

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة فرحات عباس سطيف 1  
Université Ferhat Abbas Sétif 1



## **THÈSE**

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision

Pour l'obtention du diplôme de

## **DOCTORAT EN SCIENCES**

Option: Optique et Mécanique de Précision

Par

**Mme. BAKHOUCHE Amel**

## **THÈME**

*Etude et caractérisation des structures optiques conductrices*

*à base de matériaux organiques et anorganiques*

Soutenue le 20/05/2024

devant le jury composé de:

Mr. GUESSAS HOCINE

Mr. BOUAFIA MOHAMED

Mr. MERROUCHE ABDELLAH

Mr. MESSAI ZITOUNI

Professeur

Professeur

Professeur

MCA

Université de Sétif 1

Université de Sétif 1

Université de M'Sila

Université de BBA

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

## *Dédicace*

*À mes parents,*

*À mon mari et mes enfants,*

*À toute ma famille et mes amis*

## *Remerciements*

**J**e tiens à remercier tout d'abord Dieu Tout-Puissant ; de m'avoir guidé vers le droit chemin.

Mes remerciements s'adressent également à mon directeur de thèse Monsieur **Mohamed BOUAFIA**, Professeur à l'université de Sétif 1, qui m'a donné toutes les opportunités nécessaires pour mener à bien ce travail. Sa disponibilité, ses directives, son aide, ses conseils avisés m'ont été très précieux tout au long de ce travail et ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses côtés.

Mes sincères remerciements sont aussi adressés aux membres du jury : Monsieur **Hocine GUESSAS** ; Professeur à l'université de Sétif 1 ; pour avoir accepté de présider ce jury. A Monsieur **Abdellah MERROUCHE** ; Professeur à l'université de M'Sila ; et Monsieur **Zitouni MESSAI** ; Maître de conférence A à l'université de Bordj Bou Arreridj ; pour avoir accepté d'être les examinateurs de cette thèse.

Je tiens à remercier mes enseignants de l'institut d'Optique et de Mécanique de Précision, ainsi que tous les ingénieurs et les techniciens de laboratoire d'optique appliquée.

Dans le cadre de notre collaboration avec l'université technique d'Ilmenau (Allemagne), je tiens à remercier vivement le Professeur: **Gerhard Gobsch** directeur de recherche et enseignant au sein de l'institut de physique, et Docteur **Uladzimir Zhokhavets** chercheur à l'université technique d'Ilmenau (Allemagne).

Je remercie particulièrement Monsieur **Saad Hamzaoui** Professeur et directeur du laboratoire de Microscopie Électronique et Sciences des Matériaux (L.M.E.S.M) à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf de m'avoir reçu et de m'avoir donné l'opportunité de réaliser une importante partie de cette thèse au sein de son laboratoire.

Un grand merci au professeur **Amor Azizi**, de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, et à son groupe de recherche pour leur aide et leur soutien.

Un grand merci, tout particulièrement à mon mari **Fahmi Haouam** qui sans lui ce travail n'aurait jamais abouti. Merci pour son soutien et ses conseils.

Un grand merci à ma famille et mes amis, qui m'ont toujours encouragé et soutenu dans les moments difficiles au cours de mes études.

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	- 1 -
<b>Chapitre I. Contexte théorique</b> .....	- 1 -
I.1 Introduction .....	- 4 -
I.2 L'oxyde de zinc .....	- 5 -
I.3 Dopage des matériaux ZnO .....	- 7 -
I.3.1 Défauts natifs.....	- 8 -
I.3.2 Dopage par impuretés .....	- 9 -
I.3.2.1 Oxyde de zinc dopé à l'étain.....	- 10 -
I.3.2.2 Oxyde de zinc dopé à l'aluminium.....	- 10 -
I.4 Notion sur les couches minces et leurs modes de dépôt.....	- 11 -
I.4.1 Définition des nanocouches.....	- 11 -
I.4.2 Formation et croissance d'une couche mince .....	- 12 -
I.4.3 Méthodes de dépôt des couches minces.....	- 13 -
I.4.3.1 Processus physique.....	- 14 -
I.4.3.2 Processus Chimique .....	- 18 -
I.5. Applications multifonctionnels du ZnO .....	- 21 -
I.5.1 Diodes électroluminescentes (DEL).....	- 22 -
I.5.2 Cellules solaires .....	- 23 -
I.5.3 Capteurs de gaz .....	- 24 -
I.6 Références bibliographiques .....	- 27 -
<b>Chapitre II. Méthodes expérimentales de préparation et de caractérisation</b> .....	- 33 -
II.1 Synthèse des couches minces de ZnO.....	- 34 -
II.1.1 Méthode d'électrodéposition.....	- 35 -
II.1.1.1 Elaboration de matériaux par voie électrochimique.....	- 35 -
II.1.1.2 Techniques d'élaboration des électrodépôts .....	- 35 -
II.1.1.2.1 Voltamétrie cyclique.....	- 35 -
II.1.1.2.2 Chronoampérométrie .....	- 37 -
II.1.2 Méthode de sol-gel.....	- 39 -
II.1.2.1 Techniques de dépôt par la méthode sol-gel .....	- 40 -
II.1.2.2 Densification des couches minces .....	- 42 -

II.2	Techniques de caractérisation.....	- 42 -
II.2.1	Microscope à Force Atomique (AFM).....	- 43 -
II.2.2	Microscope électronique à balayage (MEB).....	- 45 -
II.2.3	Ellipsométrie Spectroscopique (ES).....	- 47 -
II.2.4	Diffraction à rayons X (DRX).....	- 48 -
II.2.5	Spectroscopie UV-Visible.....	- 50 -
II.2.6	Photoluminescence (PL).....	- 52 -
II.2.7	Caractérisation électrique.....	- 54 -
II.3	Références bibliographiques.....	- 58 -
<b>Chapitre III. Détails expérimentaux, résultats et discussions .....</b>		<b>- 62 -</b>
III.1	Introduction.....	- 63 -
III.2.1	Conditions expérimentales .....	- 63 -
III.2.2	Etude par chronoampérométrie.....	- 65 -
III.3.1	Procédure de dépôt par sol gel.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3.2	Le choix du solvant .....	- 67 -
III.3.3	Préparation de la solution .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3.4	Les étapes expérimentales.....	- 68 -
III.3.4.1	Choix des substrats .....	- 69 -
III.3.4.2	Dépôt des couches minces par spin-coating.....	- 70 -
III.3.4.3	Traitement thermique des couches mince de ZnO .....	- 70 -
III.3.4.4	Préparation des solutions de dopage.....	- 71 -
III.4	Résultats et discussions .....	- 72 -
III.4.1	Couches minces ZnO élaborées par électrodéposition .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.4.1.1	Analyse morphologique .....	- 72 -
III.4.1.2	Caractérisation structurale .....	- 73 -
III.4.1.3	Propriétés optiques.....	- 74 -
III.4.1.4	Photoluminescence (PL) .....	- 78 -
III.4.2	Couches minces ZnO élaborées par procédé sol gel.....	- 79 -
III.4.2.1	Analyse morphologique .....	- 79 -
III.4.2.2	Caractérisation structurale .....	- 81 -
III.4.2.3	Propriétés électriques.....	- 85 -
III.4.2.4	Propriétés optiques des nanofilms AZO et SZO.....	- 86 -

III.4.2.5 Photoluminescence (PL) sur films ZnO, SZO et AZO .....	- 87 -
III.5 Références bibliographiques .....	- 89 -
Conclusions générales.....	- 93 -
Résumé.....	

## Liste des figures

Figure I.1. Représentation picturale de différents types de nanostructures.....	- 5 -
Figure I.2. Photographies de (a) un cristal de zincite orange et (b) un cristal d'oxyde de zinc synthétique.....	- 6 -
Figure I.3. Cellule primitive (lignes épaisses) du réseau de structure wurtzite ZnO placée dans un prisme hexagonal où a et c sont les constantes de réseau. Les sphères blanches et noires représentent respectivement les atomes d'O et de Zn. ....	- 7 -
Figure I.4. Niveaux d'énergie des défauts natifs dans le ZnO. ....	- 9 -
Figure I.5. Représentation schématique de la structure wurtzite ZnO dopée par Al.....	- 11 -
Figure I.6. Les trois modes de croissance des couches minces [43]. ....	- 12 -
Figure I.7. Principaux techniques de dépôts des couches minces. ....	- 14 -
Figure I.8. Schéma de principe de l'évaporation [49]. ....	- 16 -
Figure I.9. Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [52]. ....	- 16 -
Figure I.10. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [55]. ....	- 18 -
Figure I.11. Schéma d'un réacteur de dépôt d'oxyde de zinc par CVD [58]. ....	- 19 -
Figure I.12. Schéma d'une installation de pulvérisation chimique Spray [60]. ....	- 20 -
Figure I.13. Représentation schématique des différentes parties qui composent un détecteur de gaz.....	- 25 -
Figure II.1. Variation du courant en fonction du temps pour un saut de potentiel $E_i$ à $E_f$ (Contrôle cinétique par la diffusion). ....	- 38 -
Figure II.2. Variation du courant en fonction de $t^{-1/2}$ .....	- 38 -
Figure II.3. Dépôt des couches minces par centrifugation: ( $\omega$ représente la vitesse de rotation du substrat).....	- 41 -
Figure II.4. Dépôt des couches minces par trempage(A)-tirage(B). ....	- 41 -

Figure II.5. Effet de séchage et de recuit sur la couche mince. ....	- 42 -
Figure II.6. Configuration AFM de base. ....	- 44 -
Figure II.7. L'équipement AFM.....	- 44 -
Figure II.8. Coupe transversale schématique d'un microscope électronique à balayage typique. ....	- 46 -
Figure II.9. L'équipement de microscope électronique à balayage. ....	- 46 -
Figure II.10. L'ellipsomètre V-VASE. ....	- 48 -
Figure II.11. Schéma de l'illustration par diffraction des rayons X des conditions requises pour que la diffraction de Bragg se produise.....	- 49 -
Figure II.12. Le diffractomètre à rayons X.....	- 50 -
Figure II.13. Spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau. ....	- 51 -
Figure II.14. Processus optiques dans une nanostructure semi-conductrice. ....	- 53 -
Figure II.15. Représentation schématique d'une configuration PL typique. ....	- 54 -
Figure II.16. Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55. ....	- 54 -
Figure II.17. Mesure en quatre points de la conductivité. ....	- 55 -
Figure II.18. Le principe de mesure de Hall.....	- 56 -
Figure II.19. Système à effet Hall HL5500PC. ....	- 57 -
Figure III.1. Schéma illustre l'électrodéposition des couches de ZnO.....	- 64 -
Figure III.2. Réponse en courant lors d'un dépôt de ZnO sur un substrat ITO/Verre pour un potentiel imposé de -1V.....	- 65 -
Figure III.3. Synthèse électrochimique : montage classique à trois électrodes. ....	- 66 -
1) Cellule de travail, 2) Voltalab 40, 3) Acquisition des données.....	- 66 -
Figure III.4. La machine utilisée pour le dépôt des couches (Spin coater HO-TH-05).....	- 70 -

Figure III.5. Traitement thermique des couches minces de ZnO. ....	- 71 -
Figure III.6. Images AFM de nanofilms de ZnO déposés à (a) 1000s, (b) 2500s et (c) 4000s à 70°C.....	- 73 -
Figure III.7. Spectres de diffraction des rayons X de nanofilms de ZnO au potentiel cathodique $-1V$ , 2500s et 70°C. Les pics du substrat ITO ont été identifiés par *. ....	- 74 -
Figure III.8. Psi ( $\Psi$ ) et delta ( $\Delta$ ) de ZnO électrodéposé à 2500s et 70°C.....	- 75 -
Figure III.9. Parties réelles et imaginaires $\epsilon_1$ et $\epsilon_2$ de ZnO électrodéposées à 2500s et 70°C.-	- 76 -
Figure III.10. Indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (K) du ZnO électrodéposé à 2500s et 70°C.....	- 77 -
Figure III.11. Variation de transmission avec épaisseur aux énergies de 2.4 et 2.5eV. ....	- 78 -
Figure III.12. Spectres d'émission PL de nanofilms de ZnO excités à 350 nm.....	- 79 -
Figure III.13. Les images AFM 3D de: a) ZnO: 5% Sn et b) ZnO: 5% Al couches minces.-	- 80 -
Figure III.14. Images MEB de: a) ZnO: 5% Sn et b) ZnO: 5% Al films minces.....	- 81 -
Figure III.15. Diffractogrammes des rayons X de films minces de ZnO dopés et non dopés avec Sn (SZO): concentration de ZnO non dopé, (a) 5 et (b) 7. Les pics DRX du substrat ITO sont marqués par des astérisques. ....	- 82 -
Figure III.16. Diffractogrammes des rayons X de films minces de ZnO dopés et non dopés avec Al (AZO): concentration de ZnO non dopé, (a) 5 et (b) 7. Les pics DRX du substrat ITO sont marqués par des astérisques. ....	- 83 -
Figure III.17. Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir du pic de diffraction des rayons X.....	- 83 -
Figure III.18. Spectres de transmittance de films minces de ZnO non dopé et dopé Sn et Al à 7% de concentrations. ....	- 86 -
Figure III.19. Les parcelles de $(\alpha h\nu)^2$ contre $h\nu$ de films minces ZnO dopés et non dopés avec Sn (SZO) et Al (AZO) à 7% de concentrations. ....	- 87 -

Figure III.20. Les spectres PL à température ambiante des films minces ZnO dopés avec Sn (SZO) et Al (AZO) à 5% de concentrations. .... - 88 -

## Liste des tableaux

Tableau I.1. Comparaison générale de diverses techniques de croissance utilisées pour le dépôt des couches minces [61], (*) La notation P.A. signifie Pression Atmosphérique.....	- 21 -
Tableau I.2. Etude comparative des caractéristiques des grandes familles de capteurs [72]. .....	- 26 -
Tableau III.1. Conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de ZnO par électrodéposition.....	- 64 -
Tableau III.2. Les caractéristiques des précurseurs utilisés.....	- 67 -
Tableau III.3. Conditions expérimentales pour préparer le ZnO pur. ....	- 68 -
Tableau III.4. Paramètres structuraux du film ZnO: Sn 5%. ....	- 85 -
Tableau III.5. Mesure des propriétés optiques d'une couche ZnO sur ITO/Verre.....	- 88 -

## **Introduction générale**

La nanotechnologie, est un domaine qui a révolutionné la science contemporaine. Une technologie fondée pour la fabrication de nouveaux matériaux de faibles dimensions à l'échelle nanométrique qui a permis le développement des ponts entre les différents domaines de la science et de la technologie. Les matériaux et les structures de faibles dimensions possèdent d'excellentes propriétés qui leur permettent d'avoir un rôle primordial dans la progression rapide des domaines scientifiques. L'étude des matériaux à l'échelle nanométrique a suscité beaucoup d'intérêt car elle améliore notre compréhension des propriétés fondamentales et fournissant des informations scientifiques sur de nouveaux effets physiques. Cela a été l'un des domaines de recherche les plus en vogue au cours des vingt dernières années, alimenté par l'approche de réduction dans la fabrication de dispositifs pour l'optoélectronique et l'électronique dont les matériaux semi-conducteurs.

