

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université de Batna 2
Faculté de Technologie
Département d'Electronique



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité: Electronique

OPTION

Microélectronique

Par

BOUKHENOUDA Noureddine

Thème

**Contribution à l'étude des propriétés
des films minces à base de ZnO**

Soutenue le : 22 /06/2017

Devant le jury composé de :

M. OUNISSI Abdelhamid	Prof.	Université de Batna 2	Président
M. MAHAMDI Ramdane	Prof.	Université de Batna 2	Rapporteur
M. RACHEM Djamil	M.C.A	Université d'Oum El-Bouaghi	Co-Rapporteur
M. DJEFFAL Fayçal	Prof	Université de Batna 2	Examineur
M. CHAABI Abdelhafid	Prof	Université de Constantine 1	Examineur
M. BOURIDAH Hachemi	Prof	Université de Jijel	Examineur

Remerciements

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire des composants actifs et matériaux à l'Université L'arbi ben M'hidi d'Oum El Bouaghi. Je remercie sincèrement son directeur Monsieur le Professeur Mourad ZAABAT de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie vivement mon encadreur de thèse Monsieur Ramdane MAHAMDI, Professeur à l'Université de Batna 2, pour avoir proposé et dirigé ce travail efficacement, ses observations m'ont été précieuses pour amender ce mémoire, toutes ces compétences, ses qualités humaines, son optimisme et son amitié m'ont été d'un soutien inestimable au cours de ces années. Je le remercie pour toute son aide précieuse particulièrement pour le temps consacré au cours de toutes les étapes de ce manuscrit. Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche, et pour m'avoir permis de mener avec succès ce travail de thèse. Ses compétences scientifiques, ses qualités humaines, sa disponibilité et son aide précieuse au quotidien en font un encadrant exceptionnel.

Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à Monsieur Djamil RACHEM, membre au Laboratoire des composants actifs et matériaux et Maître de conférences à l'Université L'arbi ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, co-directeur de ce travail de thèse, pour sa sympathie, sa disponibilité, ses idées et conseils, ainsi que pour son aide précieuse de tous les jours.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Abdelhamid OUNISSI, Professeur à l'Université de Batna 2 pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en me faisant l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Fayçal DJEFFAL, Professeur à l'Université de Batna 2 en acceptant d'être examinateur de ma soutenance.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Hachemi BOURIDAH, Professeur à l'université de Jijel, pour avoir accepté d'être examinateur de ma soutenance.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Abdelhafid CHAABI Professeur à l'université de Constantine, pour avoir accepté d'être examinateur de ma soutenance.

Je désire exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur A. Benmounah Professeur de l'unité de recherche matériaux, procédés et environnement, et responsable de l'équipe de recherche "Rhéologie des milieux dispersés, de l'Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, pour ses aides dans la caractérisation structurales par DRX.

Je suis également reconnaissant à mes nombreux collègues pour l'aide morale qu'ils m'ont accordé.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À mon père,

À la mémoire de ma mère,

À ma femme,

À mes enfants Mehdi et Khadîdja,

À tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour,

Et à tous ceux qui m'ont soutenue

Abstract

In this work, sol-gel dip-coating technique was used to elaborate both pure ZnO and Al-doped ZnO thin films. These latter have been deposited onto glass substrates. The impact of the Al concentration on the structural, optical, surface morphological and electrical properties on the performances elaborated samples was investigated using different techniques such as: X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrometry, atomic force microscopy (AFM), and Hall Effect measurement. The XRD results showed that all films crystallized under hexagonal wurtzite structure and presented a preferential orientation along the c-axis, where the grain size decreased with the increasing of Al concentration in this case, and the obtained grain sizes are estimated around of 34 nm. The topological analysis by AFM shows that the surface morphology is highly affected by the Al concentration, where a better surface quality has been observed for an Al concentration value equals to 3% (low grain size and high roughness (RMS)). Moreover, the sample exhibits high quality of the surface morphology for Al concentration values more than 5%, the maximum for both RMS and the grain size can be reached with 3% and 5% Al-doping concentration, respectively. In addition, highest transparency has been recorded for the same Al concentration value; that the impact of the Al doping on the ZnO thin film optical proprieties becomes significant for Al concentration value superior to 5%, where the recorded minimum band gap is 3.30 eV. The Hall measurements exhibits that better performance properties have been recorded at 5% Al-doping concentration, where the ZnO thin films exhibit a resistivity value equals to 1.64104 Ω .cm.

Versatile structures based on dissimilar metallic nano-particles (Ag, Au, Ti, Al) are proposed to enhance the ZnO thin film optical performance for both optoelectronic and environment monitoring applications. An Exhaustive study of the proposed structure including metallic nano-particles has been performed numerically, in order to evaluate the optical behavior of the proposed ZnO thin films against the conventional design for optoelectronic applications. The numerical computations reveal that the proposed design exhibits an outstanding capability in improving the overall device optical parameters. In addition, the proposed device with Al metallic nano-particles offers superior absorbance as well as lower reflectance as compared to the conventional design.

Key words: Sol-gel dip-coating, doped ZnO, optoelectronic, transmittance, RMS, solar cells, resistivity, grains, nanoparticles.

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons élaboré des couches minces, du ZnO non dopé, et dopé aluminium (0%, 3% , 5% et 10%) par voie chimique "sol-gel Dip Coating" sur des substrats de verre. Les couches obtenues sont calcinées à une température de 500°C, et ont été analysées par diverses techniques de caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique.

L'étude des propriétés morphologiques et structurales des différents échantillons nous montre que les couches minces du ZnO non dopé et dopé Al sont polycristallines avec une structure hexagonale de type Wurtzite et une direction préférentielle suivant (002).

Les images par microscopie à force atomique (AFM) montrent que la surface des films dopés est fortement affectée par la concentration en aluminium où une meilleure qualité de surface a été observée, pour 3% Al, (faible taille de grains et une rugosité considérablement élevée). Le maximum de la RMS et la taille de grains sont obtenues à des dopages d'Al de 3% et 5%. De plus, l'impact de la concentration du dopage d'aluminium, sur les propriétés structurales, optiques, morphologiques et électriques des échantillons élaborés a été examiné.

Les mesures électriques par (Effet Hall) ont montré que tous les couches préparées dans cette études sont semi-conductrices de type n, et que le dopage en aluminium augmente la concentration des porteurs de charge et réduit la résistance. Une résistivité électrique minimale de l'ordre de $1,64.10^4 \Omega \text{ cm p}$ ou un taux de dopage égale à 5% d'Al a été obtenue. L'étude des propriétés optiques et électriques a montré que nos couches sont très prometteuses dans le domaine des cellules solaires.

L'impact de l'implémentation des nanoparticules métalliques sur le comportement électrique et optique des couches minces à base de ZnO a été étudié numériquement en se basant sur la résolution directe des équations de Maxwell données par la méthode de différence finie en temps et en espace (FDTD). La conception optimisée montre une de forte absorption et faible réflexion, ce qui permet d'utiliser ce nouveau type de films comme une couche absorbante pour l'élaboration des cellules photovoltaïques à faible cout.

Mots clés : Sol-gel dip-coating ; ZnO dopé Aluminium ; optoélectronique; transmittance; RMS; cellules solaires, résistivité; grains; nanoparticules.

ملخص

في هذا العمل قمنا بإعداد شرائح رقيقة من أكسيد الزنك وأكسيد الزنك مطعم بالألمنيوم (3% و 5% و 10%) موضوعة على حوامل من الزجاج بواسطة تقنية سول جال من نوع جذب (غمس). عملية التشخيص تمت بعدة تقنيات البنيوية، المورفولوجية؛ الضوئية والكهربائية. قد تم تحليل هذه الشرائح بواسطة تقنيات مختلفة: انحراف الأشعة السينية (DRX)؛ مجهر القوة الذرية (AFM) ومقياس الأطياف في المجال المرئي والفوق البنفسجي (UV-Visible) واثر هول. التشخيص بالأشعة السينية بتقنية RX يوضح أن الشرائح الرقيقة المنجزة ذات بنية بلورية من النوع (wurtzite). تحليل الطوبوغرافيا بواسطة مجهر القوة الذرية يدل على أن الشرائح المطعمة لديها مورفولوجيا بلورية مماثلة تتألف من حبيبات متطابقة نوعا ما متأثرة جدا بتركيز الألمنيوم و تملك سطح عالي الجودة وهذا نشاهده تحديدا عند المقدار 3% عند التطعيم بالألمنيوم. في المجال المرئي - متوسط النفاذية الضوئية لجميع الشرائح المطعمة بالألمنيوم تتراوح ما بين 79-80%؛ طاقة فجوة النطاق تزيد بزيادة التطعيم بالألمنيوم، القياسات الكهربائية بطريقة هول أظهرت أن العينات لديها مقاومة كهربائية تقدر حوالي $1.64 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ عند قيمة من التطعيم تساوي 5%. قياس الكهرباء تحت تأثير الضوء الفوق البنفسجي أعطت نتائج جيدة للعينات كما أظهرت أن التطعيم بالألمنيوم يحسن بنسبة عالية مردود الظاهرة وأظهرت دراسة الخصائص البصرية والكهربائية التي تحصلنا عليها بأن لدينا عينات واعدة جدا في مجال الخلايا الكهروضوئية.

تأثير عملية زرع الجزيئات النانومترية على الخصائص الكهربائية و الضوئية للشرائح الرقيقة من نوع ZnO قد تم دراسته باستعمال النمذجة الرقمية معتمدين على الحل المباشر لمعادلة ماكسويل (Maxwell) المعطاة في المجال الفضاء الزمني.

التصميم الأمثل يبين إمكانية تحسين الامتصاص الضوئي و تقليل الانعكاس و الذي يسمح باستعمال هذه الرقائق في المجالات الكهروضوئية زهيدة الثمن.

الكلمات المفتاحية : طريقة السول جال مع تقنية الغمس والجذب، الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك المطعمة بالألمنيوم، الخصائص الضوئية، المقاومة، مجهر القوة الذرية، الكهرباء تحت تأثير الضوء، الألواح الشمسية.

Sommaire

REMERCIEMENTS.....	II
DEDICACE	III
ABSTRACT.....	IV
RESUME	V
ملخص	VI
SOMMAIRE	VII
INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'INTRODUCTION GENERALE.....	6
CHAPITRE I GENERALITES SIMPLIFIEES SUR L'OXYDE DE ZINC	9
I.1 .INTRODUCTION.....	9
I.2. L'OXYDE DE ZINC : PROPRIETES ET APPLICATIONS.....	9
I.2.1. Propriétés structurales	9
I.2.2 Propriétés optiques	12
I.3. TECHNIQUES DE DEPOT DES COUCHES MINCES	16
I.3.1. Méthodes chimiques.....	17
I.3.1.1. Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD).	17
I.3.1.2. Spray pyrolyse.....	18
I.3.1.3. Voie sol-gel.	19
I.3.2. Méthodes physiques.	22
I.3.2.1. Evaporation.	22
I.3.2.2. Epitaxie par jet moléculaire (EJM).	23
I.3.2.3. Pulvérisation cathodique.	24
I.3.2.4. Ablation laser pulsé (PLD).....	25
I.4. PRINCIPAUX AVANTAGES DU ZNO.	26
I.5. DIFFERENTS TYPES DE DEFAUTS DANS LE ZNO	27
I.6 INTERET TECHNOLOGIQUE DE ZNO.	27
I.7. APPLICATIONS DE L'OXYDE DE ZINC :.....	27
I 8. CONCLUSION	29
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I	30
CHAPITRE II TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATIONS	33
.....	33
II.1. INTRODUCTION	34
II.2.LA TECHNIQUE "SOL-GEL"	34
II.2.1. Définition	34
II.2.2.Procédé	35
II.2.3.Trempage-Tirage ou dip-coating.....	37
II.2.4. Techniques expérimentales	37
II.2.4.1. Choix des substrat du dépôt	38
II.2.4.2. Nettoyage des substrats.....	38
II.2.4.3.Eléments chimiques intervenant dans la manipe	39
II.2.4.4.Préparation des solutions non dopés	39

II.2.4.5. Dopage du ZnO.....	39
II.2.4.6. Préparation des solutions dopées Aluminium.....	40
II.3. DEPOT DES COUCHES MINCES PAR DIP-COATING	40
II.4. SECHAGE ET RECUIT DES COUCHES MINCES.	42
II.5. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.	43
II.5.1. Caractérisation structurales	44
II.5.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	44
II.5.1.2. Caractérisation morphologique par (AFM)	47
II.5.2. Caractérisation optique par Spectrophotométrie UV-Visible	49
II.5.2.1. Détermination de la largeur de la bande interdite	51
II.5.2.2. Mesure de l'épaisseur	51
II.5.3. Caractérisation électriques par Effet Hall	52
II.6. CONCLUSION	53
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II.....	54
CHAPITRE III RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS.....	56
III.1. LES CARACTERISTIQUES STRUCTURALES ET MORPHOLOGIQUES	57
III.1.1. Analyse par les rayons X	57
III.1.1.1. Analyse des Couches mince de ZnO non dopées.....	58
III.1.1.2. Analyse des couches minces de ZnO dopé Aluminium	59
III.1.1.3. Effet du dopage.....	61
III.1.1.4. Taille des grains.....	62
III.1.1.5. Etude des contraintes.....	65
III.2. L'ANALYSE MORPHOLOGIQUE DES COUCHES PAR LA MICROSCOPIE AFM - TOPOLOGIES DES COUCHES.	65
III.3. ANALYSE DES PROPRIETES OPTIQUES PAR UV-VISIBLE.....	69
III.3.1. Analyse des couches minces pures	69
III.3.2. Analyse des couches minces dopées Aluminium (3%,5% et 10%).....	70
III.3.3. Effet du dopage	71
III.3.4. Détermination de l'énergie de gap E_g pour les couches minces du ZnO dopé Al	72
III.4. ANALYSE DES PROPRIETES ELECTRIQUES PAR EFFET HALL.....	76
III.5. FIGURE DE MERITE : FOM	78
III.6. CONCLUSION	81
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III	82
CHAPITRE IV AMELIORATION DES PERFORMANCES OPTIQUES DES COUCHES MINCES EN UTILISANT LES NANOPARTICULES METALLIQUES	85
IV.1. INTRODUCTION	86
IV.2.2. Techniques d'élaborations des nano particules métalliques.....	87
IV.2.2.1. Définitions des Nanoparticules	87
IV.2.2.2. Différents types des nanoparticules.....	88
IV.2.2.3. Procédé d'élaboration des nano matériaux.....	89
IV.2.2.3. Élaboration par voie physiques.	90
IV.2.2.4. Élaboration par voie chimiques	90
IV.3. MODELE THEORIQUE.....	91

IV.3.1 Description de la structure	91
IV.4-PARAMETRES PHYSIQUES DE LA STRUCTURE	93
IV.5.METHODE NUMERIQUE.	93
IV.6. RESULTATS ET DISCUSSION	96
IV.6.1. Analyse du spectre de la structure conventionnelle.....	96
IV.6.2. Analyse du spectre de la structure proposée.....	97
IV.7.CONCLUSION.....	102
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV	103
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES :.....	106
ANNEXE	110

***Introduction
générale***

INTRODUCTION GENERALE

Les nanotechnologies et nano sciences définissent l'ensemble des techniques visant à produire, manipuler et utiliser des objets et matériaux à l'échelle du nanomètre (10^{-9} m). Elles sont utilisées dans tous les domaines scientifiques et ont une importance mondiale qui ne cesse de croître : en 2004 l'effort mondial pour les nanotechnologies a été estimé à 8,4 milliards de dollars avec un taux de croissance annuel estimé à 40 %. Depuis juin 2005, un plan d'action pour les nano sciences et les nanotechnologies (N et N) a été lancé par la commission européenne, particulièrement dans les domaines de nanomatériaux, de la nanoélectronique et des nano-physiques [1].

Le marché des dispositifs électroniques à base d'oxyde métallique est aujourd'hui important et prévoit une croissance remarquable grâce aux applications émergentes. En effet, les couches minces d'oxyde métallique connaissent depuis de nombreuses années un intérêt industriel du fait de leurs propriétés telles que, leur caractère isolant et/ou semiconducteur, une transmission optique élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge et récemment la conception de capteurs chimiques à partir de dépôts cristallins appropriés.

Au cours de ces dernières années les oxydes transparents conducteurs jouent un rôle de plus en plus important dans le domaine de lananotechnologie. Parmi ces matériaux l'oxyde de zinc (ZnO) est actuellement l'un des oxydes les plus étudiés en littérature grâce à la grande disponibilité de la matière première dans la nature, son non toxicité pour l'environnement, sa grande stabilité thermique [2,3]et son prix très bas [4,5].

L'oxyde de zinc est un composé semi-conducteur transparent de type II.VI à grand gap direct compris entre 3,1 et 3,4 eV et une bande interdite directe à température ambiante [6]; ayant une conductivité de type n et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [7]. Il est le plus étudié en raison de ses propriétés qui font de lui le candidat potentiel approprié pour les applications nano-technologiques [8,9], sous forme des couches minces.

Le ZnO montre l'existence de la double propriété : la conductivité électrique notable et la forte transparence dans l'U.V visible et des propriétés électroniques et physiques intéressantes, qui le placent parmi les plus prometteurs dans différentes applications extrêmement divers (électronique, optique, optoélectronique, conversion photovoltaïque, catalyse, pharmacie, cosmétique.) [10], notamment les détecteurs de gaz [11,12], les électrodes transparentes conductrices [13], les guides d'onde [14], les diodes

électroluminescentes, les systèmes lasers [15], les réacteurs photo catalytiques [16], les fenêtres optiques dans les cellules solaires [17].

Les techniques de dépôts de couches minces d'oxyde de zinc sont nombreuses telles que: dépôt chimique en phase vapeur [18], pulvérisation [19], sol gel [20], magnétron sputtering [21] et spray pyrolyse [22, 23]. Cependant, les propriétés physico-chimiques et structurales de ces couches sont largement liées aux procédés et aux conditions d'élaboration.

Pour plusieurs applications dans les domaines optoélectroniques, l'amélioration des propriétés des films minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage, néanmoins, le type de dopant, son état de valence, sa position en substitution ou en interstitiel.

A cet effet, ils existent plusieurs études et résultats dans la littérature montrant qu'il est possible de doper la matrice de ZnO avec les éléments généralement métalliques selon les propriétés physiques souhaitées ; par exemple pour les propriétés optoélectroniques, nous pouvons citer l'Aluminium (Al).

Le dopage de la matrice de ZnO par les atomes d'aluminium à travers la substitution des ions Zn^{+2} par des ions Al^{3+} contribuerait à apporter respectivement des électrons libres supplémentaires dans la bande de conduction de ZnO. Ce qui permettra d'améliorer les propriétés optoélectroniques de ZnO de façon significative sans compromettre sa transparence. Ceci a conduit divers groupes de recherche à mener des investigations dans le cadre du dopage de ce matériau par les atomes d'Aluminium [24-32]

D'après la littérature Plusieurs chercheurs ont montré dans leurs études la possibilité d'amélioration des performances optiques des films minces à base de ZnO en utilisant les nanoparticules métalliques de type Argent (Ag), Or (Au), Titane (Ti) ou Aluminium (Al), pour des applications optoélectronique [33].

Les nanoparticules métalliques font l'objet d'un intérêt croissant dans divers domaines de sciences et de technologies, car ces particules individualisées possèdent bien souvent des propriétés différentes de leurs équivalentes agglomérées [34]. Elles possèdent des propriétés physiques, chimiques spécifiques différentes de celles de l'état massif dont l'intérêt est non seulement dans leurs applications technologiques mais aussi elles constituent un modèle d'étude fondamental de croissance de la matière [35].

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet de taille nanométrique (1 à 100 nm). Là encore, la définition n'est pas arrêtée. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes [35, 36].

Les nano-objets et les nanomatériaux manufacturés et destinés à des usages industriels peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. On différencie la méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) de la méthode dite « descendante » (top-down) qui sera détaillée plus tard.[37].

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail de thèse à deux aspects. Il s'agit en premier lieu d'élaborer des couches minces d'oxyde de zinc ZnO non dopées, dopées avec l'aluminium pour différentes concentrations par la technique Sol-Gel Dip coating, en vue d'améliorer ses propriétés structurales, optiques et électriques.

Et en second lieu vient l'aspect théorique concernant la construction d'un modèle numérique exacte et précis du design étudié introduisant les nanoparticules métalliques, nous exploitons le simulateur (SILVACO) ATLAS à deux dimensions, pour résoudre efficacement les équations de Maxwell [38]. Dans ce sens, on a utilisé la simulation par les technique des différences finies, en espace et en temps pour calculer des approximations numériques du champ électromagnétique, ces techniques sont souvent désignées par FDTD (Finite Différences Time Domain) dans la littérature ; autrement dit, le champ électromagnétique en chaque point de l'espace dépend de façon non connue à priori du paramètre temps [39].

Par conséquent, notre manuscrit est structuré en quatre chapitres:

Nous consacrons le premier chapitre de cette thèse à la description détaillée de l'oxyde de zinc, son intérêt technologique et ses avantages ainsi que ses propriétés structurales, physiques, chimiques; les différentes méthodes de dépôts et les applications sont bien décortiquées.

Le deuxième chapitre sera réservé à une description détaillée de l'élaboration des différentes couches dopées et par les différents concentrations Al déposées par la synthèse Sol-Gel – Dip-coating,

Nous décrivons les paramètres importants qui contrôlent les propriétés et la croissance des couches minces. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales et physiques comme la diffraction des rayons X

(DRX), la microscopie à force atomique (AFM), la spectrophotométrie UV-VIS-, la Spectroscopie et l'effet Hall y seront évoqués.

Dans le troisième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence de dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de ZnO en vue d'utiliser ces couches dans différents domaines d'applications comme la détection en UV,...

Le quatrième chapitre à caractère théorique porte sur l'amélioration des couches minces à base de ZnO en utilisant les nanoparticules métalliques. Dans ce dernier chapitre, des structures polyvalentes à base de différentes nanoparticules métalliques (Ag, Au, Ti, Al) sont proposées afin d'augmenter les performances optiques des films minces à base de ZnO en vue d'application photovoltaïques et contrôle environnemental. Une étude bien détaillée de la structure proposée impliquant les nanoparticules métalliques, a été accomplie numériquement. Dans l'objectif d'évaluer le comportement optique des films minces à base de ZnO proposées par rapport au modèle conventionnel dans le domaine de la détection des UV.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale où nous récapitulons les principaux résultats expérimentaux obtenus au cours de ce modeste travail ainsi que les perspectives envisagées.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] M Grundmann. The physics of semiconductors, An Introduction Including Nanophysics and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2ème édition, 2010.
- [2] B. J. Lokhand, and M. D. Uplane, "Structural, optical and electrical studies on spraydeposited highly oriented ZnO films" *App. Surf. Sci*, Vol. 167, pp. 243-246, (2000).
- [3] J. Mass, P. Bhattacharya, and R. S. Katiyar, "Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition" *Materials Science and Engineering*, Vol. 103, pp. 9-15, (2003).
- [4] S. M. Park, T. Ikegami, and K. Ebihara, "Investigation of Transparent Conductive Oxide Al-Doped ZnO Films Produced by Pulsed Laser Deposition" *Jpn. J. Appl. Phys*, Vol. 44, pp. 8027- 8031, (2005).
- [5] S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii and T. Minami "Transparent conducting V-co-doped AZO thin films prepared by magnetron sputtering" *Thin Solid Films*, Vol. 434, pp. 14–19, (2003).
- [6] A. Mondal, N. Mukherjee, and S. K. Bhar, "Galvanic deposition of hexagonal ZnO films on TCO glass substrate" *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 1748–1752, (2006).
- [7] L. Ma , X. Ai, X. Huang and S. Ma, "Effects of the substrate and oxygen partial pressure on the microstructures and optical properties of Ti-doped ZnO thin films" *Superlattices and Microstructures*, Vol. 50, pp. 703–712, (2011).
- [8] N. Mukherjee, S. F. Ahmed, K. K. Chattopadhyay and A. Mondal, "Role of solute and solvent on the deposition of ZnO thin films" *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 4015–4024, (2009).
- [9] C. Jagadish and S. Pearton, "Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures, processing, properties, and applications" Oxford Elsevier (2006).
- [10] Min .Guo et al; *journal of solid state chemistry*, Vol. 178, 1864-1873. (2005).
- [11] M. Sucheck, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis and G. Kiriakidis, "ZnO transparent thin films for gas sensor applications" *Thin Solid Films* Vol. 515, pp. 551–554, (2006).

- [12] R. Waclawik, J. Chang, A. Ponzoni, I. Concina, D. Zappa, E. Comini, N. Motta, G. Faglia, and G. Sberveglieri, “Functionalised zinc oxide nanowire gas sensors :Enhanced NO₂ gas sensor response by chemical modification of nanowire surfaces” *Beilstein J. of Nanotechnol*, Vol. 3, pp. 368–377, (2012).
- [13] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür and H. Morkoç, “Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices” *Superlattices and Microstructures*, Vol. 48, pp. 458–484, (2010).
- [14] H. Kim, and C. M. Gilmore, “Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices” *Applied Physics Letters*, Vol. 76, 259–261, (2000).
- [15] Diego A. Guzmán-Embús, Maria F. Vargas-Charry and Carlos Vargas-Hernández, “Optical and Structural Properties of ZnO and ZnO: Cd Particles Grown by the Hydrothermal Method” *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 98, 1498–1505, (2015).
- [16] B. N. Pawar, S. R. Jadkar, and M. G. Takwale, “Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO: B thin films” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 66, pp. 1779–1782, (2005).
- [17] S. Rani, P. Suri, P. K. Shishodia and R. M. Mehra, “Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol–gel route for dye-sensitized solar cells” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 92, 1639–1645, (2008).
- [18] H. Kavak, E. Senadım Tuzemen, L. N. Ozbayraktar and R. Esen, “Optical and photoconductivity properties of ZnO thin films grown by pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition” *Vacuum*, Vol. 83, 540–543, (2008).
- [19] Z. B. Ayadi, L. E. Mir, K. Djessas and S. Alaya, “Effect of the annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO: Al thin films” *Thin Solid Films* Vol. 517, 6305–6309, (2009).
- [20] J. Ramesh, G. Pasupathi, R. Mariappan, V. Senthil Kumar and V. Ponnuswamy, “Structural and optical properties of Ni doped ZnO thin films using sol–gel dip-coating technique” *Optik* Vol. 124, pp. 2023–2027, (2013).

