinq chapitres. Le chapitre I est réservé à l'introduction des matériaux oxydes transparents. Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes méthodes d'élaboration de couches minces où nous mettons l'accent sur la méthode de microgouttelettes qui nous a permis de synthétiser des couches nanométriques de ZnO. Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans notre travail sont reportées au chapitre III. Dans le quatrième chapitre, nous présentons la synthèse des couches nanométriques de ZnO pur et leurs caractérisations. Le dernier chapitre est réservé aux effets introduits par le dopage sur la structure, la morphologie et la transparence des couches de ZnO.



## Chapitre I

# Généralités sur les matériaux à base d'oxydes métalliques: Cas du ZnO

---

*Dans ce chapitre, nous décrivons d'une manière générale les matériaux oxydes métalliques en insistant sur l'oxyde de zinc (ZnO) où une large place lui est consacrée pour présenter sa structure cristallographique, ses principales propriétés physico-chimiques, ses caractéristiques électriques, .... On donnera quelques exemples sur son utilisation pratique.*

---

### I.1. Les Oxydes Métalliques

#### *Définition*

Un oxyde métallique est un matériau qui combine un métal (M) avec l'oxygène (O) désigné par la notation chimique MO. Le métal M (en général électropositif) et l'oxygène (électronégatif), se lient chimiquement entre eux pour former un oxyde. A partir d'un corps métallique simple, les réactions chimiques d'un oxyde de type  $M_2O_n$  s'écrivent:



Selon le degré de l'ionicté, l'oxyde métallique est un solide cristallin isolant comme le MgO, l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le CaO,... et il peut être un solide cristallin semi-conducteur comme le ZnO, NiO, FeO, SnO<sub>2</sub>,.... Dans les oxydes métalliques, les liaisons sont ioniques et covalentes. Tous les métaux sont extraits de la nature sous forme oxydée, rassemblés en plusieurs oxydes en

formant un minerai d'oxydes, sauf l'or. Le tableau suivant donne quelques exemples d'oxydes métalliques :

Métal	Oxyde métallique	Gap (eV)
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0 -7.6 [1]
Ca	CaO	7.5 [2]
Cu	CuO	1.9 [3]
Zn	ZnO	3.13-3.16-3.22 [nos résultats]
Ti	TiO <sub>2</sub>	3.9 [4]
Mn	MnO	2.7 [5]
Mg	MgO	7.16 [6]

*Tableau I.1. Quelques exemples de métaux et leurs oxydes associés.*

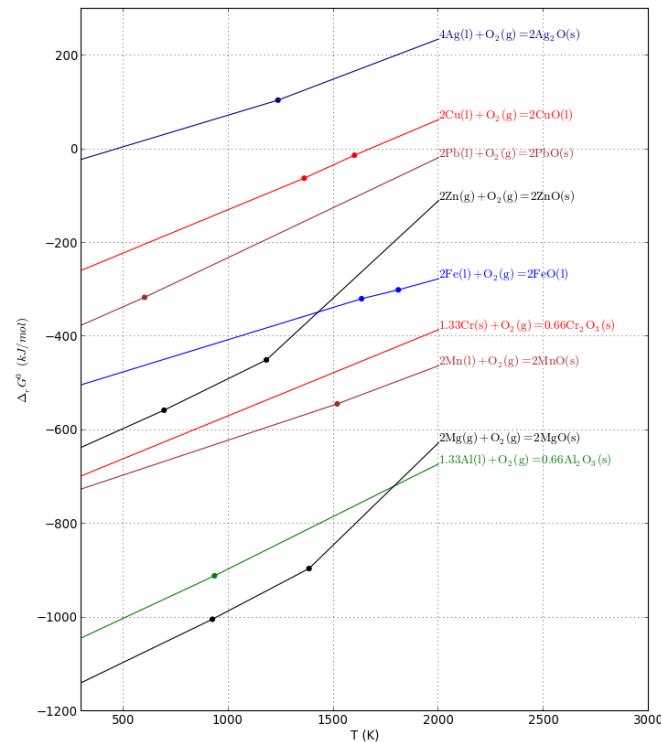
## I.2. Thermodynamique de la formation des oxydes métalliques

### I.2.1. Enthalpie libre standard:

L'enthalpie libre standard de formation notée  $\Delta_f G_T^0$  est l'énergie qui permet de calculer à la température T l'énergie de formation d'une réaction.

Toutes les enthalpies libres standards de formations  $\Delta_f G_T^0$  sont calculées à la température ambiante 298 K et elles sont tabulées.

La formation des oxydes métalliques est thermodynamiquement favorable si  $\Delta fG_T^0 < 0$ . Elle se fait dans l'approximation du diagramme d'Ellingham de la figure 1.1 en supposant qu'il ne dépend pas de la température en dehors du changement de phase.



**Figure I.1.** Diagramme d'Ellingham de formation de quelques oxydes métalliques [7].

### I.2.2. Réaction des oxydes métalliques dans l'eau, effet de coloration

Les oxydes métalliques présentent une coloration lorsqu'ils sont dissous dans l'eau. Lorsque le produit s'hydrate, la couleur finale dépend de la concentration et de l'atmosphère dans laquelle le produit subit une cuisson. Le tableau I.2 donne quelques exemples:

Oxydes	Couleur
MgO	Noir
CoO	Noir
FeO	Noir, Marron, rouge
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Marron
NiO	Vert, Marron
CuO	Rouge
ZnO	Blanc
TiO <sub>2</sub>	Blanc
SnO <sub>2</sub>	Blanc

*Tableau I.2. Coloration de quelques oxydes métalliques.*

### **I.3. Les matériaux TCO**

Les matériaux TCO sont des oxydes métalliques transparents conducteurs. L'acronyme anglo-saxon TCO signifie : Transparent Conducting Oxides. Ils combinent à la fois deux propriétés : la conduction électrique et la transmittance dans le domaine du visible. Si on considère un métal donc un bon conducteur, ce dernier réfléchit totalement la lumière après une absorption intense. En revanche un isolant pur n'absorbe pas dans le visible, la lumière est donc presque totalement transmise, donc une forte transmittance. Les matériaux TCO sont des matériaux qui sont caractérisés à la fois par une conduction qui se rapproche de celle d'un semi-conducteur lorsqu'ils sont dopés et une transparence dans le domaine du visible grâce à

leurs gaps  $\geq 3$  eV. En réalité les premières notions sur ces matériaux datent des travaux de K. Bädecker [8] en 1907. A cette époque, il s'est intéressé aux oxydes PbO, CdO, CuO. Ces matériaux ont des résistivités qui peuvent descendre jusqu'à  $10^{-3}$   $\Omega$ .cm et une transmittance allant jusqu'à 90% pour des couches d'épaisseur de 100 nm. On s'est intéressé à ces matériaux (élaboration, caractérisation) et à leur exploitation que depuis les années 90. Depuis, le nombre de publications sur l'étude des TCO ne cesse de croître montrant ainsi l'intérêt grandissant de ce type de matériaux. Les oxydes transparents conducteurs ne sont pas toujours mentionnés sous cette appellation TCO mais parfois sous d'autres appellations comme «transparent conductors» ou "transparent materials". Avec le dopage, les matériaux TCO sont en réalité des semi-conducteurs et ils peuvent être soit de type n ou de type p, mais en général tous les matériaux TCO sont de type n. Dans les matériaux TCO de type n, il y a un excès d'électrons. Cet excès d'électrons est dû soit à la présence des défauts de structure créant un déséquilibre dans la stœchiométrie ou au dopage contrôlé. Les matériaux TCO sont des semi-conducteurs dégénérés, leur niveau de Fermi se situe proche du bas de la bande de conduction et peut être à l'intérieur de cette bande de conduction pour un fort dopage. Cela signifie que la bande de conduction contient déjà une quantité d'électrons libres à température ambiante rendant le TCO conducteur. La largeur de la bande interdite des TCO se situe en général entre 3 et 4 eV ce qui empêche ces matériaux d'absorber les photons ayant une énergie inférieure au gap et les rend transparent à la lumière visible.

L'ITO signifiant en anglais Indium Tin Oxide (oxyde d'indium-étain) est un cas particulier des matériaux TCO puis qu'il est obtenu en général par un mélange de deux oxydes avec 90% d'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et de 10% d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ). Il peut aussi être obtenu en dopant l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) par de l'étain [9]. L'ITO est un matériau transparent et il

présente une bonne conductivité électrique. Il est aussi utilisé dans des laboratoires de recherche comme substrat pour déposer des couches nanométriques d'autres TCO.

#### **I.4. Intérêt des matériaux TCO**

Les propriétés physiques des matériaux TCO les qualifient pour être utilisés dans de nombreuses applications. On les retrouve dans la réalisation des capteurs à gaz, car en présence de certains gaz, les propriétés des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'absorbe sous forme de molécules à la surface de la couche de TCO et peut capter un électron libre qui perturbe les espèces oxygénées ce qui réduit la conductivité électrique du TCO.

Ils peuvent être utilisés aussi en tant que revêtement de surface. Les couches TCO réfléchissent les radiations du proche infrarouge et de l'infra rouge lointain. Cette réflexion permet aux couches TCO de ne laisser passer que la lumière visible. Cette propriété permet la réalisation de miroirs chauffants, c'est le cas des rétroviseurs extérieurs d'automobile chauffés par effet Joule [10]. Les matériaux TCO sont aussi utilisés dans le domaine des fenêtres électrochimiques [11], dans le domaine des diodes électroluminescentes [12], dans le domaine des cellules solaires [13] et dans d'autres domaines (écrans plats de téléviseurs et d'ordinateurs, téléphonie portable, écrans tactiles,...).

#### **I.5. L'Oxyde de Zinc ZnO**

##### **I.5.1. Caractéristiques et propriétés structurales**

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule chimique ZnO. Il se produit à l'état naturel sous forme de poudre blanche appelée « zinc blanc » (figure I.2).



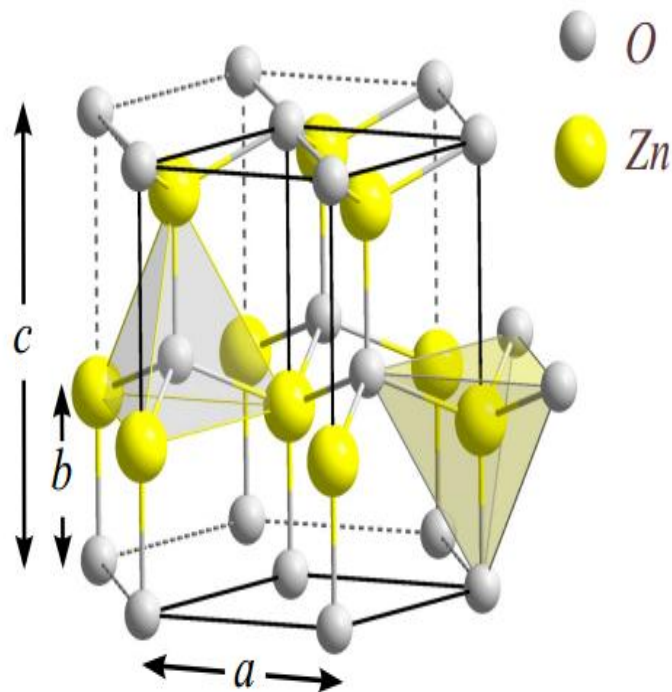
**Figure I.2.** L'oxyde de zinc (ZnO) à l'état naturel.

Il est insoluble dans l'eau et il fait partie des minerais tels que le sulfure de zinc (ZnS), la franklinite ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), la willemite ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ),... L'oxyde de zinc (ZnO) est présent dans la nature sous forme de zincite, un minéral qui contient du manganèse. Il est aussi produit industriellement pour son utilisation comme additif dans de nombreux produits (ciment, peinture,...) pour renforcer et améliorer leurs propriétés. Il est aussi utilisé dans la fabrication des verres, des matériaux céramiques, des matériaux polymères,...

Au laboratoire, l'oxyde de zinc est obtenu par des procédés chimiques (synthèse chimique) à partir des composés chimiques comme l'acétate de zinc ( $\text{Zn} [\text{CH}_3 \text{COOH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), le sulfate de zinc ( $\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ ), le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ). Ces composés sont solubles en milieux basiques et donnent naissance à des précipités de ZnO. Le ZnO peut également être produit par des procédés physiques (évaporation sous vide, ablation laser,...). Nous reviendrons sur les procédés d'obtention de ZnO au paragraphe réservé à la croissance de ZnO.

Le ZnO se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte Würtzite mais il peut être synthétisé selon la phase cubique zinc blende lorsqu'il est déposé sur des substrats de symétrie cubique. La phase Würtzite est la phase la plus stable thermodynamiquement.

Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Wurtzite. Le ZnO de structure hexagonale compacte peut être décrit par un empilement de deux réseaux de type hexagonal compact dans lesquels les ions de zinc  $Zn^{2+}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène,  $O^{2-}$  (Figure I.3). Les deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre de  $0.379 c$  le long de l'axe  $c$ .



**Figure I.3.** Maille élémentaire de la phase Wurtzite du ZnO [15].

Les grandeurs  $a$  et  $c$  correspondant aux paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par  $a = 0,32498$  nm et  $c = 0,52066$  nm [13-14]. Le rapport  $c/a$  est égal à 1,633 dans le cas d'une structure Wurtzite idéale. Pour le ZnO ce rapport  $c/a$  est égal à 1.602.



### I.5.2. Propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de Zinc non dopé est considéré comme un composé semi-conducteur II-VI de type *n*. Il est caractérisé par une large bande interdite directe de 3,37 eV, une énergie d'exciton de 60 meV à température ambiante [16-17] et une conductivité électrique naturelle de type *n*. L'origine du caractère *n* a été pendant longtemps attribué à des défauts intrinsèques dans le réseau [18-19]. Les défauts intrinsèques sont des atomes de zinc qui occupent des sites interstitiels et/ou des lacunes d'oxygène. Cette explication n'est pas la seule puisqu'il semblerait que le caractère *n* est aussi associé à l'incorporation non intentionnelle des impuretés lors de la synthèse et du traitement thermiques [20]. L'insertion non intentionnelle de l'hydrogène occupant des positions interstitielles a aussi été observée [21-22]. La conductivité de ZnO non dopé est souvent attribuée à ces défauts [23]. La présence des défauts ponctuels joue le rôle de donneurs d'électrons et conduisent à la diminution de la résistivité de ZnO [24] donc à améliorer la conductivité électrique.

Pour les couches minces de ZnO réalisées par dépôt, les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde varient de  $10^{-4}$  à  $10^{-9}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  [25-26]. Ces valeurs dépendent fortement des recuits thermiques des dépôts. La valeur de la résistivité peut augmenter de  $2,38 \cdot 10^{-4}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  à  $1,31 \cdot 10^{-2}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  lorsque la température de dépôt varie de 120°C à 230°C [27]. D'après X.L. Xu *et al.* [28], la résistivité reste constante entre 230°C et 320°C et diminue à partir de 320°C pour atteindre  $6 \times 10^{-3}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  à 440°C. Cette observation est parfois controversée par certains auteurs, c'est ainsi que T.K. Subramanyam *et al.* [25] observent une évolution différente de la valeur de la résistivité. Pour des dépôts effectués à des températures allant de 215 à 390°C, la résistivité diminue de 34  $\Omega \cdot \text{cm}$  à  $6,2 \cdot 10^{-2}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ . Entre 390 et 450°C, la résistivité reste à peu près constante. Un recuit thermique post dépôt peut également influencer la valeur de la résistivité électrique du ZnO. R. Al. Asmar *et al.* [26] ont montré des valeurs différentes de la

résistivité du ZnO et après recuit ces valeurs sont de  $1,6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $27^\circ\text{C}$ , de  $1,3 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  à  $550^\circ\text{C}$  et de  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  à  $750^\circ\text{C}$ . Ces différences de résistivité sont dues à l'oxydation du ZnO durant le recuit en présence d'air.

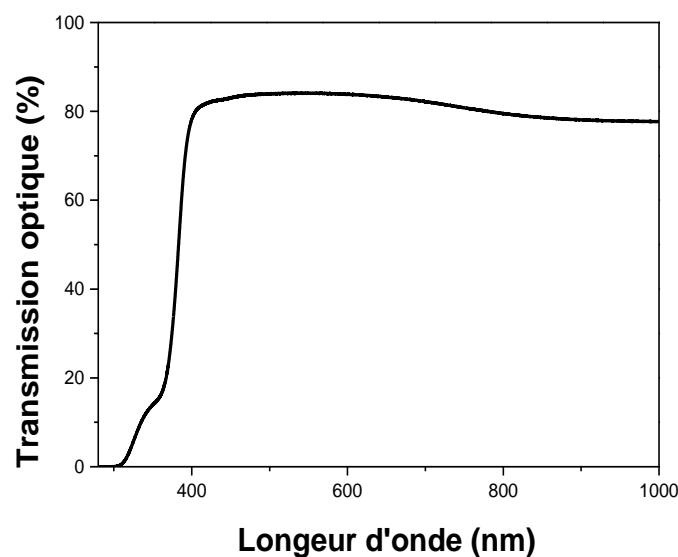
La présence d'impuretés et de défauts qui sont des pièges à électrons, sont à l'origine de l'introduction de niveaux d'énergie discrets dans le gap. Ces niveaux d'énergie peuvent être « peu profonds » ou « profonds ». Ces derniers sont proches de la bande de conduction. Dans le cas du ZnO, ils sont essentiellement proches de la bande de conduction. Les électrons de ces niveaux peu profonds peuvent facilement passer dans la bande de conduction lors d'une absorption d'énergie thermique ou photonique. Cela confère au ZnO les propriétés d'un matériau de type *n*. Les niveaux profonds sont éloignés de la bande de conduction et de la bande de valence, ils sont donc situés vers le milieu de la bande interdite. Ils luminescent donc dans le visible et sont détectables en spectroscopie de photoluminescence. Cette propriété de luminescence de ZnO est discutée dans le paragraphe ci-après.

### **I.5.3. Propriétés optiques et luminescentes du ZnO**

La large bande interdite du ZnO (3.37 eV) empêche ce matériau d'absorber des photons ayant une énergie inférieure à 3.37 eV et le rend transparent à la lumière du visible dont l'énergie se situe entre 1.55 et 3.1 eV. Le ZnO fait donc partie des oxydes transparents, son indice de réfraction à l'état massif est de 2 [28]. Pour les couches minces, cet indice est dépendant des conditions de synthèse et d'élaboration: il peut varier de 1.9 à 2.2 [29-30]. L'oxyde de zinc est luminescent lorsqu'il est soumis à un faisceau de photons (photoluminescence) ou à un faisceau d'électrons (cathodoluminescence). Les bandes de luminescence sont observées aux longueurs d'onde du proche UV de l'ordre de 350 nm jusqu'au visible à 550 nm correspondant à la longueur d'onde du vert. Les impuretés et les défauts dans l'oxyde de zinc jouent le rôle de pièges à électrons et ils sont à l'origine de l'apparition des niveaux d'énergie

discrets dans la bande interdite. Ces niveaux d'énergie sont proches de la bande de conduction, les électrons de ces niveaux passent facilement dans la bande de conduction c'est ce qui explique le type *n* du matériau ZnO. La luminescence dans le visible du ZnO allant du bleu au rouge, est expliquée par la présence d'autres niveaux d'énergie situés au milieu de la bande interdite et qui sont dus à la présence de lacune d'oxygène, de lacune de zinc, à la présence du zinc en position interstitielle ou à la présence d'impureté [31-32].

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par plusieurs techniques (l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence...). Un exemple de la transmission des couches minces de ZnO est donné par la figure I.4. Sur ce spectre de transmission, on observe que la transmission est maximale dans l'intervalle des longueurs 308-1000 nm correspondant au proche UV et début du visible. L'intensité et la forme du spectre du ZnO en couches minces dépend de plusieurs facteurs comme la qualité cristalline, la nature du substrat, la température du substrat, la concentration du dopage, l'épaisseur de la couche,...



*Figure I.4. Spectre de transmission d'une couche mince du ZnO [nos résultats].*

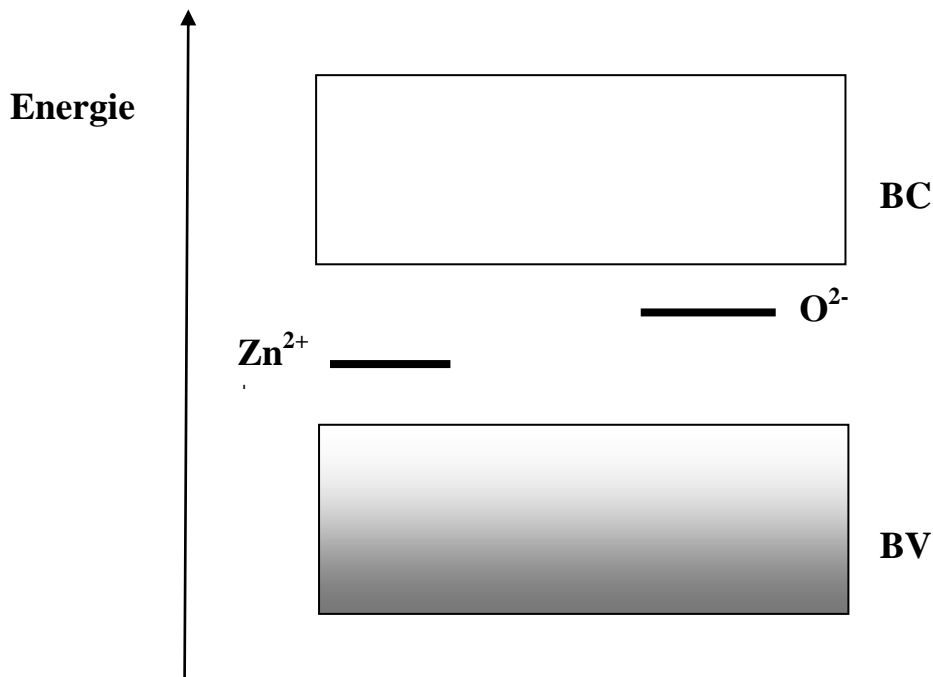
Le fait de combiner la transparence optique et la conductivité électrique des matériaux TCO en général et du ZnO en particulier, on attribue à ces matériaux un large domaine d'application, on les utilise dans la fabrication des écrans plats, des écrans tactiles, des diodes transparentes dans les cellules solaires, des fenêtres réfléchissant la chaleur dans les bâtiments,....

#### **I.5.4. Propriétés électriques**

Nous venons de décrire que l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type *n*. Sa conductivité électrique est améliorée par le dopage. Ce dernier provoque un déplacement des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou il crée des lacunes d'oxygène. Ces défauts ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [24].

#### **I.5.5. Propriétés optoélectroniques**

Nous montrons dans la figure suivante le diagramme énergétique du ZnO. La bande de valence est formée par les états 2P de l'oxygène. La bande de conduction est constituée par les états 4S du zinc. Le diagramme de bande montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de la bande interdite est d'environ 3,37 eV à la température ambiante. Pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, il faut une énergie d'excitation supérieure ou égale au gap. C'est grâce à cette grande valeur de la bande interdite que le ZnO montre tout son intérêt pour les applications dans le domaine optoélectronique.



*Figure. I.5. Schéma du système de bande de ZnO.*

### **I.5.6. Propriétés optiques**

L'oxyde de zinc possède de très bonnes propriétés optiques. Ces dernières ont été étudiées par plusieurs techniques qui concernent l'étude de l'absorption optique, de la transmission, de la réflexion,... Ces propriétés dépendent beaucoup de la qualité cristalline et surtout des conditions de dépôt.

### **I.5.7. Propriétés piézoélectrique du ZnO**

L'oxyde de zinc est un matériau piézoélectrique. Cette propriété est due à la structure wurtzite de ZnO. L'ensemble des charges positives et négatives crée un dipôle électrique dans le cristal qui évolue lorsqu'on lui applique une contrainte mécanique. Cette propriété piézoélectrique confère au ZnO une application importante dans la détection des mouvements.

### **I.5.8. Propriétés magnétiques**

Le matériau ZnO peut également avoir des propriétés magnétiques lorsqu'il est dopé avec des métaux de transition [33]. Par exemple, le dopage de ZnO au cobalt (Co) montre un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que s'il est

dopé au magnésium (Mg) et manganèse (Mn) un couplage antiferromagnétique fort est mis en évidence [34].

Toutes ces propriétés intéressantes qu'on vient de décrire ouvrent au ZnO de nombreuses applications.

## Bibliographie du Chapitre I

- [1] E. O. Filatova and A. S. Konashuk, Interpretation of the Changing the Band Gap of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries, *Journal of Physics and Chemistry C*, 119 (2015) 20755–20761.
- [2] I. V. Neeley and J. C. Kemp, Optical Absorption in CaO Single Crystals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24 (1963) 1301.
- [3] K. R. Nemade, S. A. Waghuley, Study of Optical Band Gap of CuO Using Fermi's Golden Rule, *Journal of Physics: Conference Series*, 365 (2012) 012018.
- [4] S. Munir, S. Mujtabashah, H. Hussain, R. Khan, Effect of carrier concentration on the optical band gap of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, *Journal of Materials and Design*, 92 (2016) 64.
- [5] W. Timothy, Spin-Polarized Energy-Band Structure of Antiferromagnetic MnO, *Journal of Applied Physics*, 40 (1969) 1588.
- [6] B. Ubici, W. Ubici, N. N. Kovalev, Optical Absorption of SrO Single Crystals, *Soviet Physics Solid State*, 17 (1975) 2305.
- [7] S. Boulila, Synthèse Chimique par Spray des Couches Nanométrique d'Oxyde de Nickel (NiO) et leur Caractérisation, Mémoire de Master de l'Université d'Oran 1 Laboratoire LSMC, juin 2017.
- [8] K. Bädeker. *Annals of Physical*, 327 (1907) 749–766.
- [9] S. Nassim, I. A. Rauf, K. Hussain and N. A. Malik, *Thin Solid Film* 156 (1988) 161.
- [10] C.V.R. Vasant Kumar and A. Mansingh, *Journal Applied Physical*, 65 (1989) 1270.

- [11] M. Veszelei, M. S. Mattsson, L. Kullman, A. Azen, C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 56 (1999) 223-230.
- [12] I. Porqueras, G. Viera, J. Marti, E. Berteau, *Thin Solid Films*, 343-344 (1999) 179 .
- [13] H. Kobayachi, H. Mori, Y. Ishida, *Journal Applied Physical*, 77 (1995) 1301.
- [14] S-Y Chu, W.Walter, J.-T. Liaw, Influence of Post Deposition Annealing on the Properties of ZnO Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 1593.
- [15] S.-Y. Chu, W. Walter, J.-T. Liaw, Influence of Post Deposition Annealing on the Properties of ZnO Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1593.
- [16] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review B*, 68 (2003) 125417.
- [17] S. E. Harrison, *Physical Review*, 93 (1954) 52.
- [18] D. G. Thomas, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3 (1957) 229.
- [19] G. D. Mahan, *Journal of Applied Physics*, 54 (1983) 3825.
- [20] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Reports on Progress in Physics*, 72 (2009).
- [21] C. G. Van de Walle, *Physical Review Letters*, 85 (2000) 1012.
- [22] C. A. Wolden, T. M. Barnes, J. B. Baxter and E. S. Aydil, *Journal of Applied Physics*, 97 (2005) 043522.
- [23] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics*, 25 (1986) 776
- [24] A. Moustaghfir, *Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc.*



Application à la Photoprotection du Polycarbonate, Thèse de doctorat de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (2006).

[25] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Effect of Substrate Temperature on the Physical Properties of DC Reactive Magnetron Sputtered ZnO Films, *Optical Materials* 13 (1999) 239.

[26] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, Effect of Annealing on the Electrical and Optical Properties of Electron Beam Evaporated ZnO Thin Films, *Thin Solid Films* 473 (2005) 49.

[27] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, Dependence of Electrical and Optical Properties of ZnO Films on Substrate Temperature, *Journal of Materials Science in Semiconductor Processing* 4 (2001) 617.

[28] Handbook of Chemistry and Physics, 56 th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press

[29] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 3.

[30] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Crystal Research and Technology*, 35 (2000) 1193.

[31] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, *Physical Review B*, 63 (2001) 075205.

[32] M. Liu, A. H. Kitai, P. Mascher, *Journal of Luminescence*, 54 (1992) 35.

[33] D. Tainoff, Influence des Défauts sur les Propriétés Optiques et Electroniques de Nanoparticules de ZnO, Thèse de Doctorat de l'Université Claude Bernard - Lyon 1, France (2009).

[34] Z.W. Pan et Al. *Science* 291 (1947).

## Chapitre II

### Les Techniques d'élaboration de couches minces

---

*Ce chapitre décrit les techniques d'élaborations que nous avons utilisées pour réaliser ce travail de thèse. La première partie aborde les diverses méthodes d'élaboration des films nanométriques d'oxyde de zinc (ZnO). La deuxième partie présente la méthode de microgouttelettes utilisée pour la synthèse des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO).*

---

#### II.1. Notion de couches minces

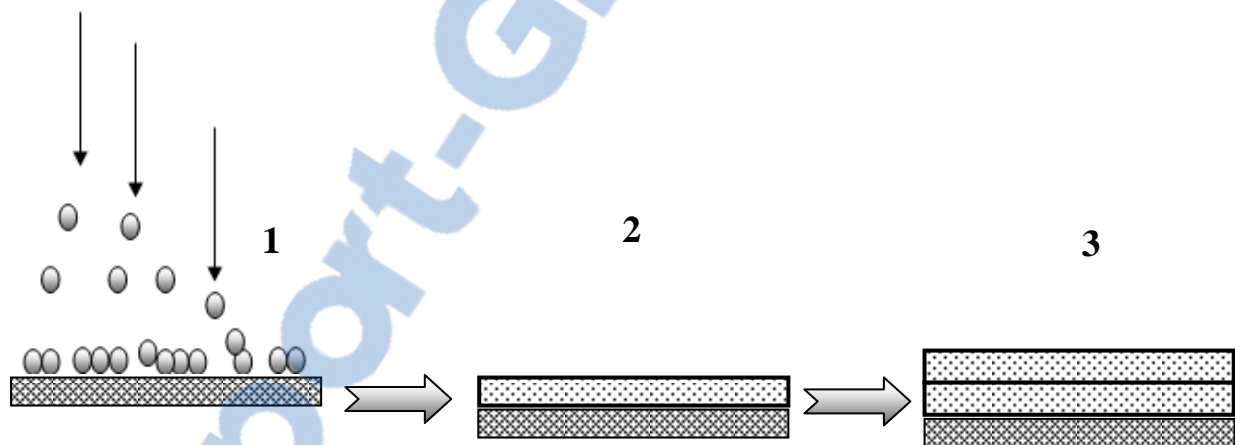
Une couche mince est un revêtement produit à partir d'un matériau déposé sur un autre matériau appelé substrat. La couche est définie par une épaisseur et une surface. L'épaisseur peut varier de quelques angströms (quelques couches atomiques) à quelques dizaines de micromètres. La surface de la couche mince est caractérisée par une texture reflétant les liaisons atomiques et la topographie. L'interaction entre les atomes de la couche mince avec le substrat modifie les propriétés de ce dernier par la formation d'une interface couche/substrat. Selon le matériau déposé, elle peut être conductrice, semi-conductrice ou isolante. La croissance des couches minces est utilisée dans de nombreuses applications telles que la fabrication des composants électroniques, le revêtement des objets afin de les protéger contre la corrosion ou dans le domaine de l'optique avec des couches antireflets (miroirs, lunettes,...). Une couche mince est obtenue par des procédés de croissance divers. La croissance des couches minces dépend du bilan énergétique entre la couche déposée et le substrat. Cette énergie est appelée tension superficielle notée par  $\gamma$ . Le bilan énergétique est donné par:

$$\Delta\gamma = \gamma_{couche} - \gamma_{substrat} + \gamma_{interface} \quad (II.1)$$

Selon le signe de cette énergie, on distingue trois modes de croissance présentés ci-dessous:

### II.1.1. Croissance Frank-van der Merwe

Lorsque  $\Delta\gamma$  est négative, le mode de croissance se fait couche par couche, il croit de manière bidimensionnelle (2D). Ce type de croissance porte le nom de croissance Frank-van der Merwe. Comme montré sur la figure II.1. Ce mode est favorisé lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche et le substrat, il est exprimé par le fait que  $\gamma_{substrat}$  est élevé et  $\gamma_{interface} = 0$ .



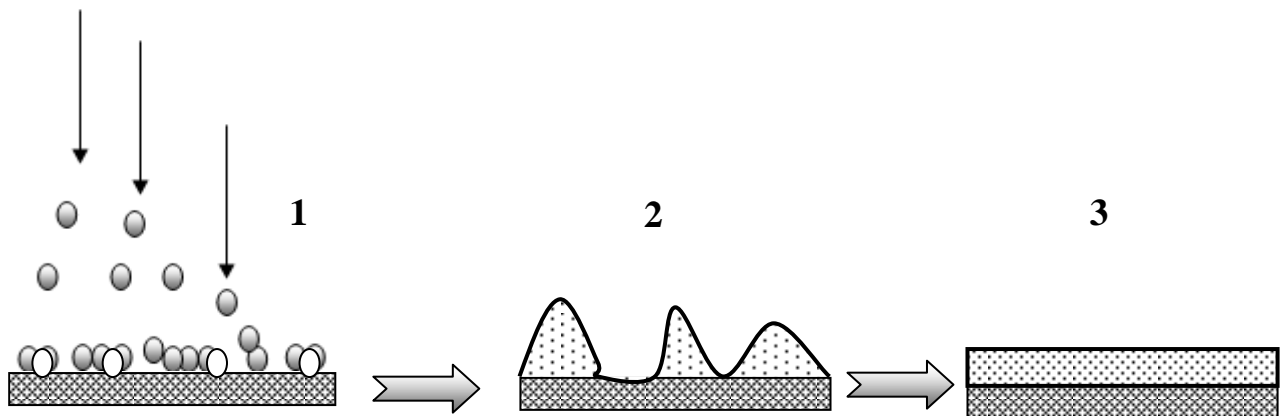
*Figure II 1 Mode de croissance de Frank Van der Merwe.*

- 1- Les premiers dépôts sous forme atomique ou moléculaire.
- 2- Formation d'une couche.
- 3- Formation de plusieurs couches.

Le mode de croissance de Frank-van der Merwe est souvent observé lors d'une croissance métal/métal ou semi-conducteur/semi-conducteur, c'est le cas d'une homoépitaxie.

### II.1.2. Croissance Volmer-Weber

Ce mode de croissance est un mode de croissance tridimensionnelle (3D), il se manifeste lorsque l'interaction entre les atomes déposés avec les atomes du substrat est plus faible. C'est-à-dire lorsque le bilan énergétique  $\Delta\gamma$  est positive. Les atomes se rassemblent entre eux et forment des ilots. La formation des ilots se fait d'abord par une nucléation de la phase condensée en formant des petits clusters. Les clusters grandissent et forment des ilots qui à leur tour s'élargissent, en se touchant les uns aux autres, ils donnent naissance à un film continu. Ce mode est illustré par la figure suivante:

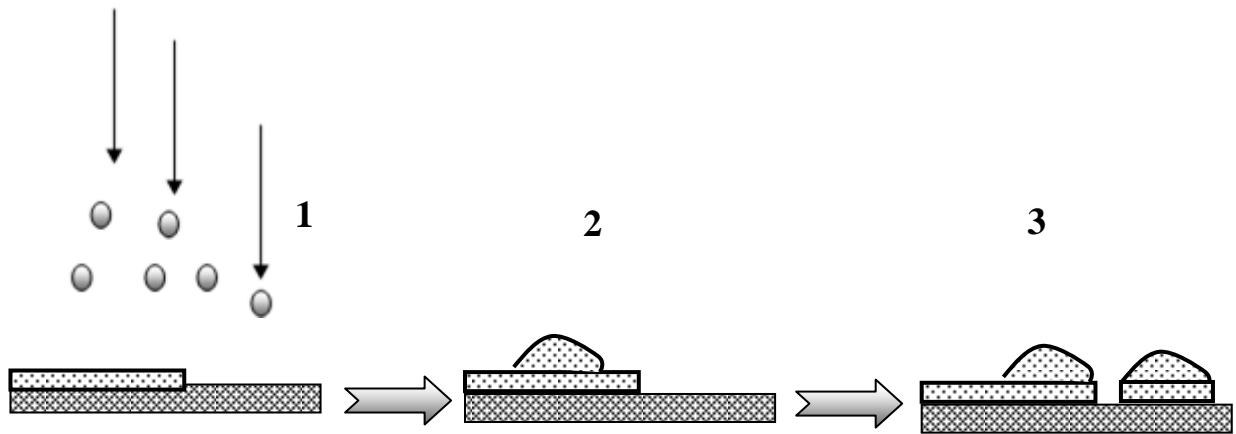


*Figure II 2 Mode de croissance de Volmer-Weber*

- 1- Condensation.
- 2- Formation d'ilôts.
- 3- Formation de couches.