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui ont une conductivité intermédiaire entre celle d'un matériau conducteur comme l'aluminium et un matériau isolant comme le verre. Les semi-conducteurs sont particulièrement importants vu que leurs propriétés peuvent être facilement modifiées quand ils sont soumis à des conditions variables telles que la température et la teneur en impuretés (dopants). Leurs intérêts proviennent surtout de leur faible coût de synthèse, de leur capacité de traitement en solution et de la dépendance de leurs propriétés optoélectroniques en fonction de la forme, de la taille, du dopage et de la chimie de surface.

L'intérêt de la recherche mondiale pour les semi-conducteurs à large bande interdite s'est concentré de manière significative sur l'oxyde de zinc (ZnO) en raison de ses excellentes propriétés qui le rendent adapté à une large gamme d'utilisations en optoélectronique.

Sur ce même chemin, nous avons effectué au sein de notre laboratoire, un travail portant sur les couches minces à base d'Oxyde Métallique tels que : ZnO non dopé et ZnO dopé (étain et aluminium), préparées par la technique d'électrodéposition et le procédé «Sol-Gel » associé au dépôt par rotation, une technique dite « spin-coating » sur le substrat d'oxyde d'étain et d'indium ITO.

Notre thèse est globalement regroupée en deux parties: une théorique pertinente sur des matériaux impliqués dans ce travail de thèse et une étude expérimentale du

comportement de ces matériaux vis-à-vis du dopage par des impuretés. Les chapitres I et II sont consacrés à la description des propriétés des matériaux, leurs applications, leurs préparations et leurs caractérisations, tandis que le chapitre III traite les résultats expérimentaux de l'oxyde de zinc non dopé et dopé Sn ou Al. La disposition des trois chapitres est la suivante :

Le premier chapitre consacré au contexte théorique fournit une brève discussion sur les propriétés et l'importance des matériaux d'oxyde de zinc et les applications potentielles des dispositifs dans les domaines optoélectroniques. Une introduction des principaux dopants utilisés dans cette étude est également présentée.

Le deuxième chapitre a été réservé aux méthodes expérimentales de préparation et de caractérisation, ce chapitre décrit le mécanisme de croissance des films minces d'oxyde de zinc, à savoir l'électrodéposition et le sol gel. L'appareil central pour la croissance et la caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc sont discutés en détail. Ce chapitre est scindé en deux sections principales ; équipement de base pour la croissance des nanostructures et description de l'équipement utilisé pour caractériser l'oxyde de zinc.

Le troisième chapitre de la thèse présente les détails expérimentaux, les résultats trouvés et discussions. Dans ce chapitre, une étude de la croissance des films minces de ZnO par électrodéposition et sol gel est présentée et les problèmes affectant le contrôle de la croissance sont discutés. Le chapitre est divisé en trois sections principales. Initialement, l'objectif principal est de trouver les conditions de dépôt optimales. Deuxièmement, les études de la première section sont appliquées pour préparer une série de films minces de ZnO par la technique d'électrodéposition. Troisièmement, des films ZnO non dopé et ZnO dopé d'étain et d'aluminium ont été préparés par la technique sol-gel sur des substrats en ITO avec différentes concentrations de Sn et Al, suivies par une étape de séchage ou de recuit afin d'étudier la possibilité d'un dépôt à basse température pour fabriquer des cellules solaires et des capteurs de gaz à haute performance à l'avenir.

A la fin, des conclusions générales sont données afin de résumer les principaux points du sujet de la thèse.

# *Chapitre I*

---

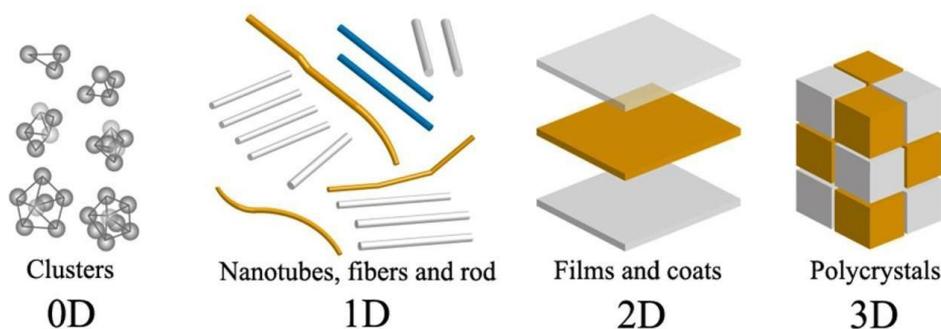
## *Contexte théorique*

---

*Le présent chapitre commence par une brève introduction à la nanotechnologie et son importance dans des divers domaines. Ensuite, une partie serait consacrée à l'oxyde de zinc sous forme de portrait combiné et des élucidations montrant ses propriétés et certains de ses domaines d'application. L'accent serait également mis sur le dopage de ZnO avec l'étain (Sn) et l'aluminium (Al) qui va être un remplacement précieux de l'ITO dans la plupart des applications TCO. À la fin, il serait étalé sur les dopants ciblés et leurs principales caractéristiques.*

## I.1 Introduction

La recherche sur les matériaux nanostructurés est aujourd'hui un domaine scientifique en pleine croissance en raison des efforts constants et des contributions importantes des scientifiques à travers le monde. La nanotechnologie, qui traite des caractéristiques aussi petites qu'un milliardième de mètre, est définie comme la création et l'utilisation de matériaux, de systèmes et de dispositifs par le contrôle de la matière à l'échelle du nanomètre. Ce domaine devrait devenir l'une des principales forces motrices de la recherche sur les matériaux pour le 21<sup>ème</sup> siècle, car il émerge comme un domaine scientifique en croissance rapide avec son application en technologie afin d'élaborer de nouveaux matériaux à l'échelle nanométrique [1,3]. À l'échelle mondiale, les investissements dans les matériaux nanostructurés éclipsent ceux de nombreux autres domaines scientifique [4] parce que leurs nouvelles propriétés et fonctions diffèrent radicalement de leurs homologues en vrac. En particulier, leur rapport volume/surface élevé, leur adaptabilité de surface, leur solubilité améliorée et leur multifonctionnalité ouvrent un grand nombre de nouvelles opportunités qui pourraient être réalisées en réduisant les structures actuellement existantes à l'échelle nanométrique, ou en créant de nouveaux types de nanostructures [5,6]. Par exemple, le rapport surface/volume augmente à mesure que le rayon d'une particule diminue. Si l'on considère un bloc de matériau de  $1\text{cm}^3$ , il a une surface totale de  $6\text{cm}^2$ . Cependant, si nous décomposons ce bloc en cubes plus petits de  $1\text{nm}$  de large, ces cubes ensemble auraient une surface combinée de  $6000000\text{cm}^2$ . Ceci a des conséquences directes pour une nanoparticule puisque leur petite taille signifie qu'une plus grande proportion de ses atomes se trouve à sa surface que ce n'est le cas pour une particule plus grosse [7]. Il existe différents types (Fig. I.1) de confinement de dimensionnalité pour les systèmes de nanostructures, qui sont qualifiés de zéro dimensionnel lorsqu'ils sont uniformes (clusters), mono dimensionnel lorsqu'ils sont allongés (nanofils) et bidimensionnel lorsqu'ils sont plans (films). Outre les trois types de nanomatériaux couramment utilisés pour la nanotechnologie, une autre nouvelle classe de matériaux aux propriétés fascinantes et qui ne se limite pas à l'échelle nanométrique dans toutes les dimensions est celle des nanomatériaux tridimensionnels (3D) dans lesquels les éléments structurels 0D, 1D et 2D sont en étroit contact les uns avec les autres pour former des interfaces [8,9].



**Figure I.1.** Représentation picturale de différents types de nanostructures.

## I.2 L'oxyde de zinc

L'un des principaux axes de la nanotechnologie contemporaine et un domaine de recherche intensif actuellement, sont les recherches approfondies sur le contrôle et la manipulation des matériaux d'oxyde métallique nanostructurés et leur application dans les dispositifs [10,11]. Les nanostructures d'oxydes métalliques ont attiré beaucoup d'attention à la fois pour leurs propriétés optoélectroniques fondamentales dépendant de la taille et pour leur large éventail d'applications. L'oxyde de zinc de taille nanométrique, en tant que matériau polyvalent et l'un des semi-conducteurs composés II-VI, est le plus fréquemment étudié vu son intérêt pour l'étude fondamentale et également vu ses aspects appliqués dans une variété d'applications pratiques telles que les cellules solaires, varistances, revêtement dissipatif électrostatique, films de protection UV transparents, capteurs chimiques, transducteurs piézoélectriques, électrodes transparentes et dispositifs électroluminescents [12,13].

Les recherches sur la synthèse et la modification du ZnO nanométrique ont attiré énormément d'attention pendant de nombreuses décennies [14]. Récemment, la recherche fondamentale et appliquée sur le ZnO a connu une renaissance en raison de son utilisation prospective en tant que matériau optoélectronique. En outre, les couches minces de ZnO appartiennent à la classe des oxydes conducteurs transparents (TCO), ce qui en fait des composants importants dans la plupart des cellules solaires à couches minces. La production rentable à grande échelle de ces films d'un côté et leur développement avec des propriétés améliorées d'autre côté sont des défis clés dans de nombreux domaines.

Le ZnO est un composé inorganique oxydique naturellement présent sous forme de zincite minérale dans la croûte terrestre, qui a été découvert à Franklin (New Jersey, États-Unis) par Bruce en 1810. Comme illustré à la Fig. I.2, la zincite est colorée, généralement, en orange ou en rouge par des impuretés de manganèse, tandis que le cristal de ZnO

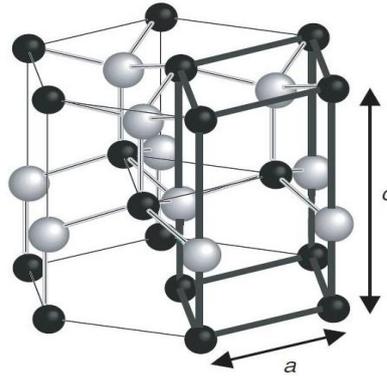
synthétique est blanc. Le ZnO le plus utilisé dans le commerce est produit synthétiquement sous la forme d'une poudre blanche soluble dans n'importe quel solvant alcoolique, tel que l'éthanol et le méthanol alors qu'il est presque insoluble dans l'eau.



**Figure I.2.** Photographies de (a) un cristal de zincite orange et (b) un cristal d'oxyde de zinc synthétique.

Normalement, à pression et à température ambiantes, ZnO cristallise dans une structure wurtzite qui appartient au système hexagonal avec des paramètres de réseau  $a = 0,325\text{nm}$  et  $c = 0,521\text{nm}$ . La structure ZnO (**Fig. I.3**) peut être simplement schématisé par l'alternance d'un certain nombre de plans faits d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$  coordonnés de manière tétraédrique empilés alternativement le long de l'axe  $c$ . Le réseau de structure wurtzite est quadruple coordonné. Autrement dit, chaque atome a quatre atomes voisins les plus proches, l'ion zinc entouré d'ions oxygène tétraédriques et vice versa. Il est indiqué que la coordination tétraédrique de ZnO est responsable d'un certain nombre de propriétés physiques et chimiques de ZnO, y compris la piézoélectricité [15,17].

En fait, différents types de nanomatériaux tels que le zinc, le cuivre, le magnésium, le titane, l'or et l'argent sont apparus, mais le ZnO s'est avéré le plus efficace car il présente de bonnes caractéristiques. Le ZnO est un semi-conducteur direct à large bande interdite avec une bande interdite de  $3,37\text{eV}$  à température ambiante (RT) [18,20], ce qui le rend transparent dans la lumière visible et un matériau prometteur pour les applications photoniques dans le domaine spectral UV ou bleu.



**Figure I.3.** Cellule primitive (lignes épaisses) du réseau de structure wurtzite ZnO placée dans un prisme hexagonal où  $a$  et  $c$  sont les constantes de réseau. Les sphères blanches et noires représentent respectivement les atomes d'O et de Zn.

De plus, les excitons dans ZnO sont thermiquement stables à température ambiante en raison de l'énergie extrêmement élevée ( $\sim 60\text{meV}$ ) de liaison des excitons, encore plus supérieure que d'autres matériaux semi-conducteurs comme GaN ( $25\text{meV}$ ), GaAs ( $4\text{meV}$ ) et ZnSe ( $22\text{meV}$ ) et représente 2,4 fois l'énergie thermique à température ambiante ( $25\text{meV}$ ). Une telle énergie de liaison élevée assure la survie des excitons et une émission et une détection optiques plus efficaces même à température ambiante. De plus, le ZnO a une excellente stabilité (ou résistance) sous un rayonnement à haute énergie (un ordre supérieur à celui du GaN) et une grande résistance au claquage, ce qui en fait un matériau potentiel pour l'électronique haute température et haute puissance. En outre, il peut être facilement traité par des méthodes chimiques humides sur un substrat natif disponible dans le commerce en développant une variété de morphologies nanostructurées par des méthodes à basse température et à faible coût.