- [21] H. Zhang, S. Yang, H. Liu, and Yuan Changkun, "Preparation and characterization of transparent conducting ZnO:W films by DC magnetron sputtering" *J. Semicond*, Vol.32, 043002, (2011).
- [22] S. Benramache, B. Benhaoua, and H. Bentrach, "Preparation of transparent, conductive ZnO:Co and ZnO:In thin films by ultrasonic spray method" *J. Nanostruct. Chem*, Vol. 3, (2013).
- [23] A. E. Manouni, F. J. Manjon, and M. Perales, "Effect of thermal annealing on ZnO:Al thin films grown by spray pyrolysis" *Superlattices Microstruct*, Vol. 42, pp.134– 139,(2007).
- [24]] M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A.Z. Ahmed, S. Abdulah, M. Rusop, *Opt. Mater*, Vol. 32 (2010) .
- [25] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican, *Current Applied Physics*, Vol. 12 (2012) .
- [26] M. Wang, Ka E. Lee, S. H. Hahn, E. J. Kim, S. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, C. Park, *Mater. Lett*, Vol. 61, (2007) .
- [27] Y. S. Kim, W. P. Tai, *Appl. Surf. Sci*, Vol. 253, (2007) .
- [28] Z. Q. Xu, H. Deng, J. Xie, Y. Li, X. T. Zu, *Appl. Surf. Sci*, Vol. 253 (2006) .
- [29] S. Mridha, D; Basak, *J. Phys. D: Appl. Phy*, Vol. 40, (2007) .
- [30] S. Salam, M. Islam, A. Akram, *Thin Solid Films* 529 (2013) .
- [31] M. Sahal, B. Hartiti, A. Ridah, M. Mollar, B. Mari, *Microelectronics Journal*, Vol.39 (2008) .
- [32] J. Li, J. Xu, Q. Xu, G. Fang, *J. Alloys Compd* Vol. 542 (2012) .
- [33] P. Zhanchang, T. Xinlong, H. Guanghui , et al. "Investigation of optical and electronic properties in Al–Sn co-doped ZnO thin films," *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol.16, pp. 587- 592,(2013).
- [34] C. Kumar, " Biological and Pharmaceutical Nanomaterials Nanotechnologies for life science", Ed. C. Kumar. Vol 2, (2006).
- [35] Y.L. Liu, M. K. Shipton, J. Ryan, *Anal. Chem.*, Vol.79 , (2007).
- [36] W.J. Parak, W. J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino, *Nanotechnology*, Vol.14 , (2003).

- [37] M. A. Kastner, The single electron transistor and artificial atoms, Ann. Phys. (Leipzig), Vol. 9, pp.885-894 (2000) .
- [38] Atlas User's manual, SILVACO TCAD, 2012.
- [39] A. Bendali, Equations Intégrales en Electromagnétisme, Département GMM Orientation MMN – 5ème année, INSA Toulouse – 2013/2014 .France.

CHAPITRE I
Généralités simplifiées sur
l'oxyde de zinc

I.1 Introduction

Dans ce chapitre nous donnerons une synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc (ZnO), en présentant particulièrement ses propriétés structurales, optiques et électriques. Son intérêt technologique, ses avantages, ainsi que ses techniques de dépôts (chimiques, et physiques) et de ses nombreuses applications sous forme de couches minces et sous forme de poudres.

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de «Zincite», mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (Figure I.1). L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain

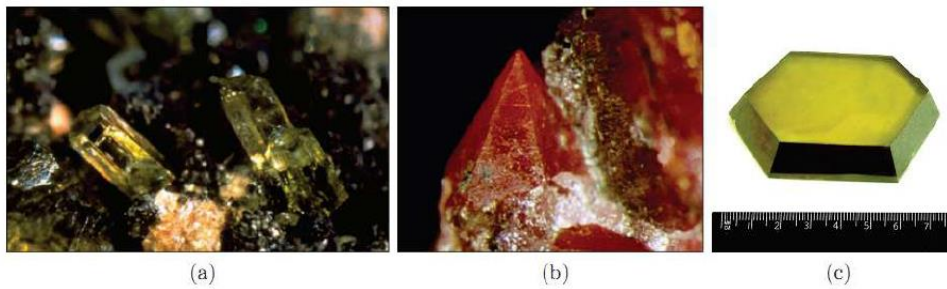


Figure I.1.Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermale

I.2. Oxyde de zinc : propriétés et applications

I.2.1. Propriétés structurales

Les semi-conducteurs II-VI excepté l'oxyde de cadmium (CdO) se cristallisent soit dans la structure sphalérite (CFC) soit dans la structure wurtzite (hexagonale). D'un point de vue cristallographique le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées la troisième c'est la structure Rock –Salt qui apparaît sous des pressions très élevées c'est pour ces raisons les chercheurs s'intéressent aux

deux premières structures seulement, car elles possèdent des énergies de formation très voisines. L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente aussi sous forme de minéral [1].

C'est un cristal à structure hexagonale de type Wurtzite Fig.I.2.(a). Il est constitué de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'atomes d'oxygène. Il est anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe C. Les valeurs des paramètres de la maille dans les conditions ordinaires de pression sont $a=3.2497 \text{ \AA}$ et $c=5.2042 \text{ \AA}$ [2]. La structure de wurtzite peut être décrite en tant que deux réseaux HC qui sont insérés l'un dans l'autre. Le réseau d'O est déplacé d'une fraction de 0,38 de la taille d'une cellule d'unité dans la direction c. Ce déplacement est effectué par rapport au réseau Zn. Tous les atomes de ZnO ont la coordination tétraédrique avec quatre voisins les plus proches de l'opposé type [3]. Le ZnO se cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure wurtzite; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure I.2). En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique.

Le phénomène de la piézoélectricité du ZnO apparaît lorsque la distance entre les proches voisins dans la direction C est plus petite que pour les autres voisins.

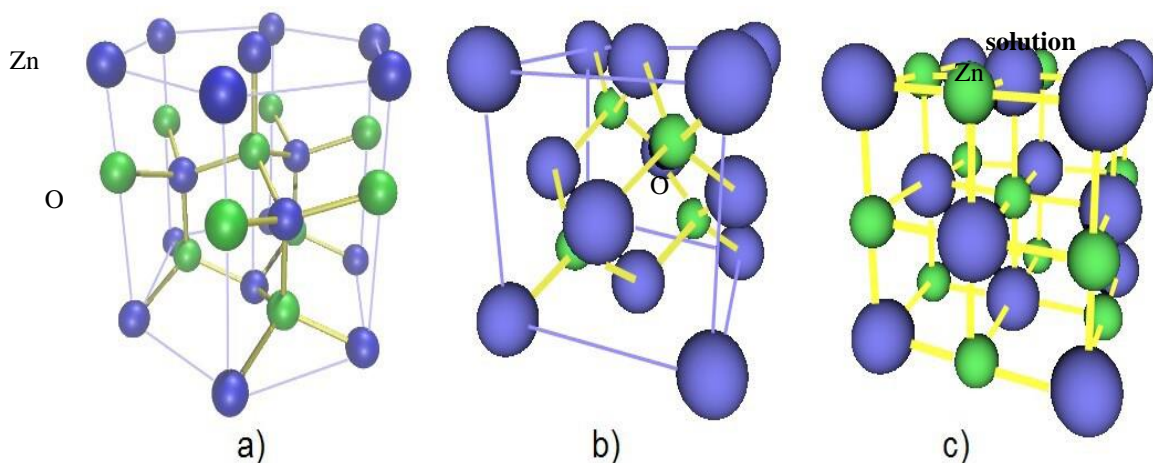


Figure. I.2.Représentation des structures de ZnO :

(a) hexagonal wurtzite, (b) cubique zinc blende
et (c) cubique rock salt) en bleu : Zn ; en vert : O

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homo polarité des liaisons Zn – O

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau I.1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide.

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [4]
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [5]
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [6]

Tableau I.1: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans le ZnO.

On rappelle que la structure électronique de l'oxygène et de zinc a les configurations suivantes : Zn : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s²

O : 1s² 2s² 2p⁴

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

L'observation de la figure I.2 montre que le ZnO est un semi conducteur à gap directe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situées au point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV, et lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives. D'autre part, le ZnO possède une bande excitonique très large ($\approx 60\text{meV}$) qui est la plus large dans la famille II.VI [7]. Ce qui nous permet de remarquer l'effet excitonique même à la température ambiante

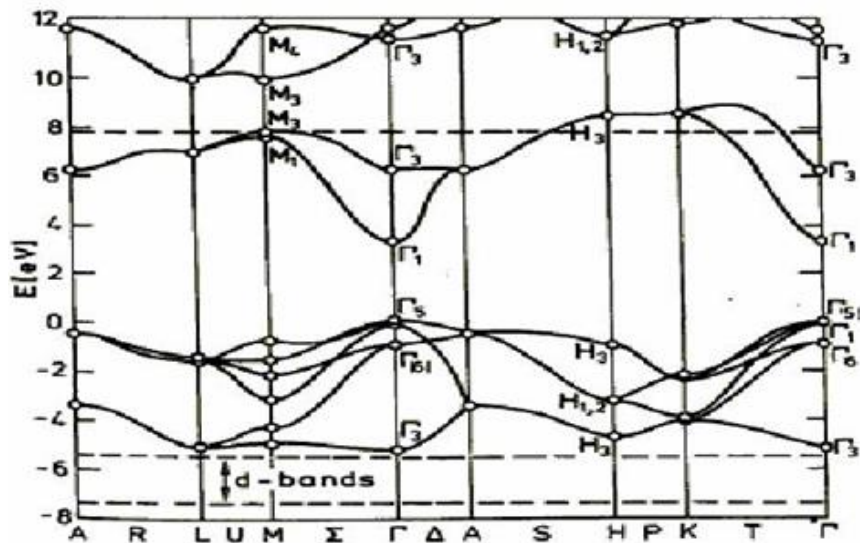


Figure I.2 : Structure des bandes d'énergie de ZnO

I.2.2 Propriétés optiques

Le tableau I.3 résume quelques propriétés optiques de ZnO. Ces dernières sont très sensibles à la présence d'impuretés. Les études par photoluminescence ont montré que la présence de Lithium (Li) favorise une émission visible centrale autour de 600 nm, cette émission résulte d'une transition radiative d'un électron situé à un niveau donneur vers le niveau accepteur de Lithium. La présence des ions de Fe^{+3} donne elle aussi naissance à une émission visible centrée autour de 700 nm. D'autre part, on note que les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence des centres isoélectroniques tel que Hg par exemple, ces centres jouent le rôle des centres de recombinaison pour les porteurs de charges, dans le cas du Hg l'étude réalisée par Fonset al [8] a montré la présence d'une bande d'émission située entre 3.28 et 2.85eV reliée directement à la présence de Hg dans le spectre de photoluminescence.

Constante diélectrique	$\varepsilon_{//} = 7.8$ $\varepsilon_{\perp} = 8.7$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013- 2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Tableau I.3 : Quelques propriétés optiques du ZnO [8].

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques du ZnO. Wang et al., ont montré que l'absorption optique du ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote [9,10], et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit, cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius :

$$I = I_0 \exp(-E_a / KT_r) \quad (\text{I.1})$$

Avec :

Tr : température de recuit

Ea : énergie d'activation =1.035eV.

D'autre part C. Morhain et al. [9] ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ($E_g=3.3\text{eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces ou poudres à cause de leur grand coefficient d'absorption. Cette étude a montré une montée abrupte du coefficient d'absorption aux environs de $\lambda=385\text{nm}$ ($E_g=3.3\text{eV}$).

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2, Par ailleurs sous forme de couche mince, ou poudres son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs C. Morhain et al., [9]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande

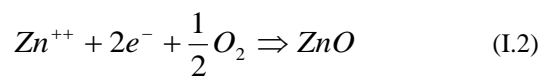
interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

I.2.3. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II.VI) non toxique en comparaison avec le CdS, semi-conducteur, photoconducteur, piézoélectrique et il peut servir de guide d'onde optique. Il a un grand gap de l'ordre de 3.3eV et se caractérise par un coefficient de transmission de 90 % environ dans le spectre visible. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV. Cependant, il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par le dopage: soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [8]. Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F⁻, Cl⁻).

Il est intéressant de noter que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10²⁰ atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10⁻⁴Ω.cm) [10]. En général, la grande conductivité des couches d'oxydes pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux lacunes d'anions [7] ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine. La réaction de formation de ZnO stœchiométrique est :



Dernièrement la conductivité de type p a été obtenue par M. Johan et al. [9], ce qui était impossible avant.

Les propriétés électriques de ZnO ont été étudiées depuis longtemps ce qui lui permet d'avoir un très vaste domaine d'utilisation, mais les faibles valeurs de la mobilité des porteurs ne lui permettent pas une quelconque compétition dans le domaine des composants électriques. Cependant ce problème est résolu maintenant avec l'utilisation de la méthode SVP (Seeded Vapor Phase) dans la préparation des monocristaux de ZnO par Eagle-Picher [8], où des mobilités de l'ordre de $2000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à 300 K ont été atteintes. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO en particulier les cristaux non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces cristaux. L'effet de la non stœchiométrie sur les propriétés électriques de ZnO a été étudiée par plusieurs auteurs dont Zigler et al. [8].

De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux. Par exemple [8] il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge [8] cependant un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faible résistivité. Quelques propriétés sont regroupées dans le tableau I.4.

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite 4.2 k	3.4eV
Largeur de la bande interdite à 300 k	3.34 ± 0.02 (eV)
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	$200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.60 m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Résistivité maxi male	$10^6 \text{ } \Omega.\text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \text{ } \Omega.\text{cm}$

Tableau I.4.Quelques propriétés électriques de ZnO [8]

I.3. Techniques de dépôt des couches minces

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition)

[11] et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [12]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.3.

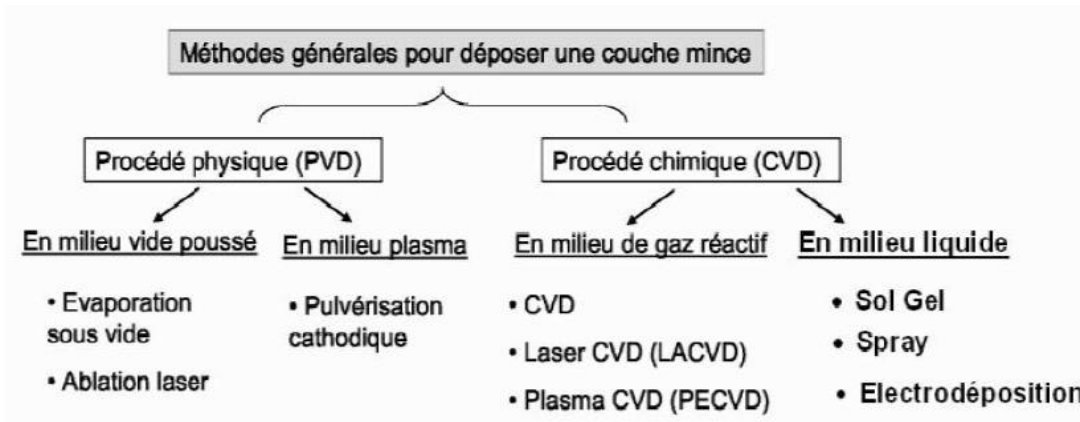


Figure I.3 : Techniques de dépôt des couches minces [13].

I.3.1. Méthodes chimiques.

I.3.1.1. Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD).

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil de matériau déposé, en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide [14]. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD (Chemical Vapor Deposition) sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ceci a conduit à des variantes du CVD classique [15]. Par exemple, l'influence de la pression a donné naissance aux processus LPCVD (Low Pressure Chemical Vapour Deposition), qui permet des dépôts à basse pression. Ces derniers sont uniformes sur des objets de formes diverses. HPCVD, contrairement à LPCVD, est réalisé à haute pression, alors qu'APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition) est réalisé à pression atmosphérique. Aussi la présence d'un plasma a introduit les procédés PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) par l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente la qualité et la vitesse de dépôt [13], et PJCVD correspondant à un jet de plasma. En plus, la nature des produits

volatilisés a donné lieu au procédé MOCVD (Métallo Organic Chemical Vapour Deposition) qui utilise des précurseurs organométalliques permettant d'abaisser considérablement les températures de dépôts [17]. Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant, ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

I.3.1.2. Spray pyrolyse.

La technique de pulvérisation chimique réactive spray est un processus technique de traitement et est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique souple. La méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre [18] et dans la production de pile solaire [19].

La déposition des films d'oxydes en utilisant la méthode spray consiste dans l'hydrolyse des chlorures qui s'effectue en phase vapeur selon la réaction suivante :



L'équipement typique de la méthode du spray pyrolyses se compose d'un atomiseur, d'une résistance de chauffage du substrat, d'un contrôleur de température et d'un générateur à ultrasons (Figure I.4).

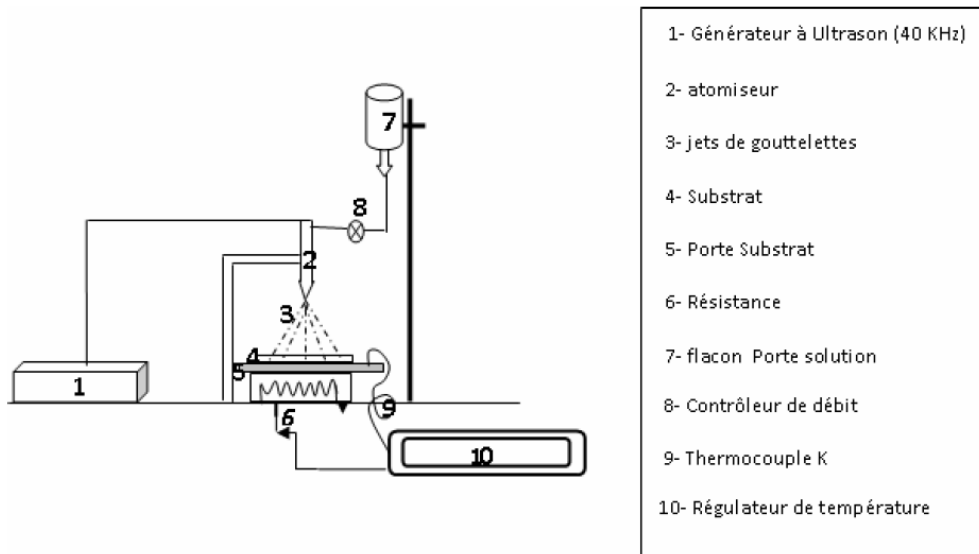


Figure I.4. Schéma de la technique de pulvérisation spray.

Les films obtenus par cette méthode peuvent être amorphes, polycristallins ou monocristallins. Leurs propriétés dépendent :

- Des paramètres opératoires du dépôt : pression, composition et flux du mélange utilisé,
- Du substrat : sa structure, sa nature chimique, et les traitements subis en amont du dépôt peuvent fortement influencer la croissance du dépôt.
- De la température opératoire.

I.3.1.3. Voie sol-gel.

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire. Cette méthode permet l'élaboration par exemple d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à

l'abréviation de «solution gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier représente le composé central de la solution.

Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, on peut citer le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt. De manière synoptique, on peut décrire le processus sol-gel en quatre grandes étapes :

--l'étape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt.

--l'étape de dépôt des couches minces où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel.

-l'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental. A ce stade se forme la couche mince de xérogel amorphe.

-l'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Dans cette étape, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

-Le dépôt par voie sol-gel proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- Le «dip-coating », appelée aussi « méthode de trempage-retrait ». Elle consiste à immerger le substrat dans une solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide s'étale sur le substrat. A la fin du procédé, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux (figure. I. 5).

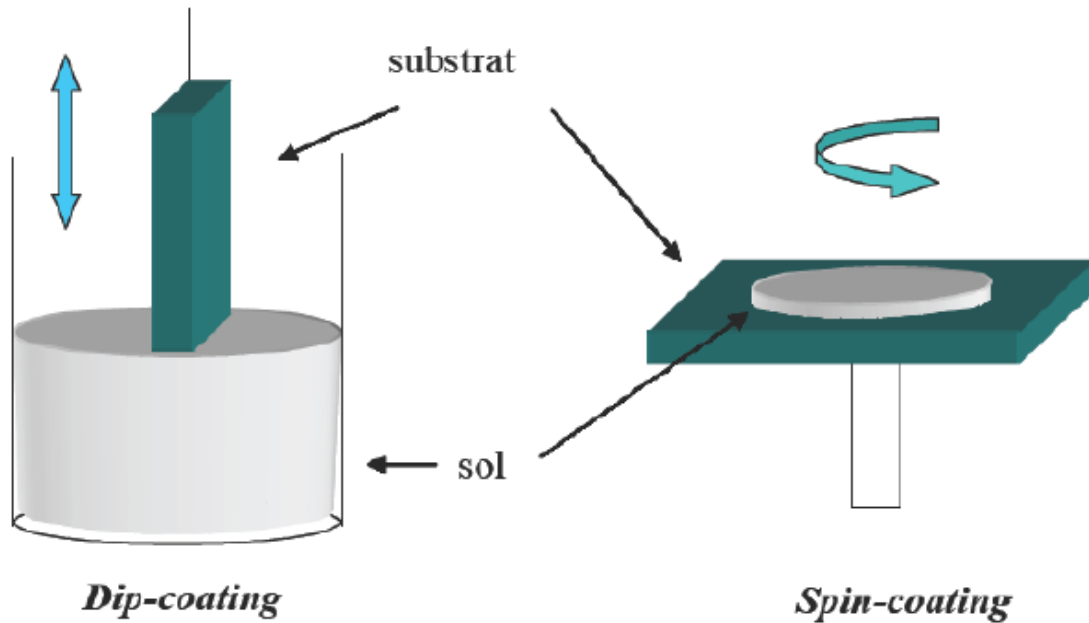


Figure I.5 : Représentation schématique d'appareillages de dépôt dip et spin-coating

Le spin-coating ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt (figure I. 5).

En termes d'applications, les produits obtenus par sol-gel sont nombreux. Les applications les plus développées sont les revêtements et les films utilisés dans les domaines de l'électronique [21], l'optique [22,23], les biomatériaux et la cosmétique ou le médical [24]. On peut citer, à titre d'exemple, des composés pouvant être des capacités, des détecteurs Infra Rouge dans l'électronique, des guides d'ondes ou des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique. Des revêtements antireflet sont utilisés dans l'automobile ou le bâtiment. L'utilisation de revêtements décoratifs et protecteurs ont ainsi été développés, entre autre, pour le verre et le métal. Des poudres composites ont été brevetées pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou des applications biomédicales (dentaires). Les applications en cosmétique sont focalisées sur les crèmes solaires et lotions qui incorporent des absorbants UV.

Pour résumer, les principaux avantages de cette technique sont :

- une température de synthèse basse,

- le contrôle de la taille des particules,
- une pureté et une reproductibilité.

Cependant, quelques inconvénients persistent :

- c'est une chimie assez complexe,
- des difficultés de copolymérisation dans le cas des métaux de transition sont

possibles.

- des couches poreuses apparaissent.

I.3.2. Méthodes physiques.

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Par exemple, les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser.

I.3.2.1. L'évaporation.

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV [19] ou à l'aide d'un laser.

Le premier procédé sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la figure I.6.

L'évaporation est la méthode la plus simple car elle ne nécessite pas d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma

comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil.

Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceau d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins [25].

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à 10^{-6} torrs pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJM, ou "MBE"). Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels on doit faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.

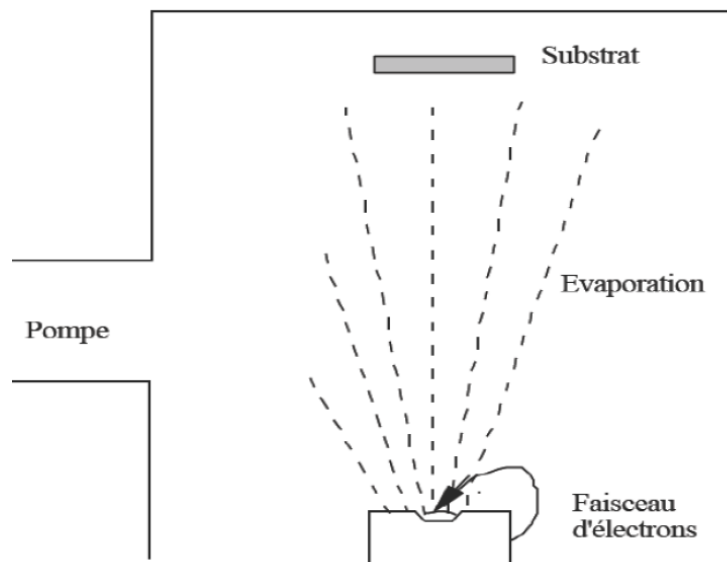


Figure I.6 : Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons

I.3.2.2. Epitaxie par jet moléculaire (EJM).

La technique d'épitaxie par jet moléculaire « MBE »: (Molecular Beam Epitaxy) a pris naissance en 1960 aux Etats-Unis. La méthode consiste à faire interagir des flux

atomiques ou moléculaires dirigés vers un substrat généralement monocristallin porté à température adéquate Figure I.7. L'EJM est une méthode dite des trois températures particulièrement adaptée au dépôt des composés III.V du fait de leur évaporation non congruente. Elle permet de contrôler la vitesse de croissance et de faire des profils graduels de dopage. La rugosité obtenue peut être inférieure à 1 nm.

A l'origine, le vide relativement poussé de la technique (10^{-10} Torr) entraînait souvent une déficience en oxygène dans les oxydes déposés. Depuis, cette technique est assistée par oxygène et aboutit à des résultats très intéressants. On lui confère de nombreuses sources (à effusion thermique, à gaz, à bombardement électronique, à filament, électrochimique et Ions)

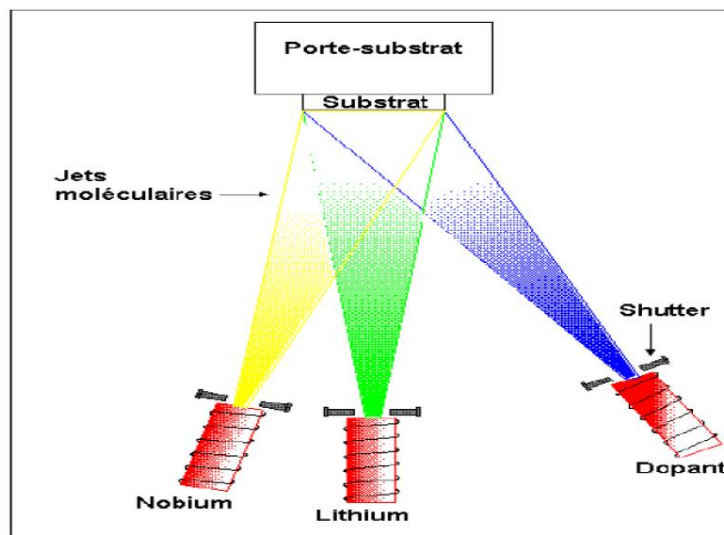


Figure I.7 : Schéma de la méthode de dépôt par EJM.