### II.1.3. Croissance Stranski-Krastanov

Le mode de croissance Stranski-Krastanov est un mode intermédiaire entre le mode Frank-van der Merwe et le mode Volmer-Weber. La croissance est bidimensionnelle. Au début, elle devient tridimensionnelle par apparition d'ilôts avant que la première couche ne finisse de se former. Au final, on a une croissance de couche par couche avec formation d'ilôts. Ce mode est observé généralement lors d'une croissance hétérogène. Ce mode de croissance est schématisé par la figure suivante:



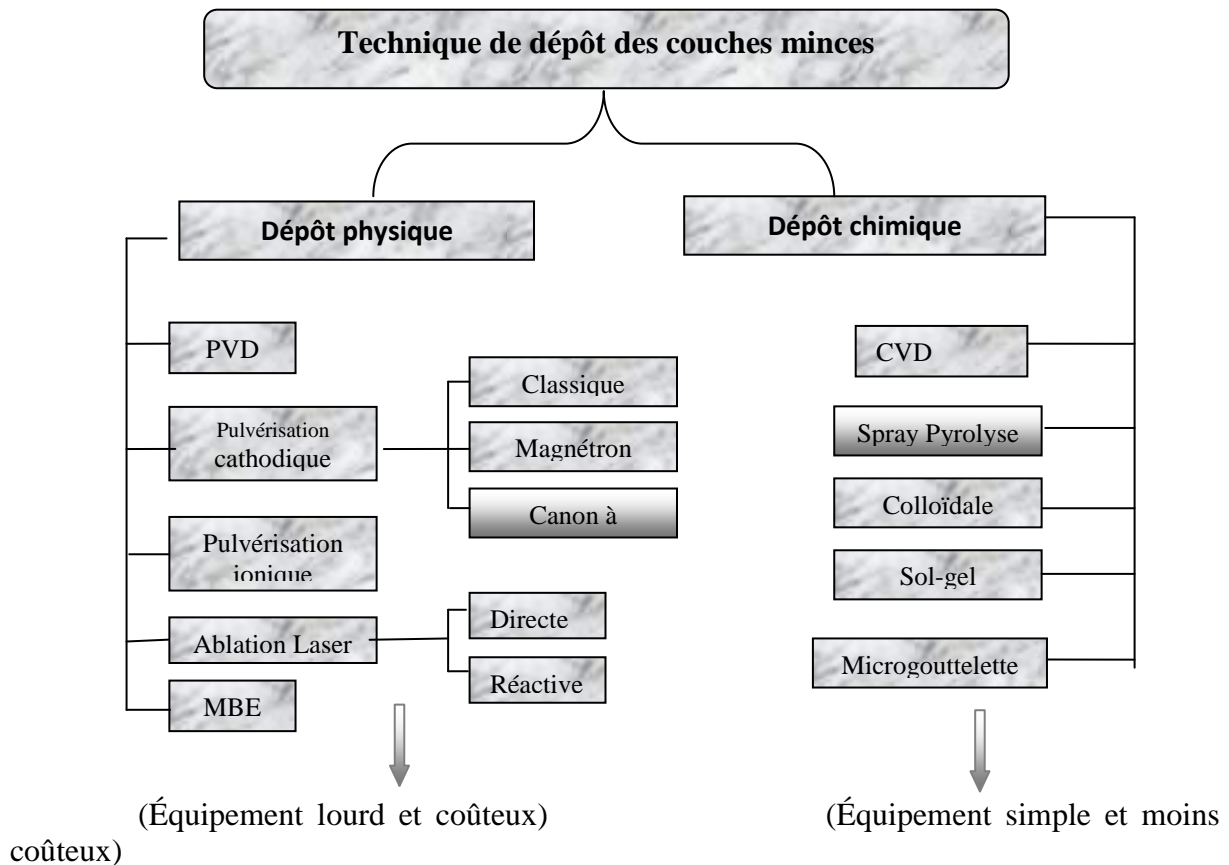
*Figure II 3 Mode de croissance de Stranski-Krastanov*

- 1- Formation de couches (incomplète).
- 2- Formation d'îlots avant que la couche ne se finisse de se former.
- 3- Formation couche + îlots.

## II.2. Les techniques d'élaboration de couches minces

La croissance des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) est obtenue en utilisant une grande variété de techniques. Ces techniques de croissance peuvent être chimiques ou physiques. Les méthodes chimiques sont nombreuses: on peut citer à titre d'exemple la méthode CVD (Chemical Vapor Deposition), la méthode MOCVD (Metal organique chemical Vapor Deposition), la méthode hydrothermale, la méthode spray. Les couches obtenues par ces dernières méthodes utilisant des solutions sont de bonnes qualités et sont comparables aux couches obtenues par des méthodes physiques utilisant des équipements lourds et coûteux. Dans notre travail, nous avons utilisé une méthode chimique simple que nous avons développée et améliorée pour synthétiser des couches minces nanométriques d'oxydes métalliques. Cette méthode est exposée en détail dans les paragraphes suivants.

Les méthodes physiques, comme les méthodes chimiques, sont nombreuses on peut citer les plus couramment utilisées comme l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique, l'ablation laser. Ces méthodes donnent également des couches minces de bonnes qualités et bien contrôlées. Le seul inconvénient de ces méthodes, si on les compare avec les méthodes chimiques, réside dans l'équipement de croissance qui est composé de plusieurs éléments : enceinte de croissance, les pompes à vides, les creusets, ce qui nécessite un coût non négligeable. Nous dressons le schéma suivant nous permettant de comparer les deux techniques de croissance.



**Figure II.4.** Présentation des méthodes de croissance physique et chimique [1].

### II.3. Aperçu de quelques dépôts obtenus par les méthodes chimiques et physiques:

#### *Quelques méthodes chimiques:*

Les méthodes chimiques par CVD et MOCVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film mince déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont:

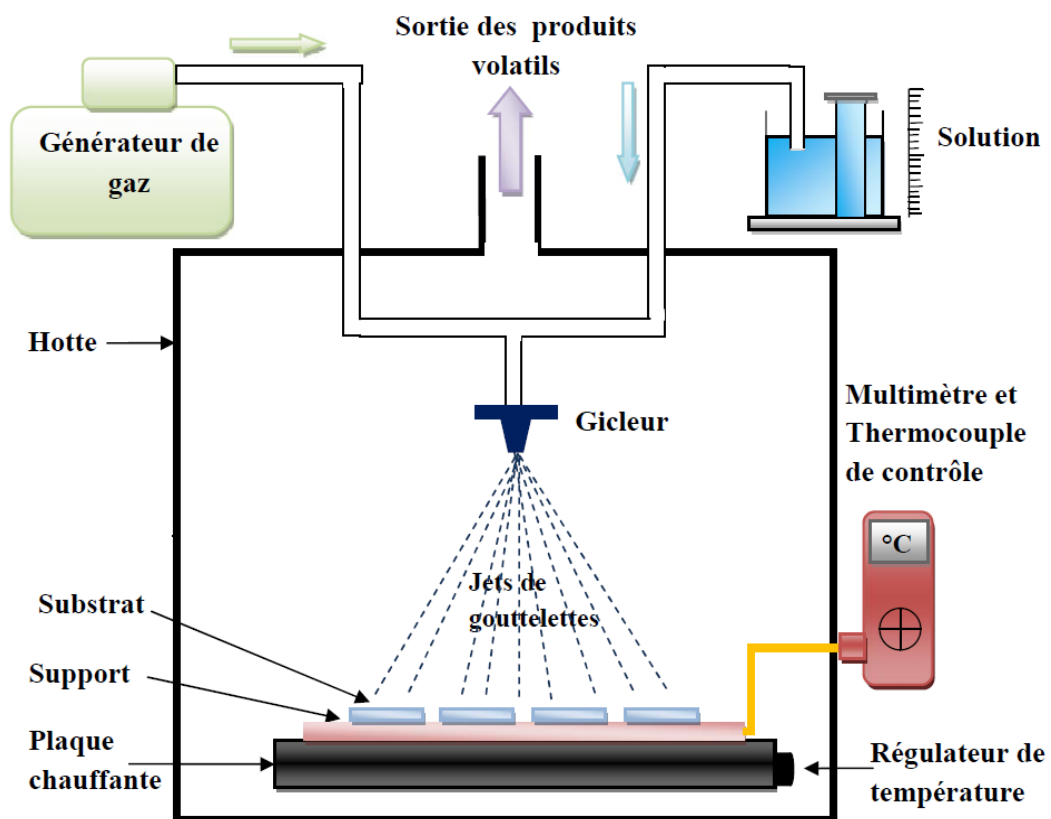
- le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [2] ou à basse pression [3].
- le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses, cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [4,5].
- le dépôt par couche atomique (ALD: Atomic Layer Deposition) [6] ou epitaxiée (ALE: Atomic Layer epitaxied) [7].
- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [8], la photo-CVD [9], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [10].

Ces techniques permettent la cristallisation de films sans avoir à recourir à un recuit thermique et de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniforme.

Cependant, ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs.

La méthode chimique dite « spray pyrolyse » est une technique de dépôt chimique largement utilisée pour déposer une grande variété de couches telles que des couches minces ou épaisses, denses ou poreuses. Son principe consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé. Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par système d'atomiseur activé par une pression d'un gaz (Air comprimé, azote,

argon). La température du substrat est un paramètre important qui assure l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche du composé désiré (figure. II.5). L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps du dépôt, la méthode spray est une technique très simple, peu coûteuse, facile à mettre en œuvre pour la préparation de couches minces avec différentes compositions. Elle permet surtout d'obtenir des couches de grande surface.

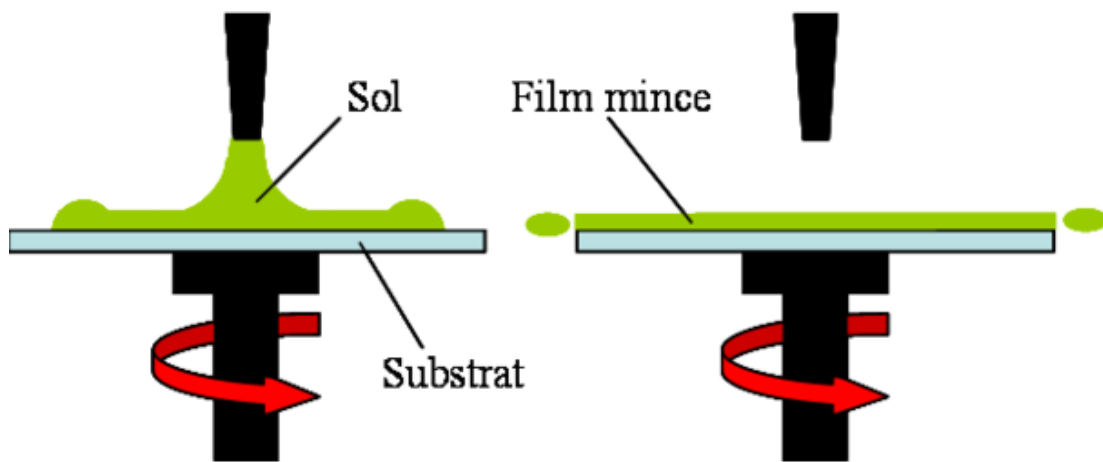


*Figure II.5: Schéma de principe du dispositif de dépôt de couches minces par la technique de Spray [4].*



La méthode sol-gel est une autre technique chimique, elle consiste tout d'abord à préparer une solution à partir de précurseurs chimiques. La solution déposée évolue au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à une couche tridimensionnelle.

Une autre méthode chimique très utilisée et qui mérite d'être mentionnée est la méthode Spin-Coating présentée sur la figure II.6. Elle consiste à déposer un volume bien déterminé d'une solution préalablement préparée sur un substrat. L'ensemble est mis en rotation avec une vitesse contrôlée. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors en fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [11].

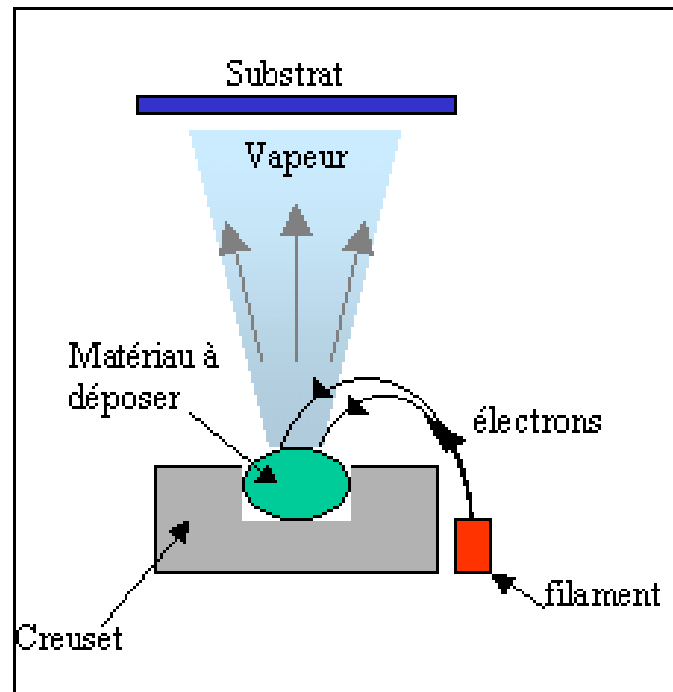


*Figure II.6. Dispositif expérimental de dépôt par spin coating [11].*

### *Quelques méthodes physiques en phase vapeur*

La méthode par évaporation sous vide (vide secondaire) ou vide poussé (ultra vide) consiste à évaporer une quantité d'un matériau qu'on souhaite élaborer sur un substrat. Le matériau est

chauffé sous vide jusqu'à évaporation, la vapeur produite interagit avec le substrat placé juste en face à quelques centimètres de distance du creuset. Dans certains cas, le substrat est soumis à une rotation pour permettre un dépôt homogène et uniforme. Le schéma suivant donne un aperçu sur la méthode d'évaporation par bombardement électronique.

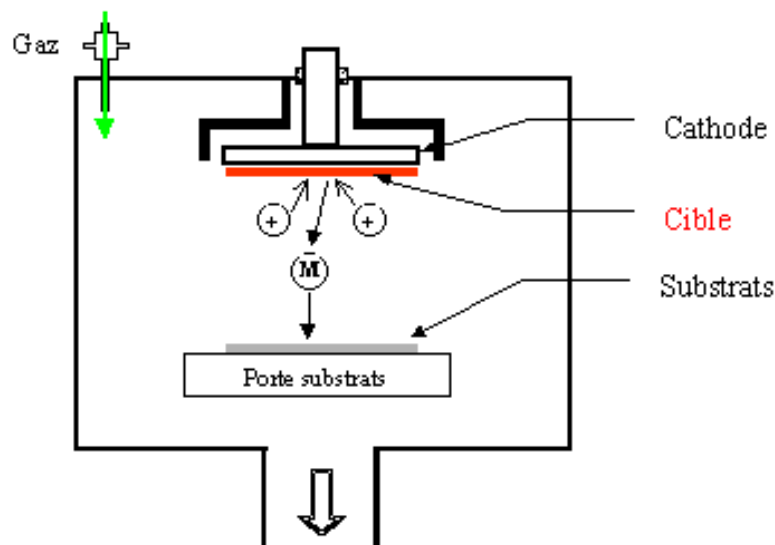


*Figure II.7: Schéma de principe d'une évaporation thermique [12].*

Une autre méthode physique qui permet d'obtenir des couches minces est la méthode dite de pulvérisation. Dans cette méthode (Figure II.8), le substrat est placé dans une enceinte contenant un gaz inerte tel que l'argon. Lorsqu'on provoque une décharge électrique, le gaz est ionisé. Les atomes ainsi ionisés sont accélérés par une tension de l'ordre de 200 V et viennent bombarder une cathode constituée par le matériau à déposer qu'on appelle cible [13,14]. Sous l'impact des ions accélérés, la matière est arrachée de la cible et se dépose sur le substrat. C'est ainsi que la couche se forme avec le temps de dépôt.

Avec cette technique de croissance, on arrive à avoir des dépôts minces ou épais avec une composition plus ou moins stœchiométrique.

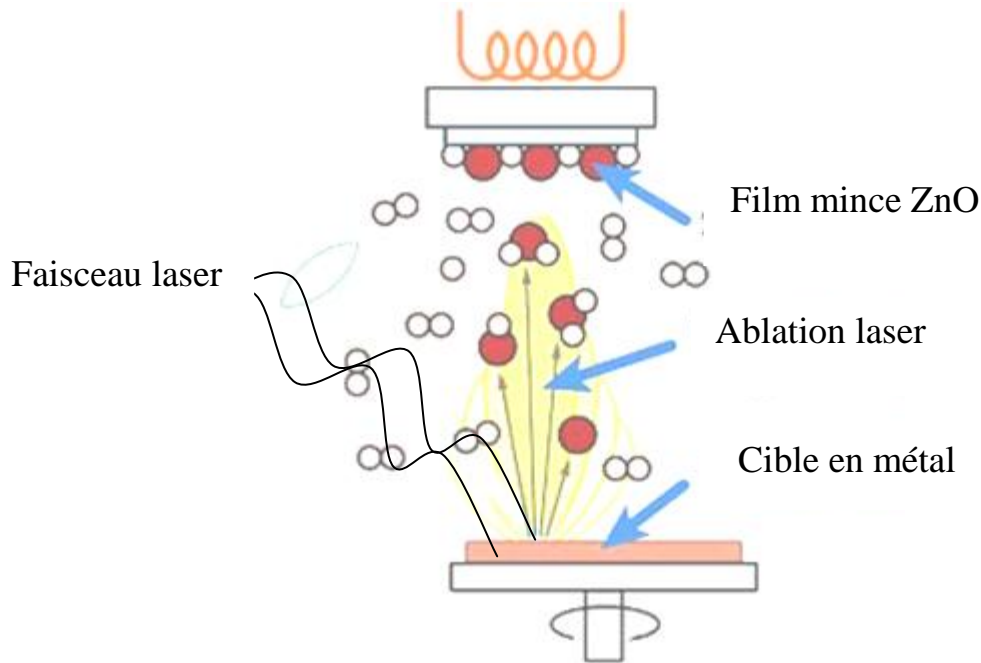
L'inconvénient de cette méthode, signalé au début du paragraphe, réside dans le coût trop élevé de l'installation. Le schéma de principe de cette méthode est donné par la figure suivante:



*Figure II.8: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [15].*

La méthode par ablation laser ou PLD (*Pulsed Laser Deposition*) (Figure II.9) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau. Sous le point d'impact, la matière chauffée est portée à sublimation. La vapeur ainsi créée interagit avec un substrat et se condense jusqu'à la formation d'une couche. La PLD est une méthode très intéressante, elle est précise et permet d'obtenir des couches minces de bonnes cristallinités. Des couches minces de ZnO ont été obtenues par cette méthode [16]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène

est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [13]. La figure suivante donne le schéma approximatif de méthode PLD.



*Figure II.9. Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [13].*

#### **II.4. Méthode de microgouttelettes:**

##### ***Principe de la technique:***

Le principe de cette technique consiste à déposer des gouttes de solution préparée au préalable. Le dépôt se fait en nombre de gouttes sur des substrats de verre ou de silicium chauffé à des températures contrôlées allant de 100 °C à 200 °C. Chaque goutte est caractérisée par un volume dépendant du diamètre de l'orifice de la pipette ou de seringue, donc de la forme de la goutte tombante. L'étalement de la goutte déposée sur le substrat forme un film d'épaisseur de quelques nanomètres. Cette technique est utilisée avec succès dans notre travail pour la synthèse de couches minces nanométriques de ZnO. Pour obtenir un film de ZnO par cette méthode, des quantités précises de l'acétate de zinc di-hydraté (Zn

( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ),  $2\text{H}_2\text{O}$ ) dans un solvant qui peut être de l'eau dé-ionisée ou du méthanol. En ce qui nous concerne, nous avons pris plusieurs mesures d'acétate de zinc que nous avons dissoutes dans du méthanol à différents volumes donnant des concentrations différentes. Le schéma de principe de cette méthode est présenté par la figure II.12.



*Figure II.10. Principe pour préparer la solution à déposer sur le substrat.*

Rapport

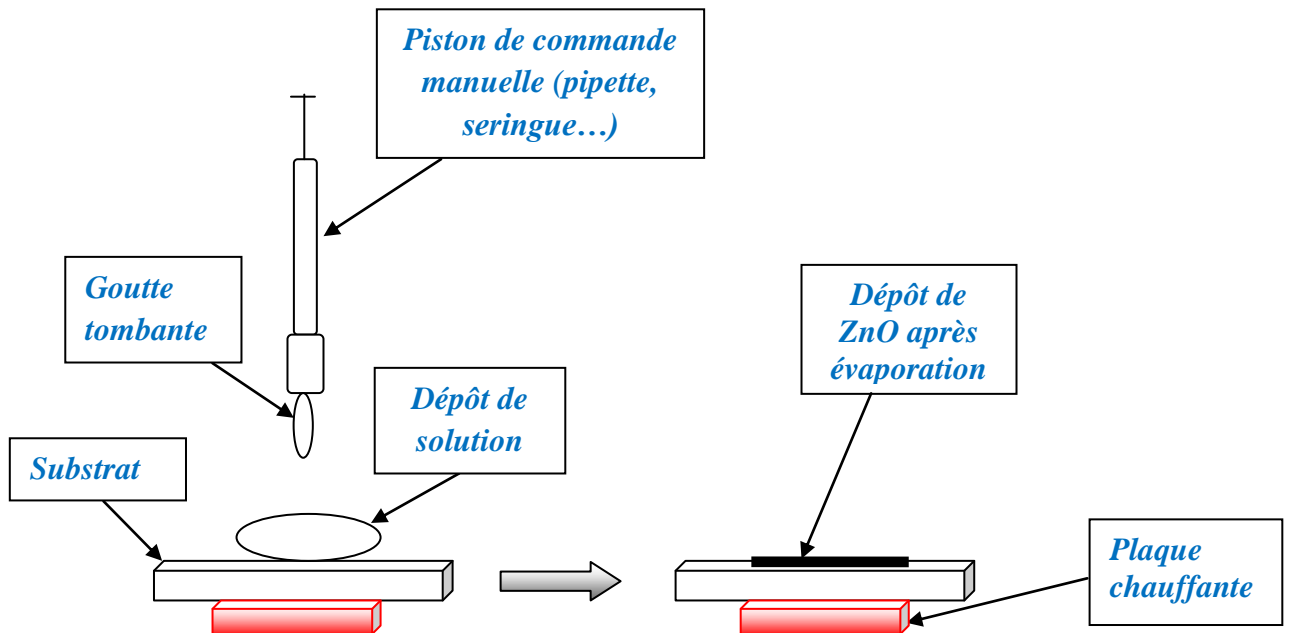


a)



b)

**Figure II.11.** Plaque chauffante avec thermocouple(a) et (b) bain-ultrason.



**Figure II.12.** Principe de la méthode de microgouttelette.

Cette procédure nous a permis de synthétiser une série d'échantillons avec différentes concentrations que nous avons appelés EV0, EV1, EV2, EV3, EV4, EV5, EV6, EV7, EV8, EV9 pour les dépôts sur des substrats de verres et ESi1 et ESi2 pour les substrats de silicium avec une concentration de 0.02 mol/l pour 2 gouttes et de 4 gouttes pour 0.03 mol/l. Le tableau suivant résume l'ensemble des données concernant la synthèse des échantillons.

Echantillons de Verres	Nombre de gouttes	Concentration (mol/l)
EV0	1	0.05
EV1	2	0.05
EV2	4	0.05
EV3	6	0.05
EV4	10	0.05
EV5	20	0.02-0.03-0.04-0.05 et 0.06
EV6	30	0.05
EV7	40	0.05
EV8	50	0.05
EV9	100	0.05

**Tableau. II.1:** Notation des échantillons en fonction des nombres des gouttes déposées et des concentrations.

*Préparation de la solution et calcul de la concentration :*

La concentration d'acétate de zinc est:

$$C = \frac{n}{V} \quad (\text{II.1})$$

Où

C: la concentration de la solution (mole/l).

n: le nombre de mole (mole).

V: le volume du solvant (l).

$$n = \frac{m}{M} \quad (\text{II.2})$$

Avec

m: la masse de l'acétate de zinc à dissoudre (g).

M: la masse molaire de l'acétate de zinc (g/mole).

La combinaison des deux équations (II.1) et (II.2) donne:

$$C = \frac{m_{(Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O)}}{V_{m\text{ éthanol}} \cdot M_{(Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O)}} \quad (\text{II.3})$$

$m_{(Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O)}$  : la masse de l'acétate de zinc à dissoudre.

$M_{(Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O)}$ : la masse molaire de l'acétate de zinc = 183,48 g/mol.

***Système de nettoyage:***

Avant de procéder aux dépôts des gouttelettes, les substrats subissent une série de nettoyage qui consiste de les rincer dans de l'eau savonneuse, puis dans de l'eau distillée et ils finissent



dans un bain à ultra sons. Les substrats nettoyés sont séchés à l'azote gazeux. Cette procédure de nettoyage a pour but d'enlever les impuretés qui peuvent être déposés.

### ***La réaction chimique Zn (CH<sub>3</sub>COOH, 2H<sub>2</sub>O)/CH<sub>3</sub>OH***

Les films minces de ZnO se forme à partir de la réaction chimique (Zn (CH<sub>3</sub>COOH, 2H<sub>2</sub>O)/CH<sub>3</sub>OH) sous l'effet de la température.

Lors de l'agitation, l'attraction intramoléculaire devient importante à cause de l'effet de la chaleur. A la phase gazeuse les molécules organiques qui constituent les précurseurs se volatilisent, laissant derrière elles des ions métalliques Zn<sup>2+</sup>.

## **II.5. Les avantages et les inconvénients de la technique**

- **Les avantages**
  - a. Elle est très simple à mettre en œuvre, ne nécessite pas un outil compliqué
  - b. Elle n'est pas coûteuse puisqu'elle utilise que quelques grammes d'acétate de zinc et quelques millilitres de méthanol
  - c. Elle est adaptée à la synthèse d'oxydes métalliques
- **Les inconvénients**
  - a. Formation de fractals
  - b. Difficulté à contrôler les épaisseurs du dépôt

## Bibliographique du chapitre II

- [1] L. Youssef, Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS, Mémoire de Magister, Université U.S.T.O, Oran, Algérie, (2011).
- [2] S. Abed, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, Algérie, (2005).
- [3] C. H. Lee, L. Y. Lin, Characteristics of spray pyrolytic ZnO thin films, Journal Applied Surface Science, 92 (1996) 163 – 166.
- [4] G. Ferblantier, A Foucaran, Deposition of zinc oxide thin films for application in bulk acoustic wave resonator, Journal Science Direct, France, 122 (2005) 184–188.
- [5] J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, Elaboration par le procédé pyrosol de couches minces texturées de ZnO pour la réalisation de microcapteurs, Journal Physique, France, 4 (1994) 1243–1251.
- [6] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, Journal Applied Surface Science, 167 (2000) 243 – 246.
- [7] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Journal Materials Science and Engineering B, 103 (2003) 9–15.
- [8] B. N. Pawar, S .R. Jadkar, M .G. Takwal, Journal Solar Energy Materials and Solar Cell.

[9] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, Journal Korean Physical Society, 33 (1996) 219–224.

[10] J. L. Van Heerden, R.Swanepoel, Thin Solid Films 299 (1997) 72 –77.

[11] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Japanese Journal Applied Physical, (1998) 288 - 290.

[12] Said Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie (2012).

[13] Pere Roca i Cabarrocas, Science des Matériaux et Technique du Réacteur dans le Dépôt par Procédé Plasma RF de Photopiles et d'autres Dispositifs en Silicium Amorphe Hydrogéné, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).

[14] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Materials Letters 57 (2002) 573-579.

[15] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), Revue de Métallurgie-CIT, (2001).

[16] Y. Jiang, Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, (1992).

## Chapitre III

### Les Techniques d'analyse et de caractérisation

---

*Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. Nous donnerons à chaque technique un aperçu sur son principe de base.*

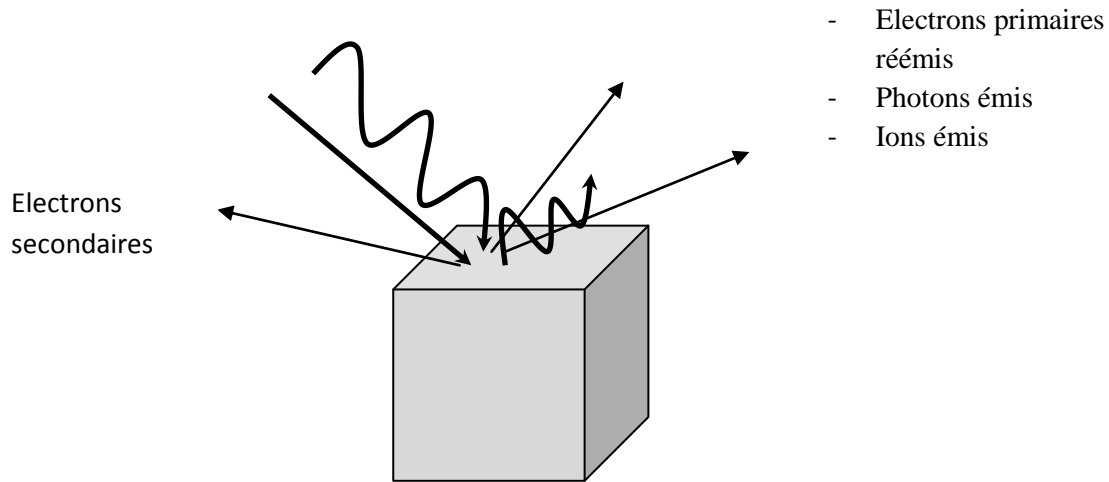
---

#### III.1. Les Caractérisations morphologiques et structurales

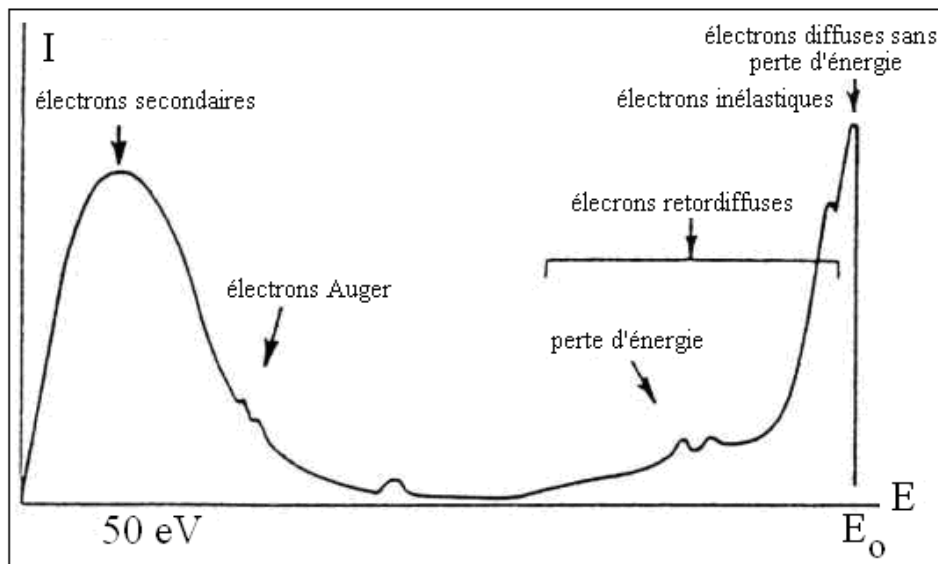
##### III.1.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est une technique de caractérisation basée sur l'interaction électron-matière. Les électrons sont fournis sous forme d'un faisceau fin par un canon à électrons. Il est focalisé sur l'échantillon placé dans une enceinte où règne un vide secondaire ( $10^{-6} - 10^{-7}$  torr). Le faisceau d'électrons interagit avec le matériau avec une énergie primaire  $E_p = 20$  à  $30$  keV, il est suffisamment énergétique pour arracher les électrons des atomes des couches profondes. Au cours de l'interaction, l'atome ionisé se trouve dans un état excité instable et hors équilibre qui l'entraînera au retour vers son état d'équilibre. Le retour à l'état d'équilibre est à l'origine d'émission diverse et variée comme le montre la figure III.1. Elle est composée par une émission électronique, par une émission de photons et quelque fois par une émission d'ions. C'est l'émission électronique qui nous intéresse, cette

dernière représentée par  $N(E)$  comporte les électrons secondaires, les électrons élastiques et inélastiques (figure III.2).



**Figure.III.1.** Emission de diverses particules dues à une interaction par des électrons ou par des photons. Les émissions sont des électrons primaires et secondaires, les photons sont dus à la luminescence du matériau, on peut avoir aussi une émission d'ions.



**Figure.III.2.** Distribution énergétique de la densité  $N(E)$  des électrons réémis par un solide en fonction de l'énergie cinétique.

En MEB, ce sont les électrons secondaires de faibles énergies (électrons secondaires vrais) qui sont détectés puis amplifiés pour former une image en fonction du courant électrique produit. L'image se forme séquentiellement point par point en balayant l'échantillon par le faisceau d'électrons. En microscopie MEB, pour obtenir une image de bonne qualité, l'échantillon doit être propre, plat et surtout conducteur. Les matériaux oxydes ou isolants posent problème en analyse MEB car lors de l'interaction, des électrons s'accumulent, forment une charge importante en sub-surface capable de dévier le faisceau primaire par des forces de répulsion (électron-électron). L'image est alors trop brillante, perturbée, détériorée. Pour remédier à ce problème, il est nécessaire de métalliser la surface en déposant une couche très fine de faible épaisseur (1 nm environ) d'un métal (Ag, Au, Al,..) pour évacuer les charges et éviter leur accumulation en surface. L'image observée peut être agrandie jusqu'à 100 000 fois. Avec cet agrandissement, la structure morphologique est observée de manière nette. Ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux.

Dans ce travail, les images ont été obtenues grâce aux analyses que nous avons effectuées au Microscope Electronique à Balayage de type JEOL JSM-6320F du Centre Interdisciplinaire de Nanoscience CINAM de Marseille. Dans la figure qui suit, le MEB est composé par la colonne qui abrite le canon à électron à filament de tungstène produisant des électrons par effet thermoélectronique. Les électrons sont focalisés et accélérés par une haute tension de 30 kV.