Tous ces avantages potentiels motivent un intérêt intense pour le ZnO, de sorte que plusieurs revues de divers aspects de ce matériau intéressant ont été publiées dernièrement, y compris un aperçu complet des propriétés, des méthodes de croissance et des applications du ZnO. Ainsi, le ZnO, tout en possédant déjà une large base d'applications, offre d'énormes opportunités pour la société et l'industrie en raison de ses propriétés uniques qui sont maintenant explorées et appliquées [21,28].

### 1.3 Dopage des matériaux ZnO

La recherche liée au ZnO a vu une énorme croissance durant la dernière décennie, en grande partie en raison des possibilités de types nouveaux ou améliorés de dispositifs électroniques et photoniques [27]. L'une des méthodes efficaces pour manipuler les

propriétés physiques des semi-conducteurs est le dopage des ions d'impuretés. Il a été prouvé que les propriétés physiques et chimiques sont fortement influencées par le dopage des métaux étrangers dans le réseau ZnO [29]. Le dopage du ZnO est un domaine de recherche d'un intérêt considérable à part entière. Il peut se présenter sous la forme d'impuretés ou de défauts natifs du réseau.

### I.3.1 Défauts natifs

Dans une grande partie de la technologie des semi-conducteurs, le dopage est considéré comme une base. Cependant, il peut être considérablement affecté par des défauts ponctuels natifs. Le contrôle des défauts et des porteurs de charge associés est d'une importance primordiale dans les applications qui exploitent la large gamme de propriétés des matériaux puisque les défauts affectent grandement l'efficacité du dopage et de la luminescence, et peuvent être directement impliqués dans les mécanismes de diffusion liés à la croissance, au traitement et à la dégradation des dispositifs. Dans le ZnO, on pensait depuis longtemps que les défauts natifs spécifiques jouent un rôle encore plus important. Le ZnO tel que développé présente fréquemment des niveaux élevés de conductivité involontaire de type n, et les défauts ponctuels natifs ont souvent été incriminés pour expliquer ce comportement [30,31]. Il existe un certain nombre de défauts intrinsèques dans le ZnO avec différentes énergies d'ionisation. Les niveaux d'énergie électronique des imperfections natives sont illustrés à la **Fig. I.4** où l'on peut voir qu'il existe plusieurs états de défaut dans la bande interdite et que les énergies d'ionisation du défaut varient de ~0,05 à 2,8eV. Les défauts donneurs sont :  $Zn_i^{\bullet\bullet}$ ,  $Zn_i^{\bullet}$ ,  $Zn_i^{\times}$ ,  $V_0^{\bullet\bullet}$ ,  $V_0^{\bullet}$ ,  $V_0$  et les défauts accepteurs sont:  $V_{Zn}^{\prime\prime}$ ,  $V_{Zn}^{\prime}$ .

La notion de Kröger Vink est adoptée où Zn, O, i et V désignent respectivement, zinc, oxygène, interstitiel et lacune. Les termes indiquent les sites atomiques et les termes en exposant indiquent les charges, où un point indique une charge positive, un nombre premier indique une charge négative et une croix indique une charge nulle, les charges étant proportionnelles au nombre de symboles.

Les interstitiels de Zn et les lacunes d'oxygène sont connus pour être les types de défauts ioniques prédominants et ont le plus souvent été mentionnés comme sources de conductivité de type n dans le ZnO. Du fait des différentes énergies d'ionisation, les concentrations relatives des différents défauts dépendent fortement de la température. Dans

des conditions très réductrices et à des températures élevées, les lacunes d'oxygène peuvent prédominer tandis que les interstitiels de Zn sont les défauts prédominants dans les environnements riches en vapeur de Zn.

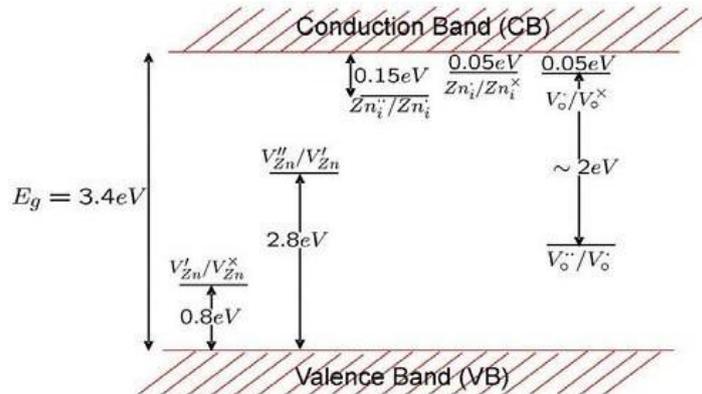


Figure I.4. Niveaux d'énergie des défauts natifs dans le ZnO.

### I.3.2 Dopage par impuretés

Il est important de réaliser que le ZnO a une structure relativement ouverte, avec un réseau hexagonal serré où la moitié des sites tétraédriques sont occupés par les atomes de Zn. Tous les sites octaédriques sont vides. Par conséquent, il existe de nombreux sites pour que le ZnO s'adapte aux défauts intrinsèques et aux dopants extrinsèques. Le dopage sélectif des éléments offre une méthode pour ajuster les propriétés du ZnO, ce qui est important pour ses applications [32]. Principalement, il existe quatre principaux sujets d'intérêt dans le dopage du ZnO:

- 1) Dopage avec des impuretés donneuses pour obtenir une conductivité de type n,
- 2) Dopage avec des impuretés acceptrices pour avoir une conductivité de type p,
- 3) Dopage avec des éléments de terres rares pour obtenir les propriétés optiques souhaitées,
- 4) Dopage avec des métaux de transition pour obtenir les propriétés magnétiques souhaitées.

De nombreux types de dopants ont été introduits. Par exemple, les éléments du groupe III sont généralement utilisés pour doper le ZnO avec des impuretés donneuses. Les films de ZnO dopés à l'étain (SZO) et les films dopés à l'aluminium (AZO) sont couramment proposés comme oxyde conducteur transparent, qui peut remplacer les électrodes d'oxyde d'indium et d'étain dans les dispositifs optoélectroniques. Des nanostructures de ZnO ont également été dopées avec l'étain et l'aluminium. Par conséquent, lors du dopage, il est possible que leur émission soit masquée par l'émission de

défauts de ZnO, et donc la longueur d'onde d'excitation doit être choisie avec soin pour établir les effets du dopage sur les propriétés optiques. L'un des problèmes courants avec les nanostructures dopées est que l'introduction de dopant pendant la croissance entraîne souvent le changement de morphologie. L'efficacité du dopage dépendra de la facilité d'incorporation de ces hétéroatomes dans les sites de substitution du zinc dans le réseau ZnO [33, 34].

### I.3.2.1 Oxyde de zinc dopé à l'étain

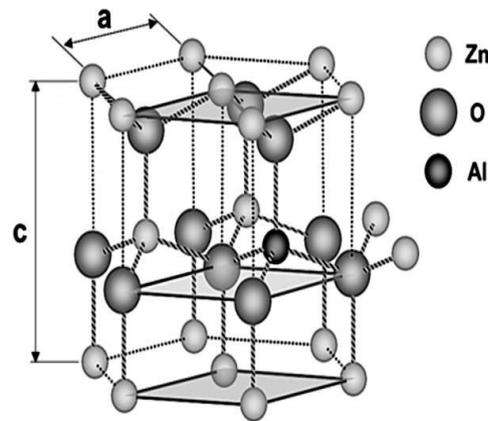
L'oxyde de zinc dopé étain est un oxyde transparent conducteur (TCO), possédant une bonne transmission optique. L'étain est doué d'une capacité de réduction du gap optique du matériau, et en outre il augmente la conductivité électrique du ZnO. Cependant, il peut être considéré comme une bonne alternative dans les applications optoélectronique et photovoltaïques. Par conséquent, le Sn a été choisi récemment, comme un dopant par excellence pour ZnO.

### I.3.2.2 Oxyde de zinc dopé à l'aluminium

L'oxyde d'indium et d'étain (ITO) est l'oxyde conducteur transparent le plus performant actuellement, compte tenu de ses propriétés optiques et électriques remarquables. Cependant, la rareté de l'indium comporte un inconvénient majeur pour l'application à long terme en raison de son utilisation intensive dans de nombreux dispositifs optoélectroniques. Les composés binaires à base de ZnO dopés aux impuretés, tels que le ZnO dopé à l'Al, émergent comme un candidat potentiel alternatif à l'ITO car ce sont des matériaux peu coûteux, non toxiques et très répandus dans la croûte terrestre. L'abondance de Zn est de 75 parties par million (ppm), tandis que Sn est de 2,2ppm et In n'est que de 0,16ppm. De plus, l'indium de la couche d'ITO peut diffuser dans les matériaux organiques, entraînant une dégradation des performances de l'appareil. En outre, la nature toxique de l'indium pourrait être dangereuse pour l'homme et l'environnement. L'autre inconvénient des films ITO est l'instabilité chimique dans une ambiance réduite. À la différence de l'ITO, les films ZnO:Al sont plus stables dans la réduction ambiante (plasma d'hydrogène et atmosphère), comme utilisé dans le dépôt de couches minces de silicium hydrogéné.

Il a été reconnu qu'une petite quantité de dopage Al dans une matrice ZnO (**Fig. I.5**) améliore la densité des porteurs de charge et réduit la résistivité du matériau. Les ions  $Al^{3+}$

sont incorporés dans les sites tétraédriques  $Zn^{2+}$  de la matrice ZnO, donnant des porteurs de charge et formant un semi-conducteur dégénéré avec une résistivité réduite. Optiquement parlé, ce bleu décale le bord d'absorption du film conformément à l'effet Burstein-Moss [35,37].



**Figure I.5.** Représentation schématique de la structure wurtzite ZnO dopée par Al.

Les films AZO sont également des semi-conducteurs à large bande interdite, qui présentent une parfaite transmission optique dans les régions spectrales, visibles et proche infrarouge [38,39]. Il a été démontré que la rugosité de surface diminue chaque fois que la concentration de dopage Al s'élève. La surface deviendrait plus lisse en raison des sites de nucléation améliorés [34]. En raison de ces propriétés uniques, les films AZO ont été choisis dans les cellules solaires comme électrodes transparentes conductrices [38,40].

## I.4 Notion sur les couches minces et leurs modes de dépôt

### I.4.1 Définition des nanocouches

La déposition d'une fine pellicule d'un matériau sur un autre matériau, encore appelé "substrat", définit « la nanocouche ». Le rôle de cette couche est d'offrir des propriétés caractéristiques à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (tenue mécanique, en général). À titre d'exemple :

- ✚ Conductivité électrique : métallisation de la surface, pour observer un échantillon isolant au microscope électronique à balayage,
- ✚ Effet optique : teint du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges),
- ✚ Bénéfice économique : réalisation des composants électroniques avec peu d'étapes technologiques [41].

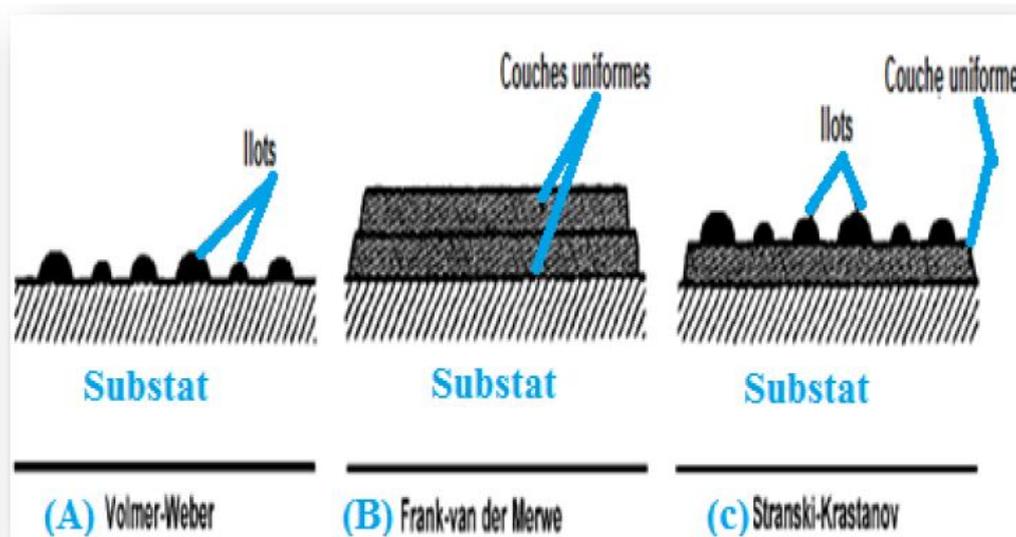
Un fait majeur à tenir compte impérativement dans la conception est que quelle que soit la procédure de sa fabrication, une couche mince reste toujours adhérente au support sur lequel elle est déposée. En outre, le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi d'un même matériau et d'une même épaisseur, une couche mince pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon le substrat sur lequel elle sera déposée. Sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou sur un substrat monocristallin de silicium, les propriétés physiques de la couche sont sensiblement distinctes [42].

#### I.4.2 Formation et croissance d'une couche mince

Pour la formation d'une couche mince, on décrit toujours trois étapes :

- 1) Synthèse ou création des types de matériau à déposer,
- 2) Transport de ces types de matériau de la source vers le substrat,
- 3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Dans une approche simple, la croissance de films minces sur un substrat est classée en trois catégories [43] illustrées schématiquement sur la **Fig. I.6 (a, b, c)** :



**Figure I.6.** Les trois modes de croissance des couches minces [43].

##### A. La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)

Lorsque les molécules ou les atomes qui arrivent directement sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat, de petits amas croissent en îlots sur cette surface (**Fig. I.6(a)**). Un exemple typique de cette croissance est celui des films métalliques déposés sur des substrats isolants.

## B. La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)

Quand l'interaction substrat-atome est très puissante, les atomes venant en premier sur la surface du substrat se condensent en monocouche pour couvrir toute cette surface (**Fig. I.6(b)**) : Une couche est alors formée par une croissance bidimensionnelle de noyaux, puis s'établit une croissance couche par couche.

## C. La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)

Ce mode est intermédiaire entre les deux précédents. La croissance est d'abord bidimensionnelle formant ainsi la ou les premières couches ; puis elle a tendance à devenir tridimensionnelle puisque l'énergie d'interaction substrat-atome baisse progressivement et à ce moment là la croissance se fait par la formation d'îlots (**Fig. I.6(c)**).