I.3.2.3. La pulvérisation cathodique.

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement Ar^+ , sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode qui est constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide atteignant 10^{-6} Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse qui porte le substrat à recouvrir. Les ions

d'argon (Ar^+) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat.

Un schéma de principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique est présenté sur la figure I.8. Les mécanismes physiques de la pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [26, 27]. Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques. La principale difficulté de la pulvérisation est de maîtriser la composition finale de la couche. En effet, l'énergie des ions d'argon incidents est supérieure à l'énergie de liaison des atomes de la cible ce qui fait que les particules expulsées sont sous forme atomique et les taux de pulvérisation varient d'un composé à un autre. La stœchiométrie de la cible n'est donc pas respectée. Bien que ce problème de différence entre les compositions du matériau primaire et de la couche finale existe aussi en sol gel et en MOCVD, il est plus difficile en pulvérisation de refaire une nouvelle cible pour chaque nouvel essai. Malgré ces difficultés, la pulvérisation reste la technique la plus propre et assurant une bonne homogénéité de la couche et une forte adhérence au substrat.

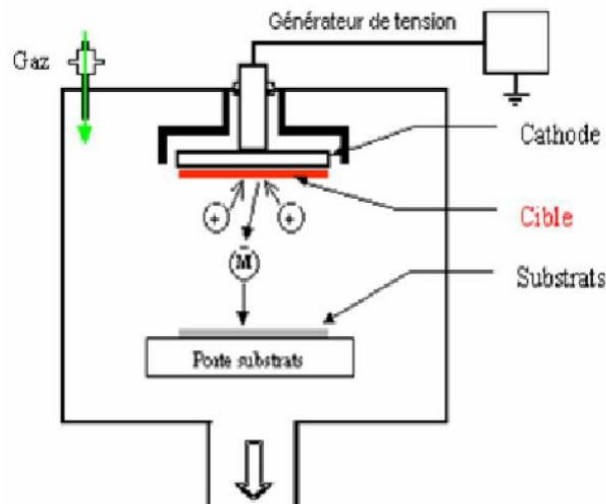


Figure I.8 : Schéma de la méthode la pulvérisation cathodique.

I.3.2.4. L'ablation laser pulsé

La méthode d'ablation laser pulsé dite PLD (Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible placée dans une enceinte d'ablation

(sous vide ou sous atmosphère gazeuse) dans le but de vaporiser ou "d'ablater" (suivant les conditions expérimentales dont sont principalement la focalisation et l'énergie de sortie du laser) une partie de cette cible puis de condenser les espèces éjectées sur un substrat (chauffé ou non). Ainsi, on dépose des couches minces de différents matériaux à l'aide de lasers dont les longueurs d'onde vont de l'ultra-violet ($\lambda=193\text{nm}$) à l'infrarouge ($\lambda=10.6\mu\text{m}$).

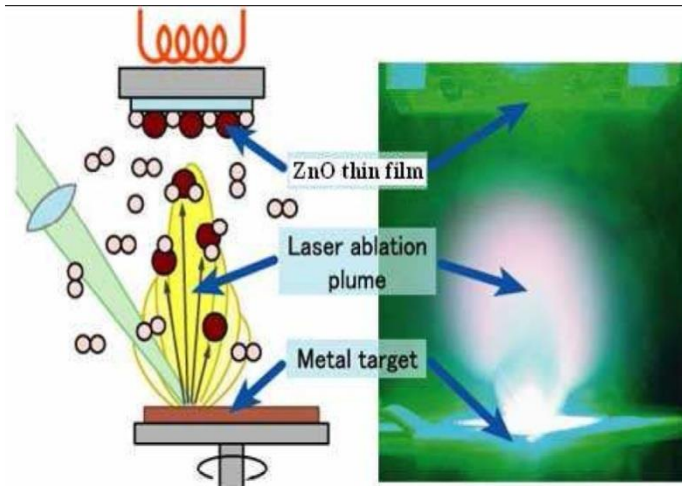


Figure I.9: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [28].

I.4. Principaux avantages du ZnO

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants [29]:

- L'effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$. parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- La conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparés à 0.5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Les détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- Le module de cisaillement très grand $\sim 45.5 \text{ Gpa}$ (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

I.5. Différents types de défauts dans le ZnO

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers)
- défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons)

I.6 Intérêt technologique de ZnO.

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. La mise en œuvre de technologies de fabrication des poudres de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes

I.7. Applications de l'oxyde de zinc :

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [24], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [30], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [31]. Nanto et al. [21] montrent que des couches

minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

M.H. Mamat et al[29], S. Mridha et al [33] , S.K. Panda et al[34] , Z.Q. Xu et al [35], et J. Liu et al [36], rapportent des études sur la fabrication et la caractérisation de photo-détecteurs ultraviolets à base de films de ZnO non dopé et dopé Al, ainsi que l'influence de la concentration de dopage d'aluminium sur les propriétés des films pour des applications de capteur d'ultraviolet et photoconductrices.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [22,25].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [37] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [38] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [39].

Sa caractéristique de réflectivité dans le proche infrarouge et loin de l'infrarouge est exploitée pour la réalisation de dispositifs à base de couches réfléchissantes. Ces dernières laissent passer la lumière visible tout en réfléchissant les infrarouges [40].

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD. D'autres polymères, comme le polyester [40] et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN) [41], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

Après avoir montré les nombreuses applications de l'oxyde de zinc, nous allons maintenant décrire les divers principaux avantages.

I 8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les propriétés générales du ZnO telles que les propriétés cristallographiques ; optiques et électriques, ainsi que les différentes méthodes de dépôts, Nous avons montré que l'oxyde de zinc ; en raison de ses propriétés variées ; avait une multitude d'applications .Dans le cas ou' il se présente sous forme couches minces, ses propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration.

Références Bibliographiques du chapitre I

- [1] M.K.jayaraj et al , Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 3, pp. 227–230, June 2002.
- [2] Sylvie Faÿ, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003)
- [3] J.M.carlsson. Thesis for the degree of Doctor, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Sweden.2002.
- [4] B. J. Lokhande et al, Materials Letters , Vol.57,pp.573-579, (2002).
- [5] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001).
- [6] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [7] S. J. Chen, et al ;Journal of Crystal Growth, Vol. 240, pp. 467-472 ,(2002).
- [8] A. Mosbah, S.Abed, N.Bouhssira,M.S.Aida, E.Tomasella, Materials Science and Engineering Vol. 144, (2006).
- [9] S. J. Kang, Yang Hee Joung, Applied Surface Science, Vol.253,pp. 7330, (2007).
- [10] T. Prasado Rao, M.C.Santhosh. Kumar, S.Anbumozhi Angayarkanni,M.Ashok, Journal of Alloys and compounds, Vol. 485, (2009).
- [11] Z. Serbetci, H. M. El-Nasser, Fahrettin Yakuphanghu, Spechimica Acta Part,Vol. 405,(2012).
- [12] M A Boukadhaba, A Fouzri, V Sallet, S S Hassani, G Amiri, and A Lusson. “Characterization of ZnO thin film grown on c-plane substrates by MO-CVD: Effect of substrate annealing temperature , vicinal-cut angle and miscut direction S1”. Superlattices and Microstructures,Vol. 85?pp.820–834, (2015).
- [13]K. Ellmer, Journal of Physics D : Applied Physics,Vol. 33; pp. 17-32, 2000.
- [14] F. Paraguay D., M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis, W. Estrada L., Thin Solid Films, Vol. 373, (2000).
- [15] D. Segev, S. Wei. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, Vol.71, pp.125129 -125141.(2005).
- [16] N. Han, X. Wu, D. Zhang, G. Shen, H. Liu, Y. Shen, Sens. Act. B: Chem.Vol. 152 ,pp324–329.(2011)
- [17] Z. Pan , X. Tian, S. Wu, C. Xiao, Z. Li, J. Deng, G. Hu, Z. Wei, Superlattices and Microstructures,Vol. 54 , pp. 107–117.(2013)

- [18] P. Scherrer, *Gottinger Nachrichten*, Vol. 2, p. 98. (1918).
- [19] J L Pau, J Piqueras, D J Rogers, F H Teherani, K Minder, and R Mcclintock. "On the interface properties of ZnO/Si electroluminescent diodes". *Journal of Applied Physics*, Vol.107, pp.:033719–033725,(2010).
- [20] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* Vol.16, pp. 1214-1222.(1983).
- [21] J.Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 18, pp. 259-341.(1988).
- [22] K. Ellmer. *J. Appl. Phys*, Vol. 33, pp.17-32.(2000).
- [23] S. Liebus. Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [24] H. Abdullah, M.N. Norazia, S. Shaari, M.Z. Nuawi, N.S. Mohamed Dan, *Am. J.Eng. Appl. Sci.* Vol. 3, pp. 171–179.(2010).
- [25] T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani, *Phys. Stat. Sol.* Vol. 204 , (2007) .
- [26] S. Ameen Akhtar, M. Shaheer, H.K. Seo, Y.S. Kim, H.S. Shin, *Chem. Eng. J.* Vol.187, pp. 351–356.(2012).
- [27] C. Barret, T.B. Massalski, *Structure of Metals*, Petgamon, Oxford, p1923.21, 22.1980,
- [28] JCPDS Card No. 36–1451 (ZnO hexagonal).
- [29] M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A.Z. Ahmed, S. Abdulah, M. Rusop, *Opt. Mater.* Vol. 32 (2010) .
- [30] S. Mridha, D; Basak, *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 40 (2007).
- [31] S.K. Panda, C. Jacob, *Solid-State Electronics*, Vol. 73, (2012) .
- [32] Z.Q. Xu, H. Deng, J. Xie, Y. Li, X. T. Zu, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 253, (2006) .
- [33] J. Liu, H. Qiu, G. Zou, B. Hu, Z. Yang, *Mater Lett*, Vol.106,(2013).
- [34] J C Manifacier, J Gasiot and J P Fillard *J. Phys. E: Sci. Instrum.* Vol.9, (1976) .
- [35] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ,(1971).

- [36] A. Eshaghi, A. Graeli, and M. Hajkarimi. Fabrication of transparent conductive aluminum zinc oxide nanostructured thin film on polycarbonate substrate for heat mirror applications. *Journal of Optical Technology*, (2015).
- [37] M. Pathan, J.D. Desai, C.D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 202, pp. 47–56. (2002).
- [38] N. Ho Kim et al, *Materials Letters*, Vol. 58, (2004).
- [39] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* Vol. 167, pp. 243-246, (2000).
- [40] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering* Vol.103, pp. 9-15, (2003).
- [41] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics*, Vol.80, 438-445, (2003).

Chapitre II
Techniques d'élaboration et
de caractérisations

II.1. Introduction

L'oxyde de zinc présente de grands intérêts pour des applications industrielles et joue un rôle de plus en plus important dans notre vie quotidienne. L'étude de ce matériau est permet de mieux maîtriser ses propriétés qui sont intimement liées aux modes de préparation. Il s'agit d'un dépôt (film mince) sur un support (substrat). L'état physique et la manière dont le matériau est transféré sur le substrat permettent de différencier les divers procédés. Selon la nature du processus, il existe de nombreuses techniques de dépôt de ZnO qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques.

Les principales techniques utilisées pour la fabrication des couches minces font appel au procédé en phase vapeur chimique (CVD : chemical vapor deposition) et au procédé en phase vapeur physique (PVD : physical vapor deposition). La classification de ces méthodes est présentée dans le chapitre 1.

Dans Cette partie expérimentale de thèse qui a été effectuée au sein du Laboratoire de composants actifs et matériaux, de la Faculté des Sciences exactes à l'université d'Oum el bouaghi. Nous essaierons de donner une description sommaire raisonnable de la méthode utilisée pour la synthèse de nos films minces. D'abord, nous décrivons le principe et le dispositif expérimental de la technique chimique de dépôt par sol-gel dont nous avons fait usage pour fabriquer nos films minces de ZnO purs et dopées par les différentes concentrations d'Al (0% , 3%, 5%, et 10%) par la technique sol-gel (Dip-Coating) Ensuite nous présenterons les différentes techniques employées pour l'analyses de nos échantillons telles que la Diffraction de Rayons X (DRX), la Spectroscopie Raman, la spectrophotométrie UV-VIS, la microscopie a force atomique (AFM) et l'effet Hall.

II.2. La technique "Sol-gel"

II.2.1. Définition

La technique sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces, et il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes [1-6]. Cette grande diversité, tant du côté des

matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

La voie sol gel consiste à réaliser une solution stable (**sol**) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (gel) au sein de laquelle réside le solvant initial. On peut distinguer deux types principaux de précurseurs chimiques : des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) ou des alcoxydes. L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel. La voie minérale consiste à disperser des cations métalliques dans une solution aqueuse afin que ses derniers s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Cette voie conduit principalement à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au sein de la suspension détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel. La voie organométallique, dont le principe est détaillé ci-après, est celle que nous avons utilisée.

II.2.2.Procédé

Le premier brevet Sol-gel a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs d'automobiles. La commercialisation en 1959 de ces rétroviseurs a été suivie de beaucoup d'autres produits fabriqués à partir du procédé Sol-gel, et particulièrement les revêtements antireflet des vitrages pour bâtiment [7].

Les couches d'oxydes simples préparées par cette méthode sont sur le marché depuis 1953 et celles d'oxydes mixtes depuis 1969.

La plupart des films minces obtenus par la méthode Sol-gel sont utilisés comme couche antireflet pour les rétroviseurs de voitures, pour les revêtements anti réfléchissants sur les vitrages pour bâtiment, comme couche antistatique pour les films photographiques, et comme couches successives d'indices de réflexion variables pour l'optique,...)[8].

Cette méthode permet d'élaborer une grande variété de matériaux avec différentes configurations (monolithe, film mince, fibre, poudre), comme le montre le schéma de la **figure II -1**.

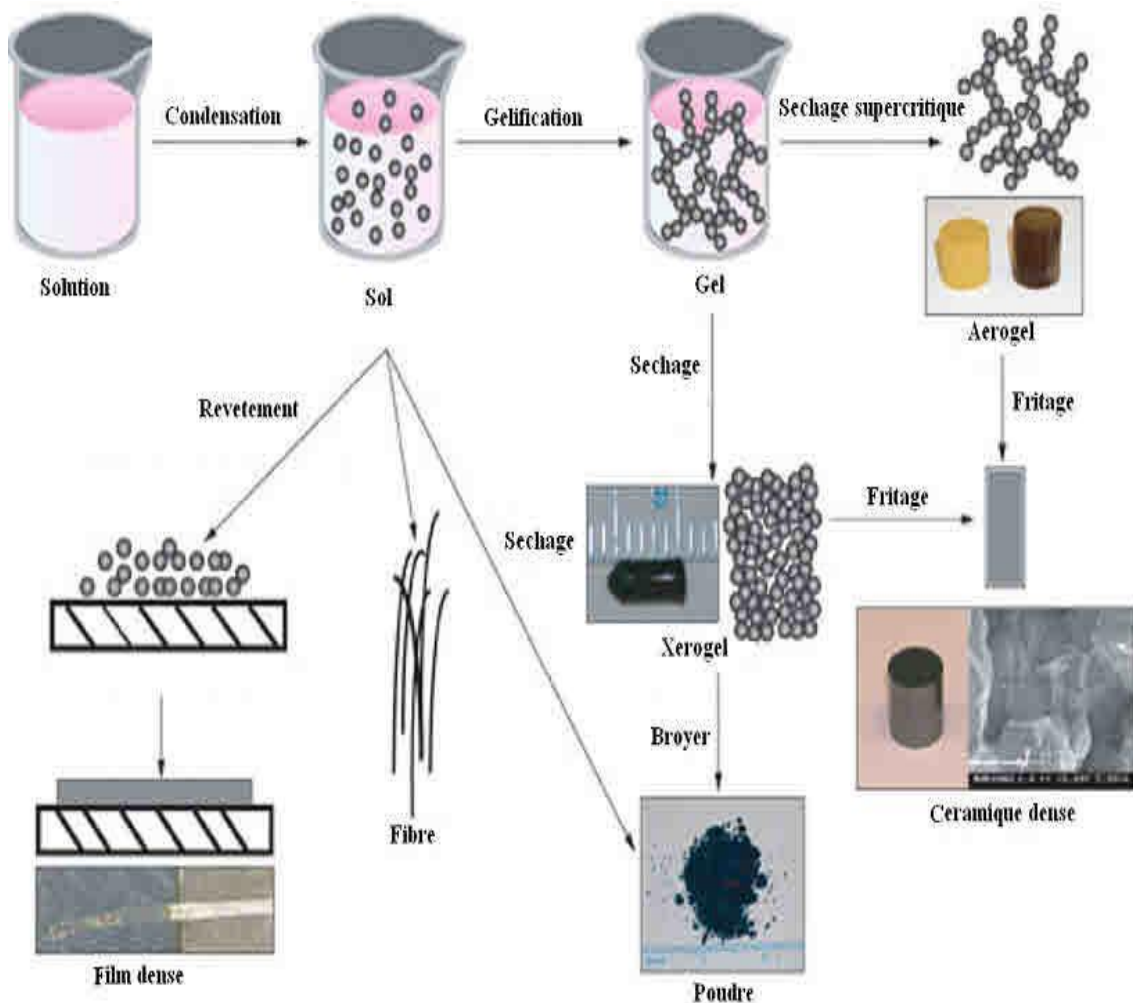


Figure II.1.: Configurations obtenues à partir de la transition sol-gel.

Cette grande diversité, que ce soit dans les matériaux ou de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines de haute technologie: en optoélectronique, électronique, biomatériaux,... De plus, ce procédé présente l'avantage d'utiliser une chimie douce et de conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [9].

II.2.3. Trempage-Tirage ou dip-coating

Le principe consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions contrôlées de vitesse, de température et de taux d'humidité. Lors du retrait, le liquide en excès va s'écouler du substrat vers le récipient contenant la solution. Après écoulement et séchage à l'air, le substrat sera recouvert d'une couche uniforme [10].

C'est cette technique qui a été utilisée pour élaborer les films minces qui fait l'objet de cette étude. En plus, de sa facilité de mise en œuvre, la technique de trempage tirage permet des dépôts de couches sous champ magnétique, ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée.

Les schémas de la figure 2.2 illustrent cette méthode dite aussi dip-coating.

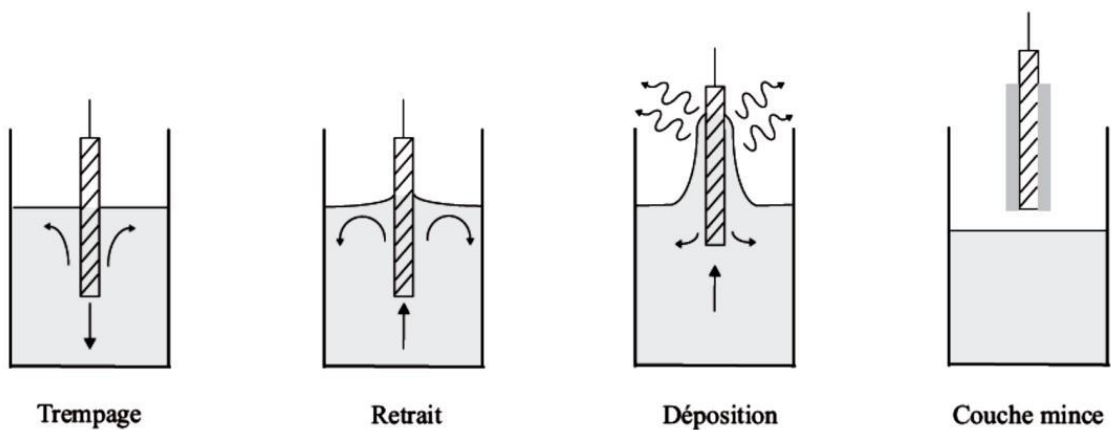


Figure II.2 : Dépôt de couches minces par la technique de trempage-tirage.

II.2.4. Techniques expérimentales

Dans cette partie nous présenterons le protocole expérimental de notre travail dont les résultats seront présentés et interprétés au chapitre III.

II.2.4.1. Choix des substrats du dépôt

Les substrats utilisés sont en verre de surface carrée de 25x25cm² et d'épaisseur égale à 1.33 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû à deux raisons :

-Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.

-Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température du dépôt jusqu'à la température ambiante (~20°C) ce qui cause une compressibilité des deux matériaux constituant l'échantillon. Dans ce cas, ils ont des coefficients de la dilatation très proches, d'où une minimisation des contraintes (les coefficients de la dilatation du substrat et du matériau déposé $\alpha_{\text{verre}} = 8.5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [76, 77] et pour des raisons économiques.

II.2.4.2. Nettoyage des substrats

Avant de réaliser les différents dépôts, ce dernier est soumis à une technique de nettoyage spécifique pour éliminer les impuretés superficielles (graisse, poussière...) collectées après leur fabrication et pendant leur stockage. Ces substrats sont tout d'abord nettoyés avec du savon commercial puis ils sont rincés avec de l'eau distillée. Ensuite les substrats sont passés au bain ultrason (figure II.1) avec la séquence suivante : 15 min dans l'eau distillée, 20 min dans l'acétone et 15 min dans l'éthanol. Après les avoir sortis du bain de solvant, ils sont rincés avec de l'eau distillée et séchés avec un jet d'azote.



Figure II.-3 : Dispositif à ultrason de type Branson Yamato 3200

II.2.4.3. Eléments chimiques intervenants dans la manipe

Afin de préparer les solutions de départ, plusieurs éléments chimiques sont utilisés:

a) Acétate de Zinc dihydraté: comme un précurseur.

Formule : $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Forme: Solide.

b) Chlorure d'Aluminium hexahydraté : comme une source de dopant Al.

Formule : $\text{Al}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

c) Ethanol : Alcool comme un solvant.

Formule : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

d) Monoéthanolamine (MEA) : comme un stabilisant (catalyseur) ou additif.

Formule : $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

II.2.4.4. Préparation des solutions non dopés

Nous commençons à préparer une solution de concentration molaire de 0.3 mol/l Constituée de masse $m=1.2$ g d'acétate de zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}$, $2\text{H}_2\text{O}$) dissoute dans 30 ml d'éthanol absolue et on ajoute le catalyseur (MEA) monoéthanolamine. Et après 15 minutes d'agitation magnétique, on procède à l'ajout goutte à goutte du monoethanolamine (MEA), avec un rapport molaire ceci augmente la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente. Cette dernière est ensuite portée sous l'agitation magnétique à 65°C pendant 2h, dont la solution est devient claire, homogène et transparente. Enfin la solution est vieillisse pendant 24h.

II.2.4.5. Dopage du ZnO

Pour plusieurs applications dans les domaines optoélectroniques et magnétiques, l'amélioration de propriétés des films minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage, néanmoins, le type de dopant, son état de valence, en substitution ou en interstitiel. Le meilleur candidat de dopage doit posséder une solubilité importante, doit être relativement stable au sein du réseau cristallin et avoir une énergie d'ionisation suffisamment faible. A cet effet, ils existent plusieurs études et résultats dans la

littérature montrant qu'il est possible de doper la matrice de ZnO avec les éléments généralement métalliques selon les propriétés physiques souhaitées, par exemple pour les propriétés optoélectroniques Nous pouvons citer l'Aluminium (Al), et pour les propriétés magnétiques le Cobalt (Co).

L'aluminium est un élément chimique, de symbole Al et de numéro atomique 13. C'est un métal pauvre, malléable, de couleur argent, qui est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de la croûte terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium. En solution, l'aluminium se trouve le plus généralement sous la forme d'ions Al^{3+} . Le ZnO dopé Al appartient à une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs de type n (On appelle ces oxydes les oxydes transparents conducteurs TCO), dont le dopage de la matrice de ZnO par l'atome d'aluminium à travers la substitution des ions Zn^{2+} par des ions Al^{3+} contribuerait à apporter respectivement des électrons libres supplémentaires dans la bande de conduction de ZnO. Ce qui permettra d'améliorer les propriétés optoélectroniques de ZnO de façon significative sans compromettre sa transparence. Ceci a conduit divers groupes de recherche à mener des investigations dans le cadre du dopage de ce matériau par l'atome d'Aluminium [11, 12-19].

II.2.4.6. Préparation des solutions dopées Aluminium

Pour la préparation des solutions dopées, nous avons suivi le même procédé que pour la préparation de la solution pure. Dans ce cas l'acétate de zinc dihydraté et le Chlorure d'Aluminium hexahydraté ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) comme un précurseur du dopant d'aluminium est dissous dans le même solvant de l'éthanol.

Notre choix des dopants est également régit par le type d'application recherchée, certains sont destinés à améliorer les propriétés électriques et optiques comme l'Aluminium (Al), Dans notre travail nous avons utilisé le dopants Al avec des concentrations molaires varient de 3%, 5% et 10%.

II.3. Dépôt des couches minces par Dip-coating

L'opération du dépôts s'est déroulé au labo des composants actifs et matériaux de l'université d'Oum El-Bouaghi à l'aide d'un appareil Dip-coater de type KSV-DC

(BiolinScientific) piloté par un ordinateur avec un logiciel « KSV NIMA DC » avec des vitesses de dépôts variant entre 0.1 à 21.9 cm/min (figure ...). Dans cette technique et après l'installation du dispositif du dip-coating, on trempe la lame de verre dans la solution pendant une minute, avec une vitesse (withdrawal speeds) de 60mm/min à température ambiante. La procédure est répétée 30 fois pour augmenter l'épaisseur de la couche. Après chaque déposition, les couches sont séchées à 200°C pendant 10min. Le processus de dépôt-séchage a été répété six fois. Puis on fait sécher la couche dans le four à 200°C pendant 10min. Finalement, nos couches ont subis un recuit à 500° pour 2h. la figure II.4 illustre le dispositif du dip-coating utilisé pour préparer les échantillons.