*Figure.III.3. Microscope électronique à balayage de type Jeol JSM-6320F du centre CINaM*

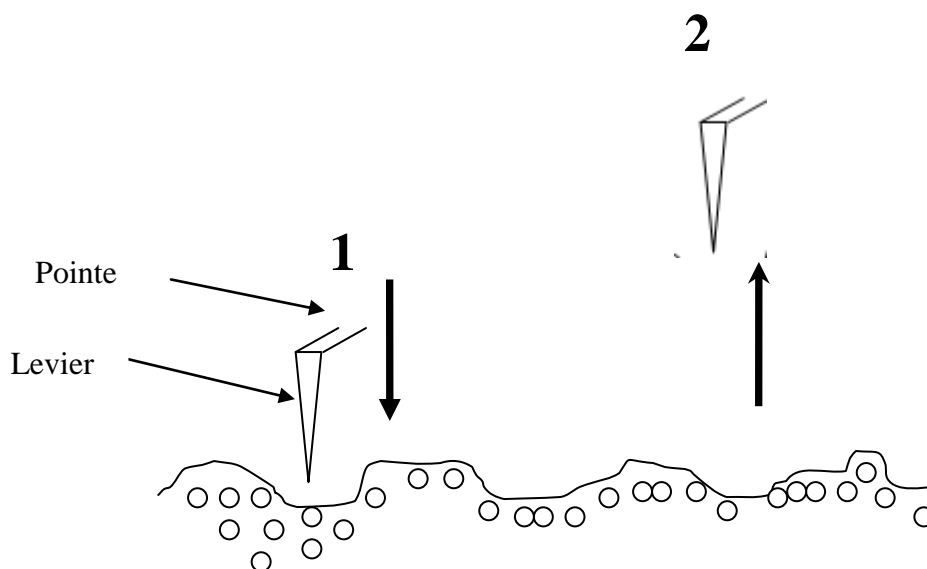
L'appareil comprend la colonne posée sur une chambre à vide assurée par un système de pompes, des écrans vidéo pour suivre et visualiser l'image.

### **III.1.2. Microscope à force atomique (AFM)**

#### *a) Généralités et historique:*

La microscopie à force atomique (AFM) fait partie des microscopies dites à champs proches, qui sert à imager et mesurer les propriétés de surfaces. Le premier microscope de ce type a été développé au début des années 1980 au centre IMB de Zurich (Suisse) par deux chercheurs Binnig et Rohrer sous le nom du microscope à effet tunnel (STM: Scanning Tunneling Microscope) [1]. Avec cette invention, ils obtinrent en 1986 le prix Nobel de Physique. Comme ce microscope est basé sur la mesure du courant tunnel, son champ d'application est limité aux matériaux conducteurs et semi-conducteurs, les oxydes et isolants ne peuvent pas être étudiés. Il a fallu donc attendre encore un an pour mettre au point un autre microscope couvrant l'analyse de tous les matériaux qu'ils soient conducteurs ou isolants. Ce nouveau microscope appelé AFM (Atomique Force Microscope) développé par la même équipe au

Le centre IBM est un dérivé du microscope STM. L'AFM est connu pour sa bonne résolution à imager une surface avec une précision allant de 10 à 100 nm. Il utilise pour cela une sonde composée d'un levier, appelé couramment cantilever, sur lequel est fixée à son extrémité une pointe très fine de rayon de courbure de dimensions nanométriques. Ce système cantilever/pointe constitue l'élément principal de l'AFM qui permet de mesurer les forces d'interaction entre les quelques atomes de la pointe et les atomes de la surface d'un échantillon comme l'indique la figure suivante:



**Figure.III.4.** Représentation schématique des mouvements de la pointe et de l'échantillon dans le mode force constante 1): attraction. 2): répulsion.

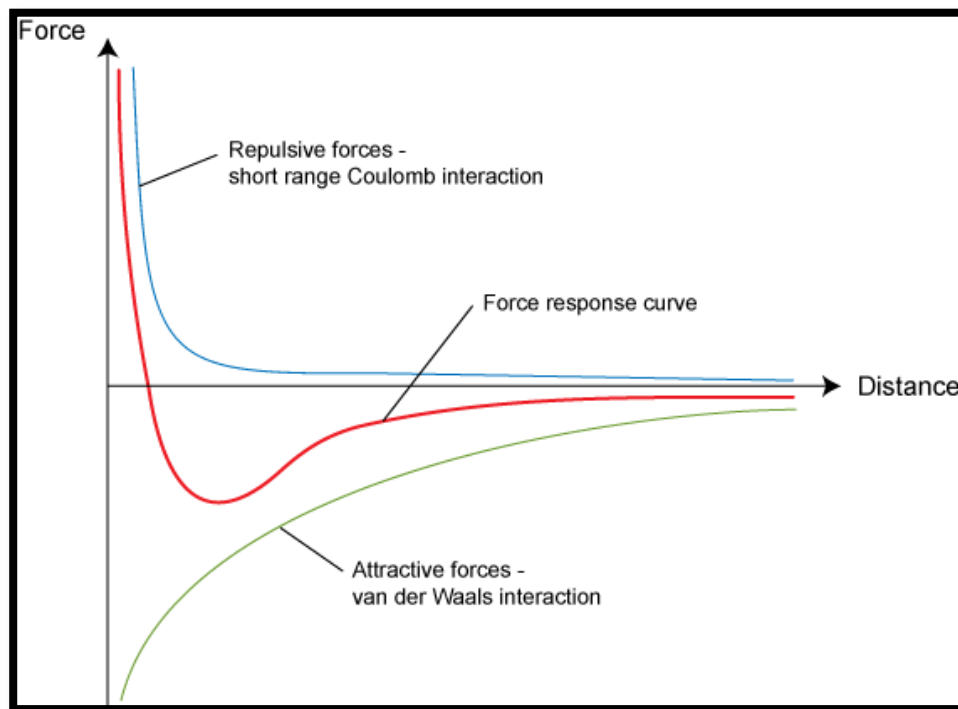
Le système cantilever/pointe est équivalent en mécanique à une masse attachée à un ressort de raideur  $k$ . Comme la pointe interagit directement avec la surface du matériau, le système cantilever/pointe doit être adapté au type du matériau et au mode de fonctionnement de l'AFM (les modes de fonctionnement sont décrits dans le paragraphe suivant). Pour cela, le cantilever doit être caractérisé par une petite raideur pour qu'une faible force d'interaction



entre la pointe et la surface puisse être détectée et par une grande fréquence de résonance (quelques kHz) pour amortir les vibrations provenant de l'extérieur. Pour obtenir une bonne résolution des images AFM, la pointe doit aussi avoir quelques caractéristiques. Elle doit être très fine avec un faible rayon de courbure. Elle doit être fabriquée à partir de matériaux résistants comme les nitrures de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

***Les forces mises en jeu en AFM:***

Pour comprendre et mettre en évidence les différentes forces mises en jeu entre la pointe AFM et l'échantillon, considérons la courbe suivante:



**Figure.III.5.** Influence des différentes forces entre une pointe AFM et la surface d'un matériau.

Cette courbe nous décrit les différentes forces agissant entre la pointe AFM et la surface de l'échantillon en fonction de la distance qui les sépare. Lorsque la pointe s'approche de la

surface, l'influence de ces forces commence à se sentir. Deux domaines d'interaction peuvent se dégager: une interaction à moyenne distance (à quelques nanomètres) où les forces attractives sont dominantes et une interaction à courtes distance où les forces de répulsion sont imposées.

A courte distance, lorsque la pointe s'approche de la surface, elle suit la courbe bleue jusqu'au point d'équilibre. A distance moyenne, l'interaction attractive (forces de Van Der Valls) est dominante et la pointe suit la courbe verte. Comme l'AFM fonctionne à l'air libre, d'autres forces peuvent exister tels que les forces électrostatiques, les forces chimiques, les force de capillarité, les forces magnétiques,...

Ces forces se répercutent sur le cantilever qui se déforme sous l'effet de ces forces. La déflexion ainsi créée permet de mesurer la force entre la pointe et l'échantillon suivant la loi  $F = -Kx$  ( $K$ : raideur du cantilever,  $x = \Delta z$  la déflexion du cantilever). La déflexion du cantilever est tellement petite qu'on ne peut la mesurer qu'optiquement. On envoie un faisceau laser sur l'extrémité du cantilever qui porte un revêtement réfléchissant sur sa surface. Lors des déflexions, le faisceau laser se réfléchit en direction d'une photodiode à plusieurs (2 ou à 4) quadrants. Suivant la déflexion du levier, le laser ne sera pas réfléchi à la même position sur les photodiodes, permettant ainsi de relier la position du faisceau réfléchi sur les photodiodes à la variation de la force d'interaction pointe-surface. La mesure est réalisée point par point, de proche en proche. La figure.III.6 illustre le schéma de principe d'un AFM.

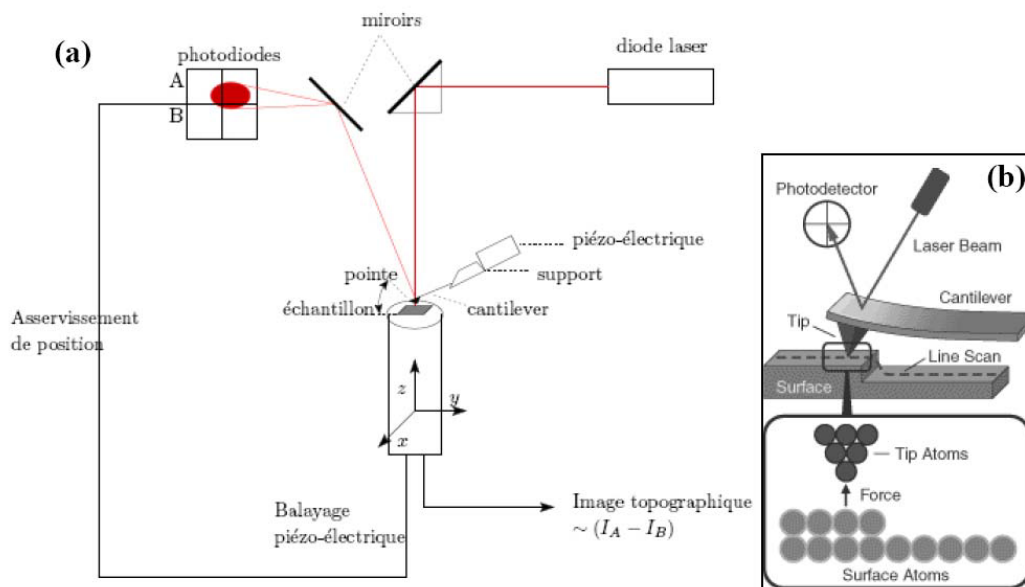


Figure III.6. Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM)

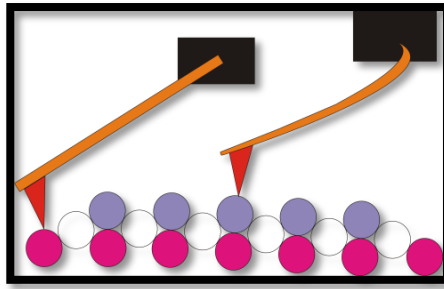
**b) Modes de fonctionnement:**

Le microscope AFM fonctionne en plusieurs modes, on décrit ici que les trois modes les plus utilisés.

**Mode contact**

Dans ce mode, la pointe appuie sur la surface pendant l'analyse. Une force répulsive due à l'interaction électronique entre les électrons des atomes de surface et les atomes de la pointe se crée pour éloigner la pointe de la surface. Ce mode se scinde en deux autres modes : le mode à hauteur constante et le mode à force constante. Dans le mode à hauteur constante, la hauteur  $\Delta Z$  est maintenue constante, on mesure la déflexion. Ce mode est limité par le choix de la surface qui ne doit pas être rugueuse pour ne pas endommager la pointe. Dans le mode à force constante, on maintient la déformation du cantilever constante et on contrôle la force.

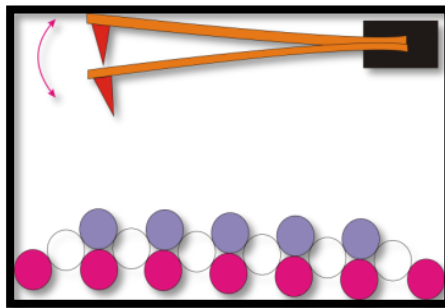
Ce mode est utilisé pour étudier les surfaces fragiles. Le schéma suivant montre le mode contact.



*Figure.III.7. Schéma représente le Mode contact.*

### ***Mode tapping***

Le mode tapping est caractérisé par l'oscillation du cantilever à la fréquence de résonance. Dans ce cas l'échantillon exerce une force attractive (de Van Der Valls) sur la pointe qui ne vient que périodiquement toucher la surface. Le schéma suivant illustre ce mode.



*Figure.III.8. Schéma représente le Mode tapping.*

### ***Mode non contact***

Ce mode est équivalent au mode contact mais en fixant la hauteur pointe/échantillon à une distance entre 10 et 150 Å. Ce mode permet d'évaluer les forces attractives à longue portée.

*c) Microscope AFM du laboratoire LSMC:*

Toutes nos analyses AFM ont été réalisées au laboratoire LSMC équipé d'un microscope à force atomique (Dimension Edge de Bruker). Ce dernier (figure III.9) présente plusieurs modes, nous avons caractérisé nos couches en mode tapping. L'appareil permet d'obtenir simultanément la topographie d'une surface et une cartographie de ses propriétés locales à l'échelle nanométrique. Toutes nos caractérisations sont obtenues en mode tapping utilisant des pointes ayant les caractéristiques suivantes :

Matériau: Si dopé antimoine

Cantilever : longueur comprise entre 115 et 135  $\mu\text{m}$

Fréquence de résonance comprise entre 118 et 157 kHz, raideur 5 N/m

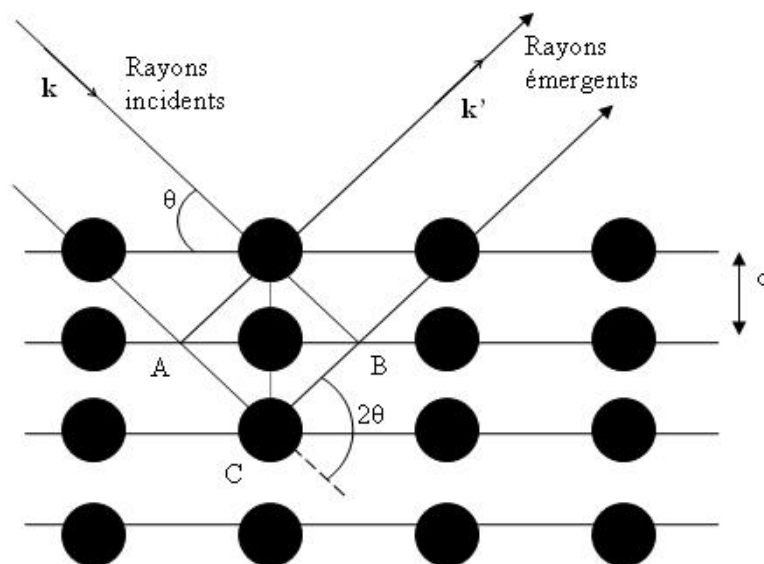


*Figure.III.9. Les différents éléments composant l'AFM du laboratoire.*

### III.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

#### *Principe de DRX*

La technique de diffraction de rayon X est une méthode couramment utilisée pour l'analyse structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux, c'est pourquoi nous l'avons utilisé pour contrôler la synthèse de nos couches de ZnO. Le principe de la DRX est basé sur l'interaction onde/matière en s'intéressant à la partie diffractée. Son principe repose sur la relation (III.1) de Bragg qui relie la distance entre deux plans atomiques voisins et l'angle  $\theta$  (figure III.10).



*Figure.III.10. Schéma de principe de diffraction des rayons X*

$d = AC + CB$  est la différence de parcours entre deux rayons X: c'est cette distance qui est utilisé dans la relation de Bragg.

$$2 d (hkl) \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (III.1)$$

où:

$d(hkl)$ : distance interréticulaire,  $h,k,l$ : les indices de Miller,  $\theta$  : angle d'incidence du rayonnement,  $n$  : ordre de la réfraction.,  $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X.

L'étude en DRX nécessite un dispositif expérimental dont l'installation est représentée par la figure suivante:



*Figure.III.11. Installation expérimentale pour une étude en DRX.*

Cette installation comprend essentiellement une source monochromatique de rayons X de longueur d'onde définie, on utilise souvent une source X provenant de la raie  $K\alpha$  du cuivre, un porte échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Le détecteur enregistre l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau en fonction de l'angle  $2\theta$  qu'il forme avec le faisceau incident.

Les intensités détectées sont enregistrées dans un ordinateur sous forme de datas ou de spectres. Le spectre est formé par des pics étroits de différentes intensités où chaque pic est caractéristique d'une direction de diffraction donnée. A l'aide des tables ASTM (American Society of Testing Materials) ou JCPDS (Joint committee on powder diffraction standards) on identifie les différents plans de diffraction. Le spectre DRX peut être exploité pour déterminer plusieurs paramètres concernant le matériau comme par exemple:

***-Détermination des paramètres de maille:***

La position des pics DRX est reliée aux paramètres de maille de la phase cristalline. Il est possible de calculer ces paramètres. Dans le cas de notre étude où les phases présentent des mailles hexagonales ( $a = b, c$ ), la relation qui donnent les paramètres cristallographiques est donnée par :

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

$d(hkl)$ : distance interréticulaire et  $h, k, l$  sont les indices de Miller.

***-Détermination de la taille des cristallites:***

A partir d'une raie de diffraction, on peut remonter à la taille des cristallites. Cette dernière est calculée à partir de la relation de Sherrer [2] basée sur l'élargissement du pic de diffraction.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (\text{III.3})$$

où

$D$ : la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan  $(hkl)$

$\Delta(2\theta)$ : la largeur à mi-hauteur du pic considéré



$\theta$ : angle de diffraction

***Détermination de la densité des défauts linéaires (dislocations):***

Les micro-déformations ou dislocations présentes dans les cristallites peuvent être déduites.

La densité de ces micro-déformations est donnée par:

$$d = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III.4})$$

$D$ : la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan (hkl)

**III.2. Caractérisation de la composition chimique**

***a) Spectroscopie d'électrons Auger***

La spectroscopie d'électrons Auger (AES: Auger Electron Spectroscopy) est une technique très sensible à l'analyse des surfaces. Elle est utilisée pour analyser la composition chimique des surfaces des matériaux. Elle est basée sur l'interaction électron/solide, comme indiquée sur la figure III.1 du paragraphe III.1.1. Une partie des électrons émis est constituée des électrons Auger. La figure.III.2 du même paragraphe III.1.1 situe la gamme des énergies cinétiques des électrons Auger qui véhiculent des informations sur les atomes qui la composent. Les électrons émis proviennent de couches de faibles épaisseurs (inférieure à 30 Å) qui correspondent donc à l'épaisseur de quelques plans atomiques.

Si par exemple, la surface du matériau est attaquée par la corrosion provoquant sa dégradation, la spectroscopie des électrons Auger est capable de révéler cette dégradation en suivant l'évolution du signal Auger de l'oxygène.

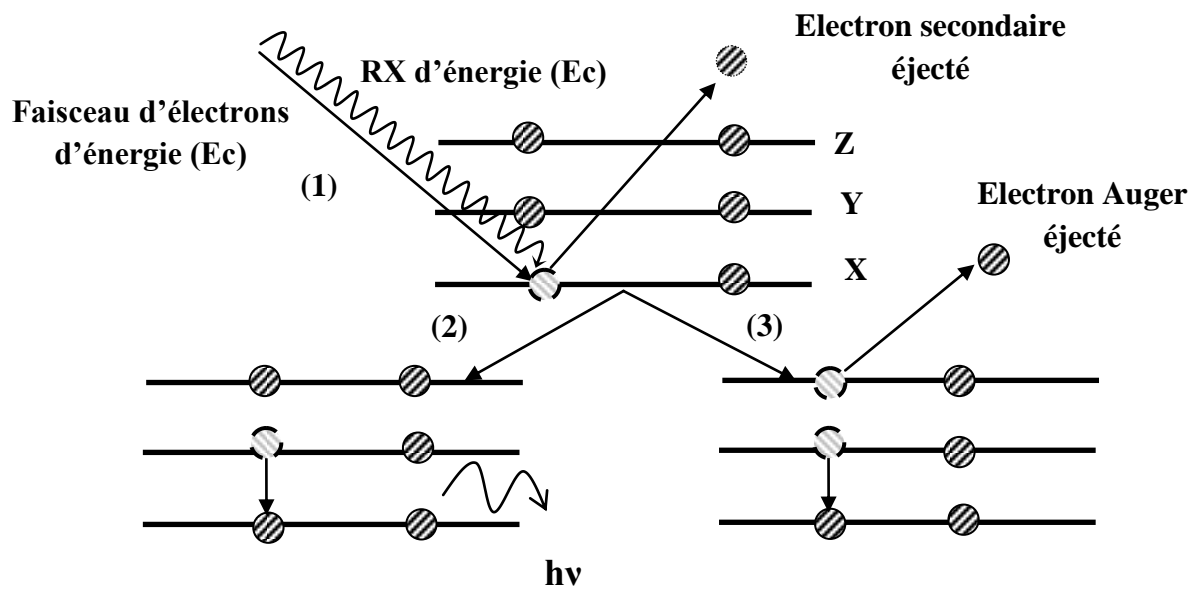
Si le matériau est un alliage ou un composé quelconque, les signaux Auger relatifs aux éléments composant le matériau sont détectés et reflètent la composition chimique soit par

une différence de l'intensité du signal Auger de chaque élément soit par le changement de la forme du pic ou par son déplacement énergétique.

Le principe de base de cette technique est illustré par la Figure.III.12 Un solide est décrit énergétiquement par un système de bandes (une bande de conduction, une bande de valence et une bande interdite) et des niveaux profonds.

Lorsque le solide est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie  $E_p$ , le niveau profond est irradié en premier si l'énergie primaire est suffisante. On assiste alors à une extraction d'un électron de ce niveau, le trou créé par l'extraction de l'électron est comblé par un électron du niveau supérieur.

L'excès d'énergie entre les deux niveaux peut extraire un deuxième électron ou pour certains matériaux, l'énergie excédante émettra un photon X caractéristique. En AES, on s'intéresse à l'émission de cet électron qu'on appelle électron Auger. Si les niveaux impliqués par ce mécanisme sont dans la bande de valence, des informations sur cette bande peuvent être déduites.



*Figure.III.12. Mécanisme d'émission d'électron Auger.*

La transition Auger est caractérisée par une notation propre à l'émission. Si l'atome concerné est A, la notation est notée A-XYZ. Où A est l'atome concerné par le processus Auger, X désigne le niveau irradié en premier. Y est le niveau à partir duquel un électron vient combler le trou créé sur X. Z est le niveau à partir duquel l'électron Auger est émis. En Auger, le processus d'émission est un mécanisme à deux électrons. C'est pourquoi, tous les éléments du tableau de Mendeleïev donnent des transitions Auger et elles sont toutes tabulées sauf l'hydrogène et l'hélium en raison de leur nombre d'électrons insuffisant.

La figure III.13 montre un exemple d'un signal Auger mettant en évidence les transitions de quelques éléments.

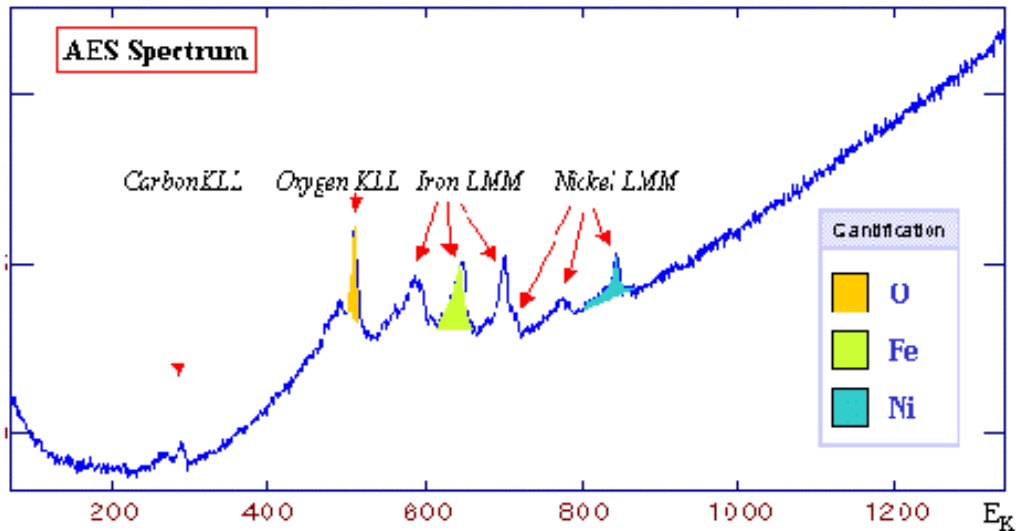


Figure.III.13. Exemple de spectre Auger.

**b) Spectroscopie de photoélectrons (XPS):**

La spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), les chimistes l'appellent parfois ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique d'analyse de surface semblable à la spectroscopie AES. Son principe est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un échantillon irradié par un faisceau de photon X d'énergie  $h\nu$  (figure III.14).

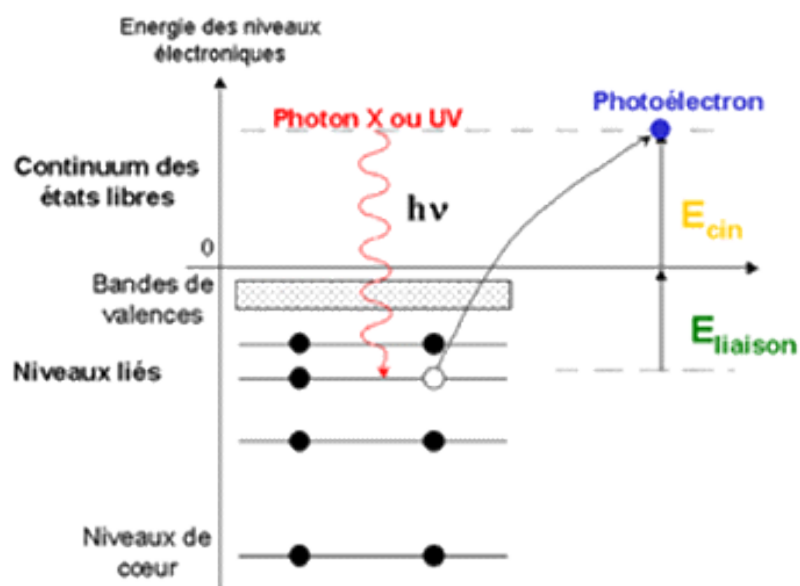
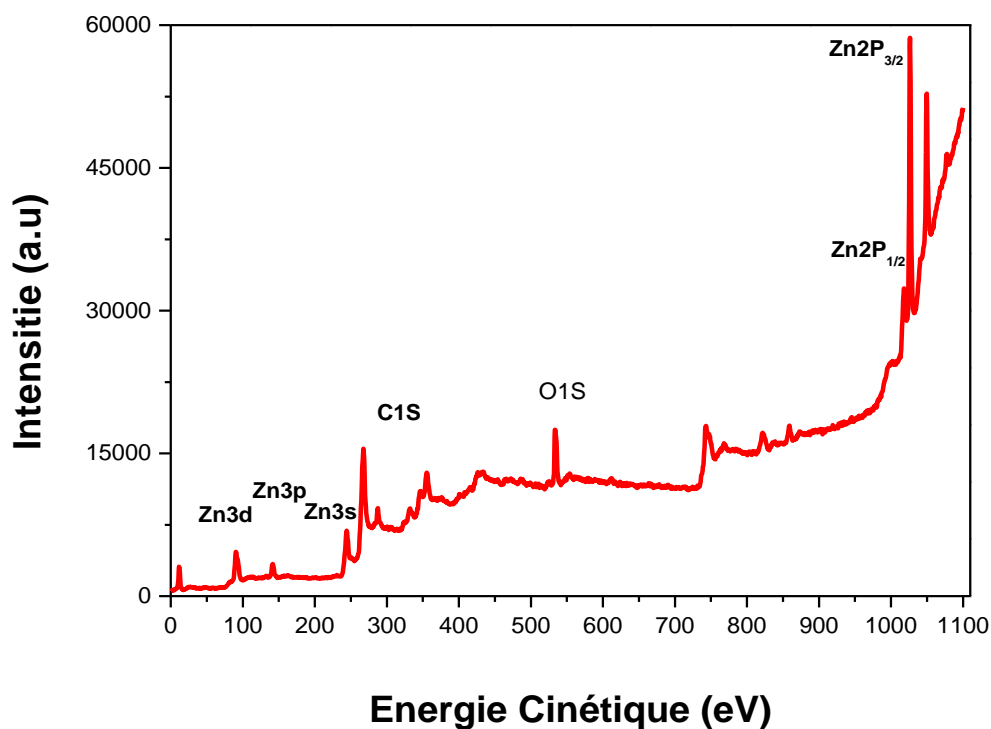


Figure.III.14 Schéma de principe d'émission d'un photoélectron en XPS.

Tout électron du niveau de cœur ou du niveau de valence ayant une énergie de liaison inférieure à l'énergie des photons X est éjecté par l'interaction. L'énergie cinétique de l'électron éjecté est :

$$E_C = h\nu - E_{\text{liaison}} \quad (\text{III.5})$$

Comme on peut le constater sur la figure III.15, le spectre en énergie de liaison est caractéristique d'un atome dans un composé donné, ce qui permet son identification. La technique XPS s'applique à tous les matériaux qu'ils soient conducteurs ou isolants.



*Figure.III.15.spectre typique d'XPS*

Par définition une surface est définie par sa partie externe, elle est donc exposée à toute contamination de l'air ou autre, les spectroscopies adaptées à l'étude des surfaces comme

l'AES ou l'XPS nécessitent un équipement sophistiqué comprenant une chambre d'analyse mise sous ultra haut vide ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$  torr) pour analyser et caractériser les surfaces (figure.III.16). Nous avons utilisé ces deux techniques pour vérifier la composition chimique des nos couches de ZnO.



*Figure.III.16. Installation de spectroscopie AES et XPS*

### III.3. Caractérisations optiques

#### *a). Ellipsométrie*

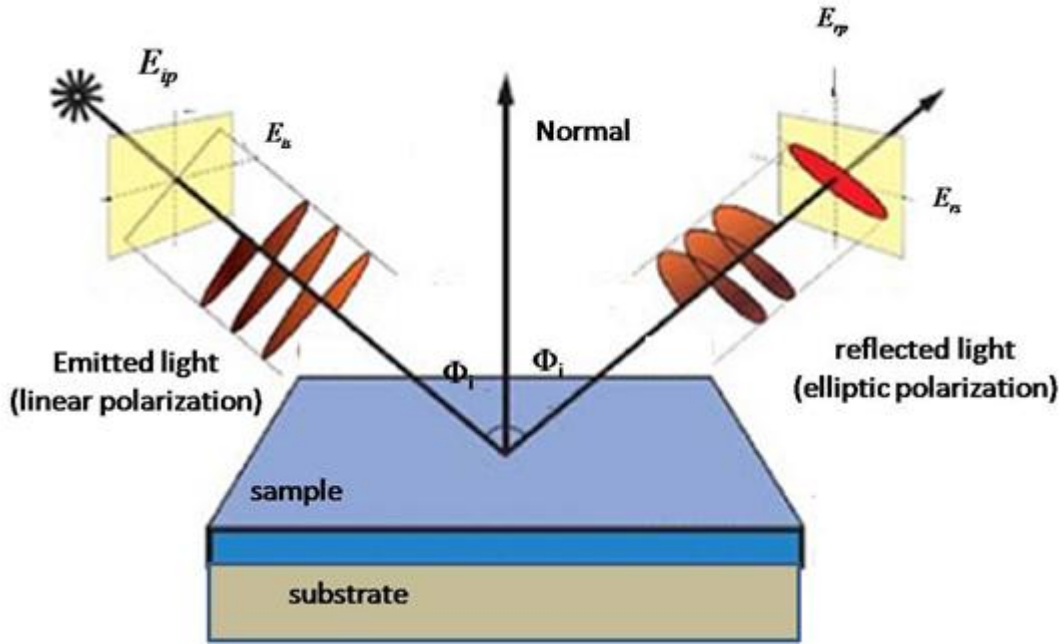
L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane.

Elle consiste à mesurer l'ellipticité de l'onde réfléchi. Elle est appelée ellipsométrie du fait que l'onde incidente monochromatique polarisée rectilignement est polarisée elliptiquement après réflexion sur une surface d'un matériau homogène, isotrope et absorbant.

Les informations qu'on peut obtenir de l'ellipsométrie dépendent beaucoup du type du matériel utilisé. On peut mesurer par exemple, les constantes optiques, l'indice de réfraction et l'épaisseur d'une couche mince transparente lorsque celle-ci est déposée sur un substrat dont les indices sont connus.

***Les angles ellipsométriques:***

Sur la figure III.17, nous considérons un faisceau incident de lumière polarisée interagissant avec une surface plane. Une partie du faisceau est transmis ou absorbé à travers la surface, une autre partie est réfléchi. Dans les deux cas, l'état de polarisation du faisceau a changé. L'ellipsométrie est une technique qui mesure le changement de polarisation dû à la réflexion (ellipsométrie par réflexion) ou à la transmission (ellipsométrie par transmission). Dans notre étude, on s'est intéressé à l'ellipsométrie par réflexion. La modification de l'état de polarisation de la lumière incidente dépend de la surface étudiée. Le schéma de principe est donné par le dessin suivant :



*Figure.III.17. Schéma de principe du changement de l'état de polarisation d'une onde incidente après réflexion sur une surface.*

L'interaction d'une onde incidente avec une surface peut être décrite par la matrice de Jones dans le cas de l'ellipsométrie.

$$\begin{bmatrix} E_{rp} \\ E_{rs} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{R}_{pp} & \tilde{R}_{sp} \\ \tilde{R}_{ps} & \tilde{R}_{ss} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{bmatrix} \quad (\text{III.6})$$

$E_{ip}$ ,  $E_{is}$ ,  $E_{rp}$  et  $E_{rs}$  sont les composantes parallèles ( $p$ ) et perpendiculaires ( $s$ ) du champ électrique incident ( $i$ ) et réfléchi ( $r$ ).

$R_{pp}$  et  $R_{ss}$  sont les coefficients de réflexion de Fresnel de la surface, le tilde porté sur les  $R$  signifie qu'ils sont des complexes. Ils sont donnés par les expressions suivantes:

$$\tilde{R}_{pp} = r_p = \frac{N \cos \Phi_i - N_0 \cos \Phi}{N \cos \Phi_i + N_0 \cos \Phi} = |r_p| e^{i\delta_p} \quad (\text{III.7})$$



$$\tilde{R}_{ss} = r_s = \frac{N_0 \cos \Phi_i - N \cos \Phi}{N_0 \cos \Phi_i + N \cos \Phi} = |r_s| e^{i\delta_s} \quad (\text{III.8})$$

$\delta_p$  et  $\delta_s$  sont les différences de phase qu'on détaillera ci-dessous.