### I.4.3 Méthodes de dépôt des couches minces

Auparavant, les couches minces se réalisât par voie humide, c.à.d. une réaction chimique entre le substrat et une solution [44]. Actuellement les techniques de fabrication de référence sont :

- ✚ La déposition sous vide : le matériau à déposer va se condenser sur le substrat à l'état vaporisé après avoir été épuré ou fondu.
- ✚ La réaction en phase gazeuse : ici la réaction se fait entre le substrat et un gaz au lieu d'un liquide.
- ✚ La projection plasma : quant un gaz subit une haute tension il crée un plasma ; les ions accélérés s'implantent sur la surface ; l'ablation laser,
- ✚ La déposition par voie Sol-Gel.

Quels que soient leurs modes de fabrication, les propriétés des couches minces sont très influencées par autant de paramètres, tel :

- ✓ Le milieu environnant (gaz, liquide...),
- ✓ Les réactifs utilisés (nature, concentration, pureté...),
- ✓ Le substrat (nature, température),
- ✓ Recuits éventuels des couches.

Pour le dépôt des couches minces, les principales méthodes utilisées peuvent être scindées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (**Fig. I.7**).

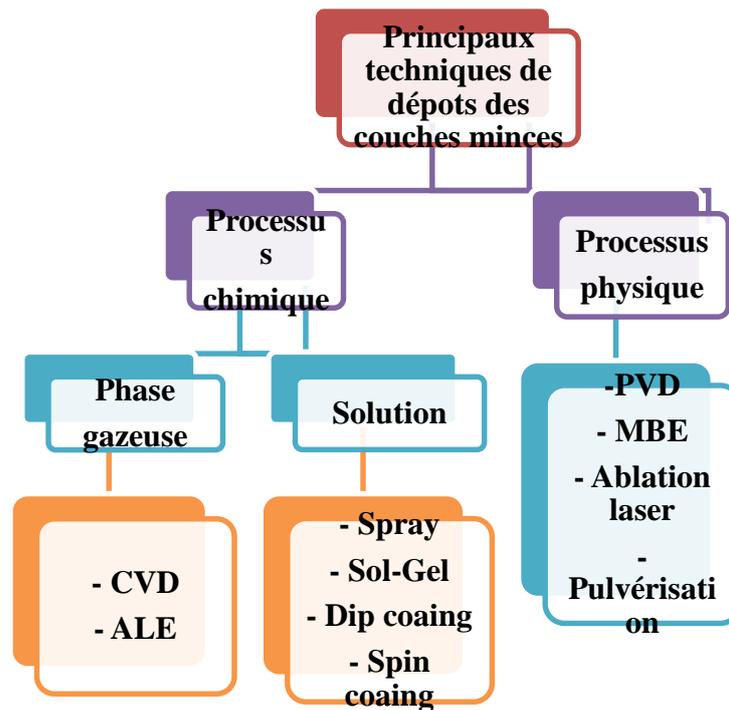


Figure I.7. Principaux techniques de dépôts des couches minces.

#### I.4.3.1 Processus physique

Les dépôts physiques incluent :

- Physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), présenté surtout par l'évaporation,
- L'ablation laser (PLD),
- La pulvérisation sous toutes ses formes.

##### A. Les procédés par PVD

- **L'évaporation sous vide**

Le matériau à déposer est chauffé pour obtenir des vapeurs. L'échauffement est obtenu par de divers moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique.

Pour élever sa vitesse, l'évaporation est réalisée sous un vide poussé (Pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$ Pa) [45]. Il est souvent nécessaire d'appliquer au substrat un mouvement rotatoire ou une translation par rapport à la source d'évaporation parce que le flux de vapeur est localisé et directionnel. De cette façon, nous obtenons un dépôt

homogène d'une épaisseur uniforme, du film ZnO. Si pratiquement les surfaces sont perpendiculaires au flux de vapeur on obtiendra les meilleurs résultats [46]. Cependant, si la pression n'est pas suffisamment basse, les dépôts seraient souvent amorphes et peu adhérents.

- **L'évaporation directe**

Sur des substrats de verre portés à 200°C et une pression dans la chambre de l'ordre de  $10^{-4}$ Pa, l'évaporation directe de Zn permettra son dépôt en films. Ensuite, dans un four thermique, ces films seront oxydés. Pour empêcher l'évaporation du Zn, les échantillons sont traités avec un recuit par étapes. La première étape est réalisée pendant deux heures dans une atmosphère à oxygène ambiant à 300°C. Puis respectivement, par les recuits, sous oxygène, suivant 600°C, 700°C, 800°C, 900°C [47].

- **L'évaporation réactive**

Il se produit souvent une décomposition partielle ou totale de la molécule lorsque l'évaporant formé du matériau composé est chauffé à température élevée. On constate généralement une perte de l'élément le plus volatil dans la couche déposée notamment si celui-ci est un gaz à l'état pur ( $N_2, O_2$ ). Nous devons, par conséquent, compenser cette perte par l'évaporation réactive si on veut conserver la stoechiométrie. Elle se fait par l'introduction sous forme de gaz réactif de l'élément déficitaire dans l'enceinte de l'évaporation. Ceci est valide pour de nombreux oxydes dont on peut introduire un flux d'oxygène, alors que le débit et la pression doivent être alignés par rapport à la réaction d'oxydation qui se produit au niveau du substrat. À signaler que la température du substrat a un rôle capital dans le mécanisme du dépôt [48]. Le principe général d'évaporation est schématisé dans la **Fig. I.8**.

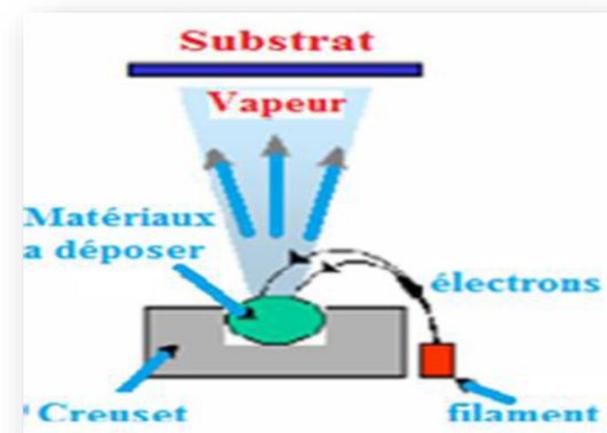


Figure I.8. Schéma de principe de l'évaporation [49].

## B. L'ablation laser

L'ablation laser ou Pulsed Laser Deposition «PLD» consiste à vaporiser un matériau par un faisceau laser focalisé sur ce dernier, ensuite une condensation sur un substrat, que soit chauffé ou non, des particules ionisées (Fig. I.9). Il faut signaler la haute énergie cinétique qui possède les particules non ionisées (quelques dizaines d'électronvolts).

Le dépôt par PLD des couches minces de ZnO a l'avantage, même à basse température, d'utiliser des pressions d'oxygène élevées et d'avoir des films cristallins de haute qualité avec une haute vitesse de croissance. Quand la pression d'oxygène est importante, les propriétés optiques des couches de ZnO, leur microstructure, leur cristallinité, et leur orientation sont transcendantes. L'augmentation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [50]. Matsubara et *al.* [51] ont prouvé que la transmission et la conductivité optique augmente avec la pression partielle de l'oxygène, du fait de l'élévation de la réactivité moléculaire du gaz d'oxygène incorporé dans les couches de ZnO.

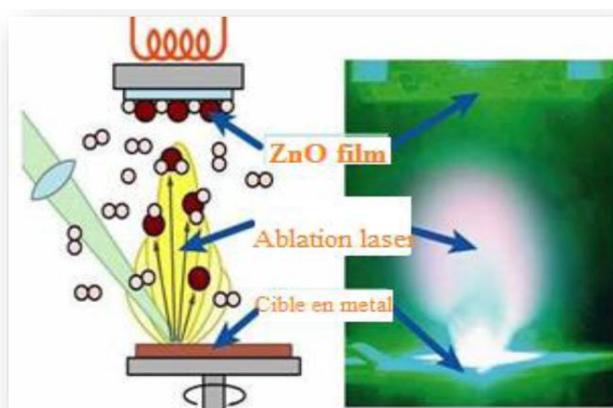


Figure I.9. Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [52].

### C. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt qui fonctionne à froid sous vide, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression diminuée. Tous les types de matériaux peuvent être déposés par cette méthode, que soient simples ou composés, réfractaires, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrats qui admettent une mise sous vide et un échauffement léger (60-70°C). La pulvérisation cathodique est définie comme un phénomène d'éjection d'atomes superficiels d'une cible solide résultant à son bombardement par les atomes ionisés d'un gaz neutre. Le principe de la pulvérisation cathodique est schématisé sur la **Fig. I.10**. Une couche mince est obtenue par le transfert de ces atomes éjectés jusqu'au substrat où ils vont se déposer. Ce procédé se fait dans une enceinte à vide où la cible et le substrat sont placés [53], sous une pression selon les cas de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  torr [54]. De quelques millimètres d'épaisseur, la cible a la forme d'une plaque de dimensions sensiblement égales à celles de la pièce à recouvrir. Cette cible est maintenue sur une électrode refroidit (la cathode). Une deuxième électrode (l'anode) est placée à une distance de quelques millimètres en parallèle à la cible de telle façon l'une forme la porte cible et l'autre forme le porte substrat généralement maintenue à la masse. La mise d'une tension électrique variant de 500 à 2000volts sur la cible, aboutit à une décharge électrique qui ionise un gaz rare (qui est généralement Ar). Autour de la cathode, un espace sombre appelé gaine cathodique, va se créer vu la mobilité faible des ions causée par la différence d'inertie, où règne un champ électrique important qui accélère les ions vers la cathode.

Une fois la cathode est bombardée par l'ion attiré par ce champ, ce dernier peut :

- ✚ être réfléchi (il repart probablement neutre),
- ✚ rencontrer un électron et il devient alors neutre,
- ✚ causer l'éjection d'un électron: c'est le phénomène d'émission d'électrons secondaires,
- ✚ arracher un atome de la cible.

Les plus énergétiques dans le plasma, ces électrons seront responsables de l'ionisation des neutres, et seront considérés comme éléments vitaux pour le maintien du plasma.

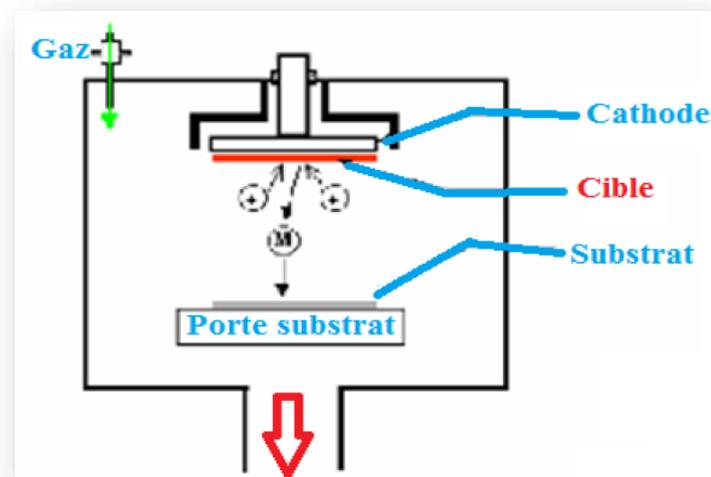


Figure I.10. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [55].

Dans la pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Également, différents types de systèmes de pulvérisation cathodique ont été décrits selon le mode de création du plasma ou selon la nature de la cible (conductrice ou isolante) [56]: le procédé triode, le procédé magnétron, la radio fréquence.

#### I.4.3.2 Processus Chimique

Les méthodes chimiques incluent regroupent :

- La technique de dépôt en phase gazeuse: à vapeur chimique (CVD).
- Les techniques de dépôt en phase liquide: par spray pyrolyse et par ‘Sol-Gel’ (cette dernière serait détaillée dans notre travail).

##### A. Dépôts chimiques en phase vapeur

Dans ce procédé (Fig. I.11), ou “Chemical Vapor Deposition” (CVD), un dépôt solide est formé sur un substrat chauffé si on provoque des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs [57]. Pour être provoquées, ces réactions nécessitent une température souvent très élevée, de l’ordre de 800°C-1000°C, qui dépend des types de réactants utilisés et des réactions désirées. Citons les plus utilisées des techniques de synthèse CVD:

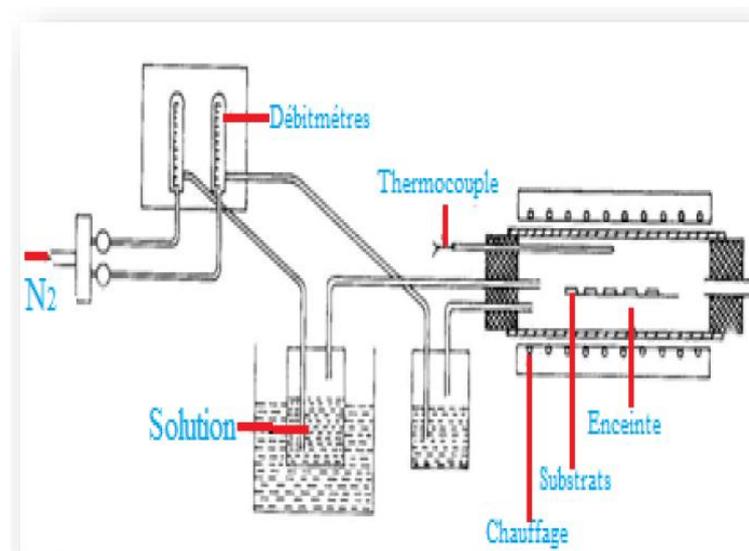
- ✚ Le dépôt par décomposition des composés organométalliques (MO-CVD).

Les précurseurs métallo-organiques sont des composants mixtes où un atome d’un élément métallique (Zn, Al, Ga, Si, As, ...) est en lien avec un ou plusieurs atomes de carbone

émanent d'un groupe hydrocarbone organique. Ces précurseurs se décomposent à une température peu augmentée, généralement inférieure à 500°C.