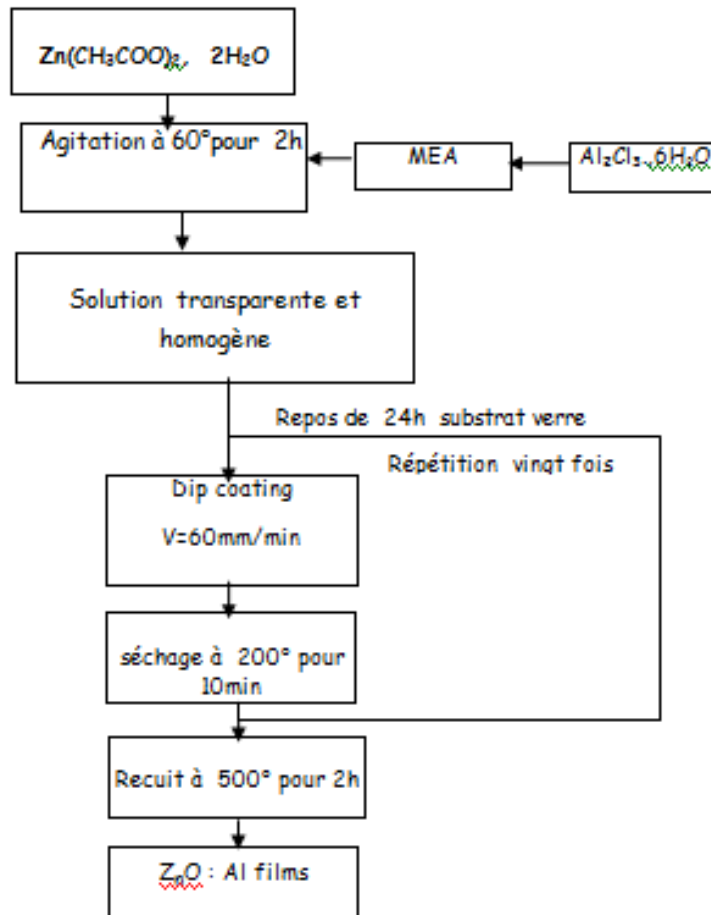


Figure II -4 : procédure de dépôts des films minces de ZnO [20].



Figure II .5 : Préparation des solutions de dépôt.



Figure II.6 : Photographie du montage expérimental du Dip-coating utilisé (Le dispositif de dip-coating assisté par micro-ordinateur).

II.4. Séchage et recuit des couches minces.

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de Matériaux de qualité. Elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Le séchage s'effectue à basse température. Dans notre travail Le séchage des couches a été réalisé dans un four à 200°C pendant 10min. Le

recuit opéré après l'élaboration des couches minces est de type Naber Therme(30-3000) avec une vitesse de chauffage et refroidissement de $10^{\circ}/\text{min}$ au labo des composants actifs et matériaux à l'université d'oum el Bouaghi est un processus qui permet d'éliminer les résidus organiques des précurseurs utilisés dans la solution, de cristalliser et de densifier les couches minces. Dans notre travail, et après plusieurs essais avec différentes, nous avons opté pour une température de recuit de nos couches à 500°C pendant 2h, selon le cycle de recuit suivant :

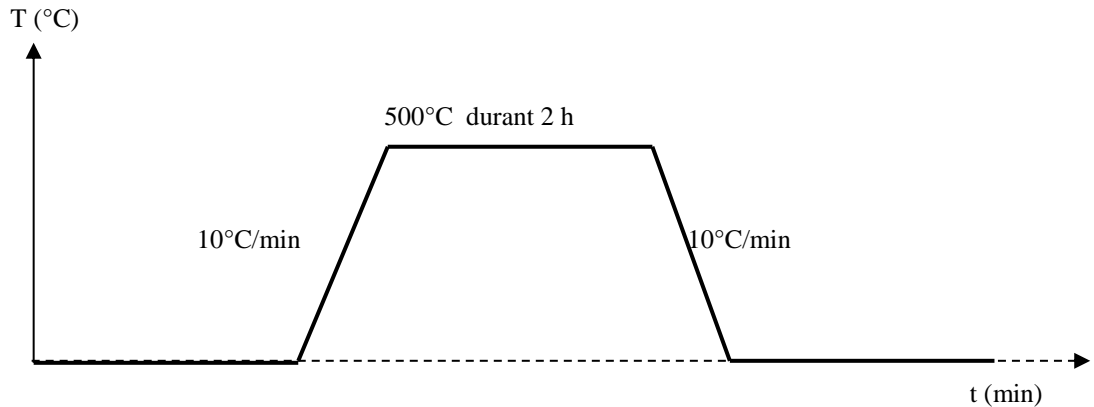


Figure 7 : cycle de recuit

II.5 Techniques de caractérisation.

Une fois les matériaux déposés, on lui applique une série de caractérisations pour connaître ses propriétés structurales (morphologie, taille des grains, orientation, etc.....), électriques (résistivité, densité de charge des porteurs et la mobilité des électrons), optiques (transmittance, absorbance, énergies et défauts).

Notons que les caractérisations morphologiques, électriques et optiques ont été effectuées au laboratoire des Composants Actifs et Matériaux de l'Université Oum El Bouaghi, et les caractérisations structurales ont été effectuées à l'unité de recherche des matériaux " matériaux, procédés et environnement " de l'Université M'Hamed Bougara deBoumerdes.

Nous avons utilisé différentes techniques pour caractériser les couches :

- ❖ La spectrophotométrie UV-Visible sera utilisée pour mesurer la transmittance et en déduire le gap optique.
- ❖ La DRX pour déterminer la structure, la taille des grains.

- ❖ L'AFM pour déterminer la morphologie des échantillons élaborés.
- ❖ La technique de l'Effet Hall a servi pour mesurer la conductivité. La mobilité et le type de ces couches déposées.
- ❖ Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

II.5.1 Caractérisation structurales

II.5.1.1. Diffraction des Rayons X

❖ La structure cristalline des couches a été analysée par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode, applicable principalement aux matériaux cristallisés (en poudres, monocristallins ou polycristallins), a pour but de préciser la structure des matériaux, de mesurer les paramètres de maille, la taille des cristallites, et la statistique d'orientation des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte du réseau. Un matériau polycristallin est composé d'une multitude de grains (domaines cristallisés considérés comme des monocristaux), eux-mêmes constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leur distance inter réticulaire d_{hkl} . Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X par le biais de la loi de Bragg :

$$\text{❖ } 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

❖ Avec :

❖ d_{hkl} : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

❖ θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié. également appelé demi-angle de déviation en géométrie dite θ - 2θ ou diffraction symétrique).

❖ n : Ordre de la réflexion.

❖ λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X. du même ordre de grandeur que les distances sondées

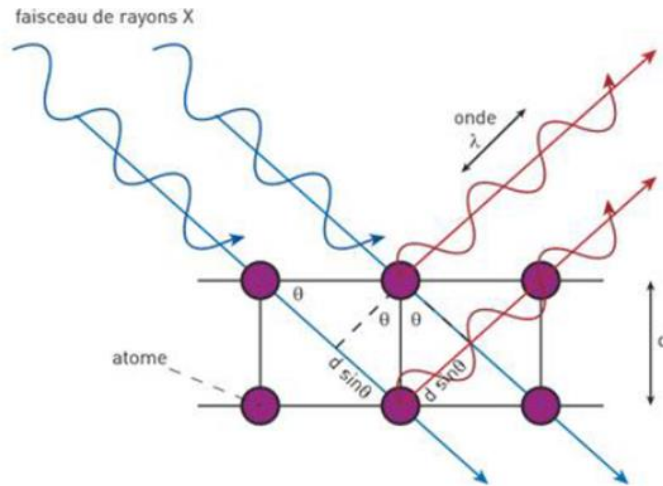


Figure II.8. Principe de la diffraction des rayons X

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser (l'échantillon est en autour de l'axe du diffractomètre permet de faire varier l'angle d'incidence θ entre la surface et la source fixe), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme de la Figure II.8. Ce type d'appareillage permet, de par son principe de fonctionnement, de ne sonder que les grains dont les plans sont parallèles à la surface de l'échantillon.

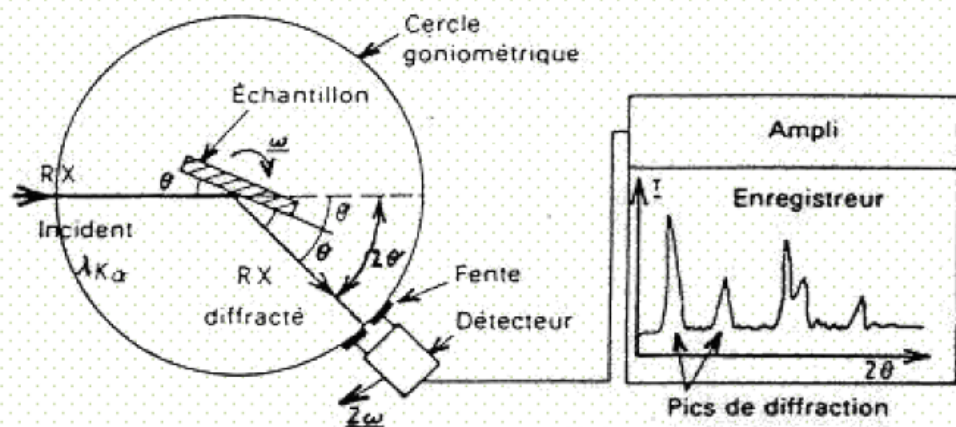


Figure II.9 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est de type Brukers D8 Advance (Figure II.10), utilise le montage de BRAGG-BRENTANO avec une configuration θ - 2θ (thêta deux thêta), et la source utilisée est une Source (anticathode) de cuivre. Utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde 0,15406 nm, un détecteur ponctuel à scintillation avec une plage d'acquisition entre 0° et 90° . Avec une précision de pas allant jusqu'à 0.01° . Ce diffractomètre permet également d'effectuer des analyses en incidence faible c.-à-d.

Configuration en incidence rasante, avec un angle d'incidence minimale de 0.1° , Dans ce cas, la position de l'échantillon et de la source sont fixes, et forment un angle très faible. Le détecteur, mobile, reçoit alors le faisceau diffracté par des plans non-parallèles à la surface. Dans le cas des couches minces, ce montage présente l'avantage d'analyser un plus grand volume diffractant, par rapport au montage θ - 2θ , car la profondeur sondée par les rayons X est plus importante.



Figure II.10 : Diffractomètre Brukers D8 Advance

II.5.1.2. Caractérisation morphologique par (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM), s'inscrit dans le cadre de la microscopie à champ proche. Le principe des microscopies à champ proche repose sur l'interaction, contrôlée par une céramique piézo-électrique, entre une sonde de très petite dimension et la surface d'un échantillon. Dans le cas de l'AFM, c'est une pointe placée à l'extrémité d'un micro levier (« cantilever » en anglais) qui balaye la surface et les forces (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...) s'exerçant entre la pointe et la surface provoquent les déflexions du levier. Ces déflexions sont détectées par un système optique (Figure II.12). L'échantillon est monté sur un tube piézo-électrique qui permet des déplacements dans les trois dimensions de l'espace.

Le microscope à force atomique est utilisé selon plusieurs modes de fonctionnement. Les techniques classiques (mode contact, non contact, tapping) permettent d'obtenir une topographie de la surface, tandis que d'autres modes permettent d'obtenir diverses informations sur les propriétés physicochimiques de l'échantillon (mode MFM, EFM, LFM...). Les résultats présentés dans ce travail ont été réalisés avec un microscope A100-AFM A.P.E Research en mode contact.

Le microscope est équipé d'un scanner de 100x100 μm , avec une étendue maximum en Z de 10 μm . La résolution de l'appareil est de 2 μm en X et Y et de 0.8 μm en Z. Les leviers (cantilevers) utilisés sont en nitrure de Silicium.

La microscopie à force atomique est une technique de mesure topographique à haute résolution [21]. La topographie d'une surface est obtenue en mesurant les forces d'interaction (forces de Van der Waals) entre la surface et la sonde du microscope.

Ces forces changent en fonction de la distance entre la sonde et la surface.

L'obtention de l'image AFM s'effectue en balayant la surface à l'aide d'une pointe fine à extrémité métallique de quelques micromètres de long et de seulement 10 nanomètres de rayon placée sur un levier flexible (cantilever). Les forces d'attraction ou de répulsion entre la surface et les atomes de la pointe provoquent la déflexion du cantilever. Cette déflexion se traduit par le déplacement d'un faisceau laser réfléchi sur le cantilever et repéré par un photo détecteur.

A mesure que la déflexion du Cantilever est détectée, le système de rétrocontrôle opère sur le système de piézo céramiques de façon à maintenir constante la hauteur ou

les forces entre la pointe et la surface. Les déviations du levier sont enregistrées et traitées par ordinateur pour donner le relief. Les images obtenues sont traitées à l'aide du logiciel Gwyddion. Toujours au laboratoire des composants actifs et matériaux au sein de l'université Larbi Ben M'hidi D'oum el bouaghi L'utilisation de l'AFM permet de caractériser la morphologie des surfaces. A partir d'une image topographique, on peut obtenir de nombreuses informations quantitatives : paramètres de rugosité, profils, distribution des hauteurs...

Cette technique nous permet de visualiser après ablation (tir) les zones d'impact laser, de déterminer la topographie de structures ablatées, et d'évaluer notamment les quantités de matière ablatées.

La Figure II.10 montre le dispositif du microscope à force atomique utilisé dans notre travail de recherche.



Figure II.12: Le microscope à force atomique utilisé.

II.5.2. Caractérisation optique par Spectrophotométrie UV-Visible

La technique de spectrophotométrie UV-Visible est basé sur la propriété de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optique des matériaux tel que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. Dans ce travail, les propriétés optiques mesurées

sont la transmittance et le gap Optique. La transmittance a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible De type (JASCO V-630) dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de longueur d'onde $\lambda=200$ nm à $\lambda=3000$ nm. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance T (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm).

La figure : 12 illustre le Spectrophotomètre utilisé (UV Visible de type JASCO V-630).



Figure II. 12 : Spectrophotomètre UV Visible de type (JASCO V-630).

La relation de Bouguer-Lambert-Beer [22] a été utilisée pour déterminer le coefficient d'absorption (α) où (d) désigne l'épaisseur du film

$$T = e^{-\alpha d} \quad [\text{II.3}]$$

Dans le cas où la transmittance (T) est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln\left(\frac{100}{T\%}\right) \quad [\text{II.4}]$$

Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion à toutes les interfaces air/couche, air/substrat et couche/substrat [23]. Connaissant l'épaisseur (d) de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie.

II.5.2.1 Détermination de la largeur de la bande interdite

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique α pour les transitions directes est exprimée [24,25] par l'équation :

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{[II.5]}$$

A^* est une constante, E_g [eV] est le gap optique, et $h\nu$ est l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, et si on trace α^2 en fonction de l'énergie du photon $E=h\nu$ (sachant que $h\nu(\text{eV}) = hc/\lambda$) et en prolongent la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g .

II.5.2.2. Mesure de l'épaisseur

Nous avons utilisé la profilométrie (mesure mécanique) pour mesurer les épaisseurs de nos échantillons, L'épaisseur des couches est déterminée grâce à la mesure de la marche obtenue en masquant une partie du substrat de verre durant le dépôt.

L'épaisseur des couches a été mesurée à l'aide d'un palpeur à pointe diamant se déplaçant à vitesse constante, sur la surface de l'échantillon traversant la marche entre le dépôt et le substrat nu (Figure II.13). Ce palpeur, en restant en contact permanent avec l'échantillon a un mouvement vertical, dont l'amplitude qui est mesurée puis enregistrée électroniquement est proportionnel à l'épaisseur de la marche. Plusieurs mesures sont effectuées perpendiculairement à la marche, le long de celle-ci, la moyenne des mesures est prise égal à l'épaisseur du dépôt. Pour ces mesures nous avons utilisé un profilomètre DEKTAK. On note ici que l'épaisseur des couches élaborées est de l'ordre de 350 nm.

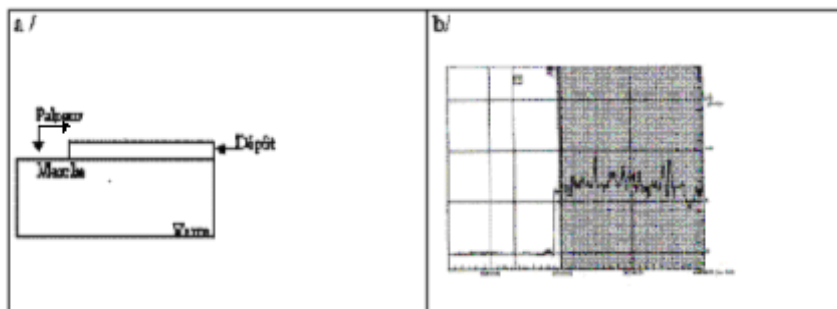


Figure II.13 : Mesure de l'épaisseur par un profilomètre

II.5.3. Caractérisation électriques par Effet Hall

Cette méthode permet de mesurer directement la concentration des porteurs de charge (N_H) et la mobilité. Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall [Putley 1960] est la force de Lorentz [26]. Quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique \vec{B} appliqué, il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \vec{B} .

Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont principalement des électrons qui ont une densité N_H . Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré dans la figure II.14.

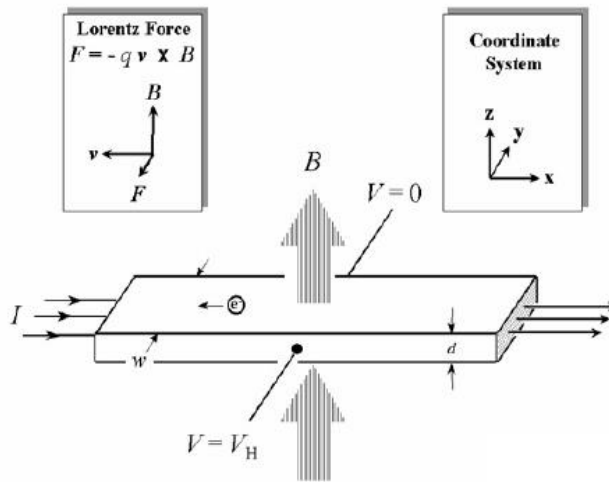


Figure: II.14 : Schéma descriptif de l'effet Hall.

Un courant I circule le long de l'axe x de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique \vec{B} orienté selon la direction z . Les électrons, subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant, selon la direction y . Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall (V_H), et son amplitude est donnée par l'équation [II.6] :

$$V_H = \frac{IB}{(e \cdot N_H \cdot d)} \quad \text{II.6}$$

e : charge de l'électron.

d : épaisseur de l'échantillon

En mesurant V_H et en connaissant les valeurs de I et B , on peut ainsi déterminer N_H .

Ensuite, connaissant ρ , on peut déduire μ_H , à l'aide de l'équation II.7.

$$\rho = \frac{1}{e \cdot \mu_H N_H} \quad \text{II-7}$$



Figure: II.15: Dispositif utilisé pour la mesure de l'effet Hall (type HMS-3000)

II.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit la technique de déposition des couches minces par Sol-gel. Cette dernière est la méthode la plus utilisée que nous avons détaillé dans ce chapitre ainsi que les différentes conditions d'élaboration des échantillons ont été abordés. Enfin, nous avons présenté méthode de caractérisation de nos couches et les outils nécessaires, à savoir, la diffraction des rayons X permettant l'étude de la structure, la taille des grains. L'AFM pour déterminer la morphologie des échantillons élaborés. La spectrophotométrie UV-Visible sera utilisée pour mesurer la transmittance et en déduire le gap optique. La technique de l'Effet Hall a servi pour mesurer la conductivité. La mobilité et le type de ces couches déposées.

Références Bibliographiques du chapitre II

- [1] L.F. Francis, Sol-Gel methods for oxide coatings, Internet. And Ceram. Coat, Vol.31 (1999).
- [2] R. Bachelet, thèse de doctorat, Université de limoges, France (2006).
- [3] A. Gaudon, thèse de doctorat, Université de limoges, France (2005).
- [4] P. Lenormand, thèse de doctorat, Université de limoges, France (2001).
- [5] K. Daoudi, thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, France (2003).
- [6] H. Benelmadjat, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2011).
- [7] J.Livage, M. Henry,C.Sanchez.” Sol-gel chemistry of transition metal oxides”. Progress in Solid State Chemistry,Vol. 18,pp. 259-341, (1988).
- [8] J. Livage, Dans Mat. Res. Roc. Ed Elsevier Science Publishing Co. In,Vol. 32, , (1984).
- [9] H.Schroeder, Physics of Thin Films, E.G. Hass, Editor.AcademicPress,New York,Vol. 87, (1969).
- [10] C.J. Brinker, A.J.Hurd, P.R.Schunk,G.C.Frye, et C.S.Ashley.J, Non Cryst. Sol., Vol.147,pp,424-436 ,(1992).
- [11] M.H.Mamat,M.Z.Sahdan,Z.Khusaimi,A.Z.Ahmed, S.Abdulah,M.Rusop.” Sol Gel Synthesized Zinc Oxide Nanorods on Single And Co-doped ZnO Seed Layer Templates”: Morphological, Optical and Electrical PropertiesOpt.Mater.Vol. 32, (2010).
- [12] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican.” Influence of Al concentration on structural and optical properties of Al-doped ZnO thin filmsCurrent”, Applied Physics, Vol. 12 ,(2012).
- [13]M.Wang,KaE.Lee,S.H.Hahn,E.J.Kim,S.Kim,J.S.Chung,E.W.Shin,C.Park.”High Efficiency White Luminescence of Alumina doped ZnO”,Mater.Lett,Vol, 61, (2007).
- [14] Y.S.Kim,W.P.Tai. “Amplification of the UV Emission of ZnO: Al Thin Films Prepared by Sol-Gel Method”, Appl.Surf. Sci,Vol. 253, (2007).

- [15] Z. Q. Xu, H. Deng, J. Xie, Y. Li, X. T. Zu. “ Deposition and Characterization of Al:ZnO Thin Films for Optoelectronic Applications “,Appl. Surf. Sci.,Vol. 253, (2006).
- [16] S. Mridha, D; Basak,”Aluminium doped ZnO films: electrical, optical and photoresponse studies” , Appl. Phys.Vol. 40, (2007).
- [17] S. Salam, M. Islam, A. Akram”,Sol-gel synthesis and characterization of undoped and Al-doped ZnO thin films for memristive application”.Thin Solid Films ,Vol.529, (2013).
- [18] M. Sahal, B. Hartiti, A. Ridah, M. Mollar, B. Mari, “ Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method”, Microelectronics Journal,Vol. 39, , (2008).
- [19] J. Li,J. Xu, Q. Xu, G. Fang, J. AlloysCompd,Vol, 542, (2012).
- [20] N. Boukhenoufa, R.Mahamdi, and D. Rechem. Structural, optical, morphological and electrical properties of undoped and AldopedZnO thin films prepared using sol-gel dip coating process. Journal of Semiconductors ,Vol. 37? 113001,(2016).
- [21] Binning G., Quale C.F, Gerber C.,Phys. Rev. Lett,Vol. 56, (1986).
- [22] Charles, S. Williams and Orvillia. Bechlund, ”A Short Course for Engineers and Scientists, John Wiley et Son”, (1972).
- [23] D. Mencanaglia, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI, (1987).
- [24] T. Gungor, H. Tolunay, J.” Non- Cryst,Drift mobility measurements in a-SiN_x:H”, Solids.Vol. 282,pp.,197- 202, (2001).
- [25]T. Gungor, Ph. D.Thesis, Department of Physics Engineering, Hacettepe University (2001).
- [26] Sylvie Fay, Thèse de doctorat N° 2899 "l'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires", Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (2003).

Chapitre III
Résultats expérimentaux et
discussions

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pures et dopées Al pour différentes concentrations, déposées par la technique Sol-Gel (Dip Coating). L'influence du dopage sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée.

Afin d'obtenir des couches minces de haute qualité avec des caractéristiques souhaitées, il est indispensable au préalable de maîtriser et d'optimiser les paramètres de dépôt, puis les caractériser par les différentes techniques déjà décrites dans le deuxième chapitre. Ces caractérisations sont importantes car elles conditionnent directement les applications des échantillons élaborés. Pour cela et avant l'opération du dopage, nous avons élaboré plusieurs séries d'échantillons en variant la vitesse de retrait, le type du solvant, et le nombre de couches afin d'optimiser les paramètres de dépôt. Par la suite, nous avons étudié, discuté et comparé les propriétés des couches minces de ZnO élaborées pure et dopé aluminium avec des concentrations de 3%, 5% et 10%.

III.1. Caractéristiques structurales et morphologiques

III.1.1. Analyse par les rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives sur les différentes phases étudiées. La structure cristalline ainsi que l'évaluation des paramètres de mailles des phases peuvent être facilement accessibles par cette méthode. Si l'on considère un ensemble de plans réticulaires $\{hkl\}$ équidistants de d (distance interréticulaire), il y a diffraction lorsque la loi de Bragg est vérifiée c'est à dire: $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$. Cette équation comporte deux paramètres expérimentaux qui sont θ (l'angle d'incidence du faisceau X par rapport à la famille de plan (hkl)) et λ (longueur d'onde de la radiation utilisée). Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans $\{hkl\}$, la longueur d'onde incidente a été fixée et la variable prise en compte est donc l'angle θ .

La diffraction des rayons X est la technique principalement utilisée dans l'étude des solides et des poudres. Les mesures ont été effectuées à l'Université de Boumerdes - Unité de recherche - "matériaux, "procédés et environnements " à l'aide du diffractomètre BRUKER - SIEMENStype D8-Advanced; en utilisant la géométrie Bragg-Brentano ($\theta -2\theta$). Les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation

$\text{CuK}\alpha$, à anode en cuivre ayant un faisceau de RX de longueur d'onde de $\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Cu}) = 1.5405 \text{ \AA}$, avec un tension d'accélération de 40kV et un courant de 20 mA. Les spectres obtenus montrent des pics de diffraction correspondant à une famille de plans réticulaires (hkl) identifiables à l'aide de fiches appelées fiches ASTM (American Society for Testing Materials) voir Diffractogramme (DRX) de ZnO [03-0891] extrait du fichier ASTM dans l'annexe.