La modification du champ électrique après réflexion sur la surface peut être représenté par deux coefficients agissant sur chaque composante du champ électrique:

1. le coefficient de réflexion de l'échantillon pour la polarisation *parallèle* au plan d'incidence

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{|E_p^r|}{|E_p^i|} e^{i(\varphi_p^r - \varphi_p^i)} = |r_p| e^{i\delta_p} \quad (\text{III.9})$$

2. le coefficient de réflexion de l'échantillon pour la polarisation *perpendiculaire* au plan d'incidence

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{|E_s^r|}{|E_s^i|} e^{i(\varphi_s^r - \varphi_s^i)} = |r_s| e^{i\delta_s} \quad (\text{III.10})$$

Les modules  $|r_p|$  et  $|r_s|$  représentent l'atténuation de l'amplitude

$$|r_p| = \frac{|E_p^r|}{|E_p^i|} \quad (\text{III.11})$$

$$|r_s| = \frac{|E_s^r|}{|E_s^i|} \quad (\text{III.12})$$

Le changement de phase dû à la réflexion est:

$$\delta_p = \delta_p^r - \delta_p^i \quad (\text{III.13})$$

$$\delta_s = \delta_s^r - \delta_s^i \quad (\text{III.14})$$

Le changement de polarisation, qui résulte de la différence de comportement en amplitude et en phase des ondes  $p$  et  $s$ , peut être caractérisé par la réflectance complexe  $\rho$  tel que:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|E_p^r|}{|E_p^i|} \frac{|E_s^i|}{|E_s^r|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} \quad (\text{III.15})$$

On réécrit cette expression sous la forme couramment utilisée:

$$\rho = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (\text{III.16})$$

c'est la relation universelle qui décrit l'équation d'état de l'ellipsométrie avec:

$$\tan\Psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \quad (\text{III.17})$$

qui représente le rapport des modules des réflexions parallèle et perpendiculaire et  $\Delta$  qui représente la différence de phases

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (\text{III.18})$$

Les angles  $\Psi$  et  $\Delta$ , caractéristiques de la surface étudiée, sont appelés 'angles ellipsométriques'. Dans un milieu isotrope, ils ne dépendent que de la longueur d'onde  $\lambda$  et de l'angle d'incidence  $\phi_i$  tel que:

$$0 \leq \Psi < \frac{\pi}{2} \text{ et } 0 \leq \Delta \leq 2\pi \quad (\text{III.19})$$

**Expressions des indices  $n$ ,  $k$  en fonction de  $\Psi$ ,  $\Delta$ :**

Le calcul des indices de réfraction  $n$  et d'absorption  $k$  dans le cas d'un substrat isotope sont donnés par les relations suivantes:

$$n^2 - k^2 = \sin^2\theta \left( 1 + \tan^2\theta \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin^2 \Psi \cos \Delta)^2} \right) \quad (\text{III.20})$$

$$2nk = \sin^2\theta \tan^2\theta \frac{\sin^4 \Psi \sin \Delta}{(1 + \sin^2 \Psi \cos \Delta)^2} \quad (\text{III.21})$$

La mesure des angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  à une longueur d'onde et à un angle d'incidence  $\phi_i$  est suffisante pour déterminer les indices inconnus  $n$  et  $k$ .

Dans notre travail, nous avons calculé les indices de refraction  $n(\lambda)$  et d'absorption  $k(\lambda)$  pour une longueur d'onde  $\lambda$  à partir de l'expression de la fonction diélectriques  $\varepsilon(\lambda)$ :

$$\varepsilon(\lambda) = (n(\lambda) + i k(\lambda))^2 = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda) \quad (\text{III.22})$$

avec

$$\varepsilon_1(\lambda) = n^2(\lambda) - k^2(\lambda) \quad (\text{III.23})$$

$$\varepsilon_2(\lambda) = 2n(\lambda)k(\lambda) \quad (\text{III.24})$$

La théorie de dispersion dans les régions de faibles absorptions, l'indice de réfraction  $n(\lambda)$  est donnée dans le cadre du modèle d'oscillateur simple par la relation:

$$n^2 - 1 = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2} \quad (\text{III.25})$$

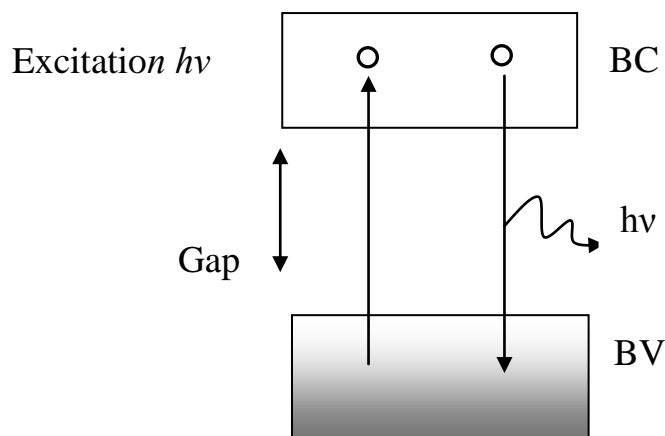
Avec  $E = h\nu$  (énergie incidente),  $E_0$  l'énergie de l'oscillateur et  $E_d$  l'énergie de dispersion.  $E_0$  et  $E_d$  se déterminent graphiquement à partir du tracé de  $(n^2 - 1)^{-1}$  en fonction  $h\nu^2$ .

Le coefficient d'absorptions est déduit de la relation suivante:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{III.26})$$

***b) Spectroscopie ultraviolet-visible-infrarouge (UV-VIS)***

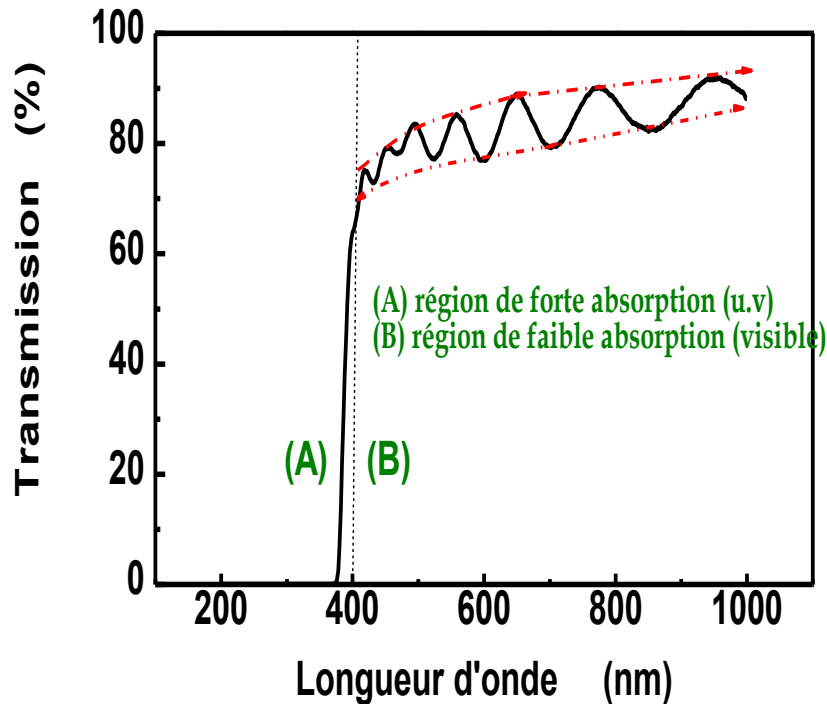
La spectroscopie uv-visible est une technique qui repose sur les transitions électroniques et par conséquent sur une émission de photons. Quand on soumet un matériau à une irradiation photonique d'énergie supérieure à l'énergie du gap du matériau et si ce dernier est parfait (pas de défauts, pas d'impuretés) les électrons de la bande de valence absorbent cette énergie et se mettent sur des niveaux du bas de la bande de conduction. Pour que le matériau retrouve son équilibre énergétique, les électrons excités, mis dans la bande de conduction, se désexcitent pour retourner à leur niveau initial d'équilibre. La désexcitation se fait de deux manières soit par une émission de phonons (une partie de l'énergie est cédée aux atomes du réseau sous forme de vibrations), soit par une émission de photons (figure.III.18).



***Figure.III.18.*** schéma représentent un matériau soumis à une irradiation photonique expliquant le principe de base de la spectroscopie UV-visible

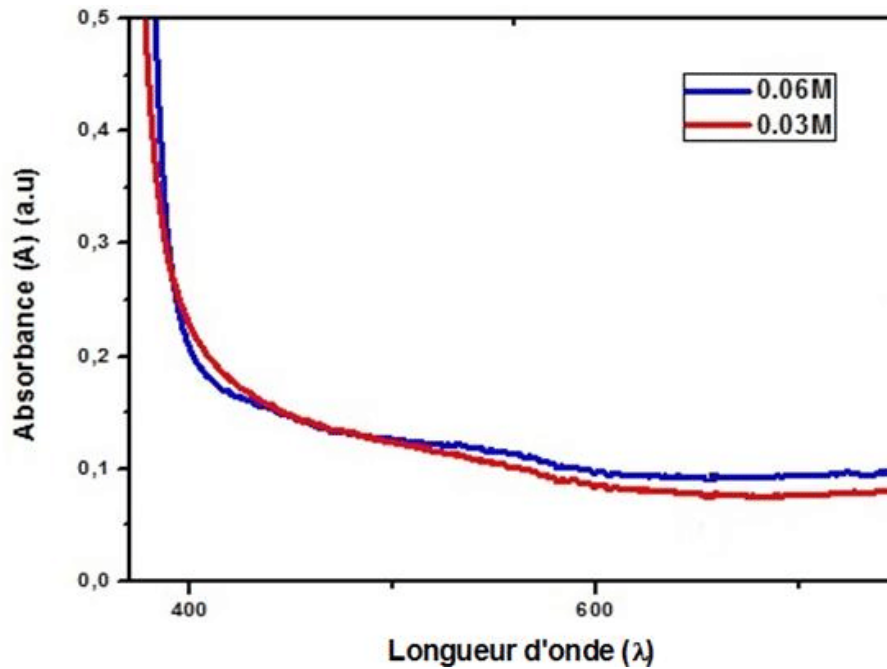
La spectroscopie uv-visible est basée sur ce type d'interaction photons/matériau et elle est utilisée pour mesurer le spectre d'absorption ou le spectre de la transmission dans le domaine de l'ultra violet et du visible, d'où l'appellation spectroscopie uv-visible. Les transitions électroniques de la bande de conduction à la bande de valence sont ainsi observées sur le

spectre d'absorption. La figure III.19 et la figure III.20 montrent un spectre de transmission et d'absorption obtenus à partir d'une analyse en spectroscopie uv-visible.



*Figure.III.19. Exemple d'un spectre de transmission d'une couche épaisse de ZnO.*

La figure.III.19 montre deux principales régions: la région de forte absorption (dans l'UV) caractérisée par l'absence de frange d'interférence et la région de grande transmission (visible) qui est caractérisée par la présence de franges d'interférence.



*Figure.III.20. Exemple de Spectre d'absorption*

Nous avons utilisé ce moyen de caractérisation pour mesurer essentiellement la transmittance de nos couches de ZnO afin de vérifier leur transparence. Le dispositif expérimental du laboratoire LSMC est de marque SPECORD 50 PLUS (Figure.III.21) fonctionnant avec un double faisceau. Cet appareil permet de mesurer des spectres d'absorbance ( $A$ ) et de transmission ( $T$ ) sur une large gamme spectrale allant de 190 nm jusqu'à 1100 nm.



*Figure.III.21. Spectrophotomètre de SPECORD 50 PLUS.*

***Détermination du gap à partir d'un spectre d'absorption:***

La spectroscopie uv-visible permet de mesurer le gap du matériau. En combinant les mesures d'absorbance, on peut déduire le gap du matériau analysé à partir de la relation suivante [3-4]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.27})$$

A: constant

$E_g$ : gap optique (eV)

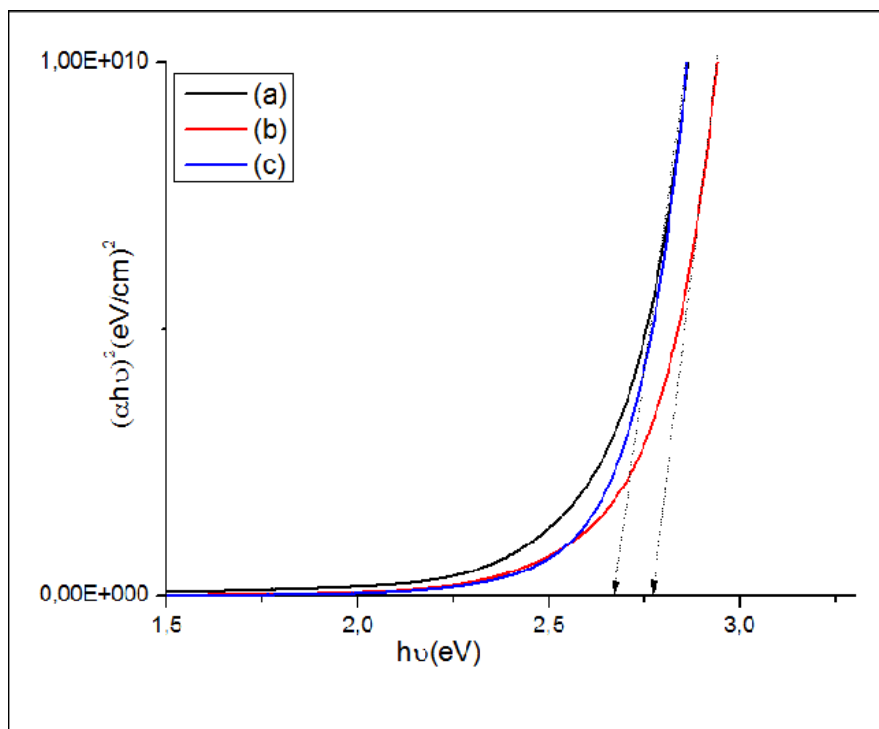
$h\nu$ : l'énergie d'un photon en (eV)

Nous avons tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons  $E=h\nu$ . Le coefficient d'absorption  $\alpha$ , pour des transitions directes et permises comme dans le cas de notre matériau ZnO, suit une loi en fonction de l'énergie du photon  $h\nu$ .

La figure.III.22 indique comment on déduit la valeur du gap. Dans la région de forte absorption, au voisinage du seuil d'absorption optique, l'absorption est due au gap optique.

Pour des énergies supérieures à celle du gap optique, les transitions sont du type interbande: bande de valence bande de conduction.

Cette courbe présente une partie linéaire dont la tangente, extrapolée, coupe l'axe des abscisses ( $h\nu$ ) en un point de coordonnées ( $h\nu = E_{opt}, \alpha=0$ ). Le point d'intersection avec l'axe des énergies ( $h\nu$ ) donne la valeur du gap. Nous avons utilisé cette méthode pour déterminer le gap de nos couches de ZnO.



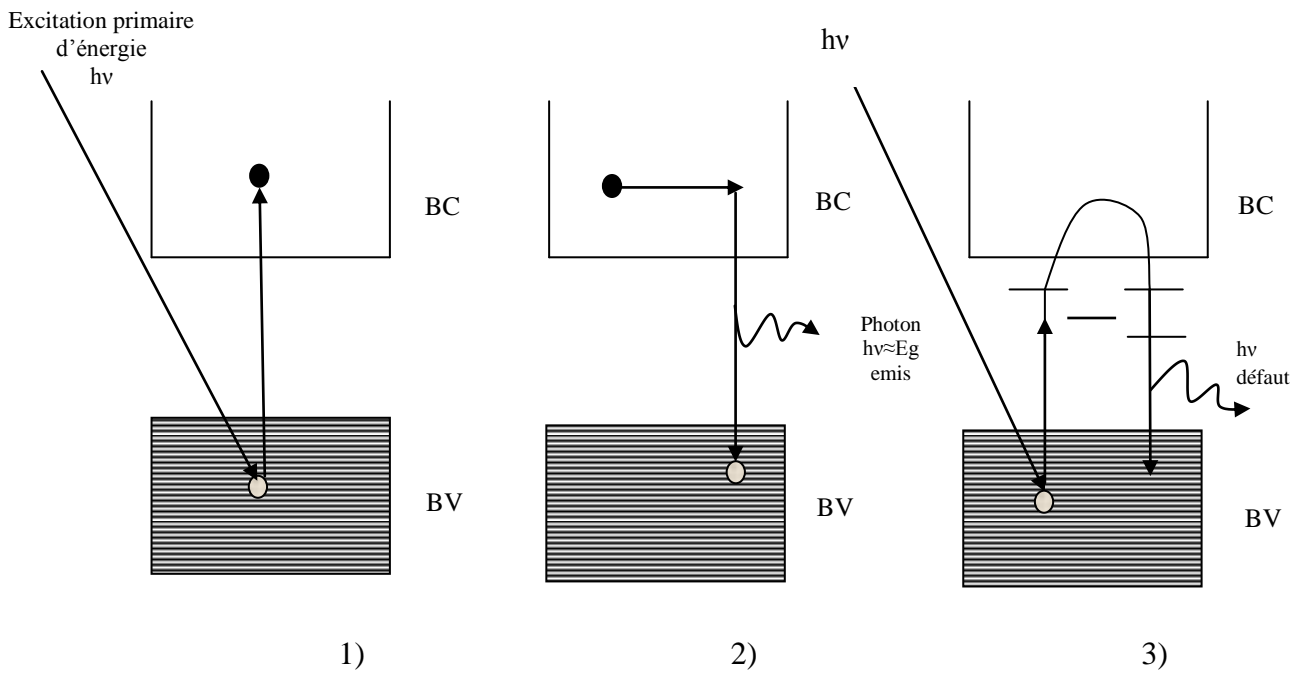
**Figure.III.22.** Détermination graphique du gap optique à partir du coefficient d'absorption.

### **c). Photoluminescence**

La photoluminescence est une technique dont le principe est le même que la spectroscopie uv-visible. Elle a l'avantage d'être très sensible à la présence des défauts ou aux impuretés. Elle utilise une source laser monochromatique de longueur d'ondé légèrement supérieure ou égale



au gap du matériau à analyser. Elle nous a servi à obtenir des informations complémentaires sur la synthèse des couches de ZnO. Le principe d'excitation et de désexcitation est donné par la figure suivante:



**Figure.III.23.** Schéma illustratif d'émission de photons dans le cas de la PL.

- 1) Excitation primaire avec éjection d'un électron de  $BV \rightarrow BC$ .
- 2) Relaxation radiative d'énergie  $h\nu \approx E_g$  (cas d'émission d'un exciton).
- 3) Mise en jeu des défauts ayant des niveaux discrets dans le gap.

## **Bibliographie du chapitre III**

- [1] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters*, 49 (1982) 57.
- [2] P. Scherrer Göttinger Nachrichten, Nanoscience and the Scherrer equation versus the Scherrer–Göttingen equation, 2 (1918) 98.
- [3] E. Dumont, B. Dugnoille and S. Bienfait, *Thin Solid Films*, 353, (1999) P-98.
- [4] T. S. Moss, *Optical Properties of Semiconductor*, Butterwooths Scientific Publications. London. 1959.

## Chapitre IV

# Synthèse des couches nanométriques de ZnO pur: Caractérisation et interprétation

---

*Les matériaux semi-conducteurs nanostructurés connaissent un développement rapide et important dans la synthèse et la croissance en raison de leur utilisation dans de nombreux domaines technologiques miniaturisés. Le ZnO est un exemple de matériau qui connaît une étude intensive dans le domaine de la synthèse, de la caractérisation et même dans le domaine appliqué. Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de ce matériau en couches minces nanostructurées par la technique microgouttelette. Les échantillons élaborés par cette méthode ont fait l'objet de caractérisation par plusieurs méthodes expérimentales.*

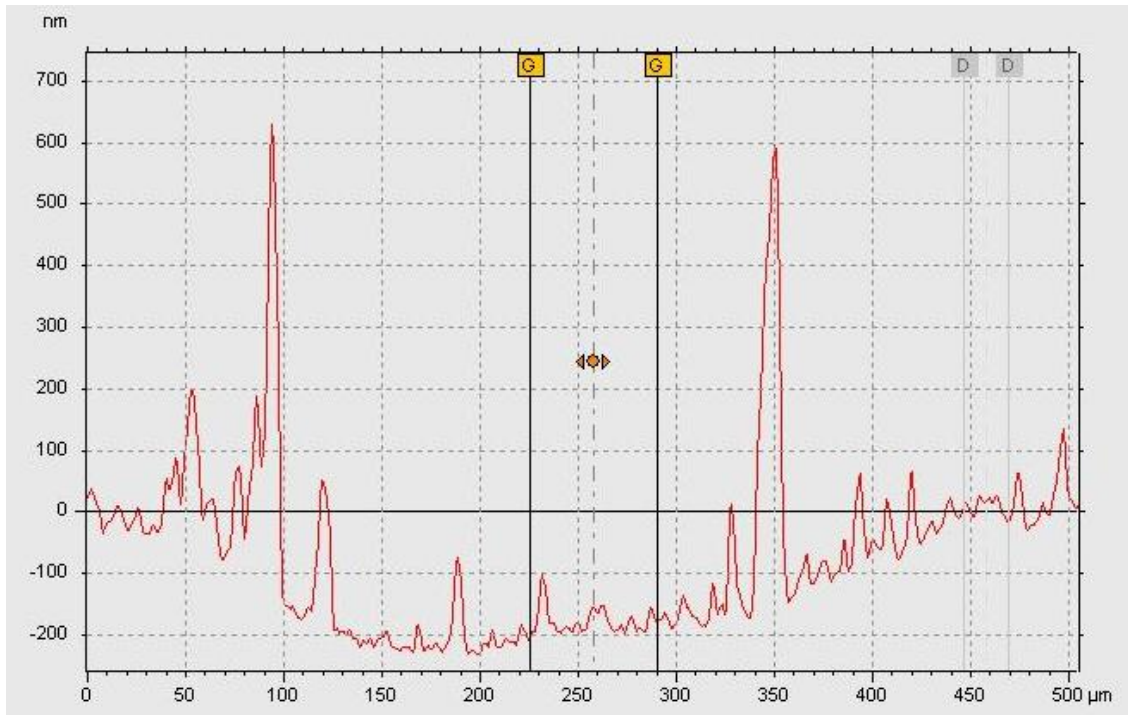
---

### IV.1. Etude structurale

#### 1. Diffraction des rayons X (DRX)

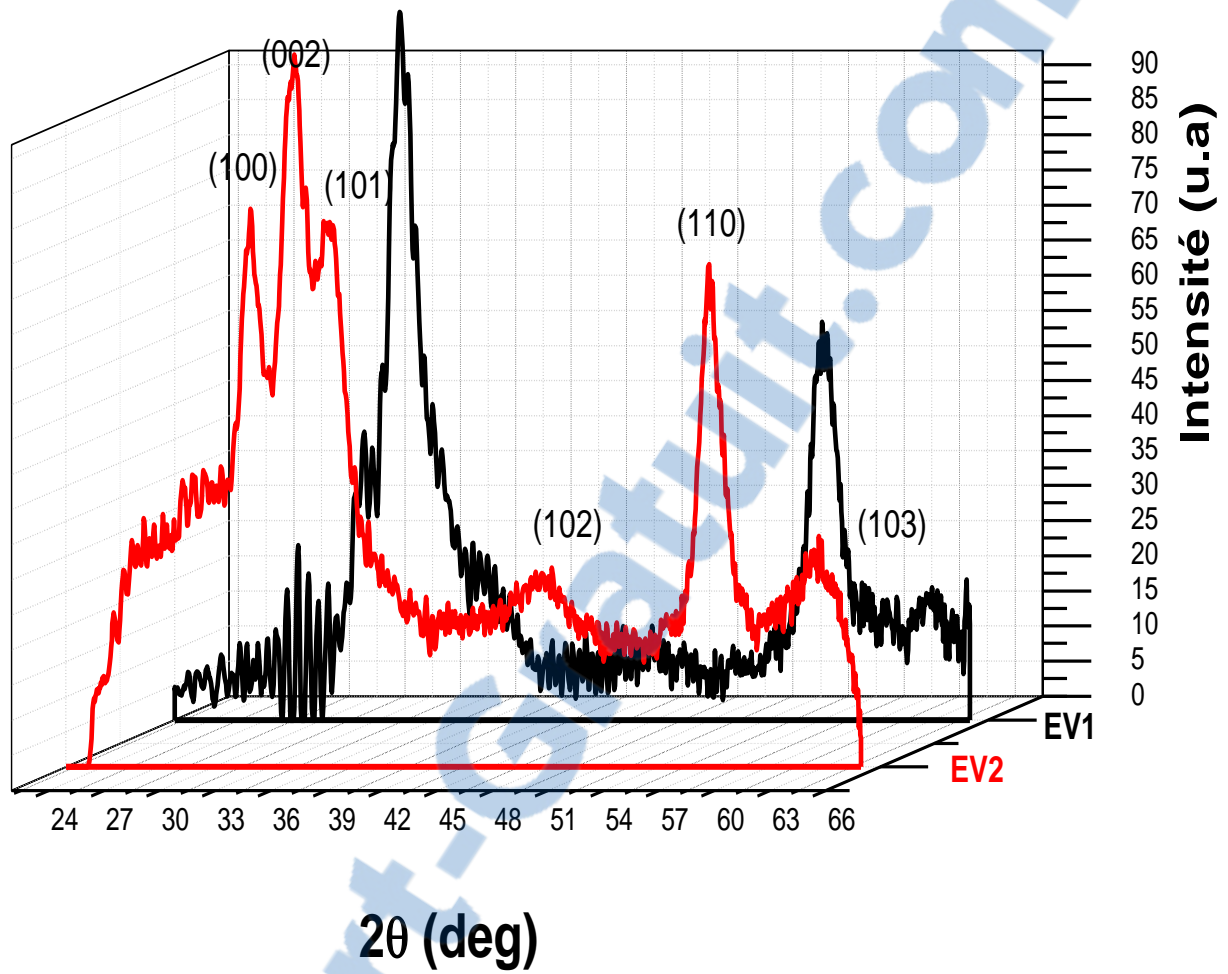
Parmi les dix échantillons que nous avons synthétisés et mentionnés au chapitre II, nous n'avons sélectionné que six échantillons: EV1, EV2, EV4, EV5, EV7 et EV9 pour les étudier en diffraction des rayons X. Les spectres DRX sont donnés par les figures IV.2 et IV.3. Sur la figure IV.3 nous relevons quatre pics reflétant la diffraction des plans (100); (002); (101) et (110). Les intensités des quatre pics sont faibles, ceci est dû probablement à la faible épaisseur des couches déposées. Pour rappel l'épaisseur de la couche a été mesurée par un profilomètre. D'après le profil de la figure IV.1, l'épaisseur d'un dépôt de deux gouttes est

estimée à 200 nm. Cette épaisseur indique bien que nos échantillons sont des films nanométriques.

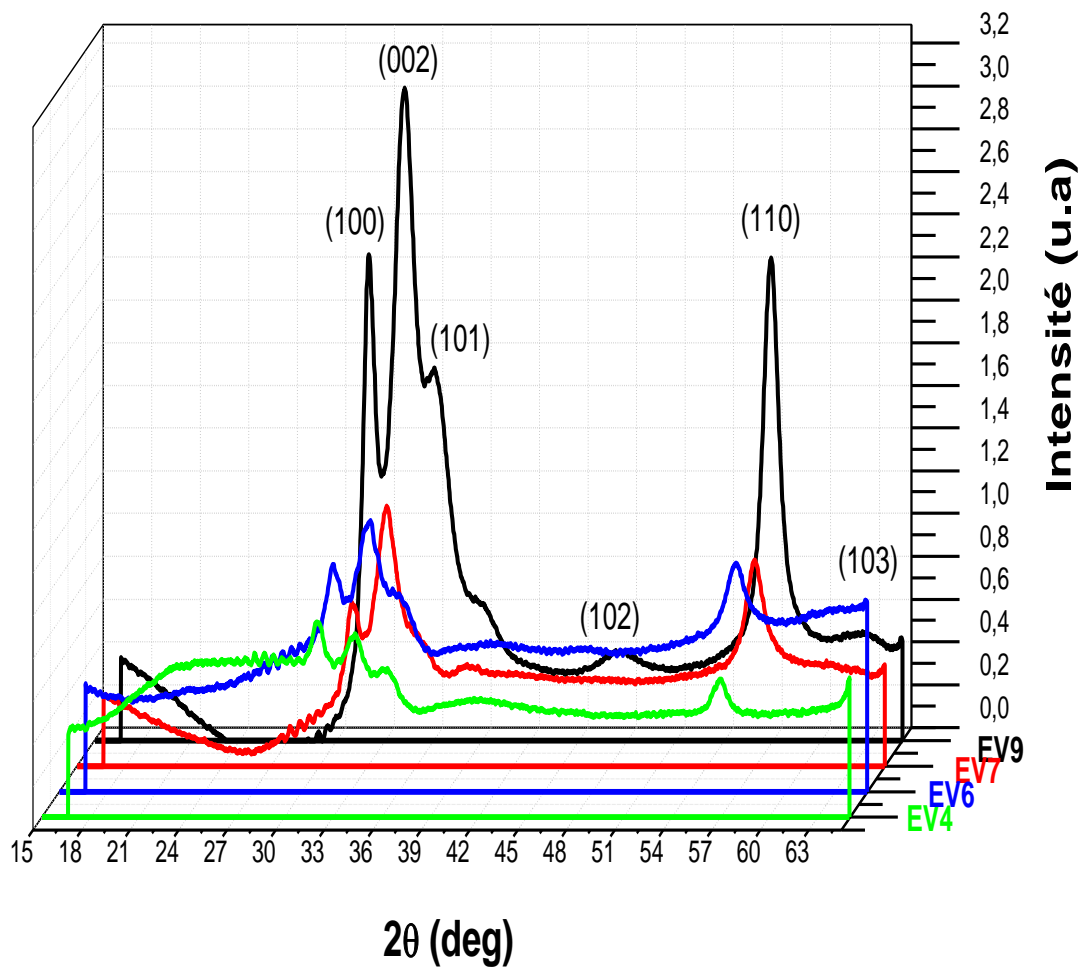


*Figure IV.1. Calcul de l'épaisseur à partir du profil d'une couche mince ZnO obtenue par un dépôt de deux gouttes.*

Les orientations des plans correspondent bien à la phase hexagonale wurtzite. Des pics DRX sont plus ou moins larges ce qui nous laisse penser que les films de ZnO sont composés par des nanocristaux. Cette supposition est confirmée par les images optiques où on peut considérer que les dépôts de ZnO élaborés par la méthode de microgouttelettes favorisent la formation de fractals. Le pic du plan (002) apparaît le plus intense, la croissance est donc privilégiée dans la direction [002] en accord avec la littérature [1]. Souvent cette direction [002] correspond à l'énergie de formation la plus faible par rapport aux autres orientations [2].



**Figure IV.2.** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces des échantillons EV1 et EV2.



**Figure IV.3.** Spectres de diffraction des rayons X des films minces de EV4, EV5, EV7, EV9.

La figure IV.3 montre les spectres de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO des échantillons EV4, EV5, EV7, EV9. Pour ces échantillons, les pics de diffractions DRX confirment la structure cristallographique hexagonale de ZnO. Les intensités des trois pics (100), (002) et (110) augmentent en fonction du volume de la solution déposée sur le substrat, donc en fonction de l'épaisseur tout en constatant que l'angle de diffraction du pic (002) des couches minces de ZnO se déplace vers  $34.27^\circ$  [3]. Souvent cette diffraction est constatée pour le ZnO en poudre. Certains dépôts réalisés par notre technique ont montré que la surface tend

vers une couleur blanchâtre et trop rugueuse ce qui nous laisse penser qu'à partir d'une certaine concentration, la formation de ZnO «poudreux» peut avoir lieu. La température du substrat peut également avoir un effet sur la formation de ZnO «poudreux».

### ***Exploitation des spectres DRX***

#### ***Détermination des paramètres cristallographiques :***

Un des avantages de la diffraction des rayons X est de déterminer certains paramètres liés au réseau cristallin. Comme les spectres DRX de ZnO montrent une cristallisation de la phase hexagonale, on peut facilement remonter au calcul des paramètres  $a$  et  $c$  du réseau cristallographique en utilisant la relation (IV.1).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{IV.1})$$

où

$d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire.

d'abord un calcul du paramètre  $c$  en tenant compte de la raie (002) pour laquelle nous avons:

$$\frac{1}{d_{002}^2} = \frac{4}{c^2} \quad (\text{IV.2})$$

d'où

$$c = 2d_{002} \quad (\text{IV.3})$$

La distance inter-réticulaire de plan  $d_{hkl}$  est calculée à partir de la relation de Bragg [4]:

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n \lambda \quad (\text{IV.4})$$

où

$h, k, l$ : indices de Miller.

$\theta_{hkl}$ : angle de diffraction de Bragg.

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau de rayon X ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ).

$n$ : ordre de diffraction ( $n=1, 2, \dots$ ).

A partir de ces relations et en prenant les plans les plus intenses en DRX, on calcule  $a$  et  $c$ . Le tableau (IV.1) résume les différentes valeurs de  $a$  et  $c$ . Ces valeurs sont proches de celles du cristal de ZnO et sont tous en accord avec la littérature [5-6].

D'autre part, le rapport  $\frac{h}{c}$  est égal à 1.601 pour un réseau compact idéal: (à comparer avec  $\frac{h}{c}$  calculé qui varie de 1.7314 à 1.7366).

La différence sur le rapport  $\frac{h}{c}$  est indicatif du caractère nanométrique des cristallites de ZnO et des défauts qui y sont présents.

Les résultats des paramètres de maille sont reportés dans le tableau IV.1 suivant:



Echantillons	hkl	2θ (degré)	Paramètres du réseau			V (volume de la maille Å <sup>3</sup> )	Références
			a (Å)	c (Å)	c/a		
référence	002	34.4	3.2499	5.2060	1.601	V= 47.58	JCPDS  N° 36-1451
EV4		34.31	3.0199	5.2288	1.7314	V= 38.94	Notre travail
EV5		34,16	3,0318	5,2502	1,7317	V= 39,41	
EV7		34,06	3,0318	5,2651	1,7366	V= 39,41	
EV9		34,19	3,0295	5,2484	1,7324	V= 39,32	

**Tableau IV.1.** Comparaison des valeurs calculées avec celles fournies par la littérature.

D'autres informations comme le calcul de la taille des cristallites ou les défauts non linéaires (dislocations) peuvent être déterminées à partir des spectres DRX.

En exploitant les relations suivantes IV.5-IV.6 et IV.7, on peut avoir un ordre de grandeur sur la taille des grains des cristallites de ZnO et la densité de dislocations ainsi que sur la contrainte

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{IV.5})$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{IV.6})$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg}(\theta)} \quad (\text{IV.7})$$

$D$ : la taille des cristallites.

$\lambda$ : longueur d'onde intense en DRX.

$\beta$ : largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic DRX.

$k$ : constante de Scherrer égal à 0.9.

$\delta$ : densité de dislocations.

$\varepsilon$ : la contrainte.

Nous avons appliqué ces relations avec les valeurs du pic (002) obtenues sur les différents échantillons. Le tableau suivant donne quelques valeurs:

<b>Echantillon</b>	<b>D (nm)</b>	<b><math>\varepsilon</math> (<math>10^{-3}</math>)</b>	<b><math>\delta</math> (<math>10^{17}</math> dislocations/m<sup>2</sup>)</b>
<b>C=0,05M/l</b>			
EV4	145.3585	81.0266	4.7328
EV5	136.1462	86.8163	5.3949
EV7	145.3211	81.2685	4.7352
EV9	193.7614	60.9514	2.6635

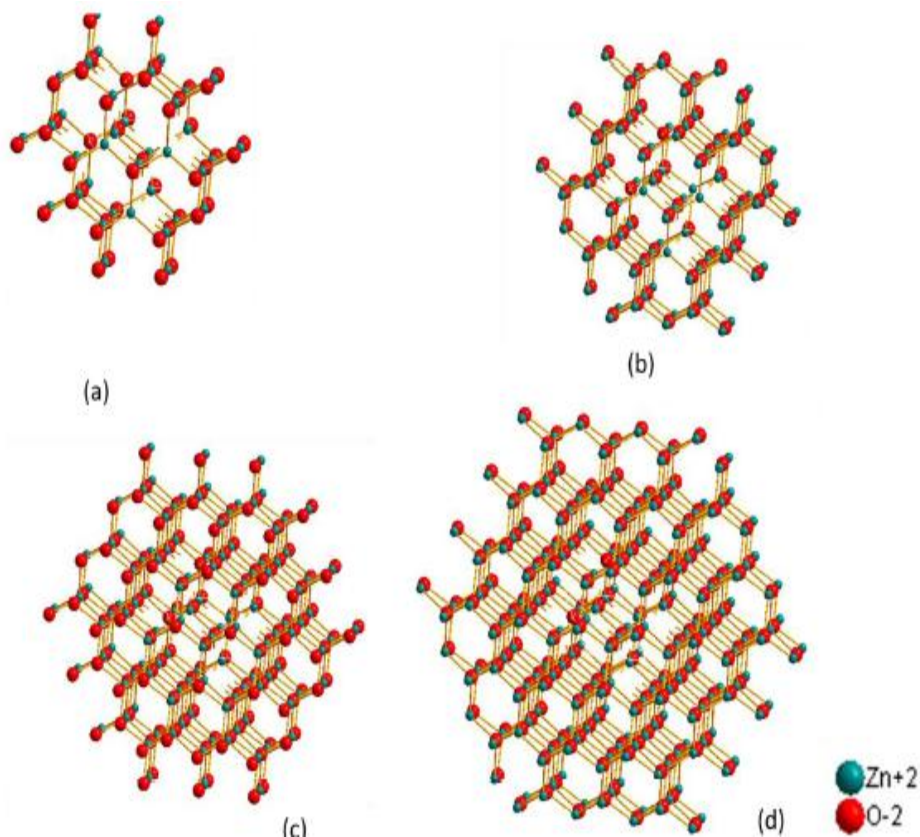
**Tableau IV.2.** Valeurs de la taille de grains, des contraintes et de la densité de dislocations.