- ✚ Le dépôt à basse pression LP-CVD "Low-Pressure Chemical Vapor Deposition";
- ✚ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PE-CVD);
- ✚ La photo- CVD;
- ✚ Et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO.

Comme avantages, ces méthodes permettent la cristallisation des films sans avoir recours à un recuit. Elles peuvent contrôler leur composition durant le dépôt, réalisant ainsi une couche d'épaisseur et de composition uniformes ayant une excellente adhérence. Néanmoins, ces procédés ont l'inconvénient de former des films contaminés par les résidus des précurseurs avec une température de réaction souvent élevée.



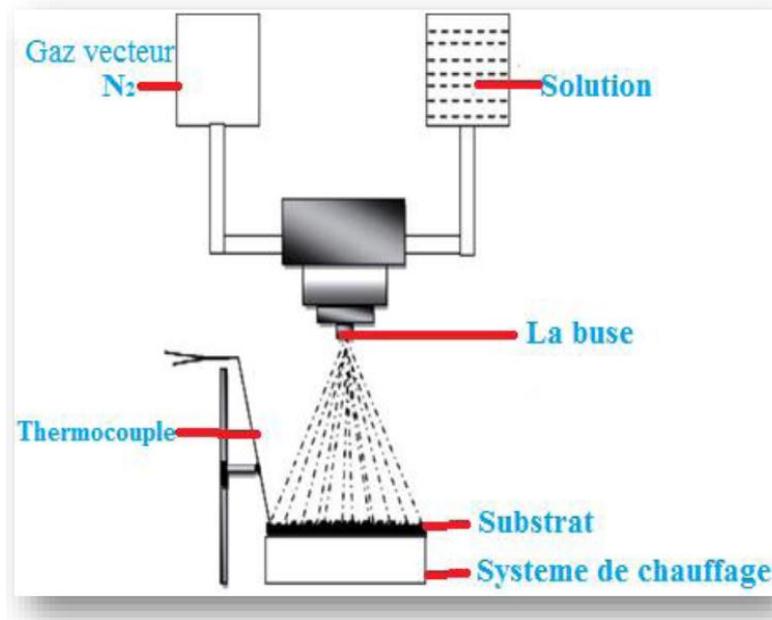
*Figure I.11. Schéma d'un réacteur de dépôt d'oxyde de zinc par CVD [58].*

## B. Pulvérisation chimique « Spray »

Il s'agit d'une méthode chimique de dépôt de couches, utilisée dans la recherche pour préparer les couches minces et épaisses. Elle se distingue des autres techniques de dépôt par sa transformation très simple et relativement rentable (surtout coté coûts d'équipement) et par sa préparation très facile des films de n'importe quelle composition. Cette technique ne demande pas des substrats ou des produits chimiques de qualité supérieure. D'autres utilisations sont citées : le dépôt des films denses ou des films poreux et la production de poudre. La préparation des films multicouches est également possible par cette technique aussi souple. Sans oublier de signaler que cette technique a été adoptée

pendant plusieurs années dans l'industrie du verre et dans la fabrication de pile solaire. L'équipement basique comporte un atomiseur, une solution de précurseur, un réchauffeur de substrat et un régulateur de température.

La technique se résume à une pulvérisation d'une solution, généralement alcoolique, finement atomisée par un gaz vecteur (Azote, air comprimé, argon) sur un substrat chauffé sur lequel les précurseurs réagissent pour former un film (**Fig. I.12 [59]**).



*Figure I.12. Schéma d'une installation de pulvérisation chimique Spray [60].*

#### **I.4.4 Choix des techniques du dépôt suivant les propriétés des couches minces**

Les propriétés du film sont sensiblement influencées par la technique de croissance, car il a été constaté qu'un même matériau déposé par deux techniques différentes ramène habituellement à deux propriétés physiques différentes. Ceci est expliqué par le fait que les propriétés électriques et optiques de la couche mince sont intimement liées à la structure, la morphologie et à la nature des impuretés qui y sont rattachées. Par conséquent, il serait important de faire une recherche détaillée sur le lien entre les propriétés du film et la méthode de dépôt utilisée. Une comparaison générale des différentes techniques de croissance, basée sur les divers paramètres de dépôt et les caractéristiques des films, sont résumées dans le **tableau I.1** ci-dessous.

**Tableau I.1** Comparaison générale de diverses techniques de croissance utilisées pour le dépôt des couches minces [61], (\*) La notation P.A. signifie Pression Atmosphérique.

Technique	CVD [56]	Spray [55]	Pulvérisation [54]	Evaporation [53]	Dipcoating [52]
<b>Température (°C)</b>	<b>200-500</b>	<b>475</b>	<b>70</b>	<b>50</b>	<b>600</b>
<b>Pression (Pa)</b>	P.A.*	P.A.*	<b>0.2</b>	<b>10-50</b>	P.A.*
<b>Vitesse de Dépôt (nm/min)</b>	<b>20</b>	/	/	<b>100-300</b>	<b>10</b>
<b>Milieu</b>	Gaz	Liquide	Plasma	Plasma	Liquide
<b>Taux de croissance</b>	Haut	Haut	Faible	Haut	Haut
<b>Uniformité</b>	Haute	Faible	Excellente	Modéré	Modéré
<b>Coût</b>	Modéré	Faible	Haut	Modéré	Faible
<b>Conductivité Electrique</b>	Modérée	Modérée	Excellente	Modérée	Modérée
	Excellente	Excellente		Excellente	Excellente
<b>Transmission</b>	Modérée	Modérée	Excellente	modérée	Excellente
	Excellente	Excellente			

### I.5 Applications multifonctionnels du ZnO

Les oxydes conducteurs transparents sont une classe unique de matériaux, combinant une conductivité quasi-métallique, une transmission optique élevée dans la région visible du rayonnement électromagnétique et une réflectance élevée dans le NIR. Cette remarquable combinaison de propriétés a incité d'introduire les matériaux TCO dans plusieurs dispositifs optoélectroniques comme les écrans plats, les fenêtres intelligentes, les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques, où ils sont utilisés pour appliquer ou collecter des signaux électriques sans réduire la transmission optique [62,63]. La recherche liée au ZnO a été largement rapportée récemment, motivée par des caractéristiques optiques ou électriques spécifiques de ce semi-conducteur [65]. Il s'agit d'un semi-conducteur à large bande interdite multifonctionnel et biocompatible remarquable, doté d'un ensemble de propriétés distinctif et d'un potentiel unique de nanostructuration [65]. Les efforts de recherche récents se sont concentrés sur l'application de couches minces à base de ZnO comme TCO. Les films de ZnO peuvent être dopés avec de l'aluminium, de l'indium ou du gallium pour obtenir une conductivité élevée même lorsqu'ils sont stockés dans un environnement à haute température ou non critique. Une stabilité thermique élevée est une condition nécessaire car la plupart des procédures de

traitement des dispositifs consistent en une série de traitements thermiques [66].

### I.5.1 Diodes électroluminescentes (DEL)

Des LED ont été signalées à la fois pour les homojonctions et les hétérojonctions avec différents matériaux. De très larges gammes de performances des dispositifs ont été mentionnées dans la littérature, en termes de tensions d'amorçage, de courbes I-V et de couleurs d'émission [67]. Les émetteurs de lumière à base de ZnO ont été considérés comme un candidat puissant pour la future génération de sources de lumière bleue/proche UV à haut rendement, en raison de l'énergie directe à large bande interdite et de l'importante énergie de liaison des excitons à température ambiante qui sont des facteurs importants dans la conception de LED. Une variété de dispositifs électroluminescents basés sur des nanostructures de ZnO a été rapportée à ce jour. Il est utilisé comme couche active dans les LED à homojonction et à hétérojonction pour l'amélioration de l'extraction de la lumière et donc l'amélioration de l'efficacité globale en minimisant les pertes dues à la lumière piégée dans l'appareil en raison des réflexions internes totales. Différents dopants et méthodes de dopage ont été rapportés pour la réalisation de jonctions p-n. Les rapports sur les LED à homojonction basées sur ZnO ont été moins courants par rapport à divers dispositifs à hétérojonction. Il a été démontré que dans les LED à homojonction à base de film ZnO, les performances des LED sont significativement affectées par la couche de passivation. Par rapport aux dispositifs à couches minces, les LED basées sur des nanostructures devraient présenter certains avantages. Il a été proposé que les dispositifs à base de nanofils puissent présenter une efficacité meilleure par rapport aux dispositifs à base de couches minces vu la possibilité d'obtenir une extraction de lumière accrue. Évidemment, vu les différences dans les résultats publiés dans la littérature en termes de tension d'activation et de spectres d'émission, les performances du dispositif dépendent fortement de l'architecture du dispositif et des propriétés du nanomatériau ZnO, qui sont à leur tour affectées par les défauts natifs et les conditions de fabrication. Plus souvent dans les LED, des hétérojonctions de n-ZnO et d'autres matériaux de type p ont été utilisées, dont le p-GaN présente un intérêt particulier étant donné qu'il a des propriétés cristallographiques et électroniques similaires à celles du ZnO. De plus, il a été suggéré que l'hétérojonction nanofil ZnO / substrat GaN a une efficacité d'injection de porteurs et un taux de recombinaison plus élevés que les autres jonctions [18,21,64]. Également, l'ITO ou des variantes proches telles que l'oxyde de zinc indium est, à l'heure actuelle, l'anode de

choix pour les dispositifs électroluminescents organiques OLED. Les OLED blanches ont été démontrées avec une efficacité énergétique élevée à un niveau de luminosité adapté à l'éclairage général. Cela en fait un substitut potentiel à haute efficacité et à faible coût pour l'éclairage fluorescent. Dans le contexte de la triple exigence du marché en matière de rentabilité, de fiabilité et d'évolutivité, la combinaison TCO/substrat devient un facteur important dans la viabilité des OLED pour les applications d'éclairage. Plusieurs études ont examiné les OLED utilisant du ZnO dopé par substitution avec de l'aluminium (AZO), qui est une classe prometteuse de TCO sans indium pour les applications OLED.

Ce système présente les avantages que le zinc est nettement moins cher que l'indium, qu'il a une bande interdite gérable via l'inclusion de magnésium et une conductivité personnalisable par dopage [68].

### **I.5.2 Cellules solaires**

La technologie photovoltaïque, consistant à produire de l'électricité à partir de la lumière du soleil, a été reconnue comme un moyen prometteur de répondre aux besoins énergétiques croissants et aux préoccupations croissantes concernant les émissions de dioxyde de carbone provenant de la consommation de combustibles fossiles. Les cellules solaires à couches minces sont l'une des technologies attrayantes pour générer de l'énergie électrique en absorbant les photons de la lumière solaire. Le ZnO est un matériau d'un intérêt considérable pour des applications dans le photovoltaïque à faible coût. Des dispositifs avec une variété de morphologies de ZnO ont été signalés à ce jour, tels que des cellules solaires à colorant et celles à nanostructure hybride organique-inorganique. Le ZnO a un rôle dans deux aspects disparates de la technologie photovoltaïque. Premièrement, l'utilisation de ZnO conducteur transparent dans les électrodes avant des cellules solaires peut éliminer l'effet d'ombre lié aux contacts métal-doigt. Deuxièmement, les films de ZnO de type n peuvent également être utilisés au sein de la structure photovoltaïque elle-même, par exemple comme jonction tunnel dans les cellules en silicium amorphe ou comme partie de la jonction p/n dans certaines cellules solaires.

De plus, les cellules solaires polymères ont considérablement attiré l'attention en raison de leurs avantages combinés d'efficacité de conversion de puissance élevée, de bonne stabilité, de temps de récupération d'énergie rapide, de faible coût et de compatibilité avec un substrat flexible. Pour les cellules solaires polymères, les

performances du dispositif dépendent essentiellement des propriétés électriques et optiques des couches tampons cathodiques ainsi que de l'état de l'interface entre les couches tampons cathodiques et la couche active.

L'ingénierie des couches tampons cathodiques et de leur interface a été considérée comme un problème essentiel pour la prochaine étape de développement des cellules solaires polymères vers un rendement élevé et une bonne stabilité à long terme. Parmi de nombreux matériaux, le ZnO est le plus étudié pour la couche tampon cathodique dans les cellules solaires polymères, principalement en raison de ses niveaux d'énergie appropriés, de sa haute mobilité électronique, de sa bonne transparence, de sa stabilité environnementale et de son coût réduit. Ceux-ci incluent des cellules avec différentes morphologies de ZnO et différentes procédures de préparation cellulaire. Un autre avantage du ZnO en tant que matériau de la couche tampon cathodique est qu'il peut être facilement traité via un procédé en solution à des températures relativement basses lors du traitement thermique ultérieur. De plus, dans les cellules solaires polymères à géométrie inversée, un film de ZnO inséré entre la couche active et la cathode peut fonctionner comme une couche tampon cathodique pour extraire et transporter les électrons, et bloquer simultanément le flux inverse des trous du polymère donneur vers la cathode.

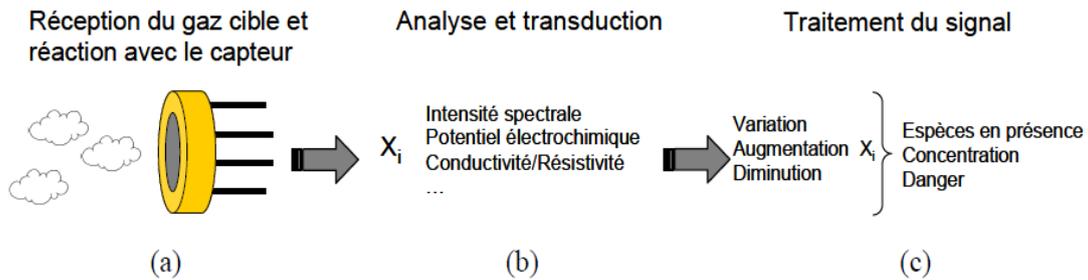
Ainsi, bien que des cellules solaires avec des nanostructures de ZnO aient été démontrées, des améliorations considérables de l'efficacité sont encore nécessaires afin d'obtenir une injection rapide d'électrons, un transport rapide d'électrons et de faibles pertes de recombinaison en même temps. Les méthodes possibles pour améliorer les performances comprenaient des améliorations de l'absorption, de la dissociation des excitons et de la collecte de charge (soit par un transport amélioré, soit par une recombinaison réduite) [21,64,67,69,70].