Sur la figures figure III.3(a) ci-dessous nous avons rapporté les spectres de DRX des films de ZnO purs et dopés préparée avec la synthèse Dip-Coating obtenus avec différentes concentrations d'aluminium. Nous allons discuter les propriétés structurales de nos échantillons obtenus tout en interprétant les spectres correspondants aux échantillons obtenus par le diffractomètre et cela par l'étude des influences de la concentration d'aluminium, sur la position, la hauteur et la largeur des pics.

III.1.1.1. Analyse des Couches minces de ZnO non dopées.

La figure (III.3(a)) illustre les spectres de diffraction des RX obtenus de nos films de ZnO non dopés, élaborés par la synthèse sol gel Dip-Coating. Nous constatons l'enregistrement des pics : (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), plus intenses et étroits signature d'une bonne cristallinité du matériau et qui correspondent à la structure hexagonale wurtzite de ZnO. Aucune autre phase cristalline n'a été détectée. Notons ici que les structures blende et rock-salt peuvent toutefois être obtenues, mais dans des conditions bien spécifiques de température et de pression [1] et ne feront pas l'objet de cette étude.

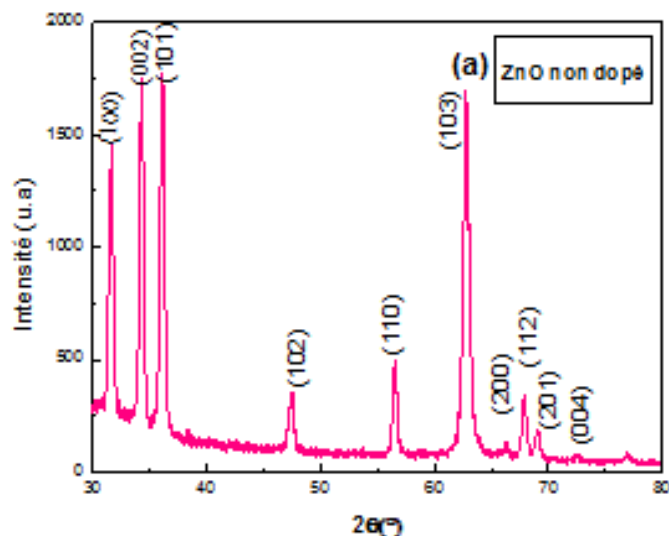


Figure III.3(a) : Diffractogramme d'une couche mince de ZnO non dopée

III.1.1.2. Analyse des couches minces de ZnO dopé Aluminium

Nous avons rapporté, sur les figures III.3(b), III.3(c), et III.3(d), les spectres de diffraction des rayons X du ZnO. La figure III.3 (b) représente les diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopé aluminium pour différents pourcentages de dopage à 3%, 5% et 10% Al. On remarque que tous les pics de diffraction correspondent à la structure hexagonale wurtzite de ZnO (Figure III.3 (b)). Aucun pic correspondant à l'impureté d'aluminium ou aux oxydes d'aluminium n'a été enregistré. Ceci confirme l'incorporation substitutionnels des ions d'aluminium (Al^{+3}) dans les sites de Zn^{+2} . Tous les films bien orientés préférentiellement suivant l'axe c (plans (002)). L'intensité des pics de diffraction est légèrement diminuée avec l'augmentation de la teneur en Al, ce qui indique que notre matériaux tend vers un état amorphe et la cristallinité du film a diminuée. Ceci est dû à la formation des contraintes par l'incorporation substitutionnels des ions Al^{+3} dans les sites de Zn^{+2} [2,3].

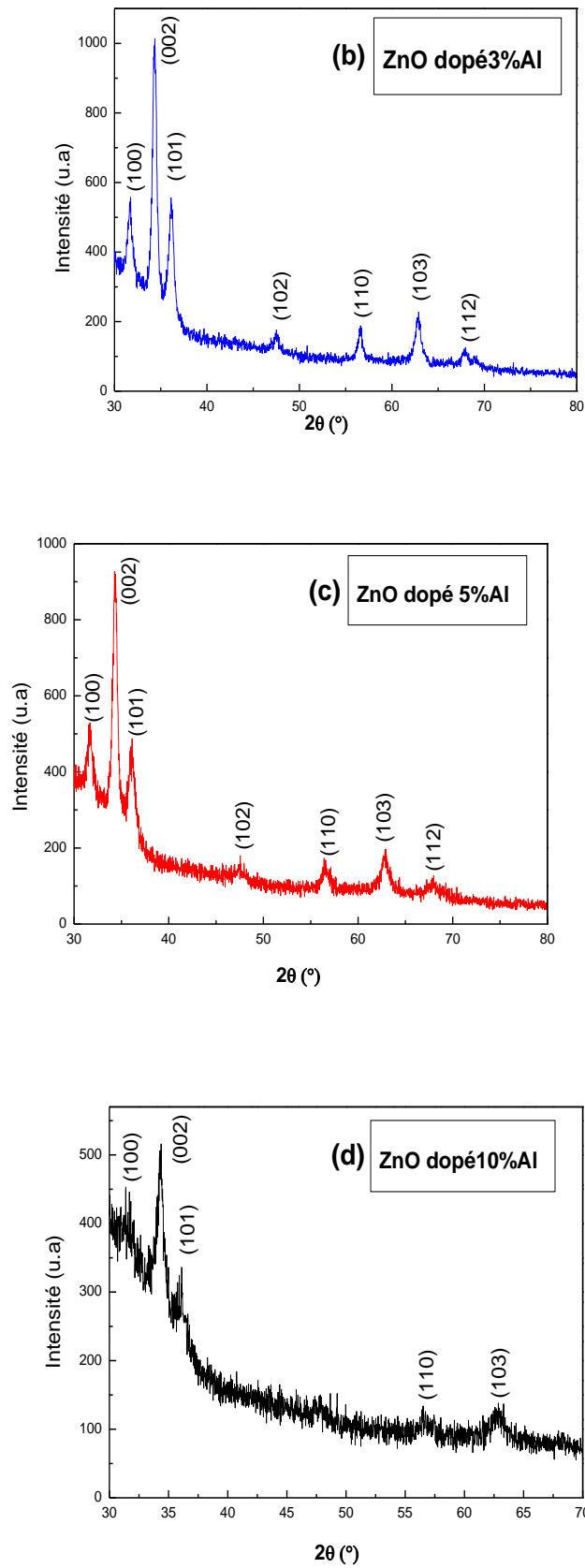


Figure III.3(b-c-d): Diffractogrammes des couches minces de ZnO dopé avec des taux d'Al de 3%, 5% et 10% .

III.1.1.3. Effet du dopage

La figure **III.3 (a,b,c,d)**, représente les diagrammes de DRX des couches minces de ZnO non dopé et dopé Aluminium à 0%, 3%, 5%, et 10%. Dans l'ensemble des films, nous n'avons pas observé une orientation préférentielle, mais plutôt trois directions: [002], [100] et [101] avec des intensités variables. Notons qu'à fort pourcentage de dopage, le pic relatif à l'orientation [002], observé autour de 34° , est le plus intense puis diminue progressivement, avec le dopage, pour devenir du même ordre que les pics des autres orientations. Ce résultat découle du fait que le plan [002] qui est parallèle à l'axe c, donc normale à la surface libre de l'échantillon, est le plan qui exige la plus faible énergie de formation [4]. A faible taux de dopage, on remarque qu'en plus de la direction normale [002], il y'a émergence des pics [100] et [101] qui correspondent à une croissance parallèle à la surface de substrat. Ceci explique que la concentration élevée du dopant favorise une croissance, selon [002], normale à la surface du substrat, mais pour les faibles concentrations la croissance du film se fait, plutôt, de manière tri directionnelle. Ce résultat montre que la concentration du dopant influe beaucoup sur la cinétique de croissance des films ZnO.

On peut remarquer aussi qu'avec l'augmentation de la concentration en aluminium qui atteint une valeur élevée égale à 10%; l'intensité des pics de diffraction (002) est légèrement diminuée avec l'augmentation de la teneur en Al, ce qui montre la cristallinité du film est détériorée. Cette dernière observation, peut être confirmée par plusieurs différents travaux de recherches récemment publiés [5,6].

Dans ce contexte, il est à noter que plusieurs pic de diffraction apparaissent tels que (100); (102); (103) et (110). Ces derniers pics ont été observés après le processus de recuit [7,8].

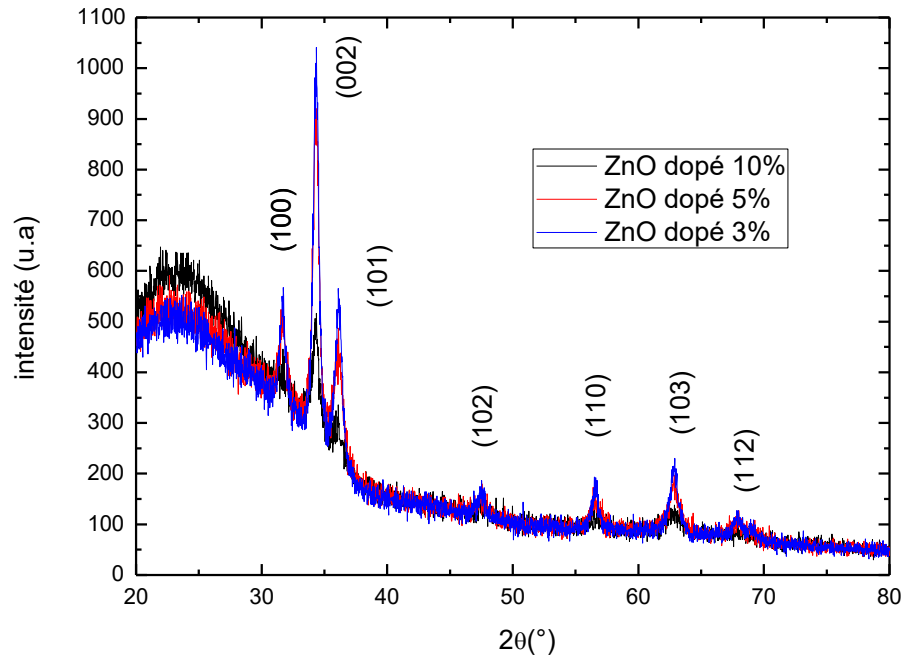


Figure III.3 (a, b, c, d) : Les spectres de diffraction des RX des couches minces de ZnO non dopées et dopées par Al (0%-3%-5%-10%)

III.1.1.4. Taille des grains

La taille des grains des diverses couches ZnO a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (002). Notons que ce pic est le plus intense dans le cas des couches ZnO. Les résultats, de la taille des grains relatifs aux trois concentrations en fonction du dopage, sont regroupés au tableau III.1. On observe une réduction de la taille des grains avec l'accroissement du taux de dopage ceci peut être due à la formation d'une phase intermédiaire constituée par le Zinc et l'Aluminium.

La réduction de la taille des grains est, probablement, causée par l'émergence d'autres plans de croissance au détriment de l'orientation [002] utilisée pour le calcul de la taille des grains. Les tailles des grains déduites, à partir des évolutions des pics, varient de 12nm à 34nm. Notons que ces valeurs de la taille des grains dans nos films restent, relativement plus faibles, que celles rapportées dans la littérature [10].

Comme il a été observé par Van Heerden et al [11] et par Bougrine et al [12], il y'a une dégradation structurale des films déposés par spray lorsque le pourcentage de

dopage est élevée. Cette dégradation est synonyme de la disparition de l'orientation préférentielle du réseau cristallin du film.

La taille de grains formés durant l'élaboration de nos films a été calculée à partir de la formule connue de Debye-Sherrer:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où :

D est la taille des grains ([D] = nm)

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X à 1.54Å

Θ : est l'angle de diffraction

β : est la largeur à mi-hauteur du pic diffracté exprimé en radian.

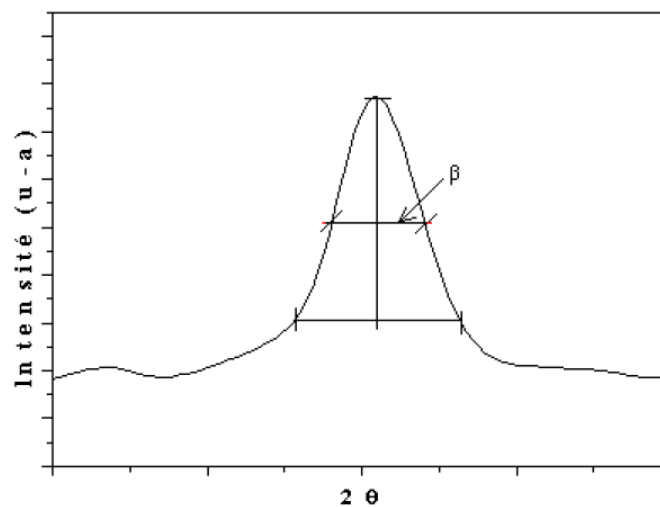


Figure III.4. Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X

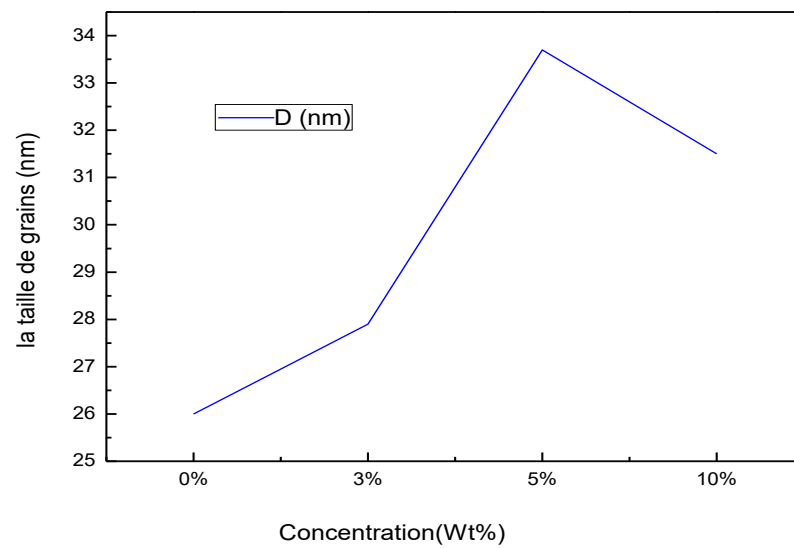


Figure III.4. variation de la taille de grains en fonction de la concentration en Al.

Quelques propriétés structurales des échantillons analysés issues du logiciel du diffractomètre sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

	Plan (hkl)	Position de pic $2\Theta(^{\circ})$	$\Theta(^{\circ})$	FHWM $\beta(^{\circ})$	$\beta(\text{rad})$	Taille des cristallites D (nm)	Contraintes B [nm^{-2}]
<i>ZnO non dopé</i>	(002)	34.2923	17.1461	0.39300	0.00694	20.9049	0.002288
	(101)	36.1106	18.0553	0.36070	0.00629	23.1772	0.00186
<i>ZnO dopé 3% Al</i>	(002)	34.2833	17.1416	0.50900	0.00887	16.3539	0.00373
	(101)	36.0603	18.0301	0.55480	0.00967	15.0734	0.00440
<i>ZnO dopé 5% Al</i>	(002)	34.2381	17.1190	0.59420	0.01036	13.9980	0.00510
	(101)	36.0785	18.0392	0.69368	0.01210	12.0469	0.00689
<i>ZnO dopé 10% Al</i>	(002)	34.1749	17.0874	0.50714	0.00884	16.4029	0.00371
	(101)	36.1177	18.0588	0.05384	9.39E-4	15.5259	0.00414

Tableau III.1 : Analyses structurales.

III.1.1.5. Etude des contraintes.

D'une manière générale, la température de dépôt et la présence des impuretés sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes des matériaux élaborés sous forme de couches minces. Les contraintes dans les films ZnO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) des spectres de diffraction X par rapport à 34° . Les valeurs des contraintes trouvées dans nos couches sont indiquées au tableau III.1. La présence des contraintes est probablement due à l'insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin (les atomes des dopants en position interstitielle...). L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est à l'origine de la diminution des contraintes. Les propriétés structurales obtenues des échantillons préparés ; font du processus d'élaboration adopté utilisant la technique Dip-Coating comme approche potentielle alternative pour des applications photovoltaïques de hautes performances à cause de leur transparence dans le visible et la faible résistivité qu'elles présentent.

III.2. Analyse morphologique des couches par la microscopie AFM - topologies des couches

Les figures III.5, III.6, III.7 et III.8 représentent les images AFM des films minces de ZnO pur et dopé à 0%, 3%, 5% et 10% préparés par Sol-gel (dip-coating) obtenues par la microscopie AFM piloté par ordinateur utilisant le logiciel Gwddion. En général, la rugosité de surface est une caractéristique fondamentale dans la plus part des solides et joue un rôle très important dans la physique des couches minces. Particulièrement dans le domaine optique.

Il a été constaté que le dopage influence l'état de surface des couches minces. Dans notre travail de thèse l'état de surface des couches ZnO non dopé et dopé Aluminium est investigué par microscopie à force atomique A100-AFM A.P.E research en mode contact. Cette technique de mesure permet également de visualiser la surface des couches de ZnO, mais de manière quantitative.

C'est-à-dire que l'on peut obtenir la valeur moyenne rms (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches. Cette valeur rms est en fait la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope.

Les images AFM des films de ZnO non dopé et dopé Al montrent que nos dépôts présentent une morphologie cristalline semblable constituée de grains plus ou moins identiques. La caractérisation par AFM donne également la valeur de la rugosité de la surface des couches analysée. L'estimation de la rugosité révèle l'influence du dopage. Les valeurs de la rugosité des couches de ZnO non dopé, dopés Al à 3, 5 et 10% sont, 22.64nm, 45.22nm, 18.51nm et 18.97 nm respectivement. la rugosité a tendance à augmenter lorsque on dope par l'Al à 3%. Cette tendance est également perçue sur la distribution des altitudes des grains analysées à partir des images AFM. En effet, une surface rugueuse du film montre un intérêt pour certaines applications telles que les cellules solaires par exemple. En effet, une surface rugueuse permet de convertir plus efficacement la diffusion de la lumière et de ce fait permet d'avoir des cellules plus performantes.

La plus faible rugosité de la surface est obtenue pour le film dopé Al à 5% et 10%. Cette valeur de rugosité est inférieure à celle obtenue pour le film non dopé et dopé 3%, ceci confirme l'amélioration de la surface des couches par le dopage en l'aluminium.

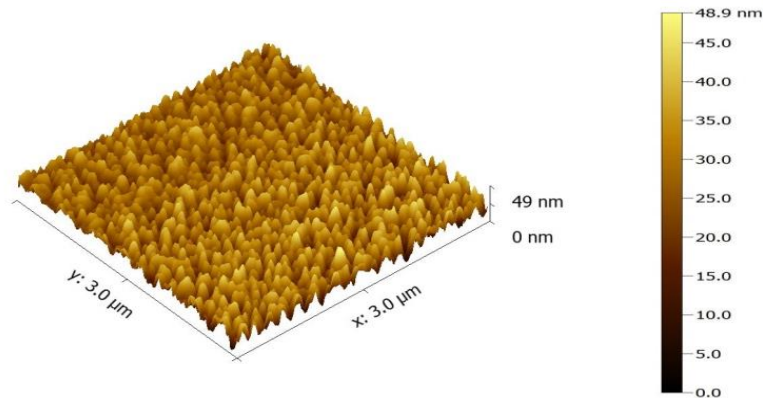


Figure III.5 : Microscopie AFM de ZnO pur.

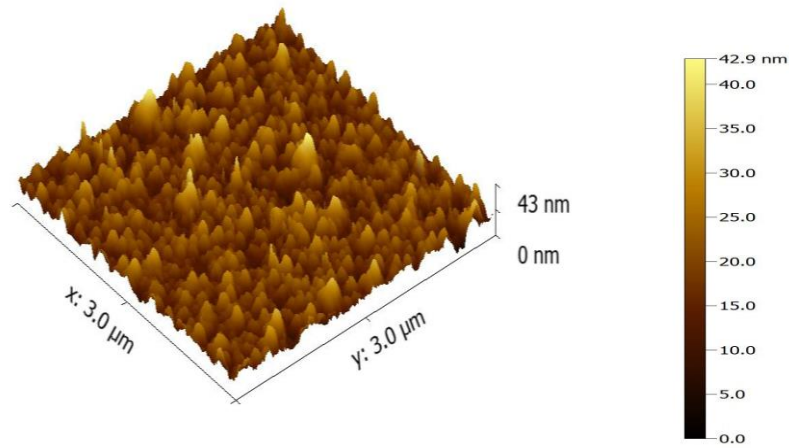


Figure III.6 : Microscopie AFM de ZnO dopé 3% Al.

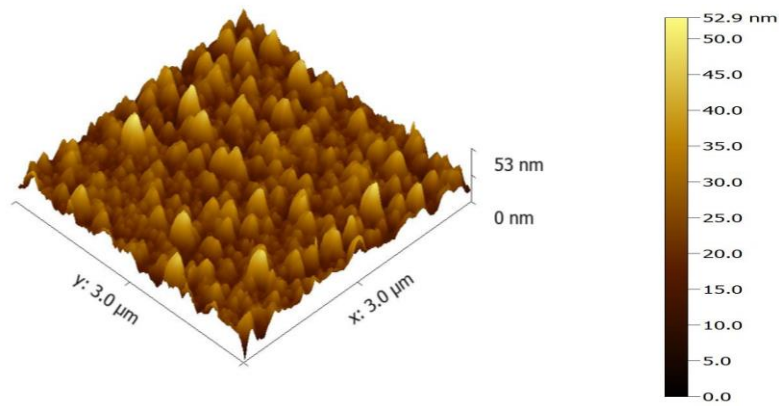


Figure III.7 : Microscopie AFM de ZnO dopé 5% Al.

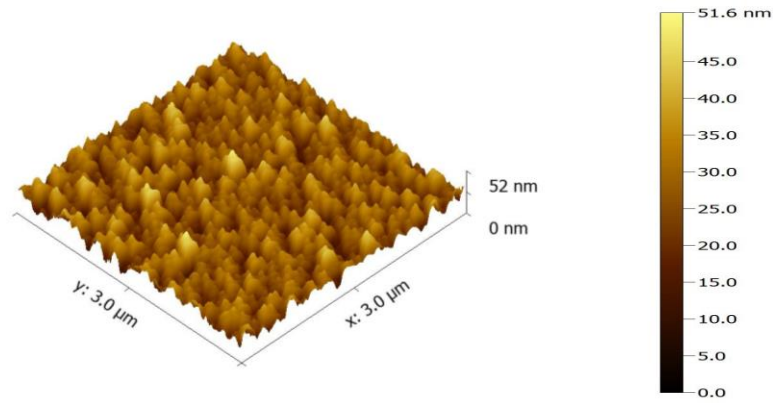


Figure III.8: Microscopie AFM de ZnO dopé 10% Al.

Echantillons	La rugosité RMS (nm)	La taille des cristallites (nm)	Nombre des grains
ZnO non dopé	22.64	26	400
ZnO dopé 3%Al	45.22	27.9	521
ZnO dopé 5%Al	18.51	33.7	242

Tableau III.2: Analyses morphologiques.

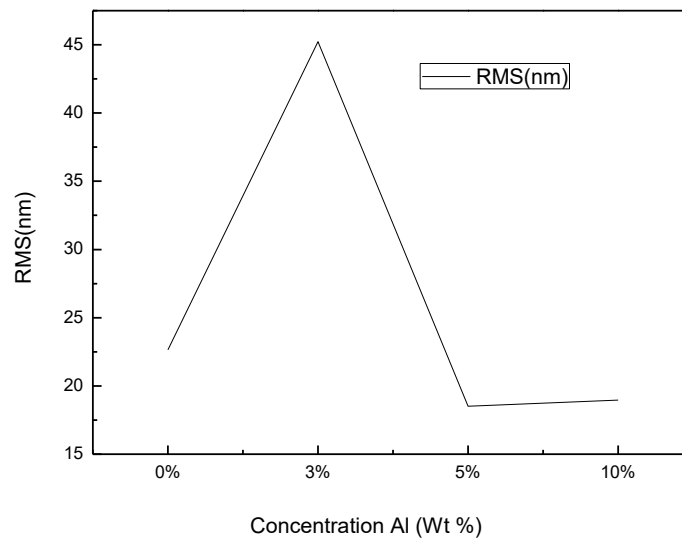


Figure III.9: Variation de la rugosité en fonction de la concentration en Al.

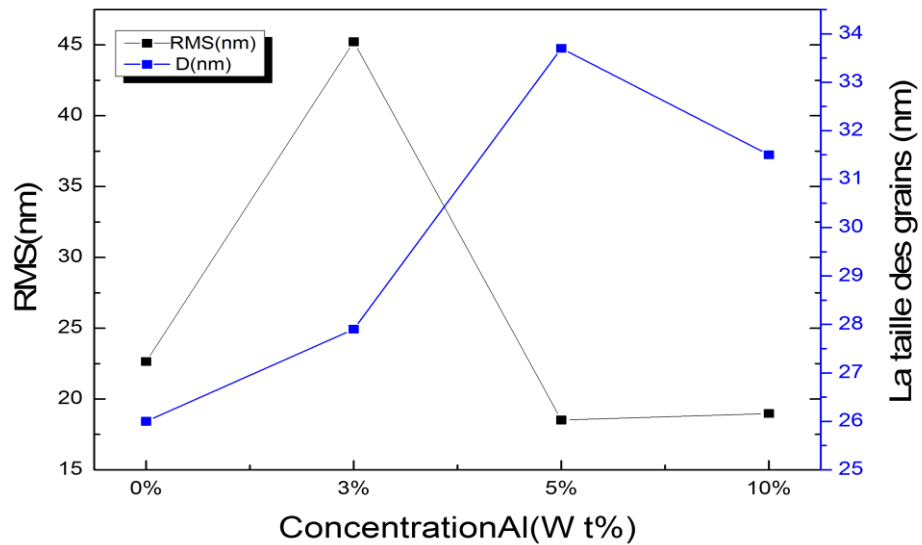


Figure III.10 : Caractéristiques morphologiques de ZnO pur et dopé Al.

III.3. Analyse des propriétés optiques par UV-Visible.