D'après ce tableau, nous constatons que plus le nombre de gouttes déposées est élevé plus la taille des cristallites est importante ceci à cause de l'agglomération et de l'assemblage des petites cristallites.

La cinétique de ce phénomène d'agglomération peut être décrite par un effet «d'araignée» dont les étapes sont développées ci-dessous:

- Etape 1: formation de petites gouttelettes de ZnO
- Etape 2: Agglomération et formation d'agrégats de ZnO.
- Etape 3: Agrandissement des agrégats de ZnO.
- Etape 4: Formation de nanocristallites de ZnO.

Cette cinétique est schématisée par le modèle de la figure IV.4 ci-dessous:



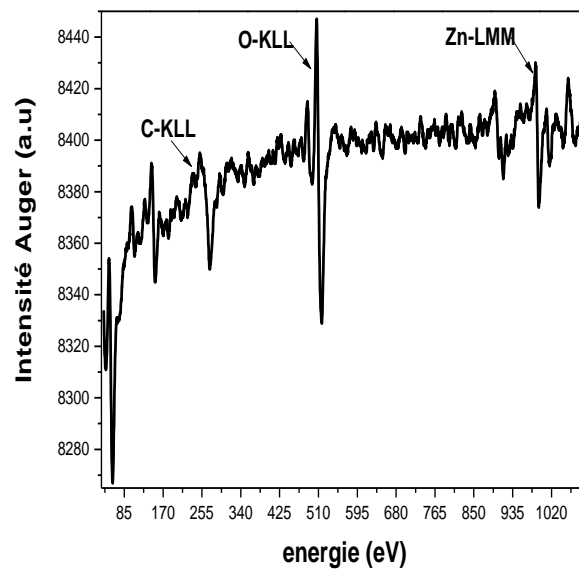
**Figure IV.4.** Diagramme de la formation des cristallites par un effet d'araignée.

## IV.2. Caractérisation de la composition chimique des surfaces de ZnO

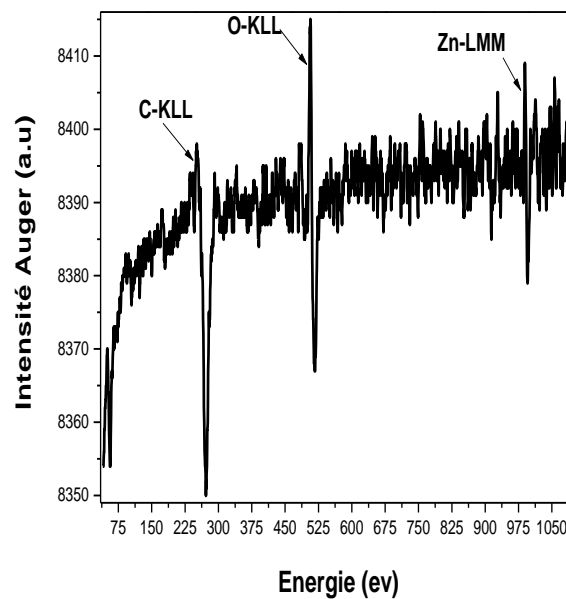
### 1. Caractérisation par spectroscopie des électrons Auger (AES)

Comme mentionné dans le chapitre II, la spectroscopie des électrons Auger est une technique très sensible à la surface. Grâce à cette technique; nous avons pu vérifier la composition chimique des surfaces de nos dépôts.

La figure IV.5 montre le spectre Auger brut enregistré juste après l'introduction de l'échantillon de ZnO dans la chambre à UHV et le spectre de l'échantillon traité in situ par bombardement aux ions Argon (figure IV.5). Le spectre de l'échantillon à l'état brut montre une contamination de surface composée essentiellement par du carbone et de l'oxygène révélées par les transitions Auger C-KLL et O-KLL. Ces éléments physisorbés sont facilement éliminés par nettoyage aux ions  $\text{Ar}^+$ . Après cette étape de nettoyage, le signal Auger augmente et montre que le spectre est formé que par les émissions principales O-KLL et Zn-LMM. Ces transitions Auger confirment la composition chimique des dépôts de ZnO. Cette composition chimique de ZnO est également confirmée par l'analyse XPS que nous présentons dans le paragraphe 2.



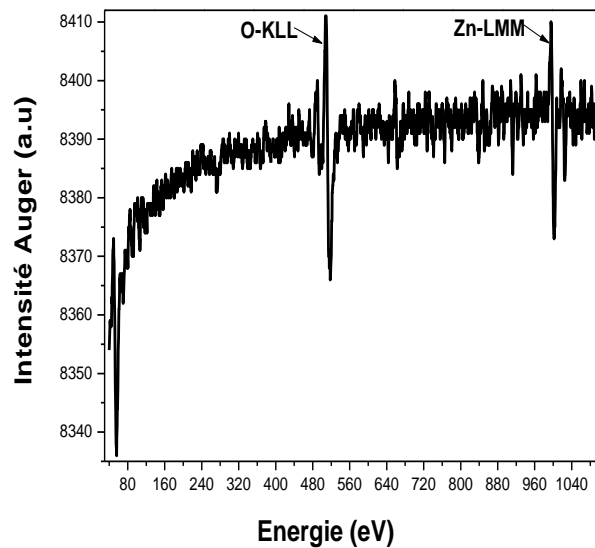
a)



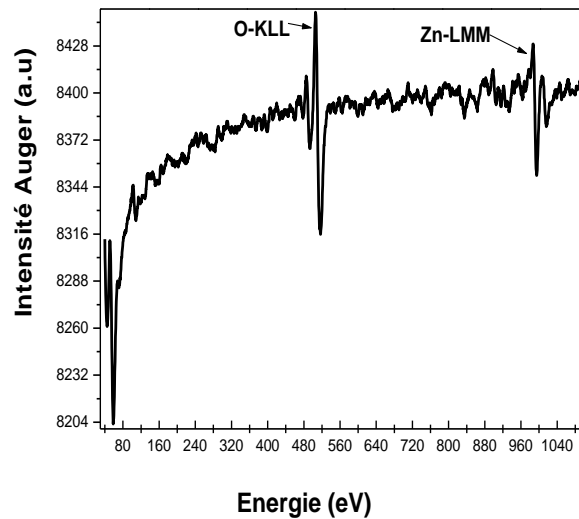
b)

*Figure IV.5. Spectre Auger enregistré avant le décapage de la couche ZnO des échantillons EV5 (a) et EV7 (b)*

Après bombardement de la couche de ZnO par des ions d'Argon les transitions Auger du carbone et de l'oxygène sont éliminées. Ceci est confirmé par les spectres suivants:



a)



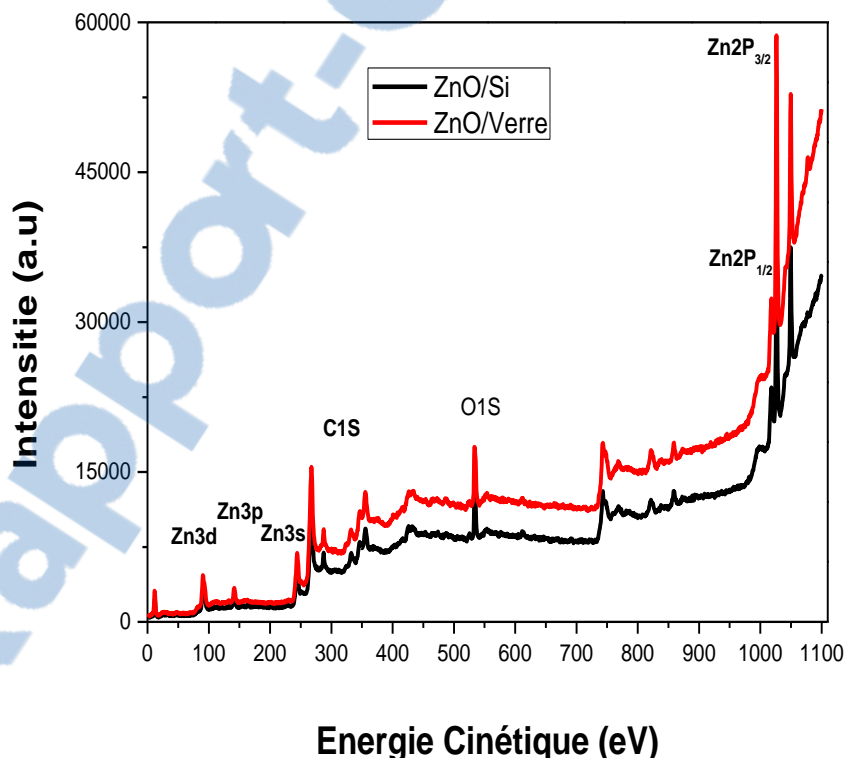
b)

*Figure IV.6. Spectre Auger enregistré après bombardement de la couche ZnO des échantillons EV5 (a) et EV7(b)*

Le fait d'avoir nettoyé facilement la surface par bombardement ionique où aucune trace du pic de transition du carbone C-KLL n'est détectée, permet de conclure que la contamination s'est produite lors du transfert des échantillons vers le spectromètre

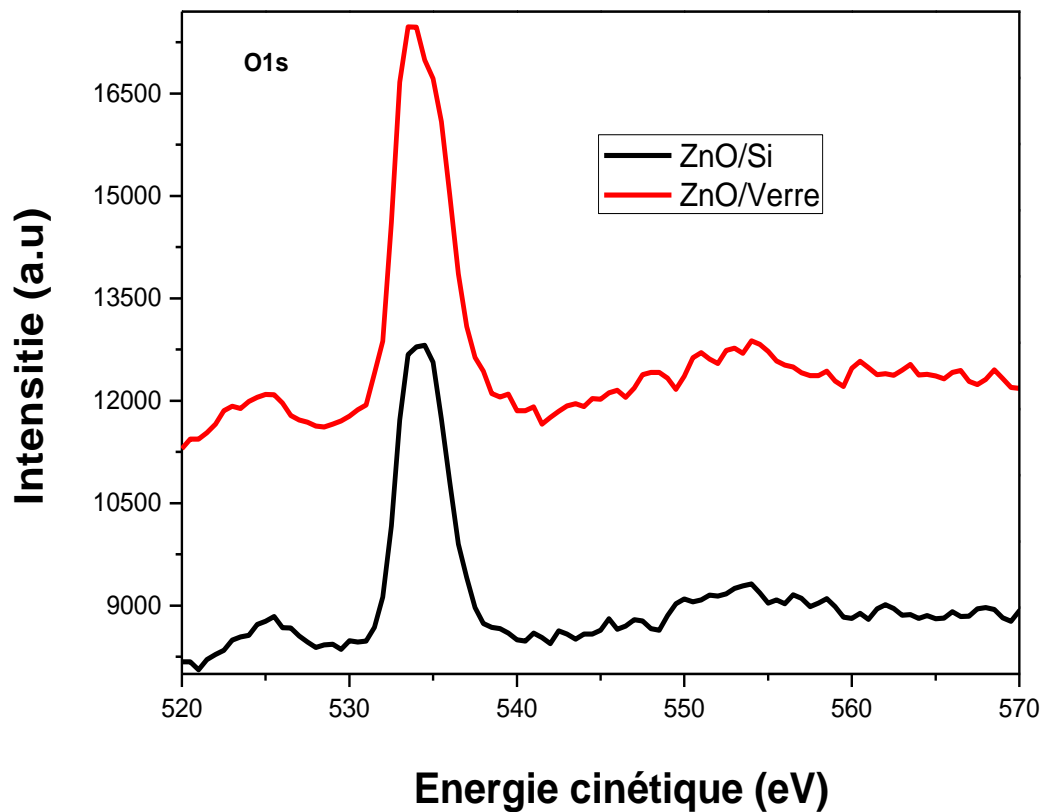
## 2. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons (XPS)

Comme l'appareil qui a servi à l'analyse Auger, comporte également un faisceau de photons, nous avons jugé qu'il est intéressant d'examiner nos échantillons en XPS. Cette technique est aussi sensible que l'AES sur la composition chimique des surfaces. L'XPS permet également de déterminer les éléments chimiques composant la surface à partir de son énergie de liaison. Le spectre suivant est détecté avant nettoyage in situ aux ions argon.



*Figure IV.7. Spectre large XPS d'une couche mince de ZnO déposé sur des substrats de silicium et de verre.*

Comme en spectroscopie Auger, le spectre XPS avant nettoyage comporte les émissions des contaminants qui sont du carbone et de l'oxygène. Les transitions de cœur des différents éléments sont détectées pour des couches de ZnO déposées sur des substrats de verre et du silicium.



*Figure IV.8. Spectre XPS niveau O1s d'une couche de ZnO déposé sur silicium et sur verre.*

La figure ci-dessus montre le spectre XPS de l'oxygène sur un substrat du silicium et sur un substrat de verre. Nous constatons que le ZnO déposé sur un substrat de verre manifeste une intensité élevée par rapport au substrat du silicium. Nous pensons que l'oxygène du verre contribue à l'augmentation du signal de l'oxygène.



### IV.3. Etude morphologique des dépôts de ZnO

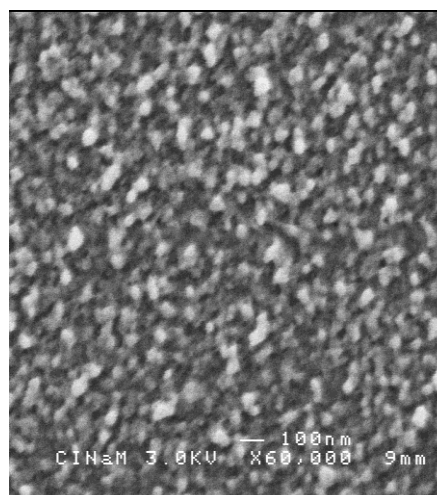
L'étude morphologique des couches de ZnO ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM). Bien que ces deux techniques sont différentes, elle permettent néanmoins de donner des informations sur la topographie et la morphologie des surfaces.

#### 1. Micrographie MEB

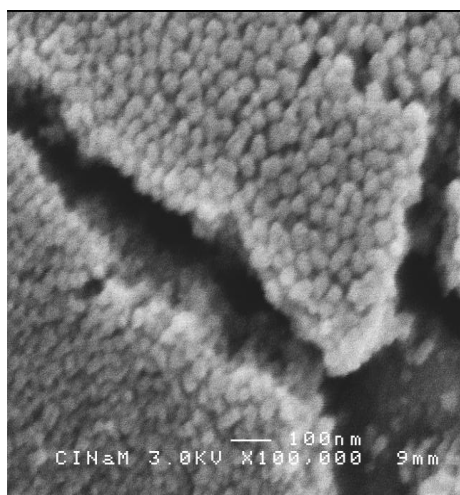
Les premières analyses ont été effectuées au microscope électronique à balayage (M.E.B). Avec cet outil du centre CINaM de Marseille, nous avons pu observer la texture et l'état de surface de nos couches. Les figures IV.9-10 et 11 du MEB montrent l'état de surface du point de vue morphologique des couches minces de ZnO obtenues à partir d'une solution concentrée à 0,05 mol/l sur des substrats de verre et de silicium. Nous constatons une homogénéité de la surface constituée de grains dont la taille augmente avec le nombre de gouttes déposées. Les épaisseurs des couches mesurées par microscopie électronique à balayage a permis de relever des épaisseurs allant de 200-1200 nm. Plus nous augmentons le nombre de gouttes, plus l'épaisseur est importante.



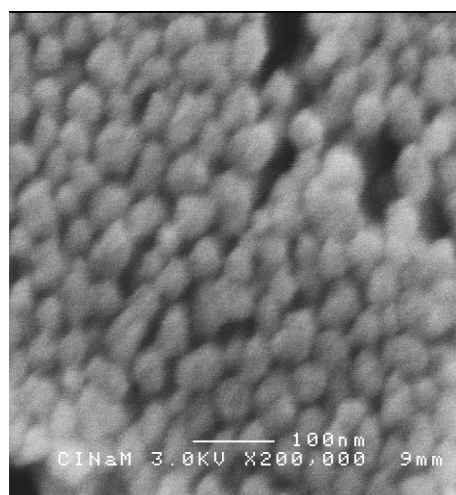
a)



b)



c)



d)

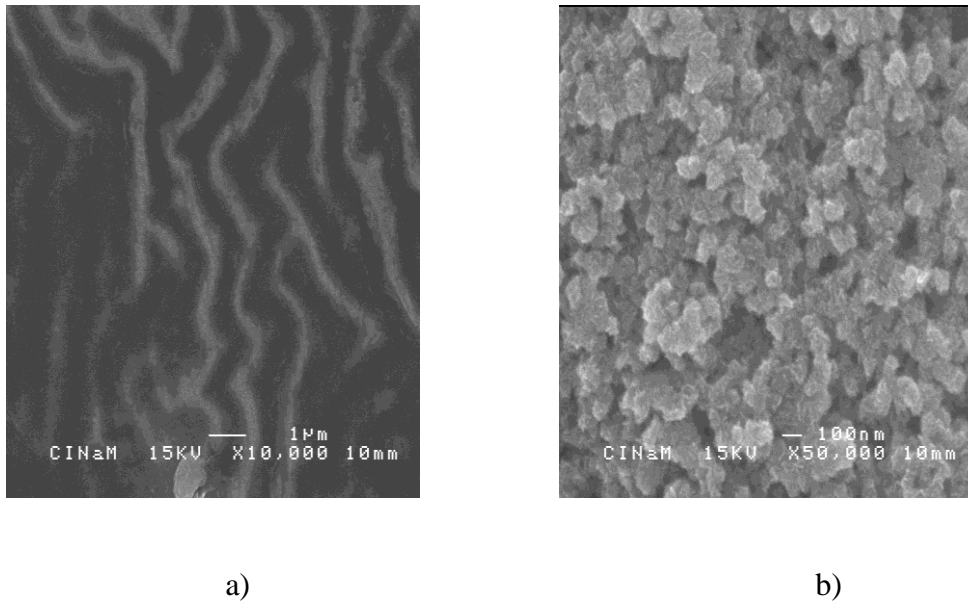
**Figure IV.9.** Images MEB de ZnO échantillons EV8 sur substrat de verre obtenues dans les différentes zones a), b), c) et d).

a) Agrandissement 50000.

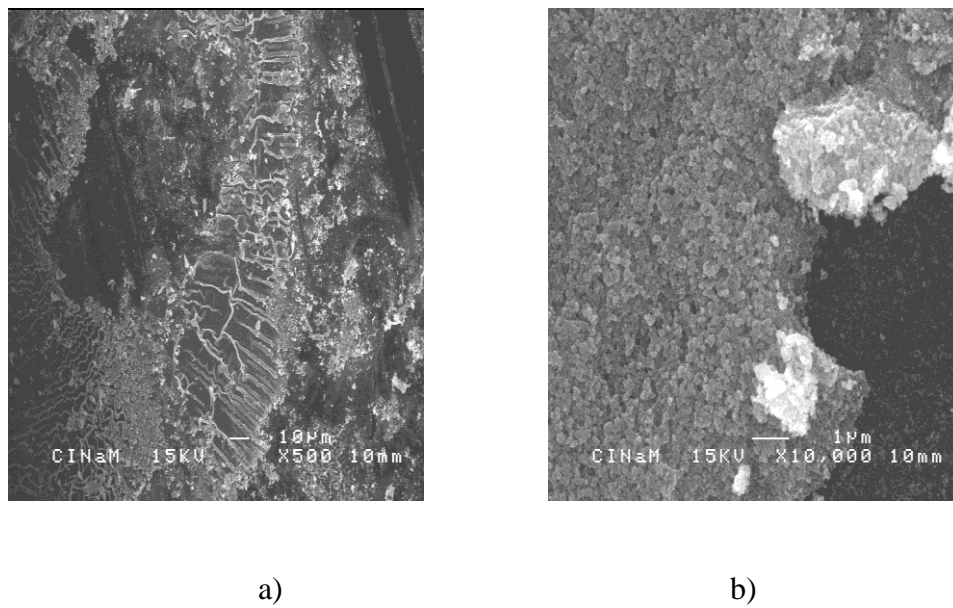
b) Agrandissement 60000.

c) Agrandissement 100000.

d) Agrandissement 200000.



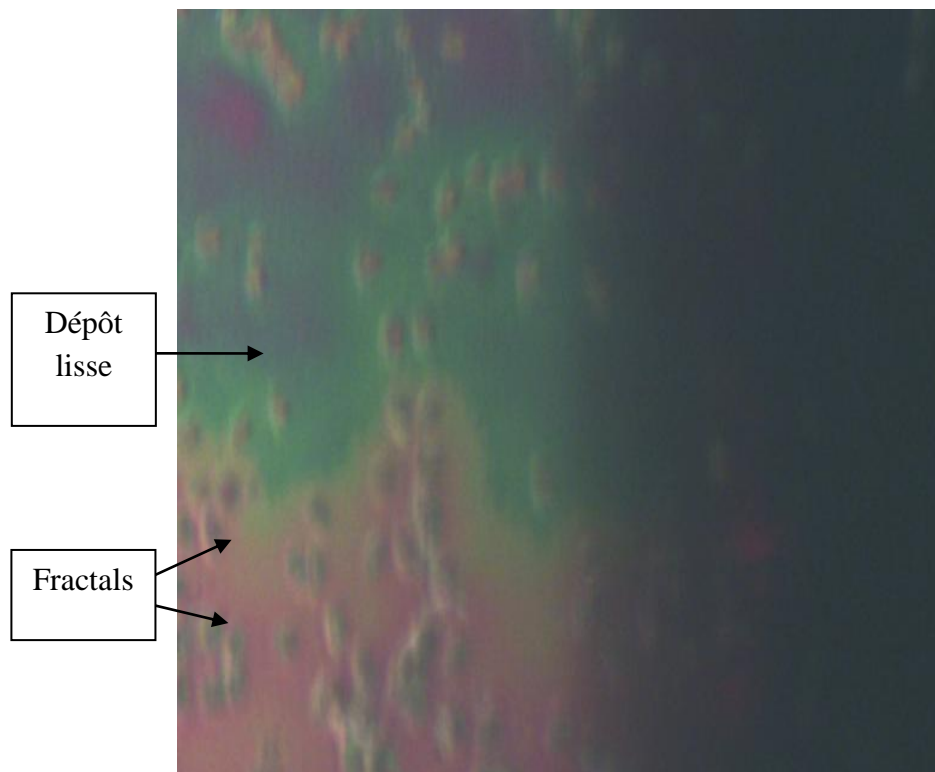
**Figure IV.10.** Images MEB de ZnO échantillon ESi1 sur substrat de silicium a) et b) obtenues pour des grossissements différents.  
a) Agrandissement 10000.  
b) Agrandissement 50000.



**Figure IV.11.** Images MEB de ZnO échantillon ESi3 sur substrat de silicium a) et b) obtenues pour des grossissements différents.  
a) Agrandissement 500.  
b) Agrandissement 10000.

## 2. Images AFM

Le microscope à force atomique (AFM) présenté au chapitre II, a été utilisé pour une étude détaillée de la morphologie des surfaces de ZnO. Nous l'avons largement utilisée dans notre travail pour suivre l'évolution des surfaces de nos échantillons en fonction des dépôts (concentration, épaisseur,...). L'image optique (figure IV.12) de la surface qui permet de contrôler le déplacement de l'échantillon et de l'approche de la pointe de l'AFM a été exploitée pour observer optiquement la surface. Elle montre que les films de ZnO obtenus par microgouttelettes sont formés par des fragments de fractals. La formation de fractals est expliquée par le contact du liquide et par l'effet thermique. Les tensions superficielles jouent également un rôle dans la formation de ces fractals.

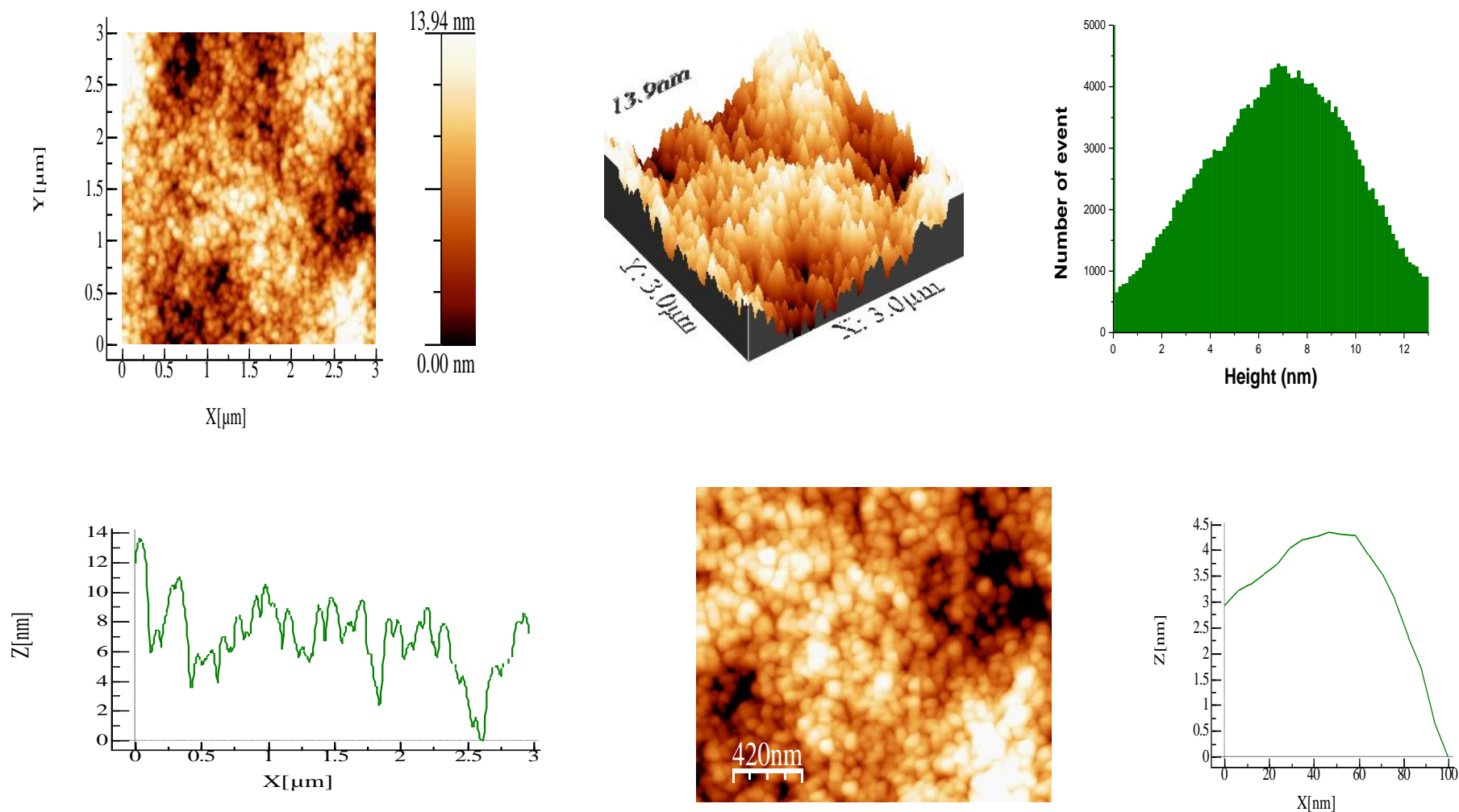


*Figure IV.12. Images AFM optiquement pour le dépôt de ZnO sur des substrats en silicium*

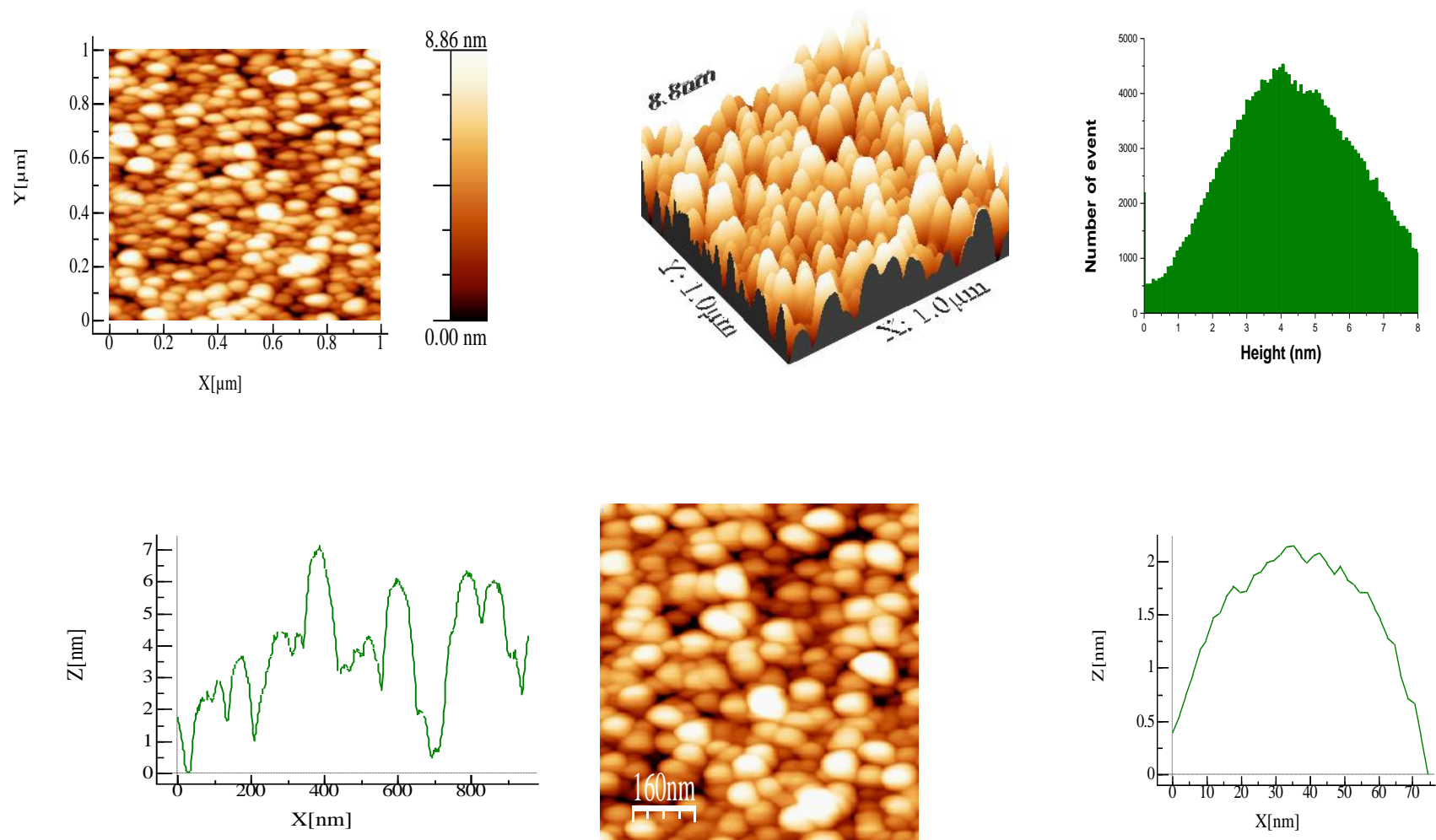
Tous les films de ZnO élaborés ont fait l'objet de caractérisation par microscopie AFM. Les images de ZnO en 2D et en 3D sont présentées par les figures IV.13-14-15-16-17. Nous observons clairement que la qualité de la surface, sa morphologie ainsi que sa texture dépend des paramètres tels que: la nature du substrat, la température du substrat, la concentration de la solution,...

***La topographie de la surface des échantillons:***

La caractérisation topographique de la surface des oxydes ZnO pour les différentes concentrations nous donnent les images suivantes figure (IV.13-14-15-16-17).

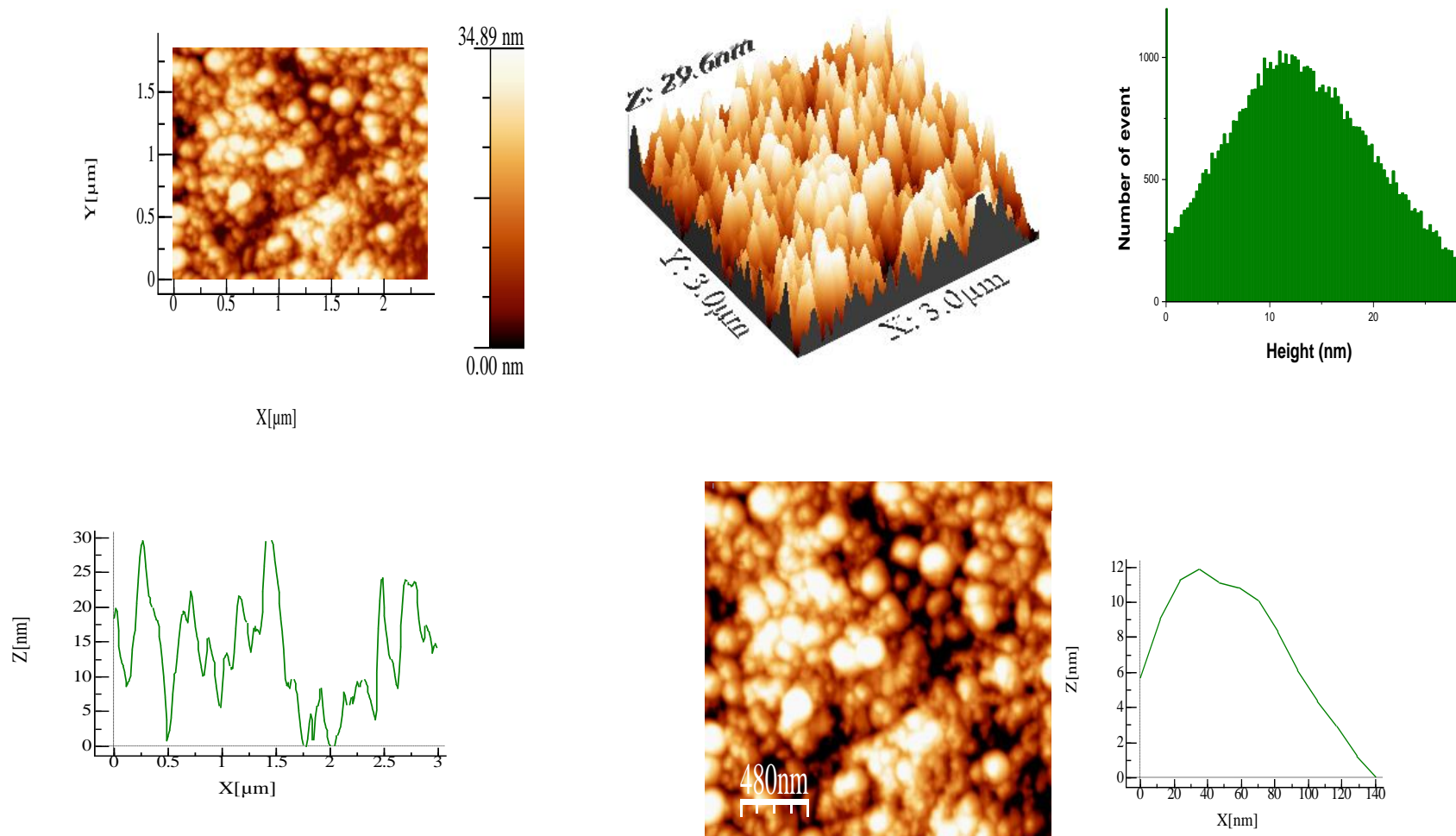


**Figure IV.13.** Images AFM correspondant à l'échantillon ESi1 formé par le dépôt de deux gouttes sur un substrat de silicium. La concentration de la solution est  $C=0.02$  mol/l avec un RMS: 3.3 nm et Ra: 2.7 nm.