### **I.5.3 Capteurs de gaz**

Un capteur de gaz est un système capable de réagir en nous avertissant de la présence d'un gaz, suite à la modification d'une ou plusieurs de ses caractéristiques facilement mesurables telles que la conductivité en surface, l'absorption spectroscopique, etc. à titre d'exemple, une réaction chimique entre un composant du détecteur et un gaz peut être capté et quantifiée par des méthodes d'analyses chromatographique ou spectroscopique. Ainsi le capteur apparaît comme un des maillons composant le système de mesure au

complet (**Fig. I.13**).

Initialement, le matériau hôte du capteur reçoit et réagit avec le gaz (**Fig. I.13(a)**). La résultante de l'interaction entre les deux sera ensuite détectée et analysée (**Fig. I.13(b)**). Finalement, La réception et l'analyse des informations seront élaborés à l'aide d'un outil de mesure spécifique qui convient au type de réactions mises en jeu (**Fig. I.13(c)**) [71].



**Figure I.13.** Représentation schématique des différentes parties qui composent un détecteur de gaz.

De fait, les réactions liées à la détection d'espèces gazeuses sont mises en évidence par plusieurs techniques dont les mesures électriques, spectroscopiques ou chromatographiques. Contrairement à la mesure électrique, les deux dernières techniques ont l'avantage de détecter la formation ou la disparition d'espèces gazeuses. Néanmoins, pour la conception des capteurs, les outils de mesure électrique peuvent être facilement incorporés dans des systèmes « embarqués », comparativement aux méthodes de mesure spectroscopique qui exigent un équipement plus important ou une technologie plus coûteuse. Ceci reflète l'embaras de choix du système d'analyse, tant que les moyens de mesure mis en place dépendent de la grandeur que l'on veut étudier. Ainsi, de nombreuses grandes classes de capteurs de gaz sont conçues selon le type des mesures effectuées. Parmi eux, nous pouvons signaler les détecteurs électrochimiques, ceux basés sur la combustion catalytique et les détecteurs semi-conducteurs avec une résistance variable.

Les caractéristiques de différentes variétés de détecteurs sont résumées dans le **tableau I.2**.

Tableau I.2. Etude comparative des caractéristiques des grandes familles de capteurs [72].

	Electro- chimique	Combustion catalytique	Semi- conducteur	Conductivité thermique	Absorption infrarouge	
<b>Sensibilité</b>	+	+	++	--	++	
<b>Sélectivité</b>	+	--	-	--	++	
<b>Précision</b>	+	+	+	+	++	
<b>Temps de réponse</b>	-	+	++	+	-	
<b>Stabilité</b>	--	+	+	+	+	
<b>Solidité</b>	-	+	+	+	++	
<b>Entretien</b>	+	++	++	+	-	
<b>Coût</b>	+	++	++	+	-	
<b>Intégration dans un système embarqué</b>	-	+	++	+	--	
<b>légende</b>	<b>Mauvais</b>	--	-	+	++	<b>Bon</b>

Nous pouvons conclure à partir du **tableau I.2**, qu'il n'existe aucun matériau miracle pour avoir un détecteur parfait et qu'on est obligé de faire des compromis nécessaires pour améliorer la performance. Nous pouvons aussi noter que les détecteurs à base de semi-conducteurs sont avantageux par rapport aux autres types de détecteurs. Effectivement, ces détecteurs pour un temps de réponse parmi les plus courts, présente une grande sensibilité, ils sont économiques et leur miniaturisation surtout dans le domaine de l'électronique, permet de les intégrer facilement dans un système complet de détection, ce qui rend ces capteurs très prometteurs et on lui a suscité beaucoup d'attention dans les projets de recherche ces dix dernières années.

Dans notre thèse, nous concentrons nos études sur les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs, où le matériau hôte choisi est l'oxyde de zinc (ZnO) vu ses qualités semi-conductrices.

## I.6 Références bibliographiques

- [1] A. L. Rogach, A. Eychmüller, S. G. Hickey, S. V. Kershaw, Infrared-emitting colloidal nanocrystals: synthesis, assembly, spectroscopy, and applications. *Small* 3(4) (2007) 536-557.
- [2] W. H. Suh, K. S. Suslick, G. D. Stucky, Y. H. Suh, Nanotechnology, nanotoxicology, and neuroscience. *Prog. Neurobiol.* 87(3) (2009) 133-170.
- [3] M. Rai, A. Yadav, A. Gade, Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnol. Adv.* 27(1) (2009) 76-83.
- [4] S. Bandyopadhyay, Electrochemically Self-Assembled Nanoarrays, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker, Inc., (2004). pp1073-1085
- [5] J. Gao, B. Xu, Applications of nanomaterials inside cells. *Nano Today* 4(1) (2009) 37-51.
- [6] X. Fang, T. Zhai, U. K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golberg, ZnS nanostructures: from synthesis to applications. *Prog. Mater. Sci.* 56(2) (2011) 175-287.
- [7] Matthew Shortell, PhD thesis, Zinc Oxide Quantum Dot Nanostructures, Queensland University of Technology, (2014).
- [8] J. Gangwar, B. K. Gupta, S. K. Tripathi, A. K. Srivastava, Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures with different morphogenesis. *Nanoscale* 7(32) (2015) 13313-13344.
- [9] E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, A. Vomiero, G. Sberveglieri, Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors. *Prog. Mater. Sci.* 54 (1) (2009) 1-67.
- [10] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindström, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt, A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 73 (1) (2002) 51-58.
- [11] A. M. Peiró, P. Ravirajan, K. Govender, D. S. Boyle, P. O'Brien, D. D. Bradley, J. Nelson, J. R. Durrant, Hybrid polymer/metal oxide solar cells based on ZnO columnar structures. *J. Mater. Chem.* 16 (21) (2006) 2088-2096.
- [12] L. Tang, B. Zhou, Y. Tian, F. Sun, Y. Li, Z. Wang, Synthesis and surface hydrophobic functionalization of ZnO nanocrystals via a facile one-step solution method.

Chem. Eng. J. 139 (3) (2008) 642-648.

[13] C. Chen, P. Liu, C. Lu, Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method. Chem. Eng. J. 144(3) (2008) 509-513.

[14] R. Hong, T. Pan, J. Qian, H. Li, Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. Chem. Eng. J. 119(2) (2006) 71-81.

[15] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells. Springer Series in Materials Science, 104, Springer, (2008).

[16] S. K. Arya, S. Saha, J. E. Ramirez-Vick, V. Gupta, S. Bhansali, S. P. Singh, Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: review. Anal. Chim. Acta 737 (2012) 1-21.

[17] S. S. Alias, A. A. Mohamad, Synthesis of zinc oxide by sol-gel method for photoelectrochemical cells. Springer Briefs in Materials. (2014).

[18] S. Xu, Z. L. Wang, One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties. *Nano Res.* 4(11) (2011) 1013-1098.

[19] N. Mir, M. Salavati-Niasari, F. Davar, Preparation of ZnO nanoflowers and Zn glycerolate nanoplates using inorganic precursors via a convenient route and application in dye-sensitized solar cells. Chem. Eng. J. 181 (2012) 779-789.

[20] N. Han, L. Chai, Q. Wang, Y. Tian, P. Deng, Y. Chen, Evaluating the doping effect of Fe, Ti and Sn on gas sensing property of ZnO. Sensor. Actuat. B-Chem. 147(2) (2010) 525- 530.

[21] A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, X. Y. Chen, ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications. Prog. Quant. Electron. 34(4) (2010) 191-259.

[22] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, Optical properties of ZnO nanostructures. Small 2(8-9) (2006) 944-961.

[23] R. Wahab, I. H. Hwang, Y. S. Kim, H. S. Shin, Photocatalytic activity of zinc oxide micro-flowers synthesized via solution method. Chem. Eng. J. 168 (1) (2011) 359-366.

[24] P. Uthirakumar, H. G. Kim, C. H. Hong, Zinc oxide nanostructures derived from a simple solution method for solar cells and LEDs. Chem. Eng. J. 155 (3) (2009) 910-915.

[25] J. Zhong, PhD thesis, Optical Properties of Zinc Oxide Nanotips and their Device

Applications, the State University of New Jersey, (2007).

[26] F. C. Tsao, PhD thesis, Growth Mechanism and Characterizations of ZnO Nanowires, Tsing-Hua National Central University, (2007).

[27] C. Jagadish, S. J. Pearton, Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications. Elsevier. Eds., (2011).

[28] M. Willander, Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications. Pan Stanford Publishing. (2014).

[29] M. Subramanian, P. Thakur, S. Gautam, K. H. Chae, M. Tanemura, T. Hihara, S. Vijayalakshmi, T. Soga, S. S. Kim, K. Asokan, R. Jayavel, Investigations on the structural, optical and electronic properties of Nd doped ZnO thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42(10) (2009) 105410.

[30] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B*, 76(16), (2007)165202.

[31] J. C. Fan, K. M. Sreekanth, Z. Xie, S. L. Chang, K. V. Rao, p-Type ZnO materials: theory, growth, properties and devices. *Prog. Mater. Sci.* 58 (6) (2013) 874-985.

[32] L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll, ZnO–nanostructures, defects, and devices. *Mater. Today.* 10(5) (2007) 40-48.

[33] C. G. Granqvist, Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 91(17) (2007) 1529-1598.

[34] Z. C. Feng, Handbook of Zinc Oxide and Related Materials: Volume Two, Devices and Nano-Engineering. Taylor & Francis, CRC Press, (2012).

[35] A. Lyubchyk, A. Vicente, B. Soule, P. U. Alves, T. Mateus, M. J. Mendes, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, Mapping the electrical properties of ZnO-based transparent conductive oxides grown at room temperature and improved by controlled postdeposition annealing, *Adv. Electron. Mater.* 2 (2016) 1500287.

[36] H.J.Al-Asedy, S.A. Al-khafaji, A. A. Salim and H. Bakhtiar, *Journal of Physics*, 1892 (2021) 012008.

[37] H. Kim, C. M. Gilmore, J. S. Horwitz, A. Pique, H. Murata, G. P. Kushto, R. Schlaf, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.* 76(3) (2000) 259-261.

- [38] A. V. Singh, R. M. Mehra, N. Buthrath, A. Wakahara, A. Yoshida, Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient. *J. Appl. Phys.* 90 (11) (2001) 5661-5665.
- [39] O. Szabo, S. Kováčová, V. Tvarožek, I. Novotný, P. Šutta, M. Netrvalova, D. Rossberg, P. Schaaf, Nanocolumnar growth of sputtered ZnO thin films. *Thin Solid Films* 591 (2015) 230-236.
- [40] M. A. Bouacheria, A. Djelloul, M. Adnane, Y. Larbah, L. Benharrat, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, (2022) <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02313-0>.
- [41] Site Web: <http://www.techno-science.net/>.
- [42] Couches Minces et Technologies Connexes, Site Web: [http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/couche/chap\\_cm1.htm](http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/couche/chap_cm1.htm).
- [43] Institut Numérique, Chapitre I. Généralités sur les revêtements PVD (2013), Site Web: <http://www.institut-numerique.org>.
- [44] Site Web: [https://fr.wikipedia.org/wiki/Couche\\_mince](https://fr.wikipedia.org/wiki/Couche_mince).
- [45] L. Baghriche, Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, Diplôme de magister, Université de Constantine (2006).
- [46] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa, *Journal of Crystal Growth*, 240 (2002) 467–472.
- [47] W.Bakhti, Synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micro/nanostructures d'Oxydes de Zinc, Thèse de doctorat, Université de Ahmed Ben Benbala1 En co-tutelle avec l'Université Claude Bernard Lyon 1 (2015).
- [48] J.Jacque Bessot, S. Audisio, *Techniques de l'ingénieur, traitement de surface M5.*, 4(1989)1655-1660.
- [49] S. Benramache, Élaboration et caractérisation des couches ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de doctorat, Université de Biskra (2012).
- [50] S.S. Kim, B.T. Lee. Effects of oxygen pressure on the growth of pulsed laser deposited ZnO films on Si (001), *Thin Solid Films*, 446 (2004) 307.
- [51] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, *Thin*

Solid Films, 369 (2003) 431-432.

[52] A.Benzagouta, Effet De La Stœchiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire, thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).

[53] N.Chahmet, Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2014).

[54] D.Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : optimisation de structures ITO / semi-conducteurs organiques, Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon (2003).

[55] Y.Larbah, Élaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS, Mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (2011) (LMESM).

[56] A.Marty, S. Andrieu Colloque C7, supplément au Journal de Physique III., 6 (1996)

[57] H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapour Deposition, Norwich, NY Noyes Publications, (1999).

[58] Z.M. Jarzebski., Oxide semiconductors, Pergamon press (1973).

[59] K. Omura, P. Veluchamy , Pyrosol technique to deposit highly transparent, lowresistance SnO<sub>2</sub>: F thin films from dimethyl tin dichloride, J. Electrochemical Society, 146(1999) 2113.

[60] A. Djelloul, M. Adnane, Y. Larbah, T. Sahraoui, C. Zegadi, A. Maha, B. Rahal.

Properties Study of ZnS Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method, Journal of Nano-And Electronic Physics, 7 (2015) 04045-04050 (LMESM).

[61] A.Tabet, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray, Mémoire de magister, Université Mentouri – Constantine (2013).

[62] Nicola R. S. Farley, Christopher R. Staddon, Lixia Zhao, Kevin W. Edmonds, Bryan L. Gallagher, Duncan H. Gregory, J. Mater. Chem. 14 (2004) 1087-1092.

[63] Z. Lu, J. Zhou, A. Wang, N. Wang, X. Yang, Synthesis of aluminium-doped ZnO nanocrystals with controllable morphology and enhanced electrical conductivity, J. Mater.

Chem. 21 (2011) 4161–4167.

[64] Shou-Yi Kuo, Wei-Chun Chen, Fang-I Lai, Chin-Pao Cheng, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, Wen-Feng Hsieh, *J. Cryst. Growth.* 287 (2006) 78–84.