Dans le but d'étudier les propriétés optiques du matériaux examiné, une investigation optique utilisant la spectroscopie UV-VIS . Dans ce contexte, Les spectres de transmittance optique à température ambiante pour les films minces de ZnO purs et dopé Al pour différentes concentrations dans la gamme de 200-3000 nm seront présentés de la façon suivante :

III.3.1 Analyse des couches minces pures

La figure III.11 représente les spectres de transmission des couches minces de ZnO non dopé élaborées par la technique sol-gel Dip-Coating, de cette figure la transmission optique dans le visible est supérieure à 80%. Nous remarquons Un domaine s'étalant des longueurs d'onde (400-1000nm), où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiple dans la couche de ZnO, , la valeur de la transmittance est de l'ordre de 78 à 80%. Cette valeur, rapportée par plusieurs auteurs [13], confère aux couches minces de ZnO, non dopé, le caractère de transparence dans le visible, Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement (≤ 400 nm), nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique. Cette région correspond à l'absorption fondamentale dans les films de ZnO non dopés. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande.

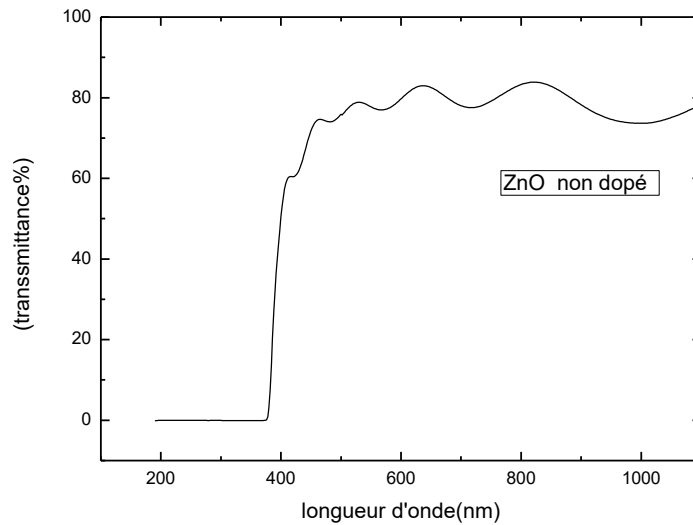


Figure III.11 : Variation de la transmittance en fonction de la concentration en Al de la structure conventionnelle de la couche mince à base de ZnO.

III.3.2. Analyse des couches minces dopées Aluminium (3%,5% et 10%)

La Figure III.12 représente les spectres de transmission des couches minces de ZnO dopées (3, 5 et % Al). On observe qu'entre 400nm et 800nm, la valeur de la transmittance augmente et atteint son maximum dépassant les 86% avec un taux de dopage de 3% et diminue par la suite jusqu'à atteindre 79% pour les taux de 5% et 10%. Dans cette gamme de longueur d'onde, on observe des franges d'interférences dans le cas des films élaborés avec une température de substrat fixée à (500°C). Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film. Ce résultat montre que les films préparés avec ces conditions sont homogènes et de surfaces peu rugueuses.

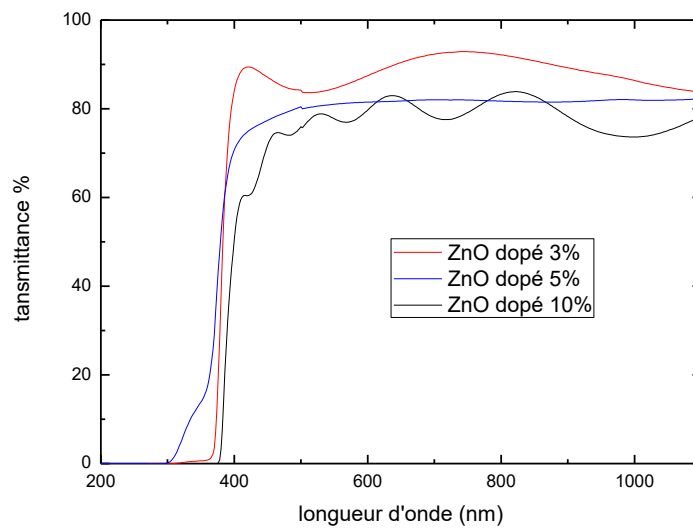


Figure III.12 : Spectres de transmittance optique des couches de ZnO pour différentes concentrations en Al.

III.3.3. Effet du dopage

Les spectres de transmittance optique des couches minces à base de ZnO pour différentes concentrations d'Al dans la gamme de 200-1000 nm sont présentés dans la figure III.13. Tous les films présentent une transmittance moyenne de l'ordre de 78% dans la gamme visible. Les films élaborés sont transparents dans le visible au-delà de 400nm. Tous les films ont une haute transparence située entre 400 et 1100 nm,

La valeur de la transmission est ($\sim 79-86\%$) dans le visible avec une valeur maximale obtenue à 3% d'Al. Le caractère de transparence est dominat dans le visible

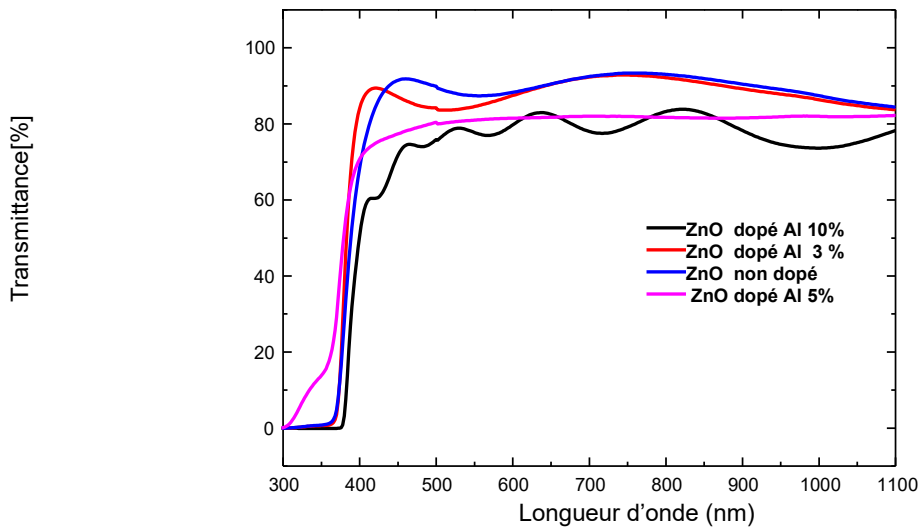


Figure III.13 : Spectres de transmittance optique des couches de ZnO pour différentes concentrations en Al (0%, 3%, 5% et 10%).

III.3.4 Détermination de l'énergie de gap E_g pour les couches minces du ZnO dopé Al

La valeur de la bande interdite des couches minces du ZnO est un paramètre important pour estimer la limite de la bande d'absorption des couches minces et peut être calculée par la dérivée seconde de la transmission. Cette méthode de calcul de la bande interdite a été utilisée par plusieurs auteurs [14-16].

Les courbes de $dT^2/d\lambda^2$ en fonction de λ pour les couches minces à base de ZnO purs et dopés (3% 5% et 10% Al) sont présentées dans les figures III.14 III15 , III.16 et III.17 qui montrent l'énergie de gap de chaque couche mince de ZnO déterminée à partir du pic minimal de la seconde dérivée du spectre de la transmission. Celles - ci peuvent être calculées à l'aide d'un programme prévu à cette fin qui est ORIGIN 8.

D'habitude on détermine le gap optique du matériau étudié en traçant la tangente passant par ce franc d'absorption par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, chose qui induit souvent en erreur à cause du traçage de la tangente, qui peut varier d'une personne à une autre. Il existe cependant une méthode plus précise, c'est la dérivée seconde de la transmittance où le pic indiquant la valeur du gap optique est très bien indiqué. Ce calcul permet non seulement de gagner en temps et en précision, par rapport à la méthode graphique, mais permet également de rendre la procédure de calcul entièrement informatisée.

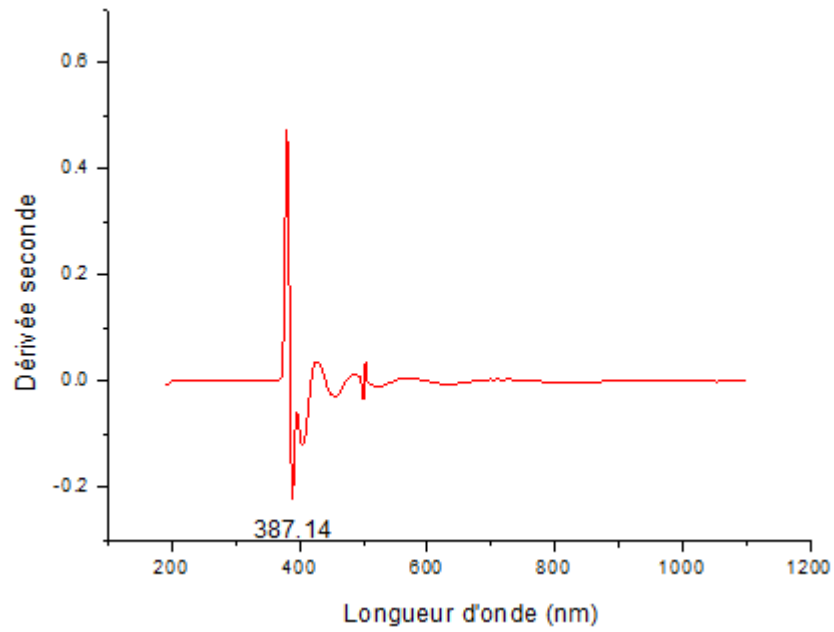


Figure III.14. : Dérivée seconde de la transmittance de ZnO non dopé.

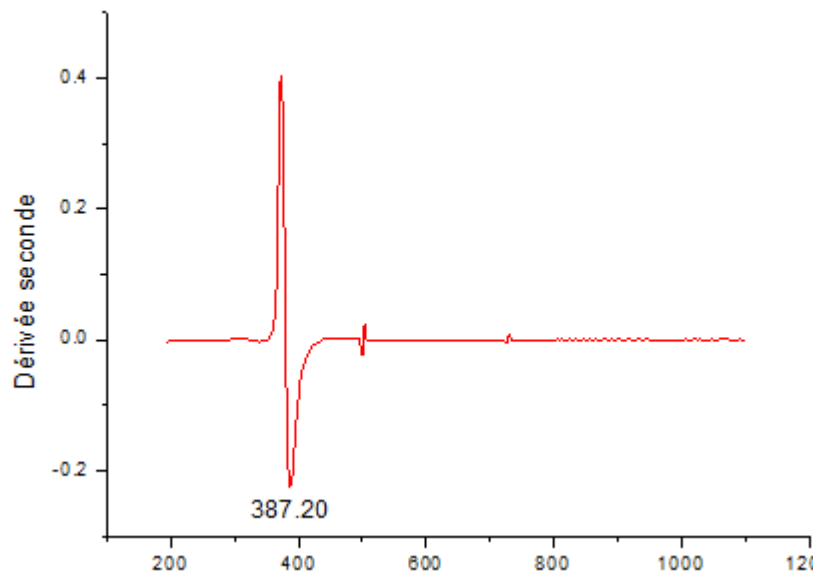


Figure III.15 : Dérivée seconde de la transmittance de ZnO dopé 3% Al.

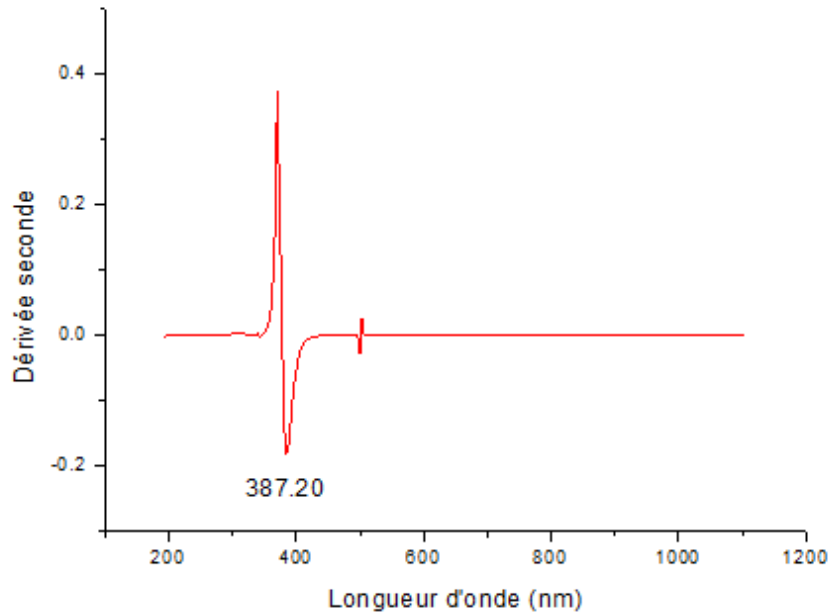


Figure III.16: Dérivée seconde de la transmittance de ZnO dopé 5% Al.

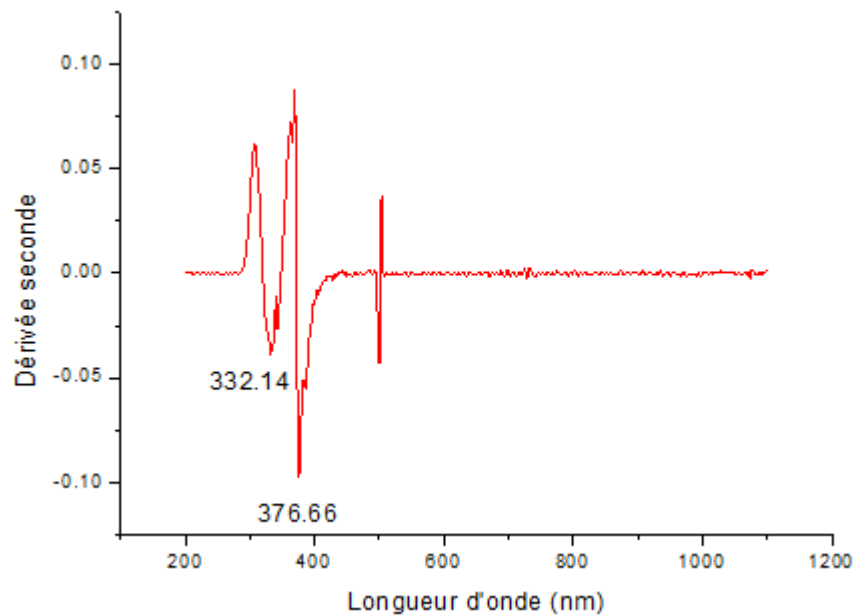


Figure III.17: Dérivée seconde de la transmittance de ZnO dopé 10% Al.

La Figure III.13 montre clairement l'impact du dopage en Al sur les propriétés optiques et qui devient un facteur significatif particulièrement pour la concentration en Al supérieure à 5%. Dans cette marge de dopage, on enregistre un minimum de gap égal à 3.20 eV. Par conséquent, l'amélioration de la transmittance de la couche exige parfois la possibilité de contrôler ou de moduler le gap du matériau utilisant la concentration du

dopage d'Aluminium ; qui conduit a des performances optiques très bien améliorées. On n'oublie pas ici d'indiquer que le gap de notre matériau est calculé par l'approche de la dérivée seconde ; cette dernière est bien définie comme meilleur technique qui donne une valeur de gap exacte et précis en comparaison avec la méthode d'extrapolation [17]. La variation d' E_g en fonction de la concentration en Al est illustrée sur la figure III.18. Nous observons que le gap est constant pour un dopage compris entre 0% et 5%. A partir de ce taux, une croissance du gap avec le dopage est alors observée.

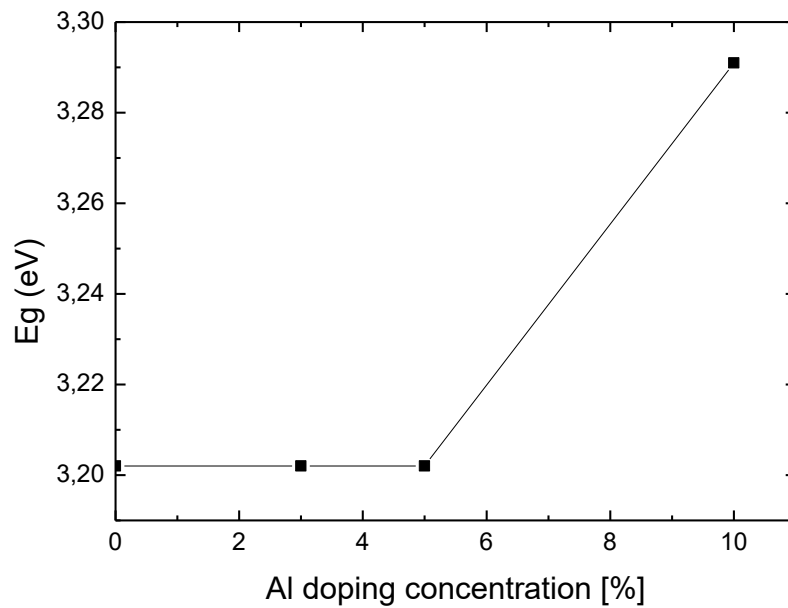


Figure III.18: Variation de E_g en fonction de la concentration en Al.

Les valeurs de l'énergie de gap pour les couches de ZnO purs et dopé sont regroupées dans le tableau III.3

Concentration d' Al %	E_g (eV)
0%	3.20
3%	3.20
5%	3.20
10%	3.30

Tableau III.3 : Les valeurs de l'énergie de gap pour les couches de ZnO pur et dopé

III.4. Analyse des propriétés électriques par Effet Hall.

Dans le but d'examiner le comportement de nos échantillons élaborés ; les propriétés électriques des couches élaborées ont été mesurées à la température ambiante par la méthode d'effet hall qui a pour objectif le calcul des différents paramètres électriques. Les valeurs de la résistivité électrique (ρ), la concentration des porteurs (n) et la mobilité (μ) de Hall sont regroupées dans le tableau III.4.

Échantillon	Dopage (cm^{-3})	Mobilité μ (cm^2/Vs)	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)
ZnO pur	$1.29 \cdot 10^{12}$	56.1	$8.61 \cdot 10^4$
ZnO dope 3%Al	$1.01 \cdot 10^{14}$	23.9	$2.57 \cdot 10^3$
ZnO dope 5%Al	$3 \cdot 10^{14}$	12.6	$1.64 \cdot 10^3$
ZnO dopé 10%Al	$4.78 \cdot 10^{13}$	0.62	$2.08 \cdot 10^5$

Tableau III.4 : Caractéristiques électriques par effet Hall.

Ce tableau montre d'une manière très claire que des bonnes performances électriques ont été enregistrées à 5% Al. La figure III.19 montre la variation de la résistivité des couches minces à base de ZnO en fonction du taux de dopage (Al). On observe que la résistivité des échantillons diminue. Ce phénomène est lié directement à l'accroissement du pourcentage de dopage c'est-à-dire la concentration des porteurs libres, et atteint sa valeur minimale de $1.64 \cdot 10^3$ (Ωcm) pour un dopage de 5% Al. Cette diminution de la résistivité (ρ) avec l'augmentation de la concentration de dopage peut être interprétée et éclaircie par l'augmentation du nombre des porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs Al^{3+} incorporés dans les sites

substitutionnels ou interstitiels des cations de Zn^{2+} [18]. Ce point est considéré comme point optimal peut être interprété par le comportement complexe du matériau qui est à son tour influencé par l'impact de la concentration en aluminium sur le comportement électrique de la structure. Par contre, l'augmentation de la résistivité au-delà de 5% Al, peut être due à l'apparition d'une phase Al_2O_3 qui donne lieu à la formation d'un alliage au lieu d'un dopage [19, 20]. De la figure III.2 on observe que quand la valeur de cette concentration atteint 10% la mobilité des porteurs libres décroît [21]. Dans ce contexte ; on peut ajouter qu'au-delà de 10% Al les propriétés structurales peuvent subir un changement important et significatif, et par conséquent on obtient un matériau de mauvaise qualité et qui influe négativement par la suite sur les performances optiques et électriques.

Il est à remarquer aussi que la couche à 10% Al ne suit pas l'évolution enregistrée pour les autres concentrations qui entraîne un changement considérable sur le comportement électrique du composant. Ceci peut être vu de deux manières, soit que le matériau commence à avoir des changements dans ses propriétés structurales, morphologiques et autres, ou qu'il faudrait se pencher sur la reproductibilité des résultats, partant de la préparation des couches et arrivant aux conditions d'analyse.

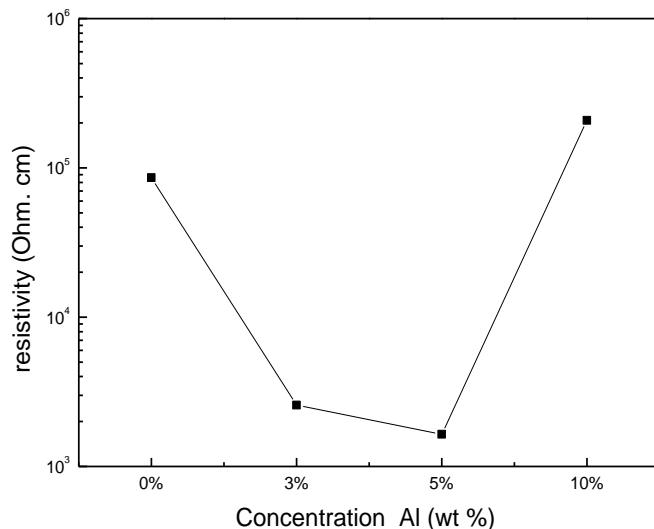


Figure III.19: Variation de la résistivité en fonction de la concentration d'Al.

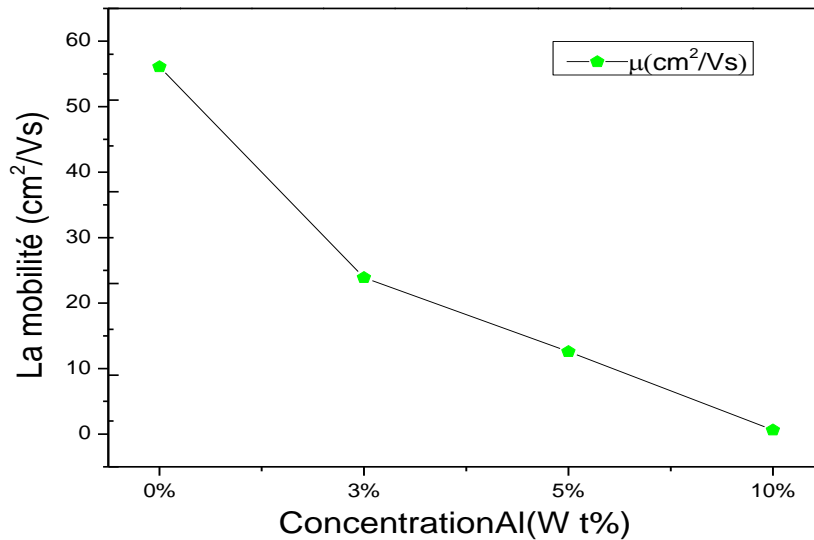


Figure III.20: Caractéristiques électriques de ZnO pur et dopé Al.

III.5. Figure de Mérite : FoM

Dans le but d'étudier les performances électriques et optiques des structures élaborées par la voie Sol-gel Dip-coating, en tant que TCO pour applications en cellules solaires, il est intéressant de calculer le figure de mérite noté FoM. (figur of Merits). Cette dernière est considérée comme paramètre primordiale dans la description du comportement de la couche mince à base de ZnO.

Dans ce contexte, les oxydes transparents conducteurs dont l'oxyde de zinc fait partie sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous:

- Les écrans à contrôle tactile.
- Les cellules solaires à conversion photovoltaïque.
- Ecrans plats
- Fenêtres antigel
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...)
- Miroirs et fenêtres électro-chromiques

- Ecrans de contrôle tactile
- Protection électromagnétique
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire.

Pour chacune de ces applications, un TCO particulier est choisi, en fonction des exigences de fabrication et des autres propriétés (stabilité contre certains éléments particuliers, demandées par l'application [Gordon 2000]).

Des compte-rendus sur l'état général de la recherche sur les TCO sont régulièrement publiés depuis les années 1950 [Holland 1970, Vossen 1977, Manificier 1982, Chopra 1983, Gordon 1996, Freeman 2000; Minami 2000]. Ces compte-rendus rapportent les avancées de la recherche concernant les TCO, les valeurs de conductivité atteintes, les techniques de préparation développées, les nouveaux TCO synthétisés.

G. Haacke a suggéré en 1976 [21], un facteur de mérite (Q) qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO. Il a défini ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne T dans le domaine du visible (200 à 800 nm) et la résistance carrée du film TCO [22, 23, 24].

$$Q = \frac{T}{R/\square} \quad \text{III. 1}$$

Des essais d'évaluation quantitative de la qualité du TCO ont été proposés sous la forme de « figures de mérite » [Hacicke 1976] [21] dont un exemple est décrit par l'équation de Gordon (III.2) [22].

$$\frac{\delta}{\alpha} = - \frac{1}{R/\square} \cdot \frac{1}{\ln(R + T)} \quad \text{III. 2}$$

(Ω -1cm-1): Conductivité électrique ;

(cm-1) : Coefficient d'absorption ;

R/ \square : Résistance carrée. Ω -1

T [%] : Transmission totale.

R [%] : Réflexion totale.

L'expression de facteur de mérite noté FoM (facteur of Merits) [25] peut être donnée de la façon suivante :

$$FoM = \frac{\sigma}{\alpha} = \frac{\sigma \cdot d}{Ln T^{-1}} \quad III-3$$

Avec :

σ : représente la conductivité

T : la transmittance optique et d : l'épaisseur de la couche du ZnO en nm.

Les TCOs doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité du TCO ont été proposés sous la forme de « figures de mérite » [Hacicke 1976] [22].

Ainsi, si l'absorption (α) du TCO est élevée, ou si sa conductivité (σ) est trop faible alors cette figure de mérite va avoir une valeur faible. Cela permet alors de comparer plusieurs TCOs.

Paramètre	Structure Conventionnelle	Couche de ZnO co dopé Al-Sn	couche de ZnO dopé 3% Al	Couche de ZnO dopé 5% Al	Couche de ZnO dopé 10% Al
Figure de Mérite (Ω^{-1})	0.018	0.11	0.61	0.95	0.007

Tableau III.5: Comparaison entre le figure de mérite (FoM) de la couche mince à base de ZnO dopés Al et la structure conventionnelle et une couche mince à base de ZnO co-dopé Al-Sn .