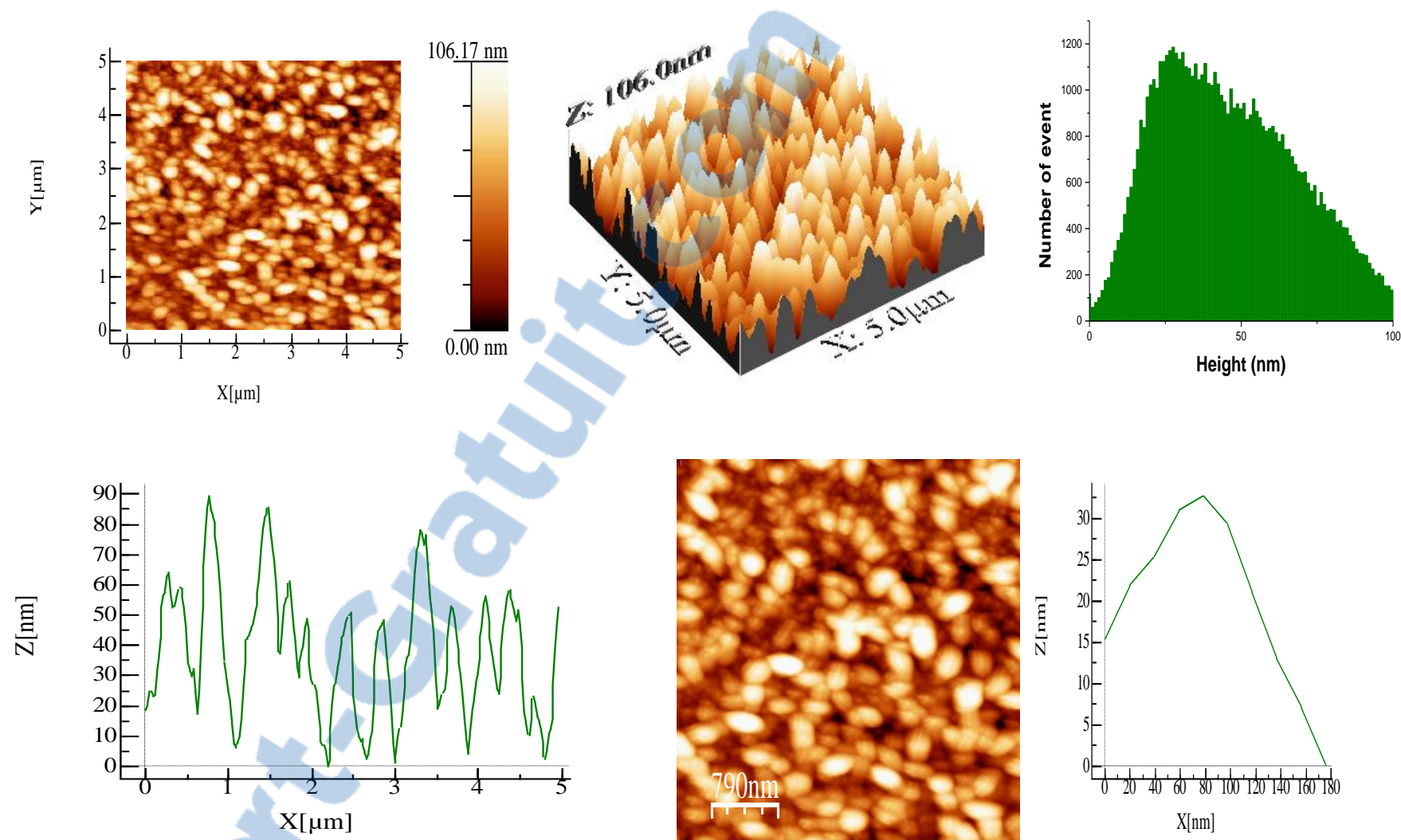
**Figure IV.14.** Images AFM correspondant à l'échantillon ESi2 formé par le dépôt de quatre gouttes sur un substrat de silicium. La concentration de la solution est  $C=0.03$  mol/l avec un RMS: 2.0 nm et Ra: 1.6 nm



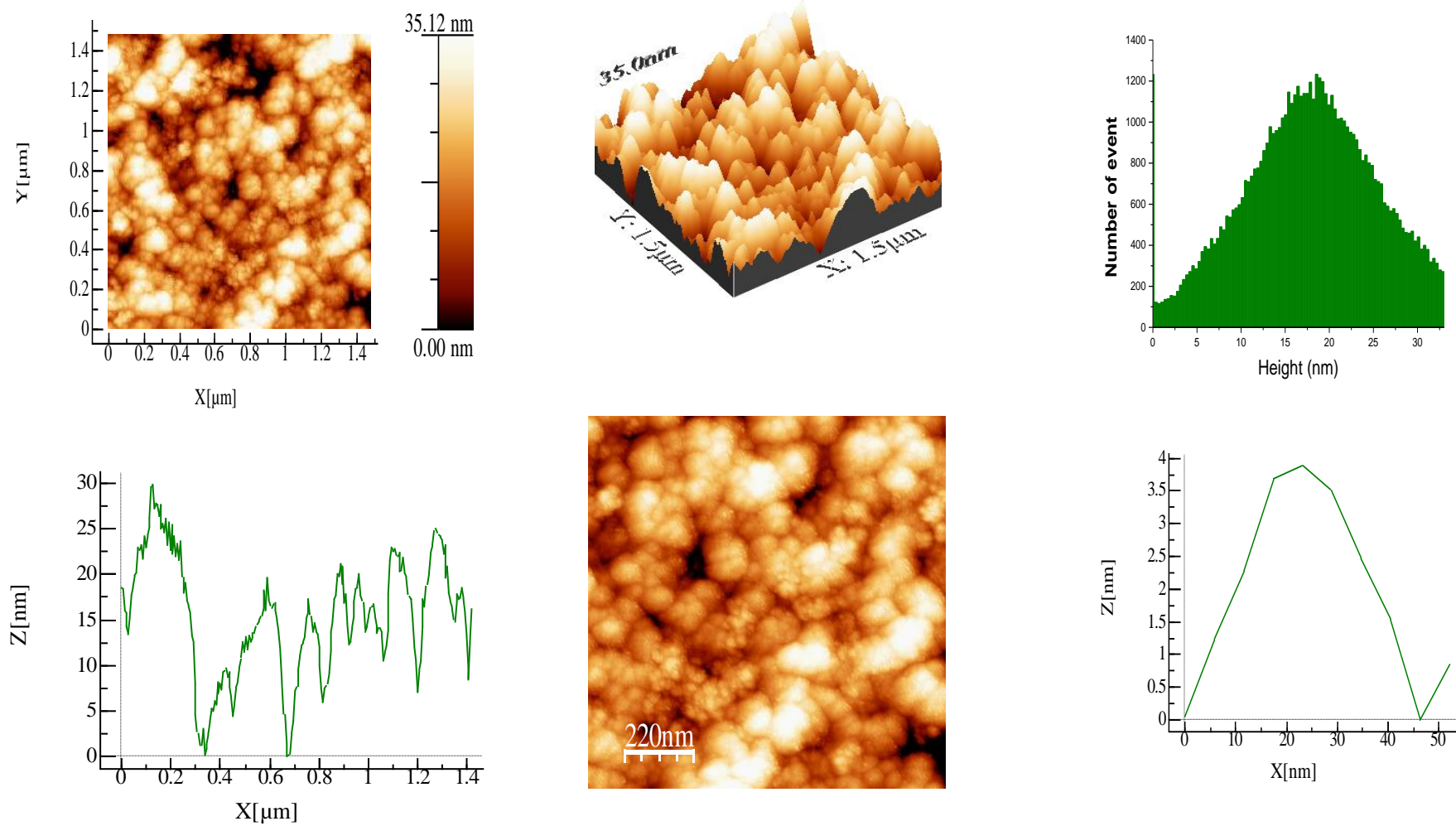


**Figure IV.15.** Images AFM correspondant à l'échantillon EV5 formé par le dépôt de vingt gouttes sur un substrat de verre. La concentration de la solution est  $C=0.04 \text{ mol/l}$  avec un RMS: 7.6 nm et Ra: 6.2 nm





**Figure IV.16.** Images AFM correspondant à l'échantillon EV8 formé par le dépôt de cinquante gouttes sur un substrat de verre. La concentration de la solution est  $C=0.05$  mol/l avec un RMS: 23.6 nm et Ra: 19.6 nm



**Figure IV.17.** Images AFM correspondant à l'échantillon EVO formé par le dépôt d'une goutte sur un substrat de verre. La concentration de la solution est  $C=0.06$  mol/l avec une rugosité  $RMS: 8.0$  nm et  $Ra: 6.4$  nm.

Les différentes images de la topographie 2D présentées dans les figures IV.13-14-15-16-17 ont une morphologie similaire à une surface rugueuse formée de cristallites de différentes formes et de différentes tailles.

Nous avons calculé la taille des grains de toutes les topographies de la surface 2D des figures IV.13-14-15-16-17; nous constatons que la taille des grains varie entre 2.2 et 12.2 nm, inférieure à 100 nm. Ceci confirme que la méthode de la microgouttelette est une méthode qui permet une croissance nanométrique contrôlée.

La caractérisation par AFM donne également la valeur de la rugosité RMS (Root Mean Square) et la rugosité moyenne Ra de la surface de chaque couche analysée. Ces deux rugosités sont données par les relations IV.8 et IV. 9.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{ij} (Z_{ij} - \langle Z \rangle)^2}{N}} \quad (IV.8)$$

La rugosité RMS c'est la moyenne des écarts de distance entre l'altitude  $z$  de chaque point et l'altitude moyenne de la ligne.

La rugosité moyenne est donnée par:

$$R_a = \frac{\sum_{ij} [Z_{ij} - \langle Z \rangle]}{N} \quad (IV.9)$$

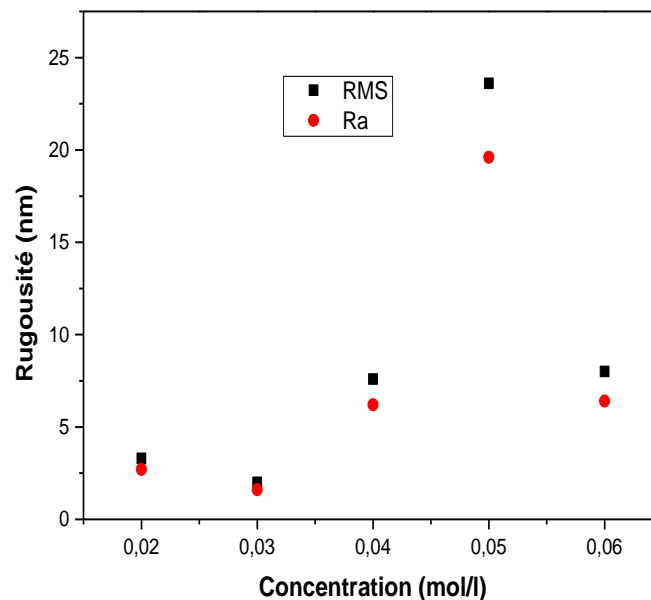
C'est la moyenne des écarts entre les attitudes  $z$  de chaque point de la ligne et la valeur de l'attitude moyenne.

avec  $\langle Z \rangle = \sum_{ij} \frac{Z_{ij}}{N}$  (IV.10)

$\langle Z \rangle$ : la hauteur moyenne.

Mais en AFM et en science des matériaux on utilise souvent la rugosité RMS pour donner une idée sur la morphologie. Le logiciel de traitement des images AFM donne directement la valeur de la rugosité RMS et Ra.

La figure ci-dessous montre comment varie la rugosité en fonction de la concentration de la solution.



**Figure IV.18.** La variation de la rugosité de surface en fonction de la concentration de l'échantillon.

D'après cette figure, nous constatons que lorsque la concentration augmente, la rugosité subit une variation en passant par des valeurs minimales et des valeurs maximales. La plus faible valeur de rugosité Rms est de 3.34 nm et elle a été obtenue sur le film de ZnO dont la solution

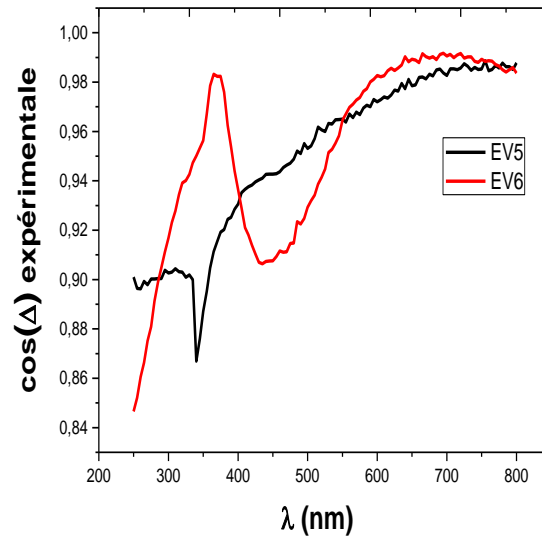
est concentrée à  $C=0.02$  mol/l. La plus grande valeur de la rugosité Rms est de 23.6 nm, elle est mesurée sur l'échantillon à  $C= 0.05$  mol/l. Pour comprendre le comportement de la figure IV-18 et voir si le substrat contribue dans cette variation, nous avons calculé la rugosité du verre servant de substrat. Nous avons relevé une valeur moyenne de 2,6 nm. Les valeurs de rugosité obtenues sur les films restent toujours supérieures à celle du substrat seul, bien que la valeur de 2,6 nm est proche de 3.34. Nous pensons que du fait que nos dépôts ne sont pas tout à fait homogènes voir même discontinus (formation de fractals), la variation de la rugosité ne suit pas la variation de la concentration.

#### **IV.4. Etude optique**

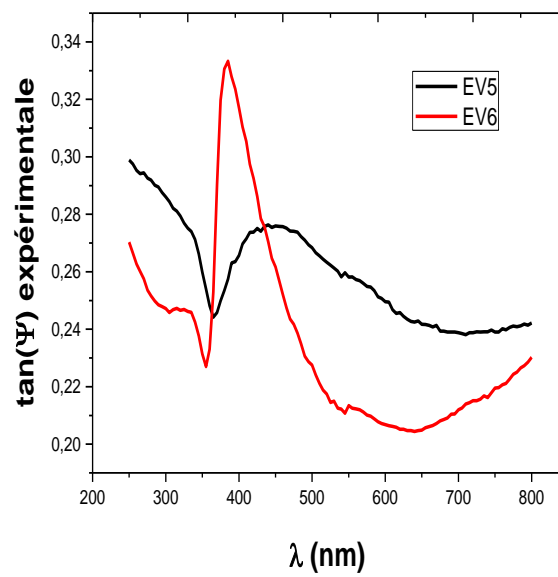
Comme le ZnO est un matériau connu par sa bonne transparence, nous avons jugé utile de vérifier cette propriété sur nos couches. A cet effet, nous avons caractérisé nos couches de ZnO par l'ellipsométrie, spectroscopie uv-visible et par la photoluminescence. Comme nous le signalons dans les paragraphes suivants, les couches réalisées dans notre travail sont excellentes du point de vue optique. Afin de vérifier certaines propriétés particulières, nous avons commencé l'analyse de nos échantillons par une étude d'ellipsométrie.

##### **1. Caractérisation par ellipsométrie**

Les mesures ellipsométriques ont été réalisées en Tunisie pour les premiers échantillons EV5 et EV6. Dans notre travail, on s'est intéressé à étudier la variation du  $\cos(\Delta)$  et de  $\text{tg}(\psi)$  en fonction de la longueur d'onde dans l'intervalle 200nm - 800nm. Les figures suivantes montrent la variation de  $\cos(\Delta)$  et de  $\text{tg}(\psi)$  pour les échantillons EV5 et EV6. Pour vérifier ces courbes nous avons simulé ces deux grandeurs pour les comparer aux mesures expérimentales. Les courbes suivantes montrent la variation de  $\text{Cos}(\Delta)$  et  $\text{tg}(\psi)$ .



a)



b)

**Figure IV.19.** Variation de  $\cos(\Delta)$  et de  $\tan(\psi)$  des échantillons EV5 et EV6.

On constate que ces spectres montrent deux comportements délimités par la longueur d'onde à 350 nm. La variation de 200 à 350 nm correspond à la zone d'absorption. La variation intervenant au-delà de 350 nm correspond à la zone de transparence.

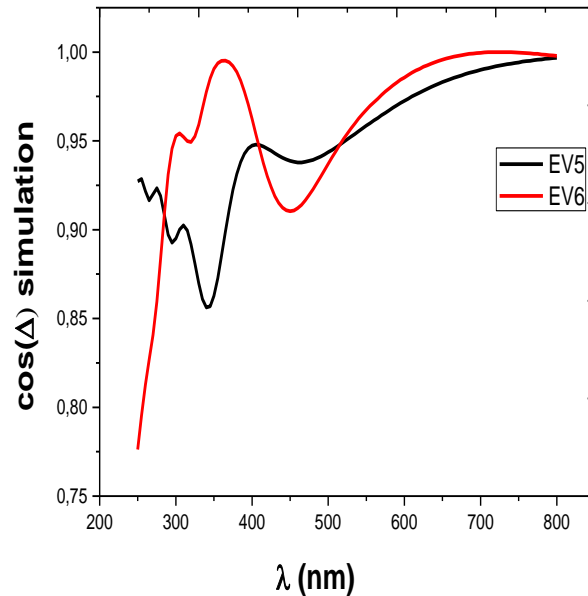


Figure IV.20. Les spectres simulés de  $\cos(\Delta)$ : (a) pour EV5 (b) pour EV6.

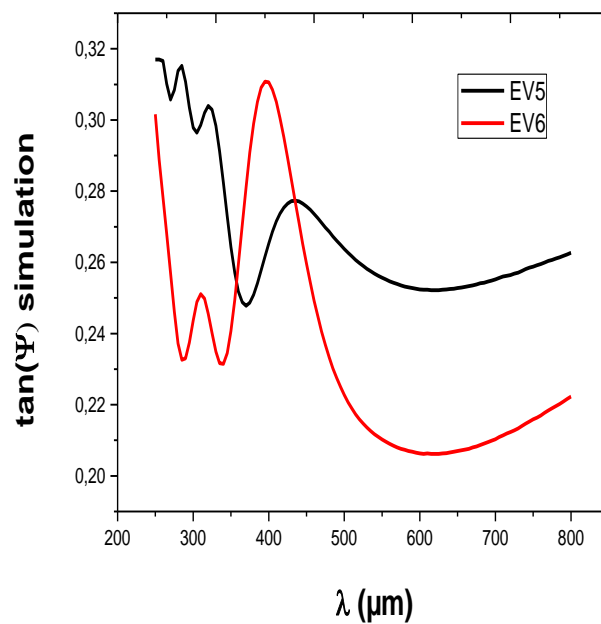


Figure IV.21. Les spectres simulés de  $\tan(\Psi)$  (a) pour EV5 (b) pour EV6.

La comparaison des valeurs expérimentales et stimulées de  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$  sont très proches, cela montre une fiabilité des paramètres optiques de nos couches minces.

Un autre avantage de notre étude en ellipsométrie est la déduction des coefficients de dispersion optique  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$ , indice de réfraction et coefficient d'extinction dans le domaine des longueurs d'onde allant de 250 à 800 nm.

Ces indices  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$ , ont été calculés à partir des relations des constantes optiques  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  suivantes [7]:

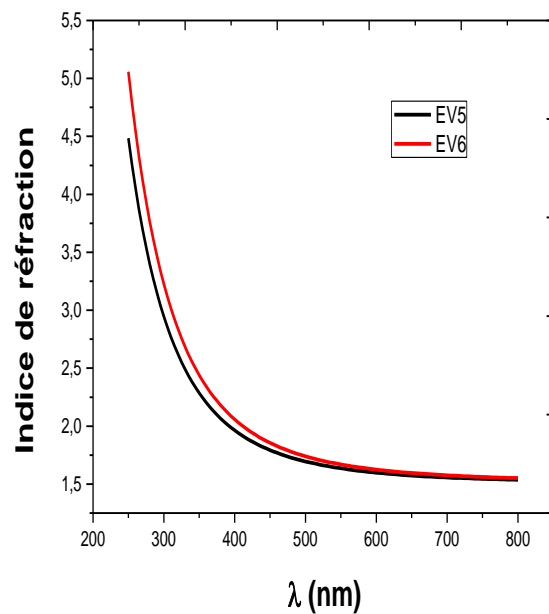
$$\varepsilon(\lambda) = (n(\lambda) + ik(\lambda))^2 = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda) \quad (\text{IV.11})$$

$$\varepsilon_1(\lambda) = n^2(\lambda) - k^2(\lambda) \quad (\text{IV.12})$$

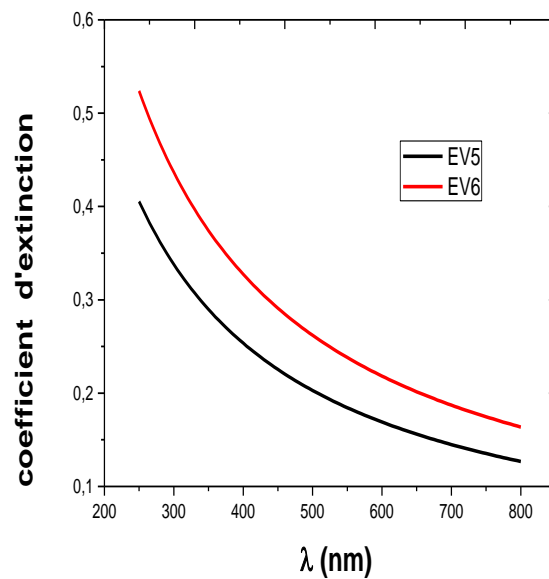
$$\varepsilon_2(\lambda) = 2n(\lambda)k(\lambda) \quad (\text{IV.13})$$

La figure IV.22 a et b représente la variation de l'indice de réfraction réel  $n$  et l'indice d'extinction  $k$  en fonction de la longueur d'onde des deux échantillons EV5 et EV6.





a)



b)

**Figure IV.22.** Variation de l'indice de réfraction réel ( $n$ ) et le coefficient d'extinction ( $k$ ) en fonction de la longueur d'onde : (a) EV5, (b) EV6.

Le comportement de ces paramètres ( $n$  et  $k$ ) décroissent jusqu'à une valeur de 1.8 pour  $n$  et de 0.2 pour  $k$  pour des longueurs d'ondes respectives de 450 et 550 nm correspondantes aux longueurs d'onde du visible.  $n$  et  $k$  gardent une évolution constante pour des longueurs d'ondes supérieures à 450 et 550 nm. Cette évolution est attribuée au caractère transparent de nos couches de ZnO.

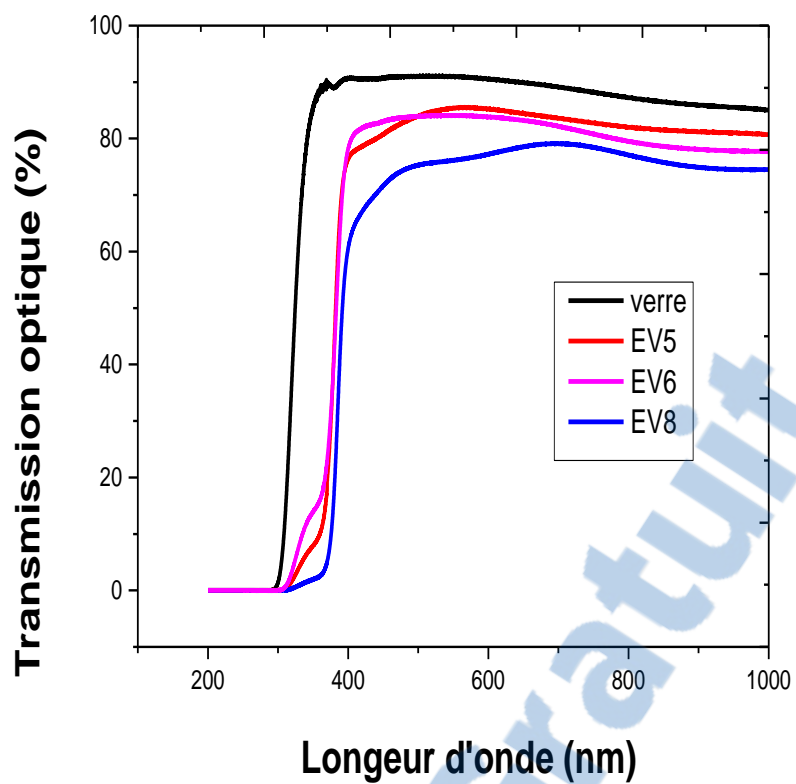
## **2. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-VIS)**

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur transparent, il est donc considéré comme un matériau caractérisé par une forte transparence. La littérature situe cette transparence à un taux de ~96% [10]. C'est grâce à cette importante propriété que le ZnO est utilisé comme fenêtre transparente et c'est aussi pourquoi on trouve son application le domaine de l'énergétique (photovoltaïque,) et de l'environnement (capteurs).

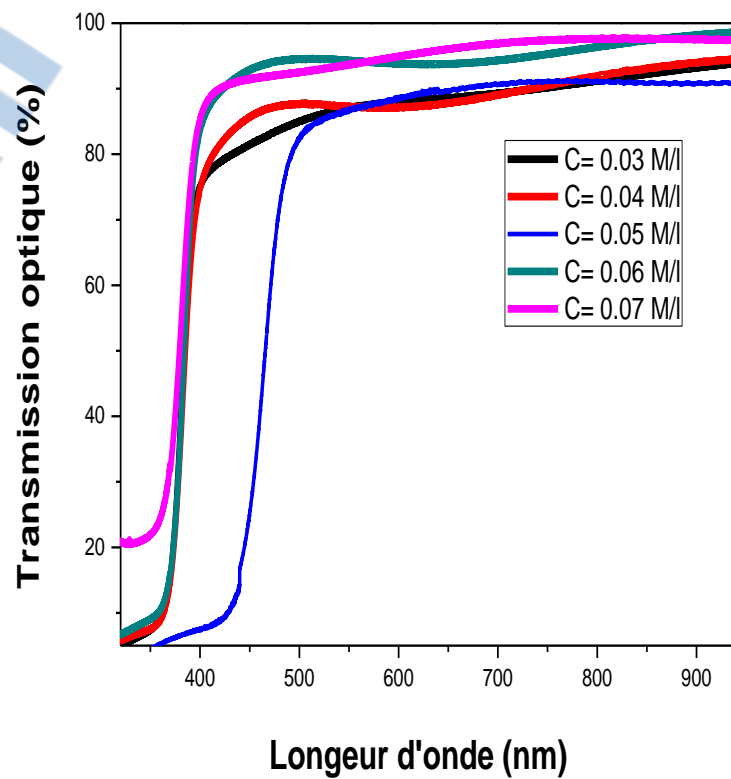
Tous les échantillons de ZnO ont fait l'objet d'étude optique en spectroscopie UV-Visible de notre laboratoire et en photoluminescence (PL) du centre CINaM de Marseille.

### ***Spectre de Transmittance pour l'oxyde de zinc***

Les spectres de transmission UV-Visible de films de ZnO déposés sur des substrats de verre sont présentés sur la figure IV.23. On enregistre une transparence élevée d'environ 80% pour tous nos échantillons dans la région visible (200-900 nm), et un déplacement du seuil d'absorption, vers les longueurs d'onde élevées, est observé comme le montre la figure IV-24 de l'absorption.

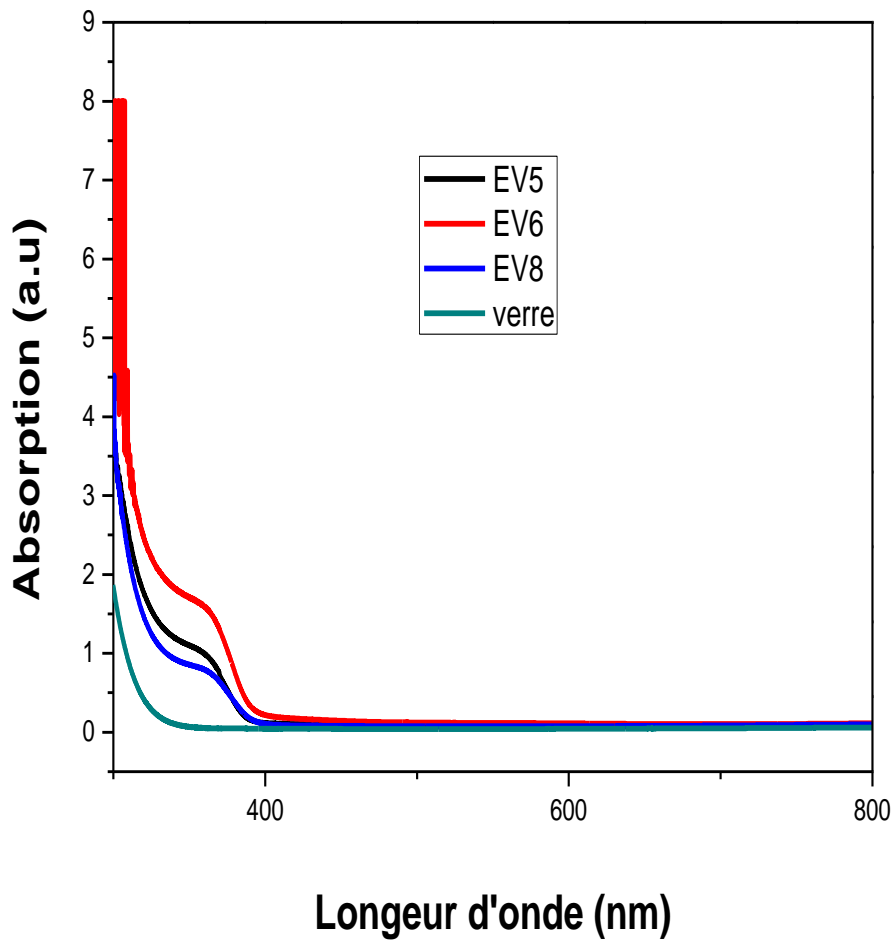


a)



b)

**Figure IV.23.** Spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde a) pour différents nombres de gouttes à une concentration de 0.05 b) pour des concentration variant de 0.03-0.07 mol/l, avec un dépôt de 20 gouttes.



*Figure IV.24. Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde.*

Nous constatons que la forme générale des spectres de transmission est identique avec absence totale des ondulations dans la gamme de longueur d'onde 500 – 1000 nm. Cette absence d'ondulations montre bien que nos dépôts ont des épaisseurs inférieures à 100 nm. Donc les dépôts réalisés par notre méthode sont des couches nanométriques. Les spectres sont composés de deux régions:

- Une région caractérisée par une forte absorption située à  $\lambda < 400$  nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande ce qui justifie son utilisation pour déterminer le gap optique et le coefficient d'absorption des films.
- Une région de transmittance pour l'ensemble des films de l'ordre de 75 à 95 % pour une gamme de longueur d'onde de 400 à 800 nm en bon accord avec d'autres auteurs [11].

### Exploitation des spectres de transmittance:

#### *Détermination gap des couches de ZnO*

Le gap peut être déterminé à partir des spectres en utilisant la relation de Tauc [12] dans la région de la haute absorption, cette relation est donnée par:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{IV.14})$$

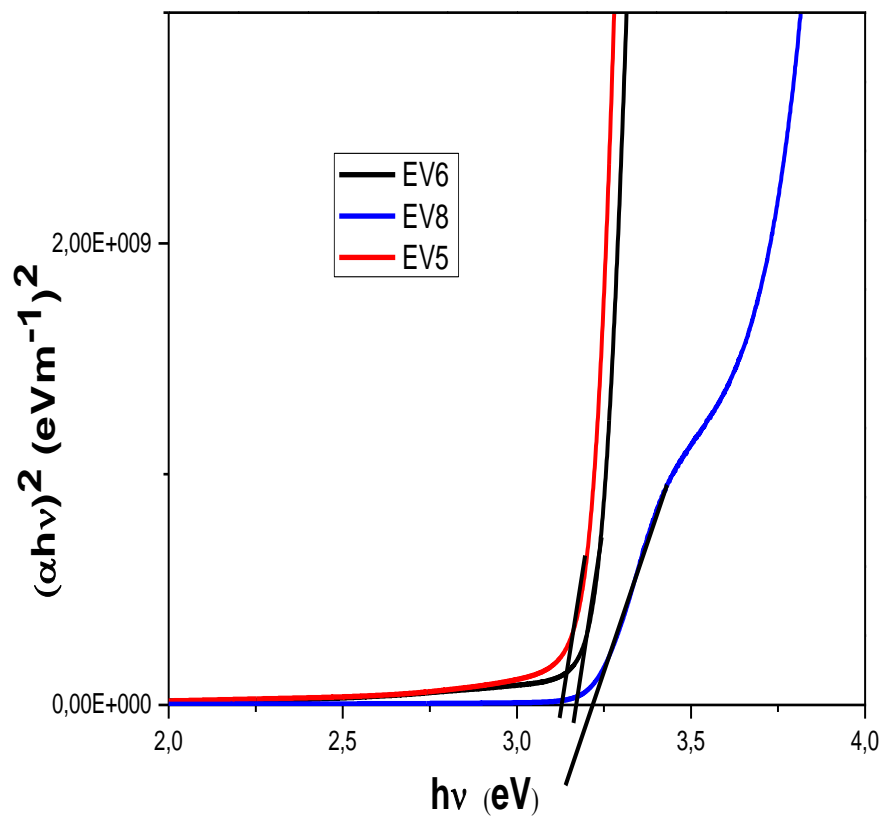
où

$A$ : est une constante

$h\nu$ : L'énergie du photon

$E_g$ : l'énergie de l'intervalle de bande optique

Les valeurs de la largeur de la bande optique ont été extraites du spectre d'absorption de chaque échantillon en traçant graphiquement l'équation (IV-14).



*Figure IV.25. Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons incidents pour les couches de ZnO des échantillons EV6, EV8, EV5.*

La tangente à la courbe qui coupe l'axe des longueurs d'ondes donne la valeur du gap. Le tableau suivant donne les valeurs du gap des différents échantillons:

Echantillons	$E_{OPT}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
EV5	3,13	0.07
EV6	3,16	0.04
EV8	3,22	0.02

*Tableau. IV.4. Détermination du gap de ZnO à partir des spectres de transmission.*

Nous pouvons calculer:

$$\Delta E = E_{opt} - E_0 \quad (\text{IV.15})$$

$E_{opt}$ : le gap optique déduit des caractéristiques  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ .

$E_0$ : le gap intrinsèque de ZnO donné par la littérature vaut 3.20 eV.

L'équation (IV.16) décrit la liaison de l'élargissement du gap  $\Delta E$  avec la concentration de porteurs de charge  $N$  selon la théorie de Burstein-Moss il varie selon  $N^{2/3}$  [12]:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8\pi^{2/3}m_e^*} N^{2/3} \quad (\text{IV.16})$$

Avec

$\Delta E$ : l'élargissement du gap dû à l'effet de Burstein-Moss.