[65] Hua Wang, Mu-hui Xu, Ji-wen Xu, Ming-fang Ren, Ling Yang, *J Mater Sci: Mater Electron* 21 (2010) 589–594.

[66] S. S. Badadhe, I. S. Mulla, Effect of aluminium doping on structural and gas sensing properties of zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis. *Sens. Actuator B-Chem.* 156(2) (2011) 943-948.

[67] A. B. Djurišić, X. Chen, Y. H. Leung, A. M. C. Ng, ZnO nanostructures: growth, properties and applications. *J. Mater. Chem.* 22(14) (2012) 6526-6535.

[68] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, Sol–gel preparation of transparent and conductive aluminum-doped zinc oxide films with highly preferential crystal orientation. *J. Am. Ceram. Soc.* 81(1998) 1622-1632.

[69] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, *Thin Solid Films* 502 (2006) 219–222.

[70] N. Jabena Begum, R. Mohan, K. Ravichandran, *Superlattice Microst.* 53 (2013) 89–98.

[71] A. Hulanicki, S. Głab, and F. Ingman, Chemical sensors definitions and classification, *Pure and Applied Chemistry*, 3 (1991) 1247-1250.

[72] G. Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering B*, 139 (2007) 1-23.

# *Chapitre II*

---

## *Méthodes expérimentales de préparation et de caractérisation*

---

*Les films minces jouent un rôle important dans tous les dispositifs à couches minces multicouches. Des films sans défaut, uniformes et de haute qualité sont nécessaires pour obtenir des dispositifs à couches minces de hautes performances. Les couches minces utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs sont déposées par diverses techniques. Ce chapitre expose une brève description de deux techniques spécifiques, l'électrodéposition et le sol-gel. Ces techniques sont utilisées pour la synthèse de divers nanomatériaux, dopés et non dopés, explorés dans cette étude. Le reste du chapitre est consacré aux techniques de caractérisation physique et électrique utilisées pour analyser les films déposés.*

## II.1 Synthèse des couches minces de ZnO

La dépendance des propriétés des matériaux nanostructurés, à la fois à la taille et à la forme du nanocristal, est un phénomène à intérêt scientifique fondamental ayant des applications technologiques intéressantes. Afin de comprendre les principes de base qui déterminent la forme et qui fournissent des blocs de construction sur mesure pour les nanodispositifs, beaucoup de méthodes ont été développées pour contrôler ainsi la forme, la dimensionnalité et l'assemblage des nanostructures en modèles organisés, ce qui offrira des voies précieuses pour la conception de matériaux fonctionnels et une variété d'application de dispositifs [1]. Les films minces sont des systèmes extrêmement importants qui sont utilisés dans plusieurs domaines d'application, dont la microélectronique, les cellules solaires et les fenêtres en verre, en apportant une fonction supplémentaire à la surface de tout type de matériaux [2,3]. Les films minces d'éléments, d'alliages et des composés chimiques peuvent être formés sur des substrats solides par divers procédés de dépôt chimiques et physiques humides et secs. Selon le procédé appliqué, les dépôts sont réalisés sous air ou sous atmosphère contrôlée, sous pression réduite ou sous vide [4].

Les procédés de dépôt physique nécessitent généralement une température et une pression élevées ainsi que des substrats particuliers et entraînent un faible rendement de produit. Ces méthodes produisent des films minces de ZnO de haute qualité ; cependant, ils sont énergivores et coûteux. Par conséquent, ils sont moins susceptibles d'être en mesure d'intégrer la production à grande échelle, ils ont donc été moins largement adoptés. Comparativement aux méthodes chimiques humides qui sont peu coûteuses, moins dangereuses et donc capables d'une mise à l'échelle facile, compatibles avec la plupart des substrats et se produisant à une température plus basse pour la fabrication du ZnO souhaité. De plus, il existe une variété de paramètres qui peuvent être réglés pour contrôler efficacement les morphologies et les propriétés des produits finaux, ce qui le rendra une technique très puissante et polyvalente pour la croissance de nanostructures de ZnO [5,6].

Récemment, les techniques d'électrodéposition et de sol gel ont gagné beaucoup d'intérêt comparativement à d'autres techniques de croissance de couches minces de ZnO. Dans cette approche, les caractéristiques morphologiques et structurelles des nanostructures de ZnO développées peuvent être contrôlées en ajustant les paramètres du processus de croissance, tels que le réactif d'intérêt, la stoechiométrie et la température.

### II.1.1 Méthode d'électrodéposition

Appliquer une couche superficielle sur un métal lui donnant les propriétés désirées : esthétique, magnétique et/ou électrique. En principe très simple, l'électrodéposition est une électrolyse. Autrement dit, une source de courant qui déclenche des réactions redox. À partir des bains de galvanoplastie traditionnels, cette méthode électrochimique est souvent opérée. Le plus souvent, le bain d'électrolyse représente l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique adéquat (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit se réaliser le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques  $M^{n+}$  de charge positive. Une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat, est provoquée par la polarisation des électrodes. Les électrons provenant de la cathode neutralisent l'ion métallique, ce dernier va se déposer sur la cathode sous forme de métal M selon la réaction:



Alors que dans le meilleur des cas, l'anode est électrochimiquement inerte [7].

#### II.1.1.1 Elaboration de matériaux par voie électrochimique

Depuis longtemps dans l'industrie, l'électrochimie est utilisée pour la synthèse de matériaux où des dépôts très contrôlés et de très bonne qualité sont obtenus. Un autre avantage de cette méthode de synthèse est qu'elle ne nécessite que des conditions expérimentales simples.

Sont élaborés aussi par électrochimie, des semi-conducteurs et des oxydes sous différentes formes : nanocouches, nano fils...etc.

#### II.1.1.2 Techniques d'élaboration des électrodépôts

##### II.1.1.2.1 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique potentiostatique dans le sens où est appliquée à une électrode une perturbation de potentiel qui varie linéairement en fonction du temps. Elle consiste à balayer cycliquement une zone de potentiel dans laquelle on enregistre la réponse en courant de l'électrode substrat. Nous avons utilisé cette technique

très fine pour trouver les potentiels à appliquer aux électrodes substrats en régime de diffusion naturelle pure. Les réactions principales des différents dépôts ont été identifiées à l'aide des voltammogrammes réalisés pour tous les systèmes qu'on a étudié. La voltamétrie cyclique nous a permis de faire une analyse cinétique de la réaction principale de dépôt. Outre, la variation de la vitesse de balayage permet aussi l'étude de la nature de la réaction, des limitations cinétiques (transfert électronique, transport de matière par exemple). Dans des zones bien définies de potentiel, cette technique joue un rôle important pour différencier les réactions qui peuvent être couplées [8].

Nous donnons ici brièvement les courants et les potentiels de pics dans le cas d'un régime de diffusion naturelle pure. En considérant que l'électrode et l'électrolyte sont immobiles.

1) Si la cinétique de transfert électronique est rapide comparée à celle de diffusion de l'espèce électroactive le courant et le potentiel de pic sont donnés respectivement par les expressions suivantes : relation de Randles-Sevcik [9].

$$I_p = -270An^{3/2}D^{1/2}c_{Ox}v^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.029}{n} \quad (\text{II.3})$$

La différence des potentiels de pic anodique et cathodique est:

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{0.059}{n} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{II.4})$$

La relation II.2 indique que le courant de pic (ici cathodique) est :

- Proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage.
- Proportionnel à la concentration de l'espèce électroactive dans la solution.
- $E_p$  est indépendant de la concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution.

Ces critères sont ceux qui attestent du contrôle de la réaction électrochimique par la diffusion de l'espèce électroactive.

2) Si la cinétique de transfert électronique est lente (système lent), l'expression du courant de pic cathodique est donnée par la relation suivante [10] :

$$I_p = -300An(n\alpha_c)^{1/2} D^{1/2} c_{Ox} v^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

Dans cette dernière relation est supposé que le surpotentiel est grand et le système est suffisamment lent pour que l'on puisse admettre que le courant répond aux approximations de Tafel.

Dans ces relations :

$I_p$ : Courant de pic cathodique (A).

$D$ : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

$c_{ox}$  : Concentration de l'espèce électroactive au sein de l'électrolyte (mole/l).

$n$  : Nombre d'électrons transféré.

$v$  : Vitesse de balayage de potentiel (V/s).

$A$  : Surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ).

$\alpha_c$  : Coefficient de transfert de charge cathodique.

On peut s'informer sur la nature de l'étape limitante de la réaction en traçant les courbes  $I_p$  en fonction de  $v^{1/2}$  où  $E_p$  en fonction de  $\text{Log } v$  :

- Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite la réaction est sous contrôle d'une diffusion pure.
- Si  $E_p = f(\text{Log } v)$  est une droite :

Avec la pente nulle, la réaction est rapide.

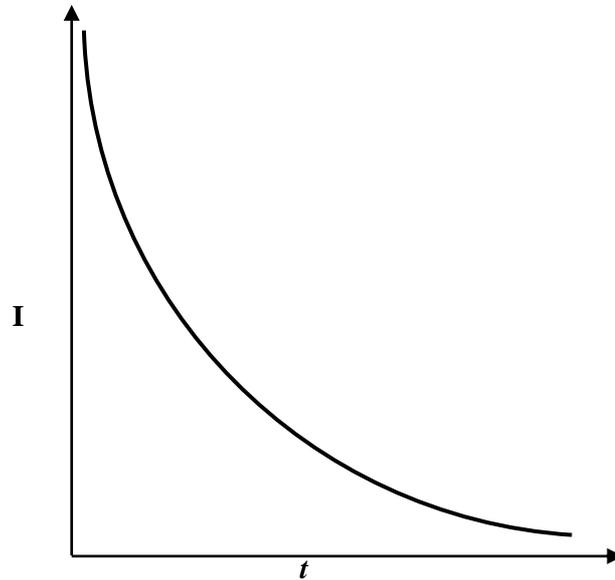
Avec la pente égale à  $-28\alpha n$  (mV) dans ce cas le transfert de charge est lent.

#### II.1.1.2.2 Chronoampérométrie

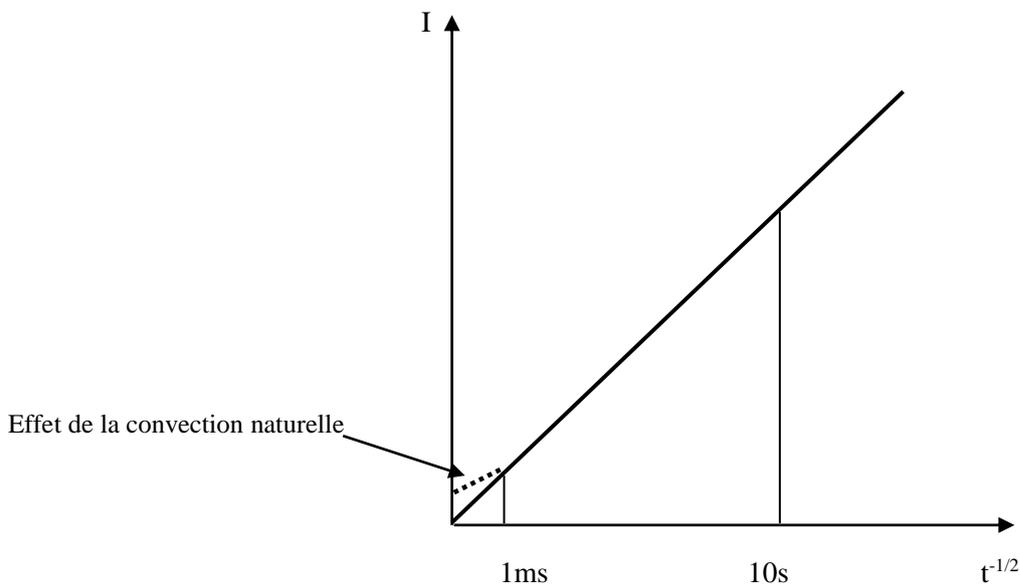
Cette technique apparentée à la voltampérométrie en régime de diffusion naturelle pure a été employée comme méthode de fabrication de nos films de l'oxyde de zinc (ZnO). Son principe consiste à suivre l'évolution du courant  $I$  en fonction du temps, lorsqu'on impose un saut de potentiel à l'électrode substrat. Dans le régime de diffusion pure, les chronoampérogrammes réalisés à une électrode plane correspond à une variation de  $I$  en fonction de  $t^{-1/2}$ . La **Fig. II.1** montre l'évolution de la variation du courant en fonction du temps pour un saut de potentiel de  $E_{\text{initial}}$  à  $E_{\text{final}}$ .

Pour des temps extrêmement inférieurs à  $100\mu\text{s}$ , il est généralement difficile à exploiter la courbe  $I = f(t^{-1/2})$  à cause de la limitation imposée par des appareils de mesure

(Fig. II.2). La chronoampérométrie présente un intérêt capital dans le cas des études de dépôts métalliques. Elle permet clairement la mise en évidence des phénomènes de croissance cristalline des électrodépôts de l'oxyde de zinc que nous avons déposé sur les surfaces des substrats [11,12].



**Figure II.1.** Variation du courant en fonction du temps pour un saut de potentiel  $E_i$  à  $E_f$  (Contrôle cinétique par la diffusion).



**Figure II.2.** Variation du courant en fonction de  $t^{-1/2}$ .

### II.1.2 Méthode de sol-gel

La méthode sol-gel est l'une des techniques les plus utilisées dans la synthèse de nanostructures de ZnO. Également connu sous le nom de dépôt de solution chimique, la Sol Gel est une méthode chimique par voie humide couramment utilisée dans le domaine de la science des matériaux. Cette science interdisciplinaire explore la synthèse et les propriétés de différents matériaux, couvrant toute l'échelle de taille rencontrée lors de la transformation, des premières étapes jusqu'au produit final souhaité [13]. Il existe une tendance récente dans le dépôt sol-gel de différents types de films tels que les films d'oxyde conducteur transparent, ferroélectriques et réfléchissant la lumière car il présente de nombreux avantages, par exemple, le contrôle facile de la composition du film, des particules de taille submicronique, faible température de traitement et fabrication facile d'un film mince de grande surface à faible coût [14,15].