Dans Le tableau **III.5**, on expose une comparaison entre le figure de mérite des deux couches minces à base de ZnO pur et dopé Al. D'après les résultats enregistrés dans ce tableau, il est clairement illustré que la couche mince à base de ZnO dopé 5%Al possède une meilleure valeur de figure de mérite égale à 0.95 % en comparaison avec le FoM des couches minces conventionnelles à base de ZnO non dopées et celles de ZnO Co dopé Al-Sn mentionnées dans le tableau **III.5**, et par conséquent, les couches développées avec 5% Al ; peuvent être considérées comme meilleur candidat pour les applications photovoltaïques en tant que fenêtres optiques pour les

cellules solaires, et trouvent leurs utilisations aussi en tant que couches de revêtement anti-reflet (ARC).

III.6. Conclusion

Nous avons déposé avec succès des couches minces de ZnO non dopé et dopé aluminium sur des substrats en verre par la méthode sol-gel Dip-coating. L'effet de dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des films a été étudié.

La diffraction des rayons X nous a montré, la haute cristallinité de tous les films avec une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. La cristallinité diminue en fonction de la concentration Al. La taille des grains diminue avec la concentration Al. Dans l'ensemble des films, nous avons observé une orientation préférentielle selon la direction [002] avec des intensités variables. On remarque qu'en plus de cette direction normale observée autour de 34° , il y a d'autres pics secondaires qui apparaissent aussi, ayant différentes orientations.

Donc tous les films de ZnO obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et une orientation préférentielle selon l'axe (002).

Les spectres de transmission optique des films, élaborés avec différents taux de dopage d'aluminium, sont transparents dans un large domaine de longueur d'onde. Dans le domaine visible, les échantillons présentent une transmission T moyenne variant entre 80% et 84%.

Les investigations par AFM ont montré que nos couches présentent une morphologie fortement affectée par le dopage d'Al, une rugosité RMS (Root Mean Square) élevée a été enregistrée à 3% Al et diminue par la suite.

Les mesures électriques d'effet Hall ont montré que les couches minces du ZnO dopé Al présentent une conductivité électrique de type n. La meilleure valeur de la résistivité électrique est de l'ordre de $1.64 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ obtenue dans la couche mince du ZnO dopé à 5% Al.

Références Bibliographiques du chapitre III

- [1] Ü. Özgür, et al, J. Appl. Phys, Vol. 98, 041301, (2005).
- [2] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican, Current Applied Physics, Vol. 12, (2012).
- [3] M. Wang, Ka E. Lee, S. H. Hahn, E. J. Kim, S. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, C. Park, Mater. Lett, Vol. 61, (2007).
- [4] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. Vol 167, pp. 243-246, (2000).
- [5] Lucio-Lopez M A, Luna-Arias M A, Maldonado A, et al. "Double layer indium doped zinc oxide for silicon thin-film solar cell prepared by ultrasonic spray pyrolysis". Solar Energy Mater Solar Cells, Vol. ,(2006).
- [6] Ratheesh Kumar P M, SudhaKartha C Vijayakumar K P. "Doping of spray - pyrolyzed ZnO thin films through direct diffusion of indium: structural optical and electrical studies". J Appl Phys, Vol.98: 023509, (2012).
- [7] Xue S W, Zu X T, Zhou W L, et al. "Effects of post-thermal annealing on the optical constants of ZnO thin film. Journal of Alloys and Compounds", Vol. 448 , (2008).
- [8] Ghosh R, Paul G K, Basak. D , "Structural and optical characterization of high-quality ZnO", Materials research bulletin, Vol.40, (2005).
- [9] Arif A, Belahssen O, Gareh S et al. "Influence of Precursor Molarity on the Optical Properties of ZnO Thin Films. Journal of Semiconductors", Vol. 36: 013001, (2015).
- [10] J. JacquesBessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4, pp,1655-1660 ,(1989).
- [11] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering Vol.103, pp. 9-15, (2003).
- [12] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics, Vol. 80, pp. 438-445, (2003).
- [13] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H. Fischer, Appl. Phys. Lett ; Vol. 80, (2002).

- [14] A.A.M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, F.M. Amanullah, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp.7900-7908 (2011).
- [15] I.S. Yahia, A.A.M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 53, pp. 63-75, (2013).
- [16] Linhua Xu, Gaige Zheng, Juhong Miao, Fenglin Xian, *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 7760-7765, (2012).
- [17] Arif A, Belahssen O, Gareth S et al. Influence of Precursor Molarity on the Optical Properties of ZnO Thin Films. *Journal of Semiconductors*, 36(1): 013001, (2015).
- [18] H. Ko, W.P. Tai, K.C. Kim, S.H. Kim, S.J. Suh, Y.S. Kim, "Growth of Al-doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering", *J. Cryst. Growth*, Vol. 277, pp.352–357, (2005).
- [19] X.Y. Li, H.J. Li, Z.J Wang, H. Xia, Z.Y. Xiong, J.X. Wang, B.C. Yang, *Optics Communications*, Vol. 282, (2009).
- [20] Arif A, Belahssen O, Gareth S et al. "Influence of Precursor Molarity on the Optical Properties of ZnO Thin Films". *Journal of Semiconductors*, 36 (1): 013001, 2015.
- [21] F. Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) ». Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [22] O. Boussoum, « Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium ». Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [23] B. J. Baliga, « Power Semiconductor Device Figure of Merit for High-Frequency Applications ». *Rev. IEEE Electron Device Letters*, Vol.10, pp. 455-457, (1989).
- [24] K. Laga, « Etude et réalisation du semi conducteur Transparent SnO₂ par APCVD. Application Photovoltaïque ». Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2003).

- [25] Ghosh D S, Chena T L, Formica N, et al .High Figure –ofmerit Ag/Al:ZnO .nano-thick transparent electrodes for indium free flexible photovoltaics. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 107,(2012).

Chapitre IV
Contribution à
l'amélioration des
performances optiques des
couches minces en utilisant
les nanoparticules
métalliques

IV.1.Introduction

La photodétection représente une fonction qui trouve sa place dans un grand nombre de systèmes professionnels ou grand public. Les applications sont nombreuses : télécommunications optiques fibrées ou en espace libre, isolation galvanique, capteur solaire, détecteur de présence, etc. L'U.V est un domaine de longueur d'onde susceptible de prendre une grande place dans l'avenir, notamment pour les aspects liés à l'environnement. Le développement des photodétecteurs ultraviolets visible Blind est actuellement largement motivé en raison du grand-nombre de leurs applications possibles dans des domaines aussi divers que l'astronomie U.V, le suivi de la couche d'ozone, le contrôle de moteur, la détection de panaches de missiles, la détection de flammes, les communications sécurisées dans l'espace, etc. L'usage des semi-conducteurs pour la photodétection U.V a historiquement d'abord fait l'usage de matériaux de petit gap tels que le silicium et certain matériaux III.V (GaAsP). L'inconvénient principal du silicium ou des semi-conducteurs à petit gap en général consiste en ce qu'il est impossible de les utiliser directement pour la photodétection U.V. Tout d'abord, l'exposition de tels capteurs à la lumière directe du jour a en effet pour résultat évident d'éblouir ceux-ci avec les composants visibles et parfois même infrarouges du spectre lumineux [6-8], de telle sorte qu'il est tout simplement impossible d'en extraire sous lumière blanche l'information relative à la seule composante spectrale U.V du rayonnement incident. D'autre part, le rendement quantique d'un photodétecteur à semiconducteur est maximal pour les énergies supérieures au gap du matériau, mais confinées dans un domaine spectral relativement étroit voisin de celui-ci.

A cet effet, les composants à large et direct gap sont préférés pour les applications optoélectroniques et photo- voltaïques. Evidemment, les couches minces à base de ZnO avec un gap égal à 3.3eV, peut offrir de meilleurs caractéristiques pour une large gamme de la lumière visible, ce qui fait d'elle une bonne solution pour fabriquer des composants (cellules solaires, des capteurs en UV) de performances optoélectroniques très élevées. De plus, les couches minces à base de ZnO présentent des propriétés optiques et structurales de hautes qualités qui confirme l'exploitation de ces dispositifs pour des applications optoélectroniques à large gamme, En plus de ça, vu sa grande transparence dans les régions de la lumière visible et infrarouge, les couches minces à base de ZnO sont utilisées aussi dans la fabrication de la région

active des capteurs en ultra violets UV. Cet avantage donne la possibilité de déplacement du phénomène de rejection et par conséquent élimine les filtres exploitées et bloque cette partie du spectre.[6-8]. De nombreuses recherches à l'échelle internationale [9], ont proposés, de nouvelles structures basées sur les nano barreaux à base de ZnO dopés aluminium (AZO) et nano fils à base de ZnO, dans le but d'améliorer le comportement optique des couches minces dans le spectre de la lumière visible afin de maximiser l'absorbance et minimiser la réflexion du composant pour des applications optoélectroniques [10]. Cependant, l'incapacité d'absorber complètement toutes les radiations UV effectivement dans les couches minces à base de ZnO et de surface de réflexion élevée existent toujours, et constitue le premier handicap aboutissant à fabriquer des composants avec des performances optoélectroniques élevées.

Dans ce contexte, il est important d'améliorer le comportement optique des couches minces à base de ZnO, l'idée clé, est de proposer de nouvelles structures dont l'objectif est d'augmenter le maximum d'absorption et de minimiser la réflexion, qui est notre but essentiel. Notre objectif dans ce chapitre, est de proposer de nouvelles structures à base de ZnO qui permettent d'améliorer les performances d'absorption dans la lumière visible pour ce faire, un nouveau aspect basé sur l'introduction des nano particules dont la couche mince est proposée.

IV.2.2. Techniques d'élaborations des nano particules métalliques

IV.2.2.1. Définitions des Nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Figure IV. I). La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes.

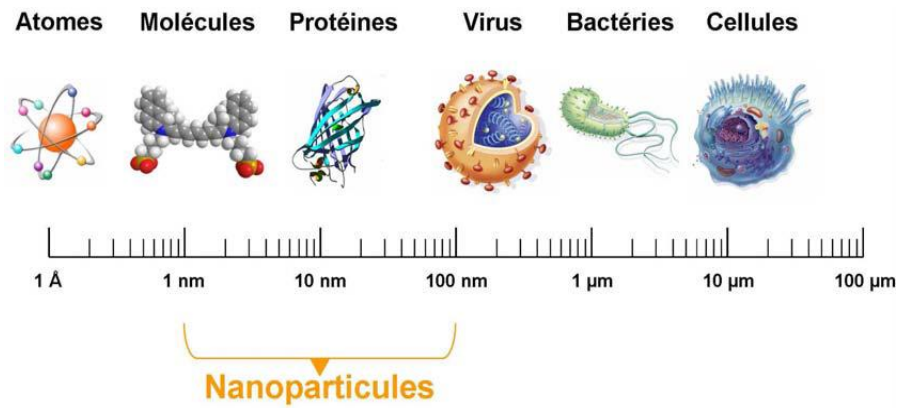


Figure IV. 1: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [11].

IV.2.2.2. Différents types des nanoparticules

La composition du cœur des nanoparticules est très variée, il peut s'agir d'assemblages organiques ou inorganiques [12]. Nous allons décrire ici les nanoparticules les plus courantes.

❖ Agrégats

Un agrégat est un objet résultant de la réunion d'un ensemble d'éléments distincts de même nature. En physique les agrégats, plus souvent désignés par l'anglicisme clusters, sont des ensembles de quelques atomes à quelques dizaines de milliers d'atomes ou de molécule (~1 à quelques 100 nanomètres de diamètre). Les agrégats constituent un état intermédiaire entre l'atome isolé et le cristal pour lequel toutes les propriétés de la matière changent.

❖ Micelles

Une micelle est un agrégat de molécules d'agent tensioactif dispersées dans un colloïde liquide. Une micelle typique dans le soluté forme un agrégat avec les régions « principales » hydrophiles en contact avec le dissolvant environnant, séquestrant les régions hydrophobes de queue au centre de micelle. La forme des micelles est généralement sphérique, et peut être ellipsoïdale ou cylindrique.

❖ Nanoparticules polymériques

Les premières nanoparticules polymériques, ont été développées par Couvreur et al dans les années 1980 [13]. Différents polymères ont ensuite été utilisés avec succès pour former des nanoparticules. Les plus couramment utilisés actuellement étant le poly

(acide lactique), le poly (acide glycolique) et leur copolymère le poly (lactide-coglycolide), respectivement abrégés.

❖ **Nanoparticules lipidiques**

Ces nanoparticules sont constituées d'un cœur lipidique, généralement à base de triglycérides biodégradables, bio assimilables et non toxiques. Parmi les particules entrant dans cette catégorie, les nanoparticules lipidiques solides ou SLN pour « Solid Lipid Nanoparticules » sont les plus étudiées [14,15]. Le cœur de ces particules, développées au cours des années 1990, est constitué d'une matrice de lipides qui est solide à température ambiante mais également à la température du corps humain. Cette matrice plus ou moins cristallisée est

Stabilisée par une couche de surfactant. De telles particules ont une stabilité et une capacité à encapsuler les molécules lipophiles supérieure à celle des liposomes. Elles peuvent de plus être synthétisées en l'absence de solvant organique.

❖ **Nanoparticules inorganiques**

Outre les nanoparticules organiques, des nanoparticules inorganiques ont également été développées. Les plus courantes sont les nanoparticules métalliques d'or [16,17] ou d'argent (qui font l'objet de travail), les nanoparticules magnétiques [18], les nanoparticules en silice [19] et les nano cristaux semi-conducteurs [20, 21].

IV.2.2. 3. Procédé d'élaboration des nano matériaux

De nombreuses techniques permettant de fabriquer des nano-objets, pour lesquels plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : particulièrement la taille et la forme. Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanomatériaux. La première qualifiée de «Top-Down » c'est-à-dire de haut en bas consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants. Une approche inverse qualifiée de « Botton-up » ou du bas vers le haut consiste à assembler des motifs atomiques ou moléculaires afin de constituer des objets nanométriques [22, 23] .(Figure IV. 2)

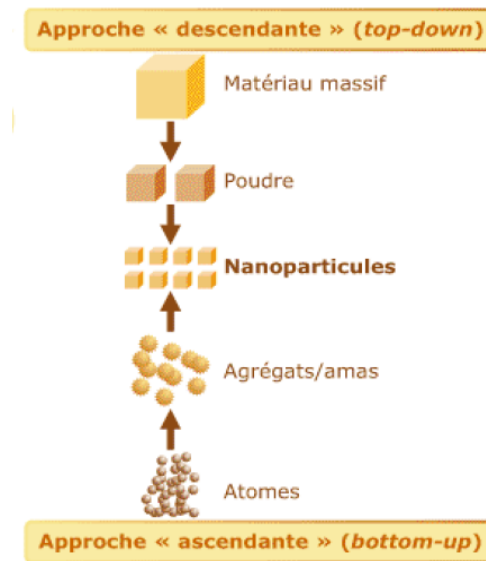


Figure IV.2: Approche ascendante et approche descendante

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en deux grandes catégories :

IV.2.2. 3. 1.Élaboration par voie physiques.

L'élaboration de nanoparticules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creus et, pyrolyse laser) ou par bombardement. L'ablation laser [24], la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone. Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD (Physical Vapor Deposition) [25]

IV.2.2.4. Élaboration par voie chimiques

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont : La méthode sol-gel [26], les réactions en milieu liquide et les réactions en phase vapeur CVD [26].

Plusieurs approches et techniques ont été proposées pour améliorer le comportement électronique du composant en utilisant les nanoparticules métalliques (Ag, Au, Ti, Al). Dans ce contexte, A. Malek et al. [27] ont proposés l'implémentation

des nanoparticules de palladium par l'emploi de la technique d'évaporation afin d'améliorer le rendement électriques des cellules solaires.

IV.3.Modèle théorique

Par manque d'équipements adéquat pour la réalisation des couches minces à base de ZnO incluant des nano particules métalliques et afin de définir les meilleurs paramètres géométriques de la structure proposée afin de donner les meilleurs performances optiques, nous avons opté à la modélisation du phénomène de l'effet des nano particules métalliques sur les couches minces à base de ZnO qui va être étudié numériquement ;en se basant sur la résolution directe des équations de Maxwell données par la méthode de différence finie temporelle (FDTD). En utilisant le simulateur numérique ATLAS-SILVACO. L'absorption totale, et la réflexion moyenne de la structure examinée, seront analysées et comparées avec la structure conventionnelle.

IV.3.1 Description de la structure

Nous nous intéressons à l'investigation de deux différentes structures la première structure est conventionnelle. Dans cette dernière il s'agit d'une couche mince à base de ZnO et la deuxième proposée est une couche minces à base de ZnO incluant des nanoparticules métalliques de type (Ag, Au, Ti, Al). De plus, la structure optimale des films minces proposés ont été déposés en tenant compte de la position des nanoparticules à l'intérieure du matériau ZnO, ainsi que leurs rayon.

IV.3.2.Paramètres géométriques de la structure proposée

Les figures IV.2 (a) et IV.2 (b) présentent respectivement les structures conventionnelle et proposée des couches minces à base de ZnO. La première représente la structure conventionnelle de ZnO sans incorporation des nanoparticules métalliques. Par contre, la deuxième montre la structure proposée enfermant les nanoparticules métalliques avec ses paramètres géométriques qui sont : d_1 , R , d_2 et T qui représentent respectivement :l'épaisseur de la couche de ZnO, le rayon des nanoparticules, la position des éléments introduites à l'intérieure de notre matériau, la période des nano particule de figure IV.2(b), la région du matériau ZnO incluant les nanoparticules métalliques, déposées sur un substrat en verre est sensible à la lumière.

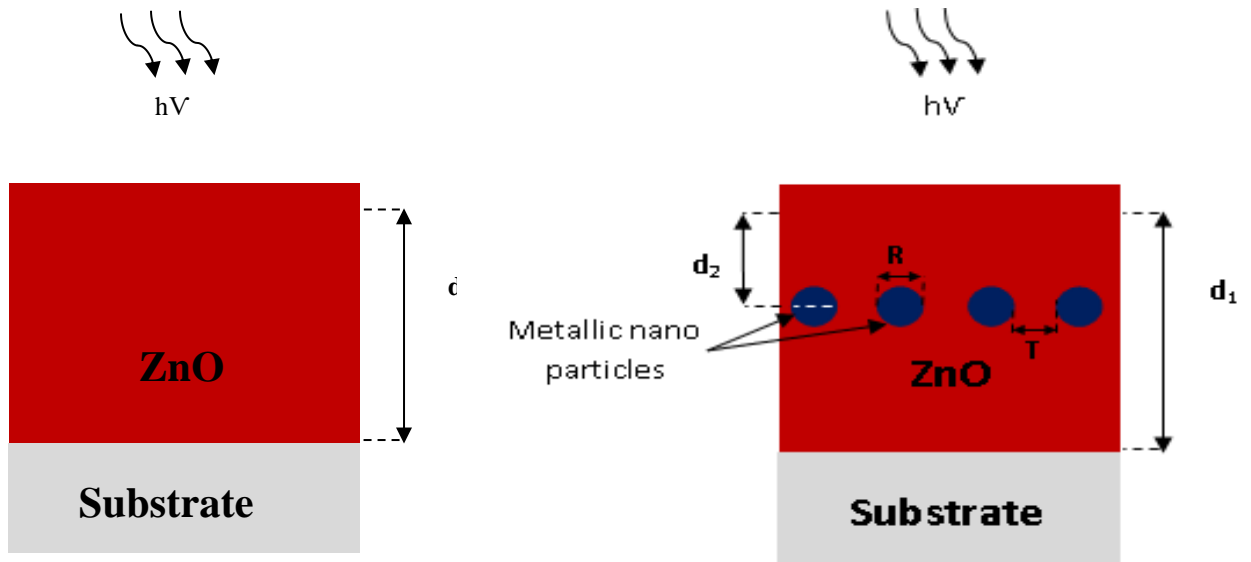


Figure IV.2 (a) Structure conventionnelle

Figure IV.2 (b) structure proposée

L'investigation des films minces à base de ZnO, contenant différentes nanoparticules métalliques comme (Ag, Au, Ti, Al) s'articule cruciallement sur l'introduction de ces dernières éléments dans les parties actives du matériau élaboré ZnO afin de moduler le comportement du champ électrique dans cette région.

IV.4-Paramètres physiques de la structure

Les paramètres utilisés dans notre simulation sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Paramètre	Structure conventionnelle	Structure proposée avec les nanoparticules métalliques			
		<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Ti</i>	<i>Al</i>
Longueur d'onde (<i>nm</i>)	300				
		300	300	300	300
Rayons des nanoparticules métalliques <i>R</i> (nm)	/	25	25	25	25
épaisseur de la couche active de ZnO <i>d1</i> (nm)	150	150	150	150	150
Position des nanoparticules <i>d2</i> (nm)	/	40	40	40	40
Période des nanoparticules <i>T</i> (nm)	/	75	75	75	75

Tableau IV.1: Les paramètres utilisés dans la simulation

IV.5.Méthode Numérique.

L'objectif est d'élaborer un modèle numérique précis de la structure proposée introduisant les nanoparticules métalliques. Pour ce faire, la résolution des équations de Maxwell est indispensable en tenant compte de différentes conditions aux limites du problème à résoudre. Les équations de Maxwell sous forme différentielles sont employées pour résoudre les problèmes électromagnétiques dans un milieu quelconque. Ces équations sont données comme suit [28] :

$$\overrightarrow{rot}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \quad IV - 1(\text{Équation de Maxwell-Faraday})$$

$$div\vec{B} = 0 \quad IV - 2(\text{Équation de conservation de flux})$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \text{IV - 3 (Équation de Maxwell-Ampère)}$$

$$\text{div}\vec{D} = \rho \quad \text{IV - 4 (Équation de Maxwell Gauss)}$$

Avec

\vec{E} : intensité du champ électrique

\vec{B} : Densité du flux magnétique.

\vec{H} : Intensité du Champs magnétique.

\vec{D} : Vecteur du champs de déplacement électrique.

ρ : Densité de charge volumique.

\vec{j} : Densité de charge électrique.

Il est à noter que la résolution analytique de ce système d'équations est impossible pour notre problème à analyser en incluant les conditions aux limites à cause de la forte non linéarité imposée par la structure. Par conséquent, l'utilisation d'un simulateur numérique est indispensable pour analyser numériquement le comportement de notre structure, les effets non linéaires imposés par notre conception sont :

❖ Conditions aux limites :

1-L'interface vide-ZnO, la condition de Dirichlet, le flux du champ magnétique est nul.

2-L'interface ZnO/Métal : la condition de Neumann ; la continuité de champs du déplacement.

❖ Interaction rayonnement-matière

❖ Effet plasmonique

❖ Phénomène de confinement optique dans la structure à étudier.

Pour analyser notre structure, on a utilisé la simulation par la technique des différences finie en espace et en temps pour calculer des approximations numériques du champ électromagnétique, ces techniques sont souvent désignées par FDTD (Finite Differences Time Domain) dans la littérature ; autrement dit, le champ électromagnétique en chaque point de l'espace dépend de façon non connue à priori du paramètre temps [29]

La simulation par (FDTD) est considérée comme méthode puissante utilisé pour modéliser l'effet plasmonique permettant ainsi l'évaluation de l'effet d'incorporation

des nanoparticules métalliques en termes d'absorption optique à travers nos couches minces à base de ZnO préparées. De plus, cette méthode générale à 2D peut donner la solution directe des équations de Maxwell, en tenant compte des deux effets d'interférence et de diffraction, concernant notre procédure de modélisation à cet effet, nous supposons et acceptons que l'onde transmise dirigée vers la surface du matériau ZnO est plane et à incidence normale, et on pose les conditions au limites périodiques pour la description de la périodicité, Les détails méthodologiques de calculs concernant l'estimation des paramètres optiques déjà décrites de notre composant à savoir la réflexion totale, et l'absorption moyenne peuvent être trouvés dans les références [30, 31], et par conséquent, les expressions finales des spectres d'absorption et la réflexion totale peuvent être formulées comme suit :

$$A(\lambda) = \frac{\int_V \frac{1}{2} |\vec{E}_z(\vec{r})|^2 \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\lambda) dV}{\int_S \frac{1}{2} \text{Re} \{ \vec{E}_z(\vec{r}) \times \vec{H}^*(\vec{r}) \} dS} \quad \text{IV-5}$$

Avec :

$A(\lambda)$ représente l'absorption totale, qui est le rapport entre la puissance incidente et la puissance absorbée de plus :

$\vec{E}_z(\vec{r})$ désigne la composante verticale des champs électriques

$\text{Re} \{ \vec{E}_z(\vec{r}) \times \vec{H}^*(\vec{r}) \}$ représente la partie réelle du vecteur résultant du produit vectoriel des deux composantes électrique et magnétiques de l'onde.

Avec : σ : représente la conductivité des films minces de ZnO ; déduite de la formule suivante :

$$\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\lambda) \quad \text{IV-6}$$

Avec :

ε_0 : représente la permittivité du vide et ε'' est la partie imaginaire de la constante diélectrique du matériau complexe de ZnO. On n'oublie pas ici de souligner que H^* exprime le conjugué du champ magnétique complexe.

$$R_e(\lambda) = \frac{\int_{port1} (E_c - E_1) E_1^* dA_1}{\int_{port1} (E_1 E_1^*) dA_1} \quad \text{IV-7}$$

$R_e(\lambda)$: indique la réflexion totale, avec

E_c : représente le champ électrique à la surface de la couche ZnO.

E_1 : la composante électrique du lieu d'emplacement .

avec:

E_c : désigne le champ électrique en surface des films minces à base de ZnO,

E_1 : représente le modèle électrique sur l'emplacement l

IV.6. Résultats et discussion

L'objectif principal de notre étude est de montrer l'impact des nano particules métalliques proposées comme (Ag, Au, Ti, Al) sur le comportement optique des films minces à base de ZnO, pour des applications optoélectroniques (capteurs en UV) et fenêtres optiques pour des applications photovoltaïques.