$h$ : constante de Planck.

$N$ : concentration de porteurs de charge.

$m_e^*$ : masse effective de l'électron dans la bande de conduction.

La relation IV.16 permet de calculer la concentration de porteurs de charges:

$$N = \left[ \frac{8\pi^{2/3} m_e^*}{h^2} \Delta E \right]^{3/2} \quad (\text{IV.17})$$

Le tableau suivant présente les valeurs du gap optique et de la concentration des porteurs pour trois échantillons:

<b>Echantillons</b>	<b><math>E_{opt}</math> (eV)</b>	<b><math>\Delta E</math> (eV)</b>	<b><math>N</math> (<math>\times 10^{19} \text{ m}^{-3}</math>)</b>
EV5	3,13	0.07	9,032
EV6	3,16	0.04	1,685
EV8	3,22	0.02	21,066

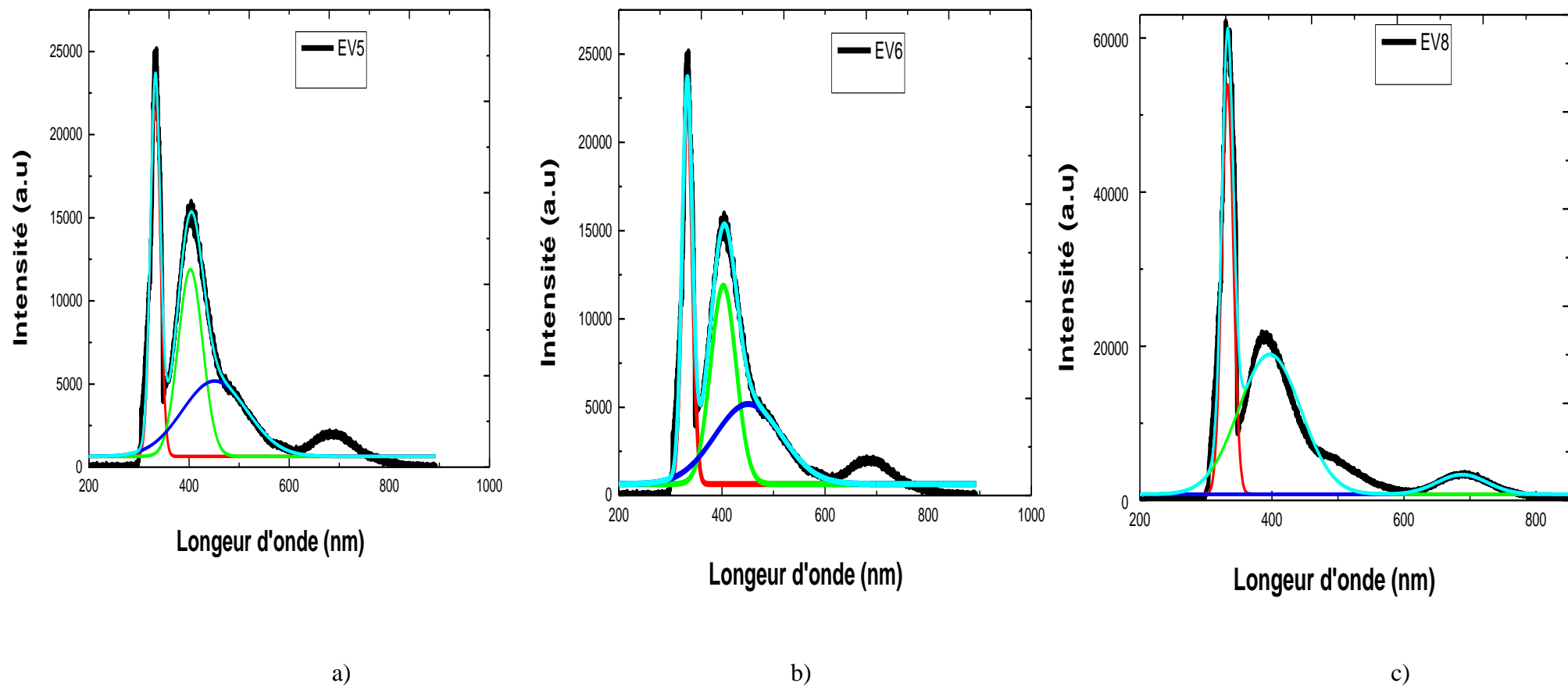
**Tableau. IV.5.** Gap optique et Concentration des porteurs libres.

D'après le tableau il y'a une augmentation de la concentration des porteurs libres calculée par la méthode optique à partir de l'équation de Burstein-Moss avec le gap optique.

### 3. Photoluminescence

Nous avons caractérisé des couches minces de ZnO par la photoluminescence (PL), les mesures ont été effectuées dans la gamme de la longueur d'onde allant de 200 à 900 nm. Ces mesures ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre utilisant un laser He/Cd de 325 nm comme source d'excitation. Les spectres de la photoluminescence PL avec les déconvolutions des bandes sont donnés en figure (IV.26).





*Figure IV.26. Spectre de photoluminescence PL des films de ZnO a) EV5 b) EV6 c) EV8.*

Pour tous les échantillons le spectre de la photoluminescence PL révèle un comportement de luminescence typique de ZnO avec deux principales bandes d'émission observées à 338 et 400 nm. La déconvolution des spectres de photoluminescence par des fonctions Gaussienne fait apparaître d'autres bandes. Le tableau (IV.6) résume les valeurs des bandes déconvoluées.

Echantillons	1 <sup>er</sup> pic	2 <sup>eme</sup> pic	3 <sup>eme</sup> pic	4 <sup>eme</sup> pic
EV5	338	391	453	679
EV6	332	392	427	692
EV8	336	398	496	694

*Tableau IV.6: Emission PL de films minces de ZnO*

Le pic PL le plus intense est détecté à 391 nm (3.18 eV). Il est attribué à l'émission excitonique entre un électron proche de la BC et un trou proche de la BV. La recombinaison donne lieu à un photon dont l'énergie est celle du gap de ZnO [13]. L'autre pic large et d'intensité moindre enregistré dans le bleu à 427 nm est attribué aux défauts dans le ZnO. Il correspond à une recombinaison entre un électron localisé sur un défaut de type atome de zinc interstitiel ( $Zn_i$ ) et les trous dans la bande de valence [14].

Une émission dans le rouge est également détectée vers 690 nm. Elle est probablement due au défaut de la stœchiométrie des films de ZnO. Ce qui est en parfait accord avec les spectres auger de ZnO. Enfin, l'émission à 332 nm est liée aux composés de type cristallites de  $Zn(OH)_2$ .

## Bibliographie du chapitre IV

[1] S.Y. Shu, W. Water and J.T. Liaw, *Journal European Ceramic Society* 23 (2003) 1593.

[2] B. J. Lokhand, P. S.Patil and M.D. Uplane, *Material Letter* 57 (200) 573.

[3] L Benabed, Effet de la Position Angulaire du Substrat par Rapport à la Cible sur les Propriétés Physiques de Couches Minces de ZnO Elaborées par R.F, Mémoire de Magister, Université U.S.T.O, Oran, Algérie (1997).

[4] F. Boutaba, Réalisation d'un Transducteur à base de Couches Minces d'Oxyde de Zinc Dopé Cuivre, Mémoire de Magister, Université U.S.T.O.M.B, Oran, Algérie (2005).

[5] E. Burstein, *Physical Review* 93 (1954) 632.

[6] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, B.E. Gnade, *Journal Applied Physics*, 79 (1996).

[7] A. Boukhachem, B Ouni, M Karyaoui, A Madani, R Chtourou, M Amlouk., Structural Opto-Thermal and Electrical Properties of ZnO: Mo Sprayed Thin Films, *Material Sciences Semiconductor Processing*, 15 (2012) 282,

[8] M. Karyaoui, A. Mhamdi, H. Kaouach, A. Labidi, A. Boukhachem, K. Boubaker, M. Amlouk, R. Chtourou, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30 (2015) 255.

[9] S.H. Wemple, M. DiDomenico, Optical oscillator strengths and excitation energies in solids, liquids, and molecules, *Journal Chemical Physics*, 67 (1977) 2151.

[10] Powder Diffraction File Data Card 5-644,3cPDS International Center for Diffraction Data, Swartmore, PA.

[11] P. A. Rodnyi and I. V. Khodyuk St. Petersburg State Technical University, St. Petersburg, 195251 Russia.

[12] S, Faÿ, Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse (2003).

[13] T.Gungor, H.Tolunay. Journal Non-Crystalline Solids, 282 (2001) 197-202.

[14] Li J, Xu J, Xu Q, J Alloys and Compounds 542 (2012) 151, R. Swapna, M. Ashok, G Muralidharan, M.C. Santhosh Kumar, Journal Analytical and Applied Pyrolysis, 102 (2013) 68.

## Chapitre V

### Effet des dopages sur les propriétés physiques des couches nanométriques de ZnO

---

*Le ZnO est connu pour être facilement dopé en type n ou en type p en introduisant des quantités faibles d'éléments dopants. Ces derniers se substituent au zinc Zn s'ils sont de valence positive ou à l'oxygène O si leur valence est négative. A l'état intrinsèque le ZnO est toujours de type n, il est difficile de l'avoir en type p d'où la nécessité du dopage. Dans notre travail, nous avons essayé de réaliser des dépôts dopés, nous avons essayé avec l'aluminium Al et avec le lithium Li. Les paragraphes suivants sont consacrés à la caractérisation du ZnO dopé Al et au ZnO dopé Li.*

---

#### V.1. Elaboration des couches nanométriques de ZnO dopé à l'Aluminium

##### *Procédé expérimental*

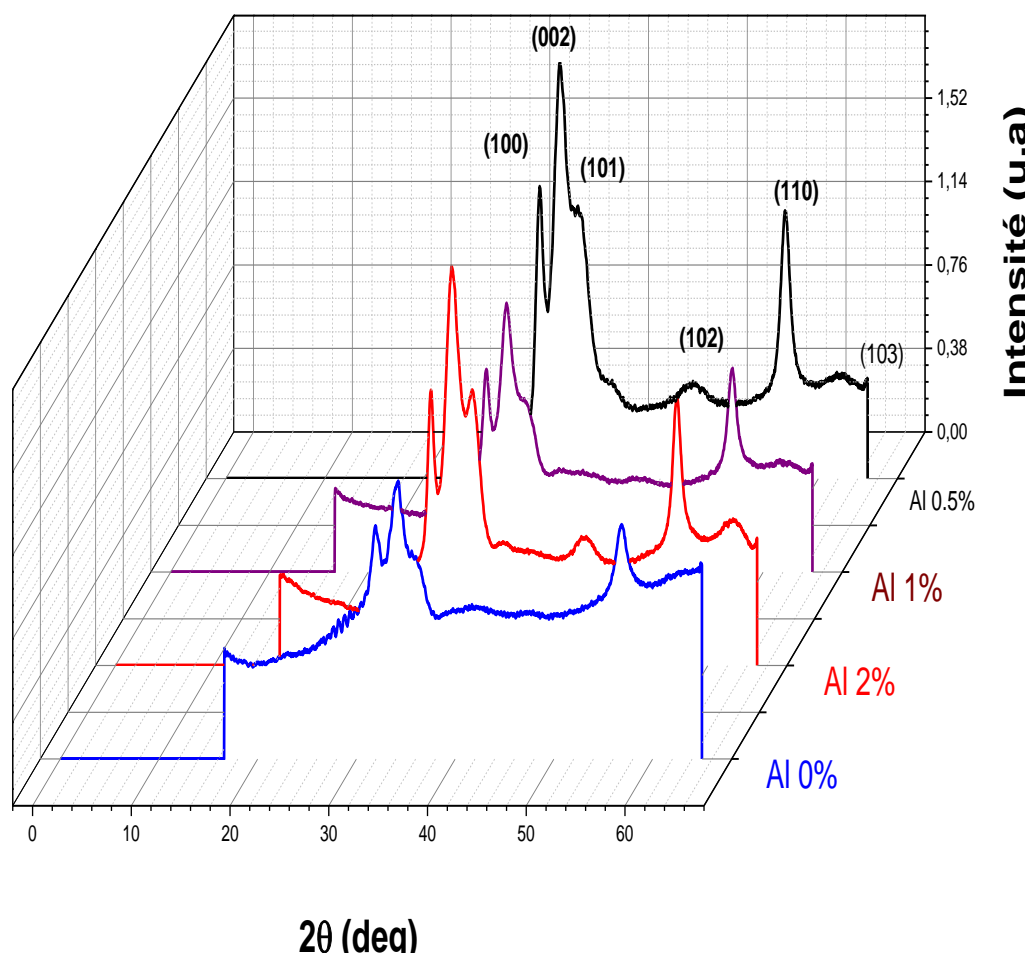
Pour parvenir à des couches de ZnO dopé Al, nous avons ajouté à la solution d'acétate de zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ) dissoute dans du méthanol du nitrate d'aluminium nonahydraté ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ). Les différentes pesées précises du tableau V-1 ont permis d'obtenir un taux de dopage entre 0.5 à 2%. Les couches obtenues ont été caractérisées par la DRX pour la structure cristallographique, par AFM pour la morphologie des surfaces et enfin, par spectroscopie uv-visible pour vérifier la transparence des couches.

<b>Masse de Nitrate d'Aluminium (g)</b>	<b>Dopage à l'Aluminium estimé (%)</b>
0	0
0.00451	0.5
0.00903	1
0.01354	1.5
0.01806	2

*Tableau V.1. La masse de nitrate d'aluminium utilisé pour préparation des échantillons dopés en Aluminium.*

### **V.1.1. Etude par Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X des couches dopées nous a permis d'enregistrer les spectres de la figure V.1.



*Figure V.1. Spectres de diffraction des rayons X des films minces de ZnO préparées avec différentes dopage en Al.*

D'après la structure de ces spectres, on souligne le caractère polycristallin avec des phases ayant une structure hexagonale wurtzite. Comme dans les couches non dopées, le pic (002) situé autour de l'angle  $2\theta = 34^{\circ}$  est le mieux prononcé indiquant une croissance préférentielle suivant cette direction perpendiculaire au substrat. La forme et l'intensité de ce pic évolue avec l'augmentation du taux de dopage ce qui nous laisse penser, comme reporté par certains auteurs [1], que l'aluminium se substitue facilement au zinc en gardant la structure hexagonale inchangée.

De ces spectres et en traitant que le pic (002), nous avons calculé approximativement à l'aide de la formule de Scherrer la taille moyenne des grains des couches de ZnO dopé Al aux différentes concentrations et déterminé les paramètres du réseau. Le tableau V-2 résume les données obtenues.

Dopant Al (%)	Taille moyenne des grains (nm)	Paramètre du réseau	
		a (Å)	c (Å)
0.0	88.958	3.01	5.22
0.5	88.991	3.02	5.24
1.0	88.985	3.05	5.29
2.0	89.024	3.04	5.28

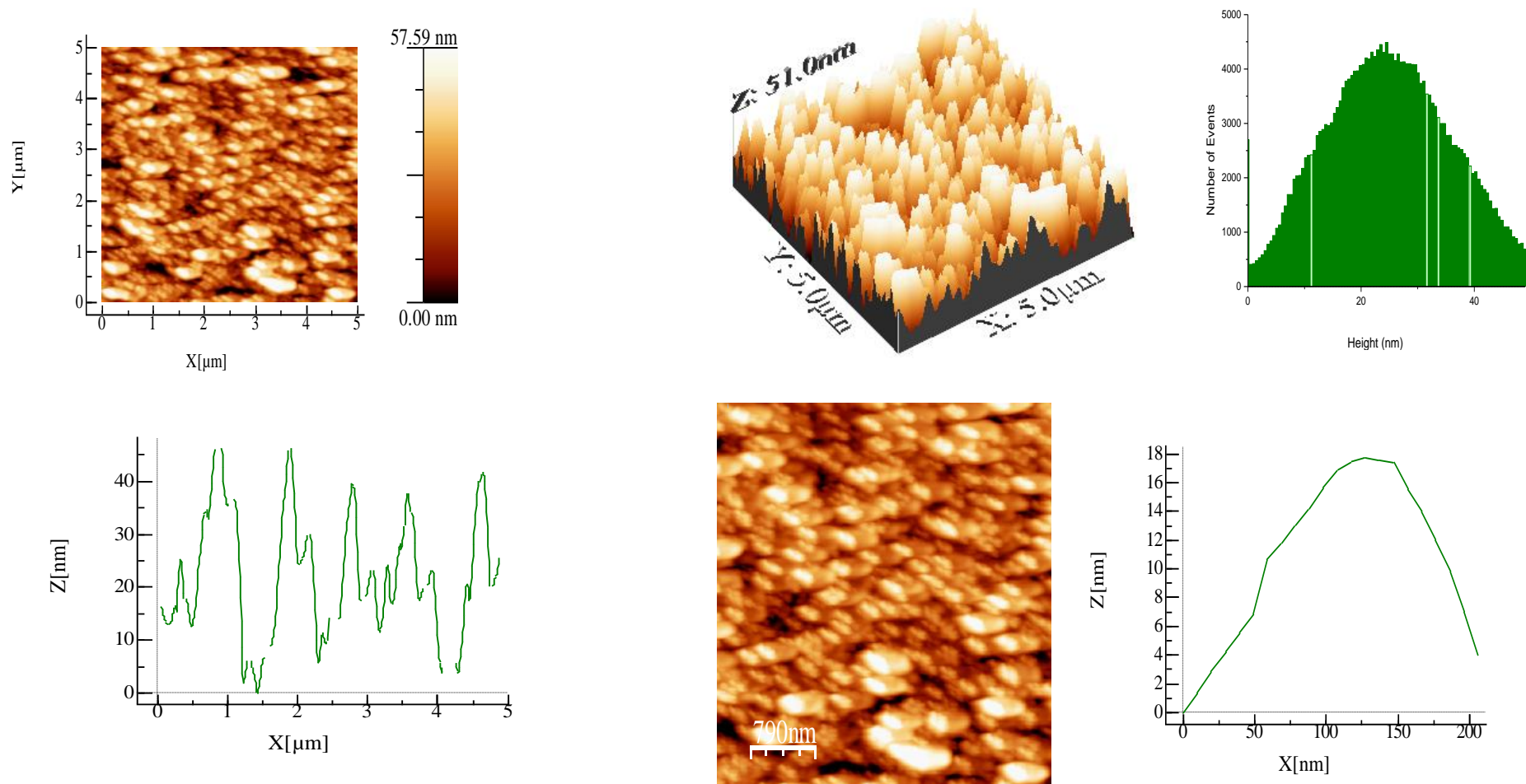
*Tableau V.2. Les valeurs de la taille des grains et paramètre du réseau des films de ZnO.*

D'après ce tableau, on remarque que la taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation du taux de dopage ce qui nous permet de conclure que l'aluminium est un bon substituant du zinc.

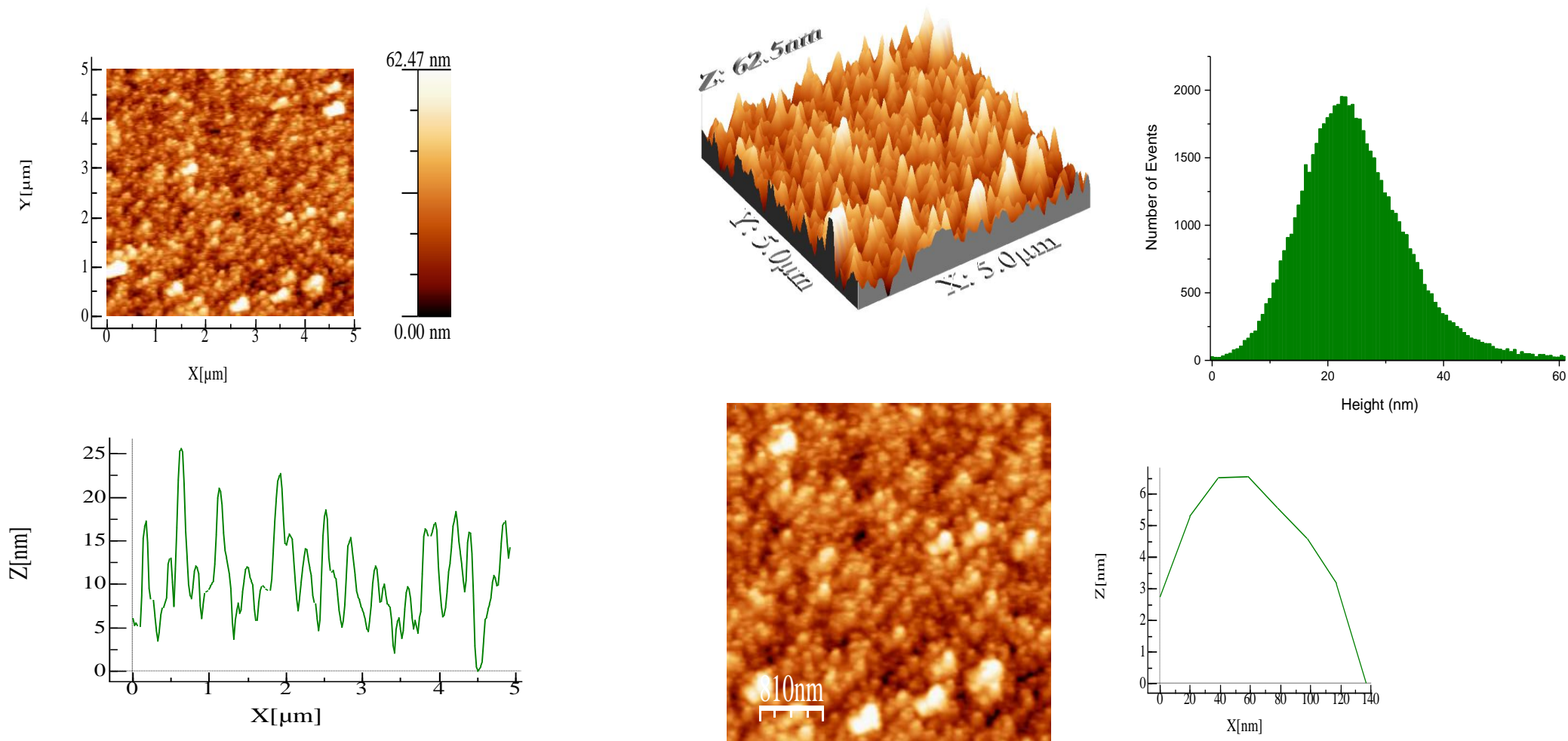
### **V.1.2. Etude morphologique des couches de ZnO dopé Al**

La morphologie des couches de ZnO dopé Al a été suivie en AFM. Les images AFM sont données par les figures V.2-3-4-5-6.

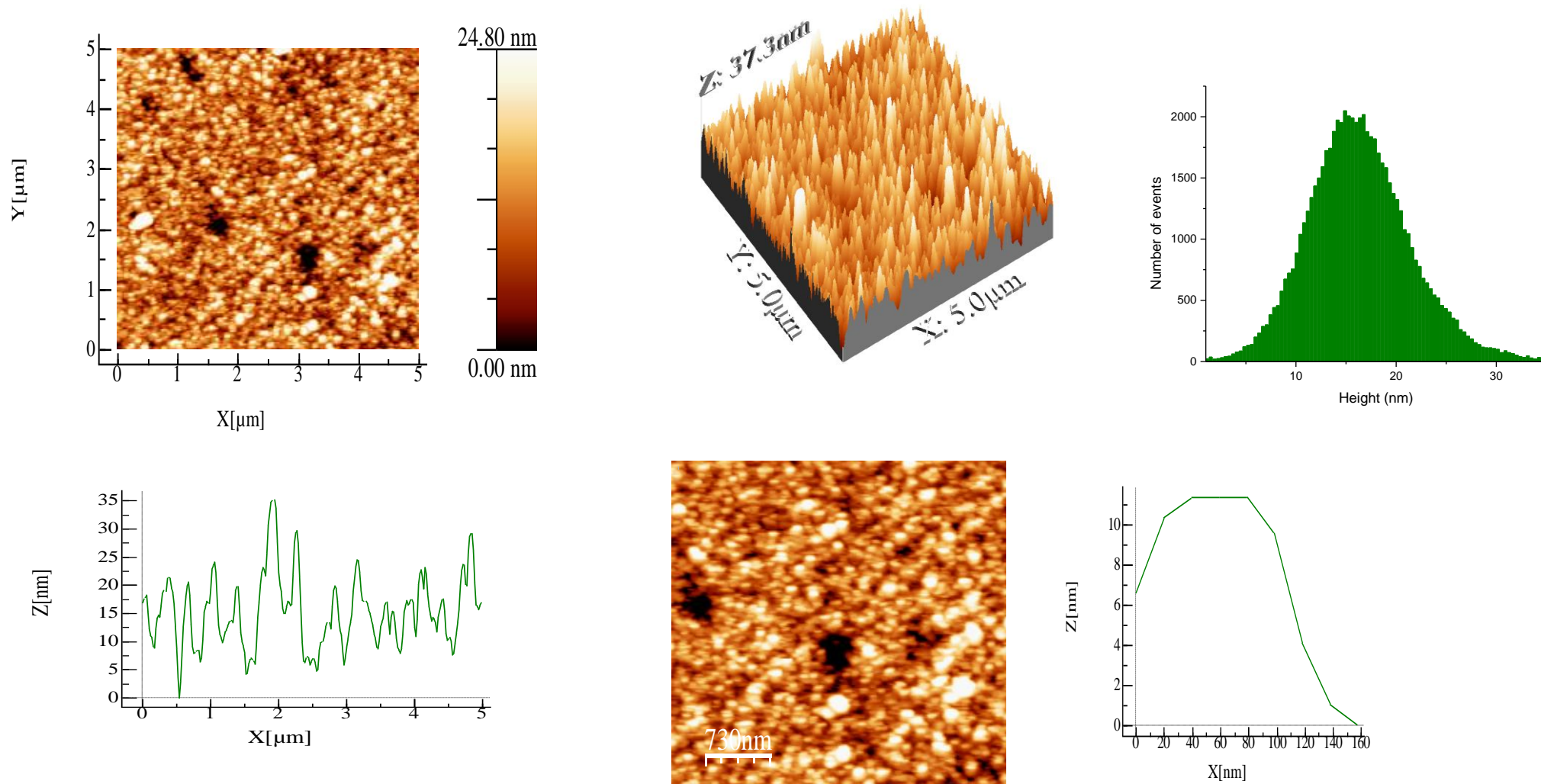




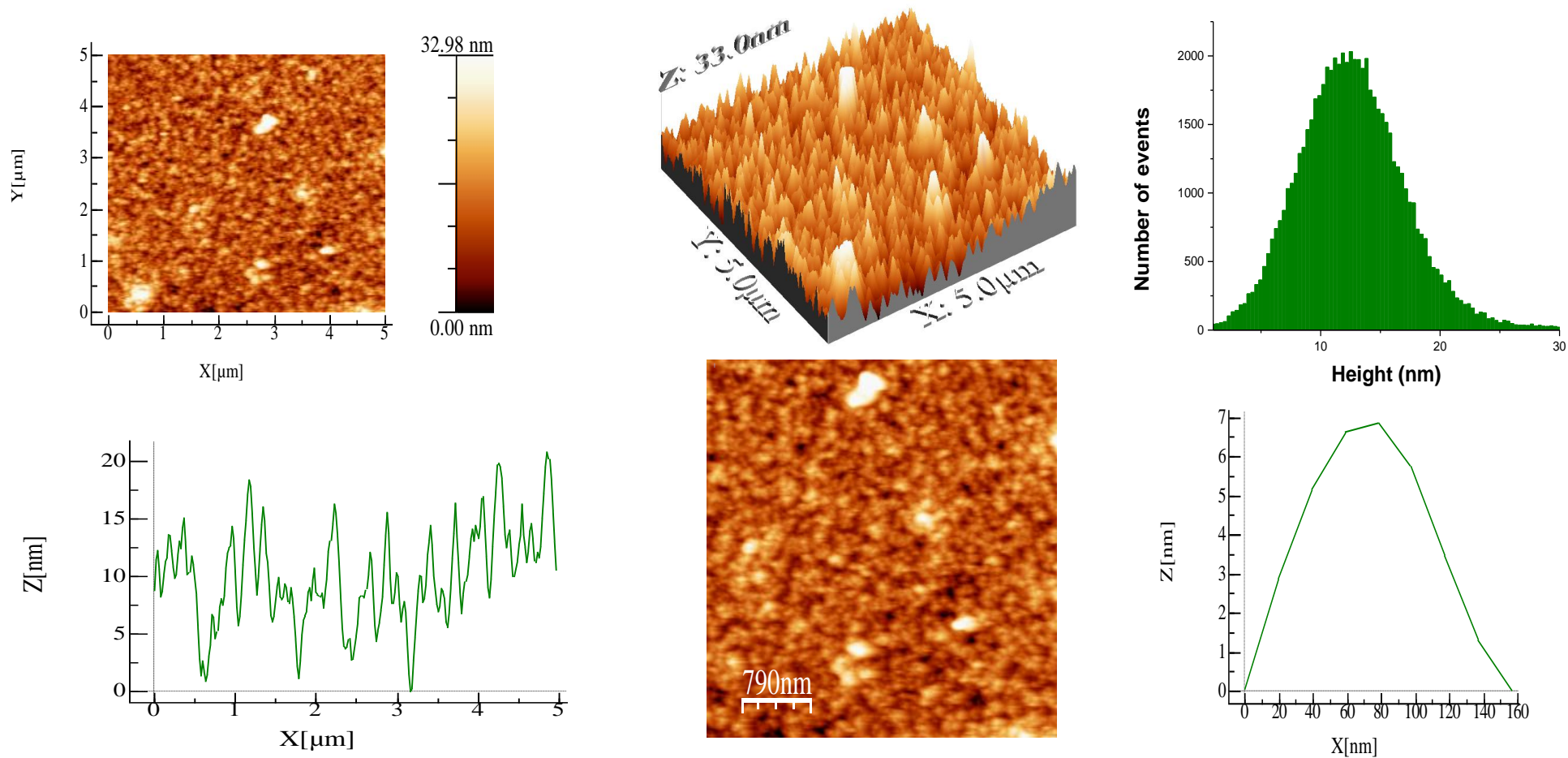
**Figure. V.2.** Images AFM correspondant à l'échantillon EV5 formé par le dépôt de vingt gouttes sur un substrat de verre dopé Al 0%. La concentration de la solution est  $C=0.05$  mol/l avec un RMS: 11.8 nm et Ra: 9.6 nm



**Figure V.3.** Images AFM correspondant à l'échantillon EV5 formé par le dépôt de vingt gouttes sur un substrat de verre dopé Al 0.5%. La concentration de la solution est  $C=0.05$  mol/l avec un RMS: 9.8 nm et Ra: 7.5 nm

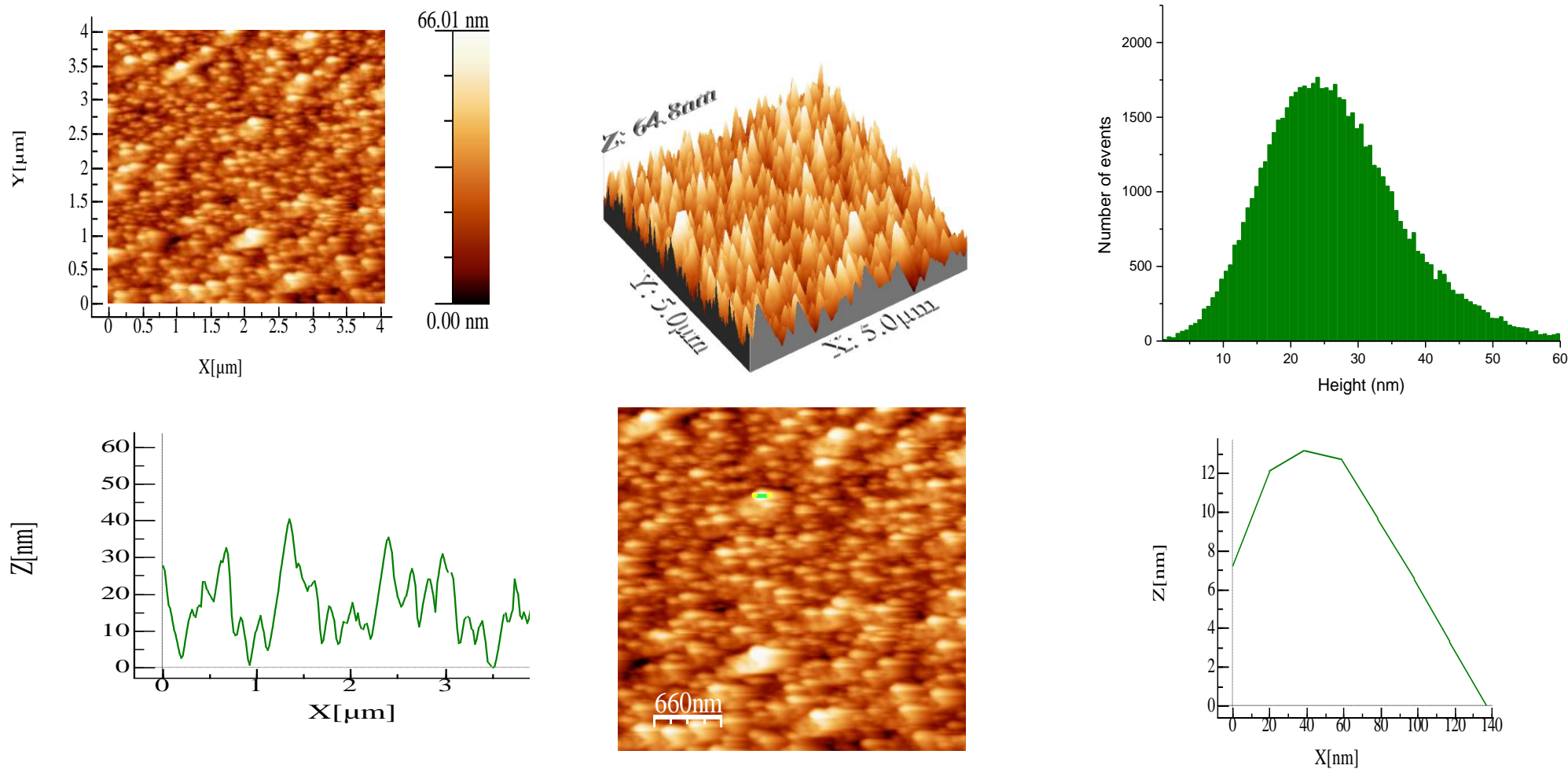


**Figure V.4.** Images AFM correspondant à l'échantillon EV5 formé par le dépôt de vingt gouttes sur un substrat de verre dopé Al 1%. La concentration de la solution est  $C=0.05$  mol/l avec un RMS: 5.3 nm et Ra: 4.1 nm



**Figure V.5.** Images AFM correspondant à l'échantillon EV5 formé par le dépôt de vingt gouttes sur un substrat de verre dopé Al 1.5%. La concentration de la solution est  $C=0.05$  mol/l avec un RMS: 4.6 nm et Ra: 3.5 nm





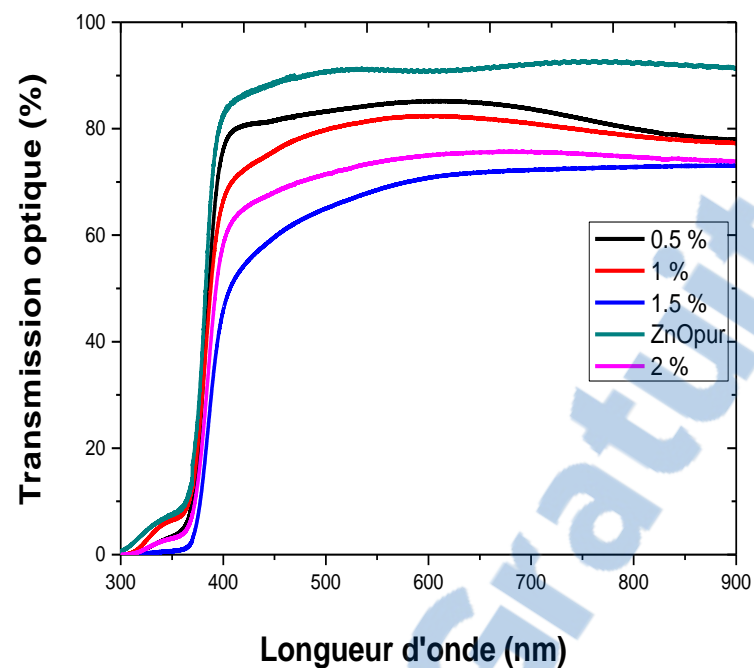
**Figure V.6.** Images AFM correspondant à l'échantillon EV5 formé par le dépôt de vingt gouttes sur un substrat de verre dopé Al 2%. La concentration de la solution est  $C=0.05$  mol/l avec un RMS: 10.3 nm et Ra: 8.1 nm.