IV.6.1. Analyse du spectre de la structure conventionnelle

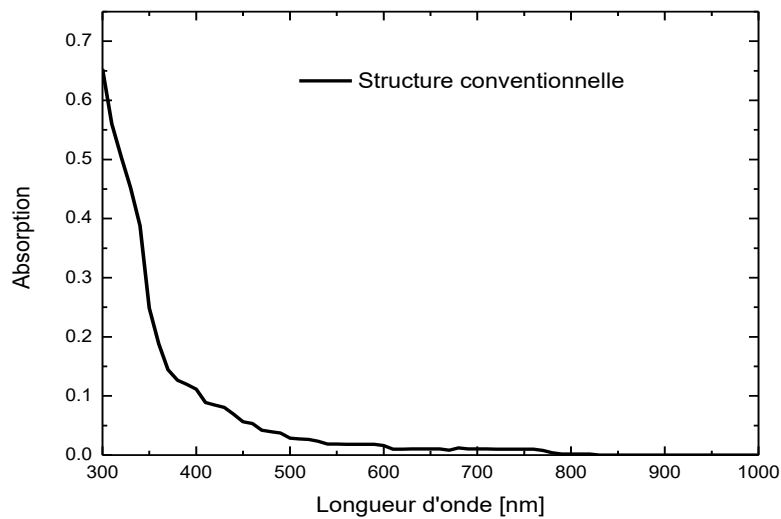


Figure IV.4: Spectre d'absorption de la structure conventionnelle de couches mince à base de ZnO.

La Figure IV.4 montre le spectre d'absorption optique dans la gamme de 300 à 1000 nm de la structure conventionnelle de couches mince à base de ZnO déposée sur substrat verre. Comme on peut le voir sur cette figure la présence d'une région de forte

absorption située entre 300 et 400nm, la valeur de l'absorption est de l'ordre de 65%. Cette absorption décroît ensuite dans la gamme de la lumière visible. Cette dernière observation montre que notre couche peut être utilisée comme une couche absorbante d'un capteur UV.

IV.6.2. analyse du spectre de la structure proposée

Les spectres d'absorption de la structure proposée incluant différentes nanoparticules métalliques (Ag, Au, Ti, Al), présentés dans la figure IV.5. l'absorption de notre couche mince à base de ZnO est mesurée dans la gamme de longueurs d'onde 300 à 1000 nm est considérablement élevée dans le domaine UV. L'absorption moyenne de notre couche mince à base de ZnO incluant les nanoparticules métalliques d'Al est de 93% par rapport aux autres nanoparticules métalliques telles que : Ag, Au, Ti.. Ce résultat nous permet d'utiliser ce composant en optoélectronique (capteur UV) et un autre résultat plus intéressant est la possibilité d'employer cette structure proposée comme couche absorbante pour des applications photovoltaïques .

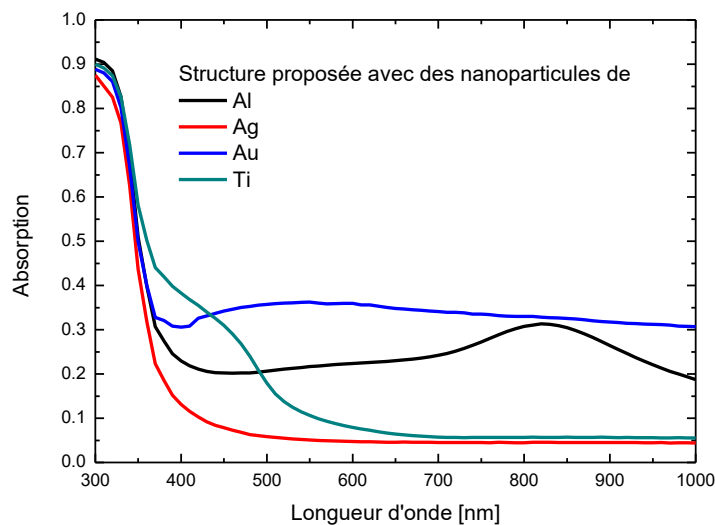


Figure IV.5 Spectre d'absorption de la structure proposée proposés incluant différentes nanoparticules métalliques (Ag, Au, Ti, Al) .

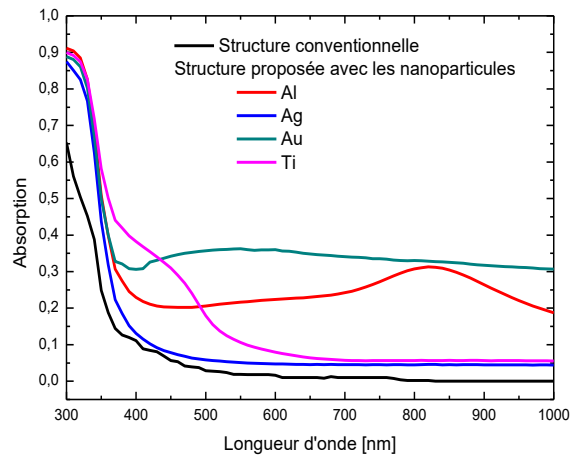


Figure IV.6. Spectre d'absorption de la structure proposée avec les nanoparticules (Ag, Au, Ti, Al) en comparaison avec la structure conventionnelle.

A partir de cette figure, on montre clairement que le concept proposé présente une absorption améliorée ; en comparaison avec la structure conventionnelle.

D'autre part, ce modèle proposé, avec les nanoparticules d'Al apportent une absorption supérieure (environ 94%) par rapport aux autres nanoparticules utilisées Ag, Au, Ti. De plus, on note ici que l'augmentation de l'absorption dans les gammes visibles

et infrarouge par l'inclusion des dopants qui peuvent ajouter un intérêt majeur pour les films minces à base de ZnO d'être exploités en tant que cellules solaires. Ces améliorations sont peut-être attribuées principalement à la présence en même temps de deux effets qui sont : la résonance du plasma localisé en surface et la modulation du champ électrique à l'intérieur de la couche active du matériau ZnO et cela à travers la capacité du piégeage de la lumière croissante. Et par la suite, l'aspect des nanoparticules métalliques proposées jouent un rôle déterminant dans la régulation de l'aspect optique des films minces à base de ZnO, conduisant à l'amélioration de notre dispositif optoélectronique. Ce phénomène peut offrir la capacité de minimiser la lumière réfléchie au niveau de la surface de ZnO. et par conséquent, donne des larges probabilités aux photons incidents d'être absorbés. Cependant ; il apparaît qu'il est important de déterminer les positions adéquates des nanoparticules d'aluminium dans la

région absorbante qui fournit le maximum d'absorption dans la totalité de la longueur d'onde optique et la réflexion la plus faible possible .

La Figure IV.7 expose l'évolution de l'absorption en fonction de la position des nanoparticules d'Al dans la région absorbante du ZnO, on observe clairement que l'absorption maximale peut être obtenue pour un emplacement optimale de d_2 égale à 40nm. Au-dessus de cette valeur idéale, l'absorption totale démunie jusqu'à d_2 égale à 80 nm, et après, elle augmente une deuxième fois en atteignant une valeur d'absorption de 86%. La structure proposée avec les nanoparticules d'Al possède une absorbance supérieure à (94%), plus que les autres structures. L'amélioration d'absorption est dans les deux régions (visible et infra rouge), Cette dernière peut être considérée comme un avantage majeur pour la couche mince à base de ZnO qui peut être exploitée pour des applications cellules solaires. Ce comportement complexe est lié essentiellement aux propriétés des combinaisons du matériau (Al.ZnO) et à la position des nano particules en respectant la surface du composant. C'est là où la lumière avec une longueur d'onde précise peut être couplée avec la surface du plasmon dans les nanoparticules d'aluminium.

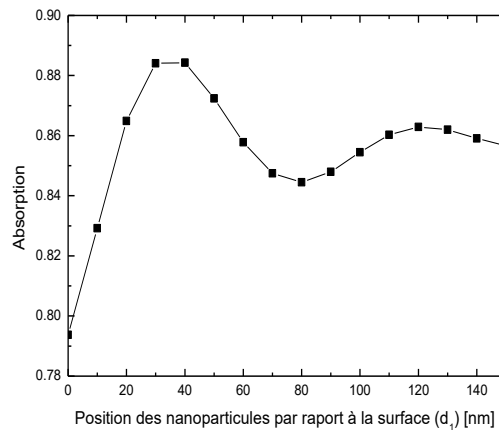


Figure IV.7. Variation de maximum d'absorption en fonction de la position des nano particules dans la coucheactive de ZnO

La Figure IV.8 illustre l'absorption totale en fonction des rayons des nano particules, à partir de cette figure, on peut constater que l'absorbance maximale atteint son maximum pour une valeur appropriée de rayon $R=25$ nm. Par conséquent, et en plus avec l'augmentation des rayons des nanoparticules au-dessus de cette valeur

l'intégralité de l'absorbance sera diminuée, donc si le rayon des nanoparticules dépasse une certaine limite, une grande portion de la lumière incidente sera réfléchi.

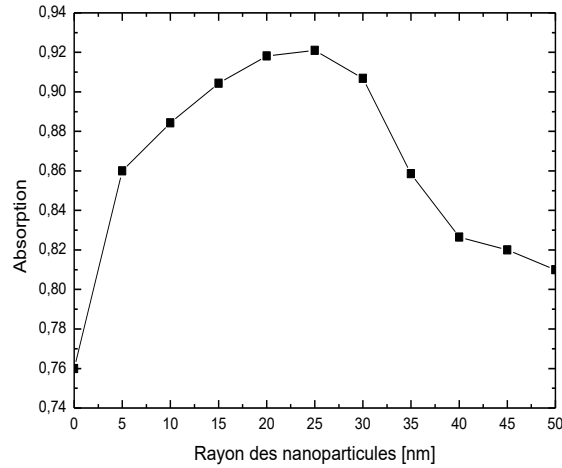


Figure IV.8. Variation de l'absorption maximale en fonction des rayons des nanoparticules

Par ailleurs, en augmentant le rayon des nanoparticules au dessus de cette valeur, l'intégralité de l'absorption devrait être diminuée, ce qui pourrait être déduit, si les rayons des nano particules dépassent une certaine portion de la lumière incidente. Ce comportement peut être expliqué par l'indice de réfraction des métaux qui est relativement élevé conduisant à une augmentation de la réflexion de lumière au niveau de la surface de ZnO et par la suite affecte le comportement d'absorption dans la gamme spectrale ultra-violet UV. Pour obtenir les performances optiques supérieures, les nanoparticules devraient avoir des dimensions relativement petites. Dans le but d'éclaircir l'amélioration des performances du modèle proposé contenant les nanoparticules métalliques (Ag, Au, Ti, Al) plus que celle de la structure conventionnelle, il est important de comparer les performances optiques fournies par les conceptions examinées. Dans ce contexte, le tableau IV.2 récapitule la comparaison des principales performances entre les deux structures conventionnelles et l'autre à base de ZnO avec les nanoparticules métalliques.

Symboles	Structure conventionnelle	Structure proposée avec les nano particules métalliques			
		<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Ti</i>	<i>Al</i>
Variables de la structure					
Longueur d'onde (<i>nm</i>)	300	300	300	300	300
Rayons des nanoparticules métalliques <i>R(nm)</i>	/	25	25	25	25
épaisseur de la couche active de <i>ZnO_{d1}</i> (<i>nm</i>)	150	150	150	150	150
Position des nanoparticules <i>d₂</i> (<i>nm</i>)	/	40	40	40	40
Période des nanoparticules <i>T</i> (<i>nm</i>)	/	75	75	75	75
Paramètres des performances optiques					
Absorbance <i>A</i>(%)	65	90	87	90	93
Réflexion <i>R_e</i>(%)	28	2.5	8.5	2.3	1.8
Amélioration relative(%)	/	38	34	38	43

Tableau IV.2 : Comparaison des performances optiques obtenues à partir de la structure proposée et la structure conventionnelle pour applications optoélectronique.

A partir de ce tableau, on déduit que les paramètres optiques de la conception proposée Incluant les nanoparticules sont largement améliorés ; de plus, la structure proposée avec les nanoparticules d'aluminium présentent 40% d'amélioration relativement plus que la référence conventionnelle. Ce tableau illustre aussi la diminution de réflexion apporté par la structure proposé contenant les nanoparticules d'aluminium (R_e égale à 1.8%) ce qui fait les couches minces à base de ZnO proposées avec les nanoparticules sont plus avantageux pour les cellules solaires et l'application dans la détection des rayons ultraviolets UV. De plus, l'augmentation de l'absorption UV suggère la possibilité d'utiliser la structure proposée dans les récepteurs de haute performance et d'être mise en place dans les systèmes de communication optiques sans fils (optical wireless communication systems) (OWCS) pour une application dans le domaine des télécommunications et le contrôle environnemental.

IV.7. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, des nouvelles structures polyvalentes à base de différentes nanoparticules métalliques (Ag, Au, Ti, Al) sont proposées afin d'augmenter les performances optiques des films minces à base de ZnO en vue d'application optoélectroniques. Une étude détaillée de la structure proposée impliquant l'effet des nanoparticules métalliques, a été effectuée numériquement. Les calculs numériques dévoilent que la conception proposée montre une excellente capacité remarquable dans l'amélioration générale des performances optiques du dispositif. En plus, la structure proposée avec des nanoparticules métalliques d'aluminium offre une absorption très élevée, ainsi qu'une faible réflexion en comparaison avec le conventionnel. Cette amélioration peut être expliquée par la génération du plasmon localisée à la surface de la nanoparticule, ce dernier permet d'améliorer la capacité d'absorption de la lumière visible par la couche mince par le biais du phénomène de confinement optique. Les résultats obtenus confirment que la structure proposée peut être utilisée comme une couche absorbante pour des applications photovoltaïques.

Références Bibliographiques du chapitre IV

- [1] S. Sahni, X. Luo, J. Liu, Y. Xie, and E. Yablonovitch, "Junction field effect-transistor-based germanium photodetector on silicon-on-insulator," *Opt. Lett.*, Vol. 33, pp. 1138–1140, (2008).
- [2] G. Cheng, X. Wu, B. Liu, B. Li, X. Zhang, and Z. Du, "ZnO nanowire Schottky barrier ultraviolet photodetector with high sensitivity and fast recovery speed," *Applied physics letters*, Vol. 99, pp. 203105–203109, (2005).
- [3] S. J. Chang et al., "GaN metal-semiconductor-metal photodetectors with low-temperature-GaN cap layers and ITO metal contacts," *IEEE Electron Device Lett.*, Vol. 24, pp. 212–214, (2003).
- [4] R. W. Goings, J. Loo, T. K. Liu, M. C. Wu, "Germanium Gate PhotoMOSFET integrated to Silicon Photonics," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* Vol. 20, (2014).
- [5] L. Sang, M. Liao and M. Sumiya, "A comprehensive review of semiconductor ultraviolet photodetectors: from thin film to one-dimensional nanostructures," *Sensors*, Vol. 13, pp. 10482–10518, (2013).
- [6] C. H. Kwak, B. H. Kim, C. I. Park, S. Y. Seo, S. H. Kim, and S. W. Han, "Structural and electrical properties of ZnO nanorods and Ti buffer layers," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 96, pp. 051908-1–051908-3, (2010).
- [7] J. W. Kang et al., "Electrical and structural properties of antimony-doped p-type ZnO nanorods with self-corrugated surfaces," *Nanotechnology*, Vol. 23, (2012).
- [8] A. Escobedo-Morales and U. Pal, "Defect annihilation and morphological improvement of hydrothermally grown ZnO nanorods by Ga doping," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, p. 193120, (2008).
- [9] P. Zhanchang, T. Xinlong, H. Guanghui, et al., "Investigation of optical and electronic properties in Al–Sn co-doped ZnO thin films," *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 16, pp. 587–592, (2013).
- [10] C. Soci et al., "ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain," *Nano Lett.*, Vol. 7, pp. 1003–1009, (2007).
- [11] Belfennache djamel eddine, *Mémoire de Magister, élaboration et étude des nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂*, université de Constantine, (2010).

- [12] C. Kumar, Biological and Pharmaceutical Nanomaterials. Nanotechnologies for life science, Ed. C.Kumar. Vol 2, (2006).
- [13] P. Couvreur, B. Kante, M. Roland, P. Guiot, P. Bauduin, P. Speiser, Journal of Pharmacy and Pharmacology, 31, (1979).
- [14] R.H. Muller, K. Mader, S. Gohla, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, Vol. 50, (2000).
- [15] H.L. Wong, "Chemotherapy with anticancer drugs encapsulated in solid lipid nanoparticle", Adv. Drug Deliv. Rev, Vol. 59, (2007).
- [16] Y.L. Liu, M. K. Shipton, J. Ryan, " Synthesis, stability, and cellular internalization of gold nanoparticles containing mixed peptide-poly(ethylene glycol) monolayers", Anal. Chem, Vol. 79, (2007).
- [17] W.J. Parak, W. J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino, Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications Nanotechnology, 14, (2003).
- [18] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou, Appl. Catal B Environ., Vol. 72, (2007).
- [19] J.L. Yan, M.C. Estqvez, J.E. Smith, K. Wang, L. Wang, W. Tan Magnetic latex particles for bionanotechnology and Biosensors, *Nano Today*, Vol. 2, (2007).
- [20] X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, Science, Vol. 307, (2005).
- [21] W.B. Cai, X. Chen. Nano Letters Vol. 6, (2006).
- [22] Les Nanomatériaux « Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement » AFSSET, France, (2006).
- [23] G. Schmid «Nanoparticules: from theory to application » Wiley-VCH (2004).
- [24] M. Diouf, synthèse de nanoparticules par ablation laser en liquid et étude de leurs propriétés optiques, thèse de doctorat, université de clude Bernard 1, école doctorale, (2012).
- [25] S. Alaya, " effect of substrate temperature on the properties of Al-doped ZnO films sputtered from aerogel nanopowders for solar cells applications", thin solid films, Vol. 519, pp. 7572-7574 (2011).

- [26] M. Meifren, "Développement de nouveaux revêtements anti-corrosion sur alliages de zinc par des voies sol-gel en milieux aqueux ou faiblement solvantés", thèse de doctorat, université de Toulouse, Discipline ou spécialité : sciences et génie des matériaux, 2011.
- [27] A. Malek et al., "Enhancement in photovoltaic properties of silicon solar cells by surface Plasmon effect of palladium nanoparticles", superlattice and microstructure, Vol 92 pp. 217-223, (2016).
- [28] Atlas User's manual, SILVACO TCAD, (2012).
- [29] A. Bendali, Equations Intégrales en Electromagnétisme, Département GMM Orientation MMN – 5^{ème} année, INSA Toulouse – France, 2013/2014.
- [30] H. Ferhati, F. Djeflal, "Role of Optimized Grooves Surface –Textured Front Glass in improving TiO₂ Thin Film UV Photodetector Performance," IEEE sensors journal, Vol. 16, pp. 5618- 5624, (2016).
- [31] H. Ferhati, F. Djeflal, "New high performance ultraviolet (MSM) TiO₂/glass photodetector based on diffraction grating for optoelectronic applications," Optik, Vol. 127, pp. 7202-7209, (2016).

*Conclusion générale
et Perspectives :*

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de thèse nous avons élaboré et caractérisé des couches minces de ZnO purs et dopés Aluminium par voie Sol gel Dip-coating d'épaisseur d'environ 350 nm sur des substrats de verre.

Le but de ce travail de recherche est de synthétiser et caractériser des films de ZnO purs et dopé, et d'étudier l'influence du dopage sur les différentes propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

Nous avons focalisé notre étude sur la détermination des propriétés pouvant avoir une influence sur l'amélioration de la qualité du matériau dans le but de son utilisation dans le domaine optique, électrique et/ou également optoélectronique.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX, morphologiquement ; nos couches ont été examinées par Microscope à Force Atomique (AFM). alors que les caractérisations optiques et électriques ont été faites par UV-Visible et mesure par effet Hall, respectivement.

L'analyse par des rayons X en $(\theta, 2\theta)$ montre, à partir des pics du spectre, que tous les échantillons de ZnO obtenus ont cristallisé selon une phase de structure hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle suivant l'axe C correspondant à un plan cristallographique (002), et de grains nanométriques.

Les images obtenues par AFM en mode contact et à l'air ambiant, présentées, nous démontrons que nos échantillons ont une morphologie fortement affectés par le dopage d'Al ; une rugosité RMS (Root Mean Square) élevée a été enregistrée à 3%Al et diminue par la suite. On note ici que la tendance est donc de se diriger vers des surfaces plus lisses si on augmente la concentration d'Al à 5% et 10%. Les investigations par AFM ont montré que le maximum pour le RMS et la taille de grains peuvent être atteints avec une concentration en aluminium de 3% et 5% respectivement.

Les films ainsi développés par notre approche peuvent être utilisées comme capteurs photo détecteurs de haute performance.

Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont confirmé que les couches minces élaborées présentent des propriétés de semi-conducteur transparent à la lumière

visible. Une transparence optique remarquable a été enregistrée pour tous les échantillons.

La transmittance moyenne de tous les films est supérieur à 80% dans le visible et l'énergie de la bande interdite a augmenté avec la concentration d'aluminium.

De plus, l'incorporation du dopant dans la structure conduit à une augmentation de la largeur de la bande interdite dans le cas de dopage par l'aluminium. Ce dernier résultat nous permet l'utilisation des couches élaborées comme des fenêtres optiques pour des applications photovoltaïques.

Les mesures électriques d'effet Hall ont montré que les couches minces à base de ZnO dopé Al présentent une conductivité électrique de type n, et une résistivité électrique minimale de l'ordre $1.64 \times 10^4 \Omega \text{cm}$.

Par ailleurs nous avons constaté que les couches minces à base de ZnO dopé Al préparées par sol-gel Dip-coating, sont transparentes dans le visible et présentent une faible résistivité, ce qui suggère que notre méthode d'élaboration permet d'obtenir des fenêtres optiques à base des couches minces du ZnO en vue de leurs applications dans les cellules solaires.

Afin d'étudier l'impact de l'implémentation des nanostructures métalliques sur le comportement électrique et optique des couches minces à base de ZnO, nous avons consacré notre dernier chapitre à la conception et l'optimisation d'une nouvelle structure en incluant l'effet des nanoparticules métalliques dans le but de développer des couches absorbantes pour des applications photovoltaïques.

Dans ce contexte, l'effet des nano particules métalliques sur les films minces à base de ZnO a été étudié numériquement en se basant sur la résolution directe des équations de Maxwell données par la méthode de différence finie en temps et en espace (FDTD).

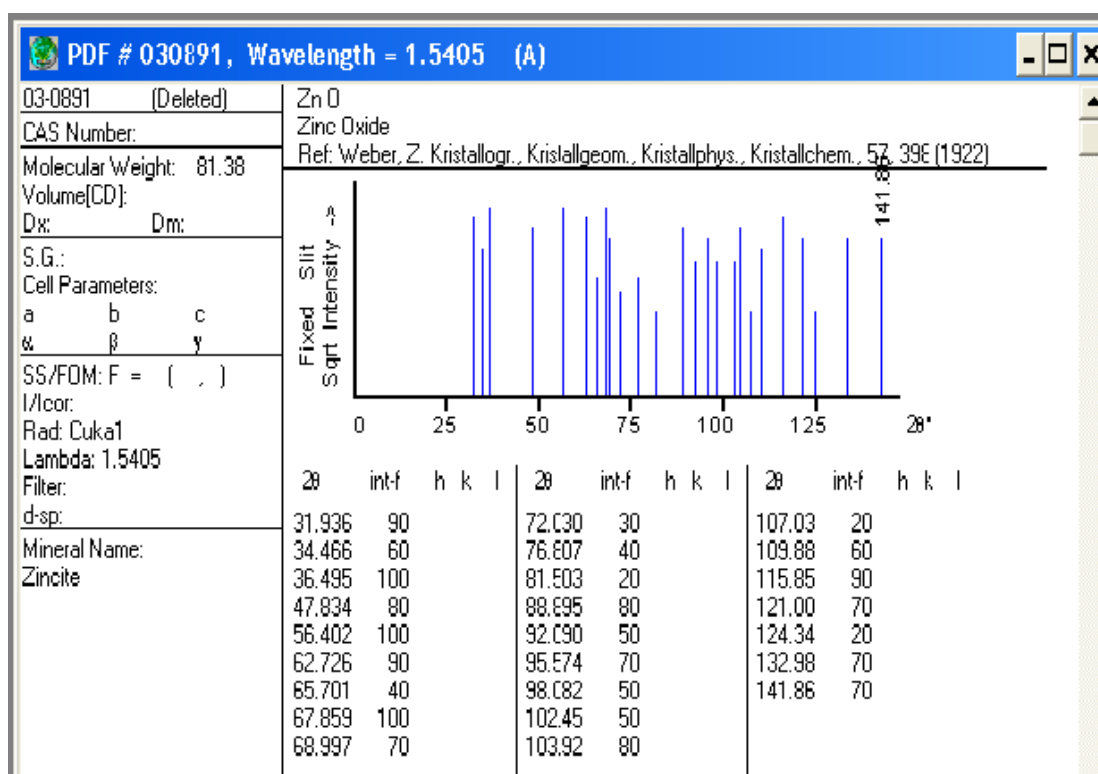
La conception optimisée montre une forte absorption, une faible réflexion, ce qui permet de l'utiliser comme une couche absorbante pour l'élaboration des cellules photovoltaïques à faible cout.

D'après ces résultats, nous avons pu obtenir une meilleurs reproductibilité pour réaliser des films minces exploitables dans différentes domaines tels que les cellules

solaires les photo détecteurs et les capteurs des gaz, ou des diodes laser émettant dans le bleu ou l'ultra-violet.

Les résultats obtenus, montrent le rôle crucial du modèle proposé dans la modulation du comportement optique du matériau à base de ZnO, et augmente les performances optiques du composant Ces résultats montrent la capacité et l'efficacité de notre méthodologie de conception de façons à avoir des dispositifs optoélectroniques avec une faible puissance et un bas cout en vue d'application en contrôle environnementale et aussi dans le domaine de la photovoltaïque. Comme perspectives à ce travail, nous essayerons d'améliorer les propriétés optiques et électriques de ces couches minces par des traitements thermiques adéquats et sous des atmosphères contrôlées. Des analyses plus approfondies comme la photoluminescence et le Raman pour nos échantillons sont envisagées.

Annexe



Diffractogramme X de ZnO [03-0891] extrait du fichier ASTM.

Publication internationale

N. Boukhenoufa, R. Mahamdi, D. Rechem, “Structural, optical and electrical properties of undoped and Al doped ZnO thin films prepared using sol–gel dip coating process”. *Journal of Semiconductors*, 2016, 37 (11) :113001-1; 113001-6.

Communication internationale

N.Boukhenoufa, H. Ferhati, F.Djeffal, and R.Mahamdi. ‘Enhancement of the optical performance of ZnO thin-film using metallic nano-particles for optoelectronic applications’, 17th International conference on Sciences and Techniques of Automatic control and computer engineering STA, pp 125-128, December 19-21, 2016 Sousse, Tunisia.