Comme nous l'avons souhaité et attendu, nous constatons d'après ces différentes figures que le dopage a bien réduit la rugosité des surfaces. Cette rugosité et notamment la rugosité Rms diminue avec l'augmentation du taux de dopage. La surface passe d'une morphologie rugueuse vers une morphologie plus au moins lisse. Les différents profils de la hauteur Z montrent bien ce comportement.

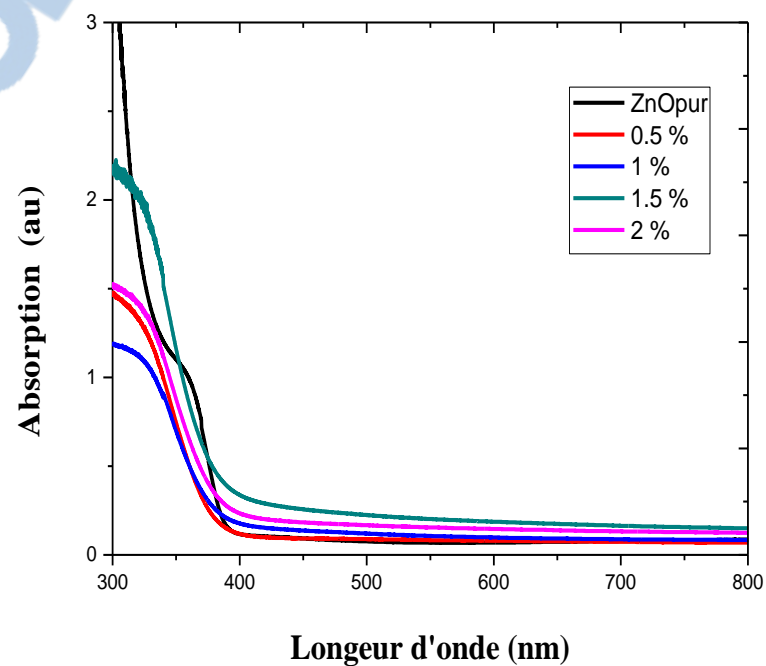
La diminution de la rugosité des échantillons est liée à la diminution de la taille des grains. L'aluminium a permis de réduire la taille des grains et par conséquent rendre la surface moins rugueuse.

### **V.1.3. Etude optique des couches de ZnO dopé Al:**

L'étude optique de nos couches de ZnO dopé Al a été réalisée en spectroscopie uv-visible. Nous sommes intéressés à l'évolution des spectres de transmittance. Les spectres de transmittance sont présentés ci-dessous (figure V.7).

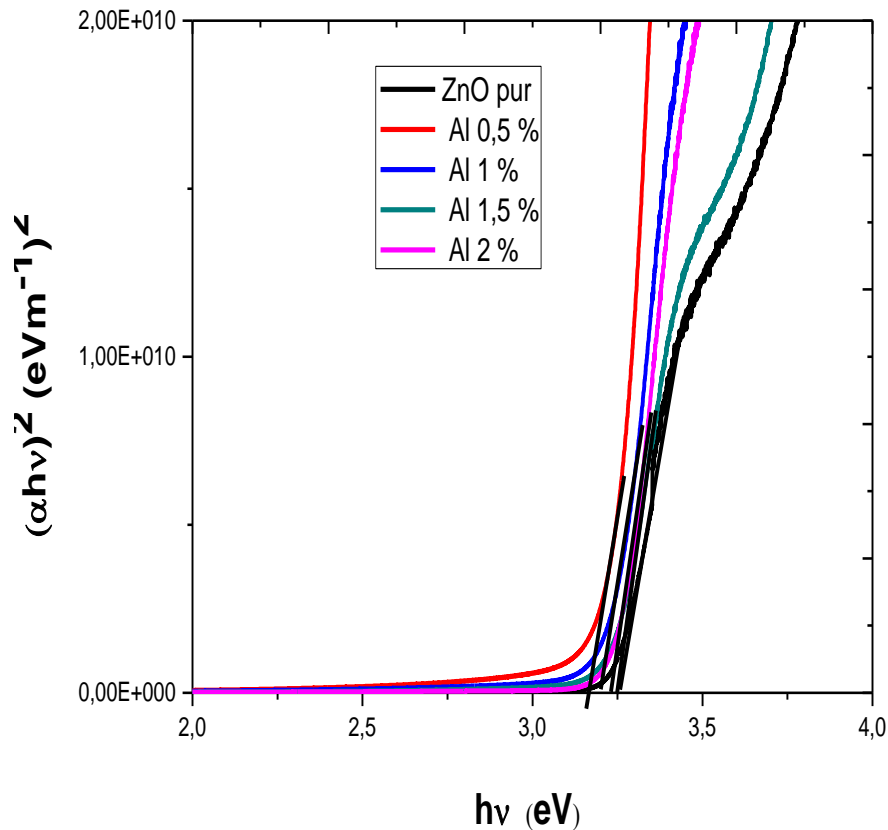


a)



b)

*Figure V.7. Spectre de transmission (a) et d'absorption (b) des échantillons de ZnO dopé Al pour un dépôt à partir d'une solution concentrée à 0.05 mole/l.*



*Figure V.8. Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons incidents pour les couches de ZnO pur et dopé Al.*

D'après ces spectres, on note que la transmittance varie de 60 à 85% montrant une bonne transparence des couches dopées dans le domaine du visible. Par ailleurs, une très faible absorptivité dans cette gamme de longueur d'onde est en bon accord avec la littérature [2]. A travers ces données optique et notamment la partie absorption, nous avons remonté au calcul du gap de ZnO dopé. Nous avons déterminé la variation du gap de 3.20 à 3.25 eV lorsque le dopage varie de 0.5 à 2 %.

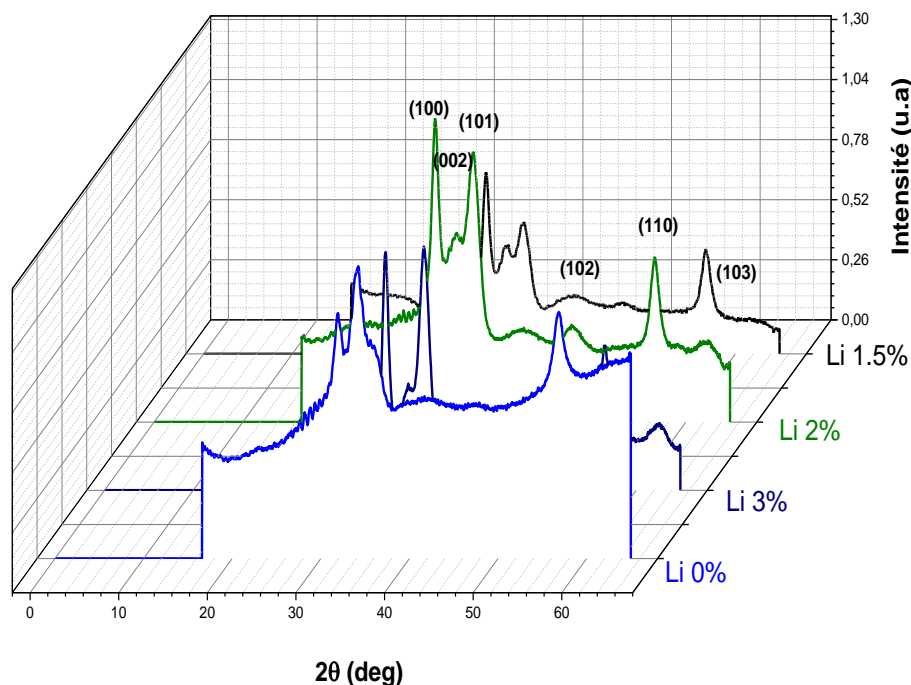


## V.2. Elaboration des couches nanométriques de ZnO dopé au lithium

Après le dopage en aluminium Al, nous avons étudiée le dopage par un métal plus léger qui est le lithium Li. Pour arriver à doper le ZnO au Li, nous avons procédé à dissoudre des quantités contrôlées de chlorure de lithium hydraté (LiCl, H<sub>2</sub>O) dans la solution de l'acétate de zinc dissoute dans du méthanol. Avec cette technique, nous avons dopé du ZnO au lithium aux taux de 1.5, 2, 2.5 et 3%. La solution est déposée par microgouttelettes sur des substrats de verre chauffés aux alentours de 100°C. Les dépôts ainsi obtenus ont été caractérisés par DRX, AFM et UV-Visible.

### V.2.1. Etude structurale

Afin de vérifier la cristallinité des couches, les dépôts ont été analysés en DRX. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure V.9.



**Figure V.9.** Spectres de diffraction des rayons X des films minces de ZnO préparés avec différentes taux de dopage de Li.

Comme dans le cas du ZnO dopé Al, les couches dopées au lithium montrent un spectre DRX semblable ou on peut constater les pics relatifs aux différents plans correspondants à la structure polycristalline. L'orientation (002) est celle qui évolue le mieux par rapport aux autres. Ce qui explique une croissance privilégiée suivant cette direction en bon accord avec la littérature [3]. En raison de sa taille, le lithium arrive facilement à s'incorporer dans le réseau.

En exploitant ces spectres et en particulier le pic (002), nous avons déterminé certaines grandeurs par les équations évoquées au chapitre IV. Ces grandeurs sont rassemblées dans le tableau V.3.

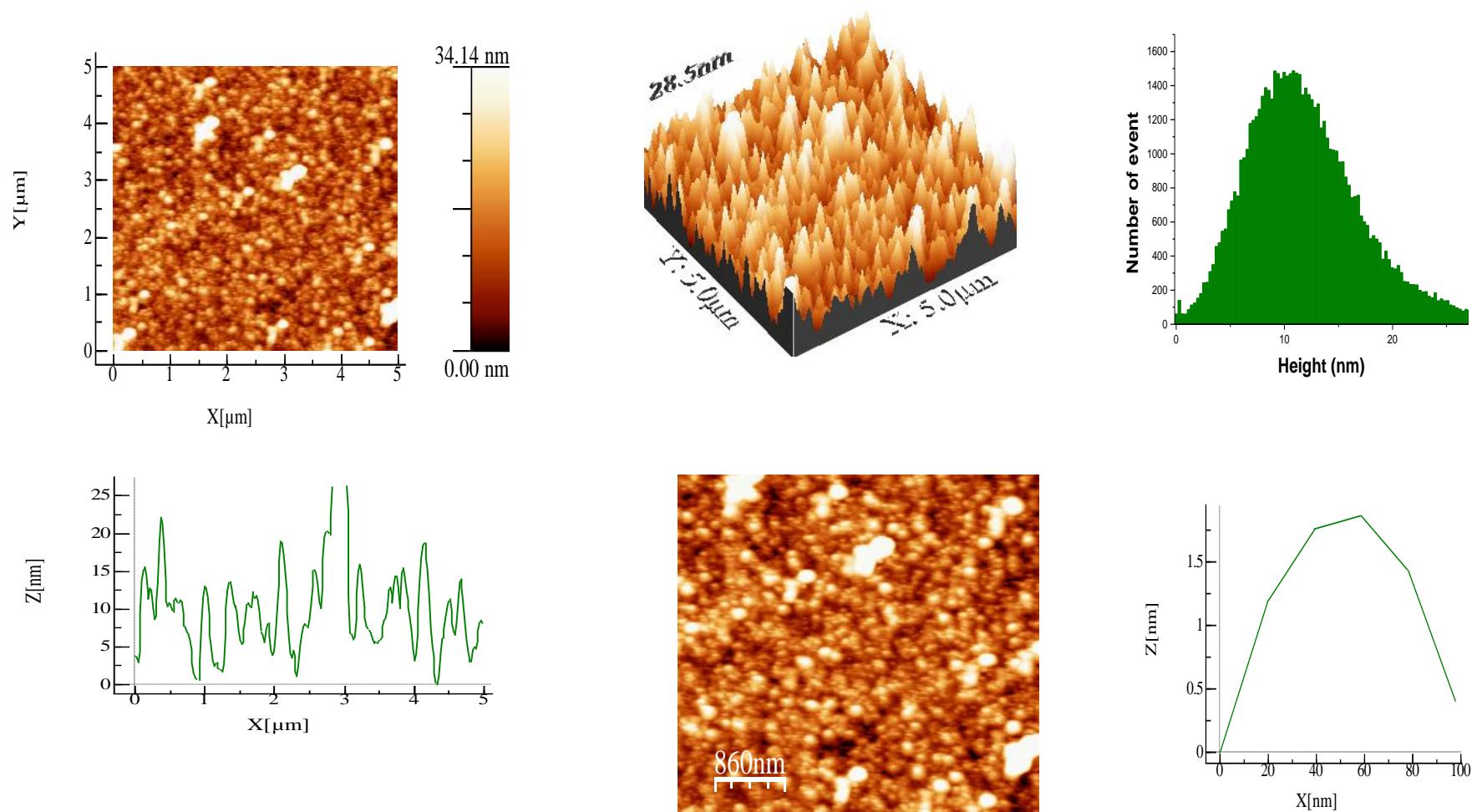
<b>Dopant Li (%)</b>	<b>Position 2θ (°)</b>	<b>La taille des grains (nm)</b>	<b>Contrainte ε (10<sup>-4</sup>)</b>	<b>Dislocation δ (10<sup>5</sup> dislocations/m<sup>2</sup>)</b>
<b>1.5 %</b>	34.052	89.024	40.63	12.617
<b>2 %</b>	34.204	89.057	40.62	12.608
<b>3 %</b>	34.357	89.095	40.60	12.597

**Tableau V.3.** Valeurs de la taille des grains, la contrainte et la densité de dislocation.

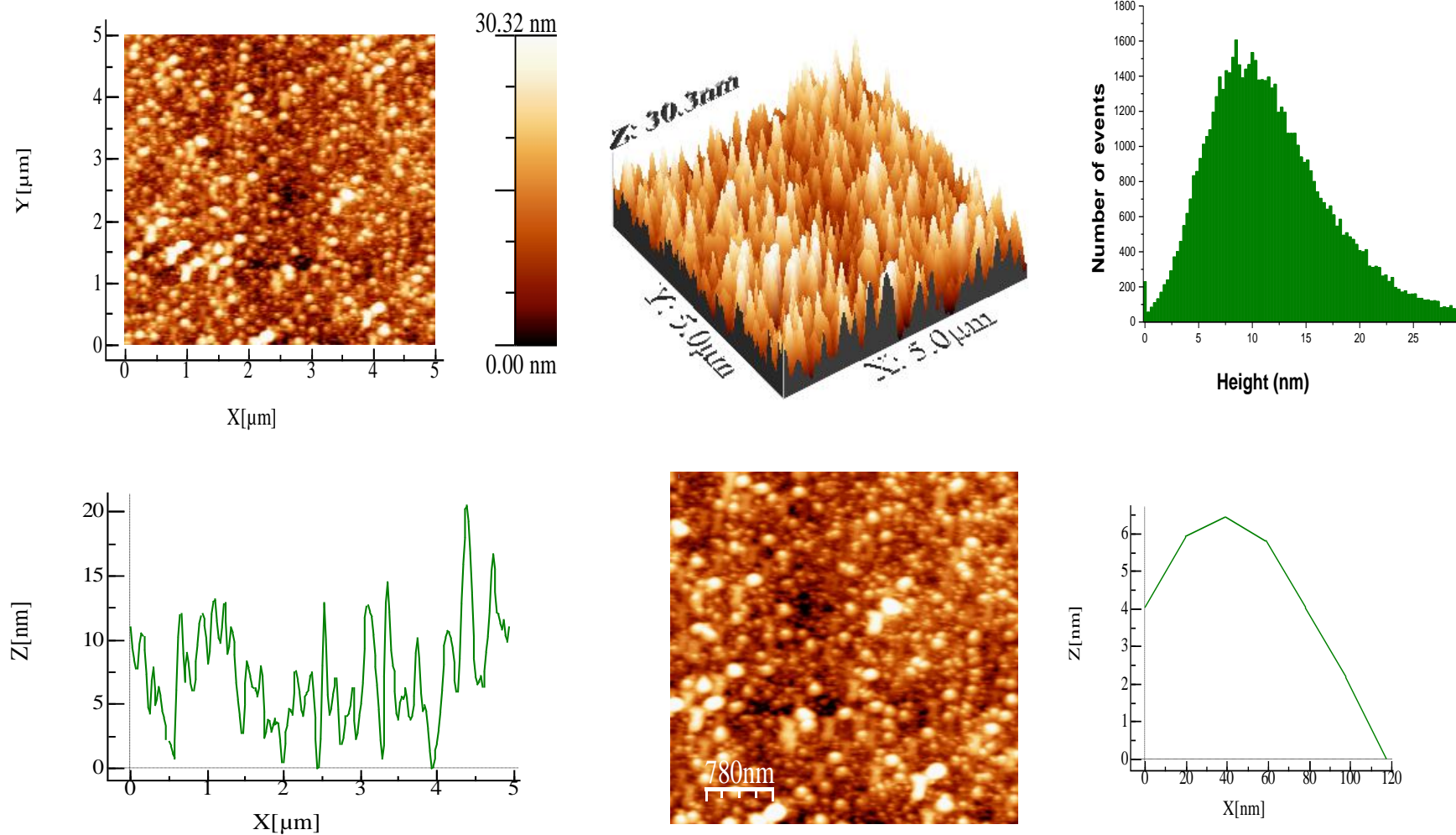
D'après ces valeurs, nous constatons que ni la taille des grains, ni les contraintes, ni les défauts linéaires n'évoluent avec le dopage. Nous pensons que les concentrations du dopage ne sont pas suffisantes pour affecter ces propriétés.

### **V.2.2. Etude morphologique**

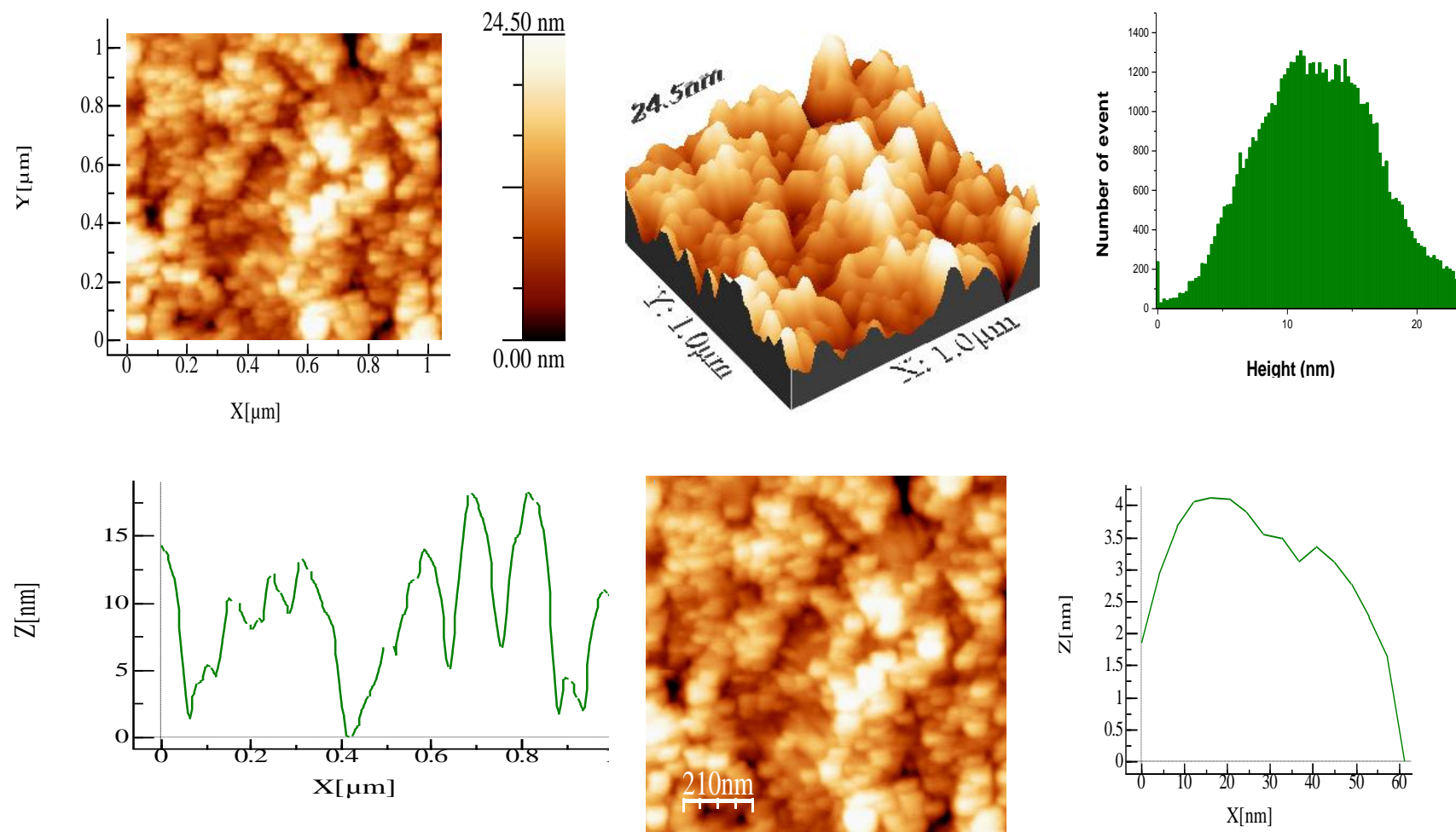
La morphologie des couches de ZnO dopé Li a été obtenue en analyse AFM. Les images correspondantes aux différents taux de dopage sont illustrées par les figures suivantes:



**Figure V.10.** Images AFM correspondant à l'échantillon EV5 formé par le dépôt de vingt gouttes sur un substrat de verre dopé Li 1.5%. La concentration de la solution est  $C=0.05$  mol/l avec un RMS: 5.7 nm et Ra: 4.4 nm



**Figure V.11.** Images AFM correspondant à l'échantillon EV5 formé par le dépôt de vingt gouttes sur un substrat de verre dopé Li 2%. La concentration de la solution est  $C=0.05$  mol/l avec un RMS: 6.0 nm et Ra: 4.7 nm



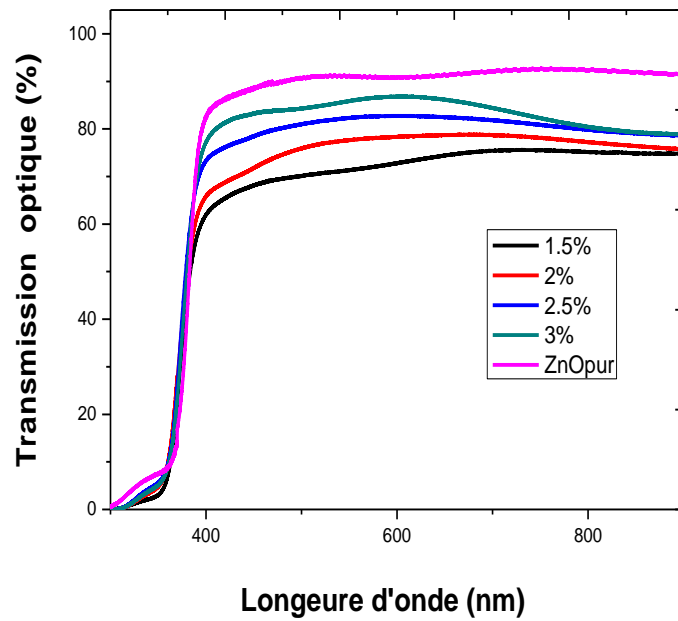
**Figure V.12.** Images AFM correspondant à l'échantillon EV5 formé par le dépôt de vingt gouttes sur un substrat de verre dopé Li 3%. La concentration de la solution est  $C=0.05$  mol/l avec un RMS: 4.8 nm et Ra: 3.9 nm

D'après ces différentes images, nous avons déterminé la rugosité Rms. Cette dernière diminue et augmente avec le taux de dopage. Dans certaines régions des échantillons, le dépôt apparaît plus rugueux quand le dopage augmente. Cette observation peut être expliquée, comme en DRX, par le faible taux de dopage qui n'affecte pas tous le réseau et par conséquent son effet n'apparaît pas tellement sur les images AFM.

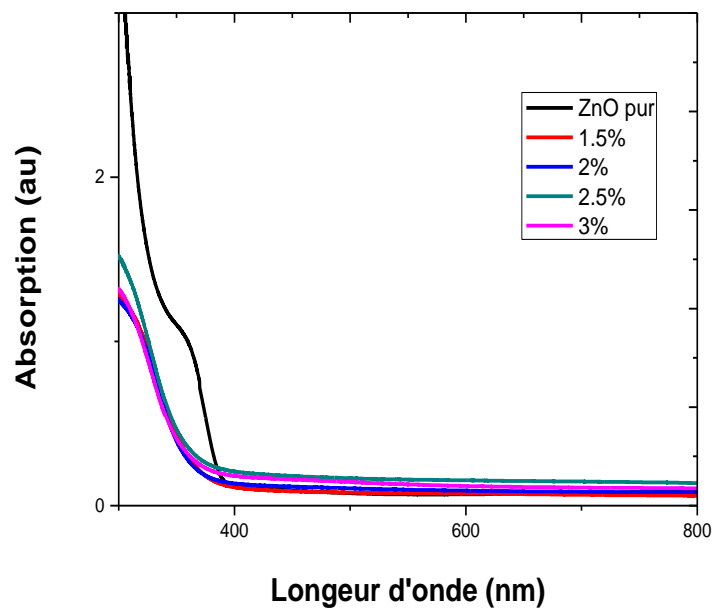
### **V.2.3. Etude optique**

Pour voir si nos dépôts sont transparents, nous avons caractérisé les couches de ZnO dopé au Li par spectroscopie uv-visible. Les spectres de transmission sont sur la figure V.13. Contrairement à ce que nous avons observé en DRX et en AFM, les spectres de transmittance apparaissent dépendants du taux de dopage. Nous relevons une transmittance qui varie de 60 à 80% lorsque le dopage varie de 1.5 à 3 %.

L'exploitation des courbes d'absorption nous a permis de déterminer le gap de ZnO dopé Li. Nous avons relevé une variation du gap optique  $E_g$  qui passe de 3.38 à 3.34 eV ce qui a été expliqué par d'autres auteurs [4]. Cette diminution est expliquée par l'introduction de lithium dans des états énergétique dans le gap.

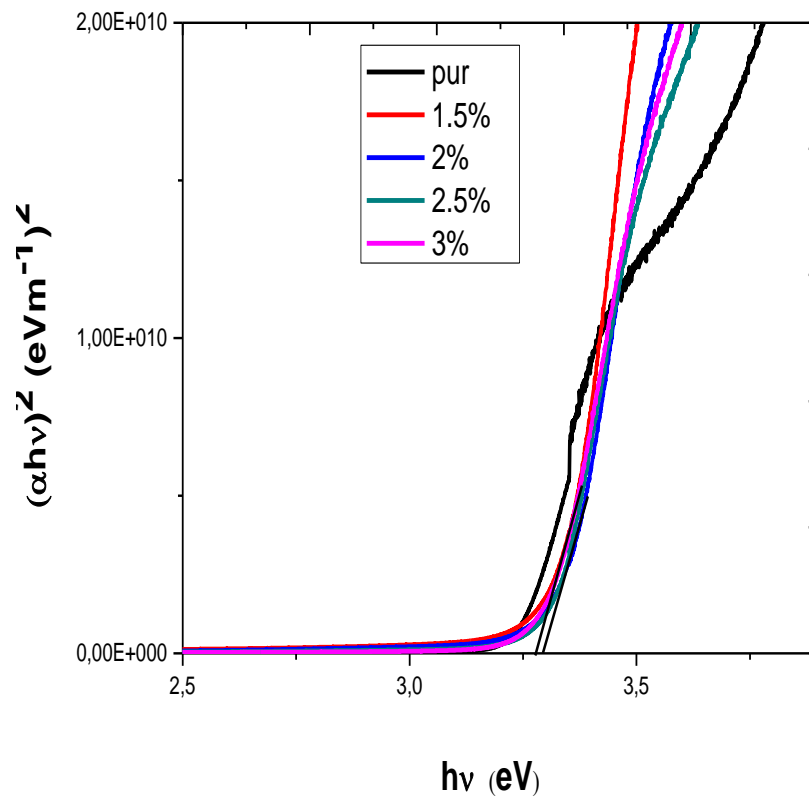


a)



b)

**Figure V.13.** Spectre de (a) transmission et (b) d'absorption de quartes échantillons de ZnO dopé Li de différentes taux de dopages 1.5-2-2.5-3% pour une concentration de  $C=0.05$  mole/l.



*Figure V.14. Carrés du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents pour les couches de ZnO pur et dopé Li.*



## Bibliographie du chapitre V

- [1] H. Kin, A. Pique, Jshorwitz, H. Murata, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore, D.B. Chresey, *Thin Solid Films*, 377-378 (2000) 798.
- [2] J. Wang, L. Meng, Y. Qi, M. Li, G. Shi, and M. Liu, The Al-doping contents dependence of the crystal growth and energy band structure in Al:ZnO thin films, *Journal of Crystal Growth*, 2305-2308 (2009) 311.
- [3] L. Hui-hui, H. Yun-xia, L. Zhi-min, Y. Yin-hua, Z. Shu-yuan, Preparation and infrared emissivities of alkali metal doped ZnO powders, *Journal of Central South University*, 21 (2014) 3449–3455.
- [4] M. Salah, S. Azizi, A. Boukhachem, C. Khaldi, M. Amlouk, Structural, morphological and optical study of Li doped ZnO thin films on glass substrates by the spray pyrolysis technique, *Journal Control, Energy Electrical Engineering*, 3-1 (2016) 62-66.

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse des couches minces nanométriques de ZnO pur et dopé par la méthode chimique dite de « microgouttelettes ». Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par une série de méthodes expérimentales adaptées à l'étude des couches minces de dimensions nanométriques. Pour parvenir à réaliser ces couches, nous avons utilisé comme précurseur l'acétate de zinc [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH}, 2\text{H}_2\text{O})$ ] en poudre que nous avons dissoute dans du méthanol [ $\text{CH}_3\text{OH}$ ]. La quantité de poudre de l'acétate de zinc et le volume du méthanol sont choisis de façon précise pour le calcul des différentes concentrations. Une série d'échantillons a été réalisée en jouant sur plusieurs paramètres comme la concentration, le nombre de gouttelettes qui définit l'épaisseur la nature du substrat (verre ou silicium), la température des substrats, la nature des éléments dopants,....

Les films de ZnO synthétisés ont fait l'objet de caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie à force atomique (AFM) pour l'étude structurale et morphologique. La spectroscopie Auger (AES) et la spectroscopie de photoélectrons (XPS) ont permis de contrôler la composition chimique du ZnO. La transparence des couches minces nanostructurées a été suivie par l'ellipsométrie, par la spectroscopie uv-visible et par la photoluminescence (PL).

La diffraction des rayons X a montré que nos échantillons présentent une structure cristalline typique du ZnO qui cristallise dans la phase wurtzite. D'après la diffraction des plans enregistrés en DRX, la croissance de ZnO se fait préférentiellement suivant la direction [002]. Le pic (002) est dépendant de la concentration, de l'épaisseur et du taux de dopage. La

morphologie et la topographie de la surface des couches de ZnO étudiées en AFM ont montré des images rugueuses et texturées. La rugosité ainsi que la texture des surfaces sont également dépendant des paramètres comme la concentration de la solution, de la nature du substrat, de la température du substrat,...

La spectroscopie des électrons Auger (AES) et de photoélectrons (XPS) montrent bien que les couches déposées sont composées de Zinc et de l'oxygène ce qui prouve que les dépôts réalisés forment le composé ZnO. Du point de vue stœchiométriques, rapport entre le signal Auger du zinc et de l'oxygène ( $I_{Zn-LMM}/I_{O-KLL}$ ) est supérieur ou égal à 1. Ce rapport montre qu'on a plus d'oxygène que de zinc dans les couches formées. Nous privilégions un composé de type  $Zn_xO_2$  déficient en Zn ( $x < 1$ ).

Les techniques optiques: ellipsométrie, uv-visible ou de photoluminescence utilisées pour contrôler la transparence des couches de ZnO, ont permis de déterminer les coefficients de réfraction et d'absorption, de montrer une transparence élevée de l'ordre de 80% typique des oxydes transparents, et de déterminer la valeur du gap de l'ordre de 3.22 eV correspondant au ZnO. Les défauts physiques comme la position en sites interstitiels des ions  $Zn^{2+}$  ou des lacunes d'oxygène sont révélés en photoluminescence.

Le dopage des couches par des atomes de différentes masses (léger et lourd) comme le lithium Li (masse = 7.0 g/mol) ou l'aluminium Al (masse = 27.0 g/mol) ont permis d'améliorer la structure des couches de ZnO. La structure cristalline correspond bien au ZnO, les surfaces sont moins rugueuses, les grains sont d'environ 90 nm. Les propriétés optiques sont également améliorées par le dopage.

Il faut noter que le dopage n'a pas été largement étudié, ce qui nous laisse envisager des perspectives pour compléter ce travail. La première est de voir l'effet du milieu dans lequel

l'acétate de zinc est dissoute (méthanol, eau,...) en utilisant des concentrations plus grandes que celle utilisées dans cette partie afin de mettre en évidence leurs influences sur la taille des grains. La seconde perspective concerne le dopage, nous envisageons utiliser des éléments dont la masse atomiques est intermédiaire entre la masse du lithium et de l'aluminium. Un dopage aux éléments lourds est aussi programmé pour une étude de la conductivité électrique.

## Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse chimique des couches minces nanométrique par la technique «dite de microgouttelettes». Cette méthode a permis d'obtenir des couches de ZnO de bonne qualité déposées sur des substrats de verre et de silicium. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par la diffraction des RX qui a montré une cristallisation avec une orientation préférentielle suivant la direction (002). La microscopie à Force Atomique (AFM) a révélé une rugosité qui se réduit avec l'augmentation de la concentration. Les mesures optiques à partir des spectres de transmittance ont montré que les couches sont transparentes. En photoluminescence (PL) nous avons permis de mettre en évidence les défauts liés soit aux lacunes d'oxygène ou à la présence des atomes de zinc ( $Zn^{2+}$ ) en position interstitielle. Nous avons choisi deux éléments différents l'aluminium (Al) et le lithium (Li) pour le dopage. La structure cristallographique des couches obtenues est améliorée, la topographie observée en AFM montre une surface moins rugueuse et les propriétés optiques sont typiques des couches dopées. Ces résultats ouvrent des perspectives qui consistent à doper les couches de ZnO avec d'autres éléments.

### Mots-clés:

Synthèse de ZnO; Microgouttelettes; AFM; PL; Rugosité; Concentration; Transmittance; Atomes; Aluminium; Lithium.