Essentiellement, le procédé sol-gel transforme les précurseurs à base d'acétate métallique ou d'alcoolate métallique en un gel, puis le convertit en produit final souhaité. Pendant ce temps, le ZnO peut être synthétisé à partir de divers types de matières premières, ce qui peut affecter les caractéristiques du produit final. Les alcoxydes, normalement utilisés comme précurseurs dans le procédé sol-gel, sont des matériaux coûteux et explosifs. Le sel métallique d'acétate de zinc dihydraté  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  est utilisé comme alternative aux alcoxydes car son hydrolyse est plus facile à contrôler. Le procédé implique généralement une succession de transformations, à savoir hydrolyse du précurseur moléculaire, polymérisation par additions bimoléculaires successives d'ions, condensation par déshydratation, nucléation et croissance.

La conversion du film humide tel que déposé en film cristallin souhaité est induite par des processus thermiques contrôlés. Généralement, des plaques chauffantes en combinaison avec un four conventionnel ou un four de recuit thermique rapide (RTA) sont utilisées pour ce processus de transformation pour une densification supplémentaire ou une manipulation de la microstructure.

Les propriétés d'un réseau sol-gel particulier sont liées à un certain nombre de facteurs qui affectent la vitesse d'hydrolyse et de réaction de condensation, tels que [16,18] :

- Nature du précurseur et sa concentration,

- Type de solvant et acidité du milieu,
- Type d'espèces additives et leurs concentrations,
- Température et temps de vieillissement du premier mélange,
- Méthode de revêtement des substrats et sa vitesse,
- Nature du substrat,
- Pré- et post-traitement thermique des matériaux.

Une revue de la littérature montre que tous ces paramètres ont un rôle essentiel dans l'évolution de la texture des films d'oxyde de zinc [19].

Généralement, la solution de revêtement peut être déposée par un certain nombre de procédés. Le revêtement par centrifugation et trempage dans diverses modifications sont de loin les techniques les plus fréquemment appliquées.

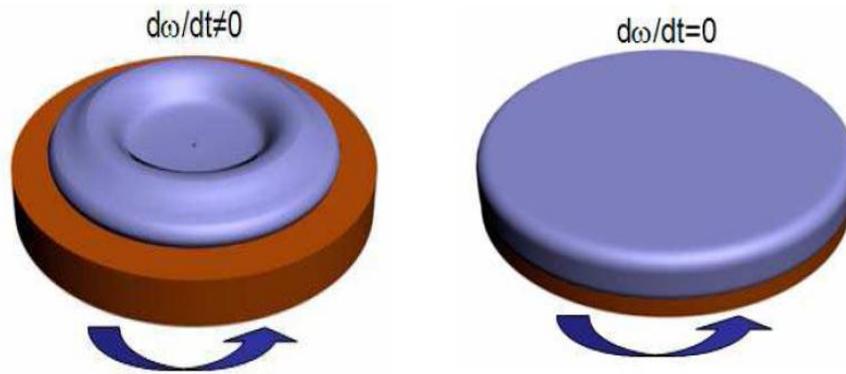
### II.1.2.1 Techniques de dépôt par la méthode sol-gel

De nombreuses méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur différents substrats. Chaque méthode possède ses propres propriétés, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille. Les méthodes les plus employées sont décrites dans ce qui va suit.

#### A. Centrifugation « Spin-Coating »

Dans cette technique un excès de sol est déposé par centrifugation sur un substrat, la rotation de ce dernier engendre l'étalement du liquide. L'écoulement centrifuge et l'évaporation vont amincir le film ainsi formé. Comme avantage, cette méthode est facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle procure d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du  $\text{cm}^2$ . Quatre phases sont décrites (la **Fig. II.3** montre les phases de dépôt) [20]:

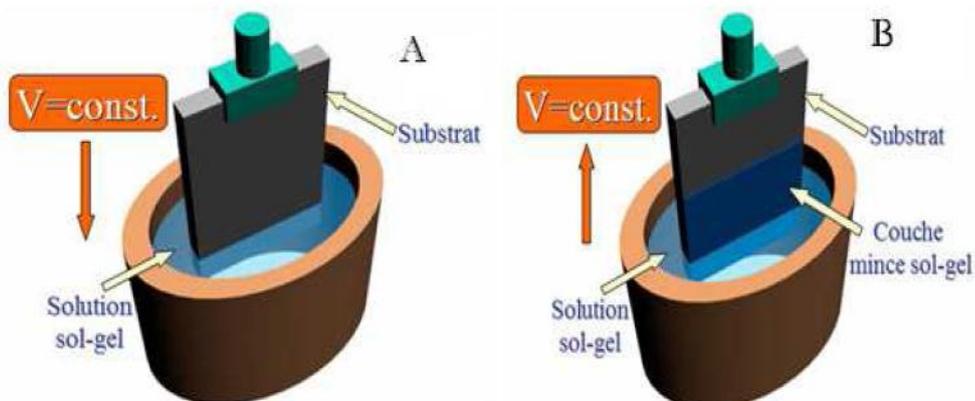
- 1) Déposition : le dépôt de la solution.
- 2) Spin-up : au début de la rotation la vitesse accélérée provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- 3) Spin-off : l'excès de liquide est éjecté sous forme de gouttelettes par une rotation à vitesse constante ce qui permettra la diminution uniforme de l'épaisseur du film.
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la réduction de l'épaisseur du film déposé.



**Figure II.3.** Dépôt des couches minces par centrifugation: ( $\omega$  représente la vitesse de rotation du substrat).

### B. Trempage-retrait « Dip-Coating »

Ce procédé est le plus utilisé, le substrat est verticalement immergé (trempé) dans la solution et retiré avec une vitesse constante ce qui permet d'obtenir un film d'épaisseur régulière. Mais avant d'être retiré, le substrat est maintenu au repos pendant quelques temps dans la solution ce qui permet un mouillage complet et régulier au niveau du ménisque. Le liquide va s'écouler sur le substrat pendant la remontée (le tirage). A la fin de la procédure, le substrat sera recouvert d'un film uniforme et poreux. La **Fig. II.4** montre les étapes de dépôt par dip-coating notamment le trempage, le tirage (formation de la couche humide) et l'évaporation du solvant à température ambiante [21].



**Figure II.4.** Dépôt des couches minces par trempage(A)-tirage(B).

### II.1.2.2 Densification des couches minces

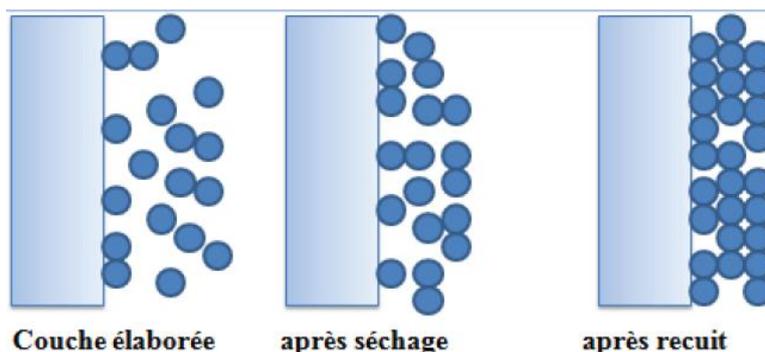
Pour obtenir des couches minces de bonne qualité, le dépôt de la couche est suivi par deux étapes cruciales : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue de 20 à 200°C dans le but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Le recuit constitue l'étape finale qui transforme le gel en un film dense. Ce dernier peut être réalisé sur une large gamme de température et sur des durées variables. La **Fig. II.5** montre clairement l'effet de ces deux étapes sur la formation de la couche mince.

#### A. Séchage

Le séchage des couches minces correspond à l'évaporation des solvants ce qui donne l'importance à cette étape. Par conséquent, la réalisation d'un matériau solide devient difficile car les tensions internes, qui apparaissent lors du séchage, peuvent entraîner la fissuration du matériau.

#### B. Recuit

Une importance primordiale est conférée au recuit des films vu sa capacité d'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau, en outre il permet fermeture des pores. En effet, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé après le séchage et ne peuvent être éliminé que par le recuit. Donc le matériau désiré n'est obtenu uniquement qu'après le recuit.



**Figure II.5.** Effet de séchage et de recuit sur la couche mince.

## II.2 Techniques de caractérisation

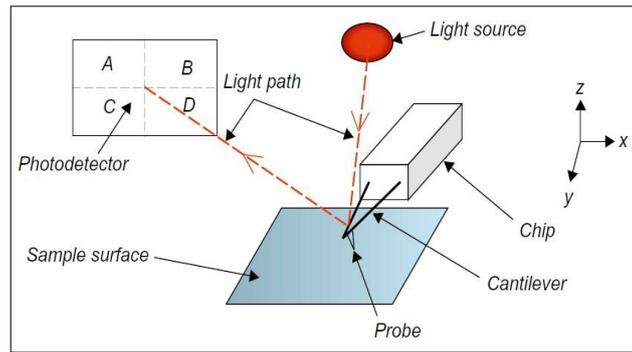
La caractérisation à l'échelle nanométrique est un domaine clé des nanosciences et de la technologie car elle fournit une compréhension fondamentale des propriétés et des fonctionnalités des matériaux jusqu'à l'échelle atomique et moléculaire [22]. En général, la caractérisation est basée sur l'observation de la réponse des matériaux à une excitation

externe telle que l'application d'une polarisation électrique, l'exposition à la lumière, le changement de température, etc. Dans ce travail, un certain nombre de techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier les propriétés morphologiques, structurales, électriques et optiques des échantillons cultivés. Une brève description de la base physique, de l'utilité et du montage expérimental de chaque technique sont présentées.

### II.2.1 Microscope à Force Atomique (AFM)

Un élément crucial des nanosciences, la microscopie à force atomique (AFM) a un grand privilège vu que la quasi totalité des échantillons ont l'opportunité d'être imagés que soit dans l'air ou dans les liquides, comme la surface d'un matériau céramique, les semi-conducteurs, les films minces, les composites ou la dispersion de nanoparticules métalliques, ou très mous, comme les polymères très flexibles. L'AFM, également appelé microscope à force de balayage (SFM), fait partie d'une plus grande famille d'instruments appelés microscopes à sonde à balayage (SPM). Le facteur commun à toutes les techniques SPM est l'utilisation d'une sonde très pointue, qui est balayée sur une surface d'intérêt, les interactions entre la sonde et la surface étant utilisées pour produire une image à très haute résolution de l'échantillon, potentiellement à l'échelle inférieure au nanomètre, en fonction de la technique et de la netteté de la pointe de la sonde.

Dans le cas de l'AFM (**Fig. II.6**), un porte-à-faux flexible avec une pointe est déplacé sur une surface d'échantillon sondant les forces répulsives et attractives qui existent entre les atomes de la sonde et la surface de l'échantillon conduisant à la déviation du porte-à-faux. Un photodétecteur hautement sensible à la position surveille le changement de trajectoire d'un faisceau de lumière laser dévié depuis le côté supérieur de l'extrémité du porte-à-faux et convertit le signal en une image topographique tridimensionnelle de la surface [23,25]. Deux modes de balayage sont couramment utilisés dans les mesures AFM; le mode contact et le mode sans contact. Dans le premier cas la sonde reste en contact constant avec l'échantillon, l'amplitude de la déviation du porte-à-faux peut être mesurée avec précision en faisant briller un faisceau laser à l'arrière de la pointe avec une permanente surveillance des changements de faisceau réfléchi qui peuvent être directement liés à l'amplitude de la déviation. Par conséquent, les déplacements en porte-à-faux peuvent être convertis en signaux électriques puis traités pour créer une image. Cependant, pour le mode sans contact, où le porte-à-faux peut osciller, le porte-à-faux vibre mécaniquement en utilisant un cristal piézoélectrique.



**Figure II.6.** Configuration AFM de base.

La pointe oscillante est systématiquement balayée sur la surface de l'échantillon et l'oscillation est surveillée. Tout changement dans les propriétés d'onde d'oscillation telles que la fréquence, l'amplitude ou la phase est attribué aux caractéristiques de surface et donc des images topographiques peuvent être créées [26,27].

Dans ce travail, les images de topographie de surface et les valeurs de rugosité des échantillons étudiés ont été déterminées à l'aide d'un AFM (**Fig. II.7**), MFP-3D Asylum Research avec une table d'isolation active des vibrations Herzan TS-150 avec une résolution latérale de  $\sim 0,1$  nm qui est disponible au Département de Génie des Procédés de l'université algérienne Ferhat Abbas-Sétif 1.

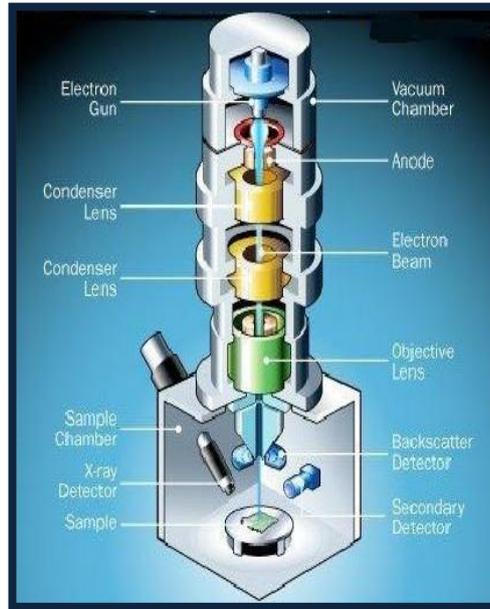


**Figure II.7.** L'équipement AFM.

## II.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Les techniques de caractérisation morphologique varient à la fois en termes de coût, de résolution et de type d'informations obtenues. Lorsqu'une résolution plus élevée est requise, des techniques microscopiques avancées peuvent être utilisées [4]. Le microscope électronique est un outil de base dans plusieurs branches de la science. Le désir d'une plus grande résolution spatiale, temporelle et énergétique nécessite que la source d'électrons ponctuelle du microscope électronique génère un faisceau d'électrons plus brillant, plus cohérent dans le temps et stable pour l'éclairage [28]. Le microscope électronique à balayage (MEB) est sans aucun doute l'un des moyens les plus utiles et les plus polyvalents pour l'étude de la topographie de surface et des images morphologiques produisant une haute résolution avec un agrandissement s'étendant à l'échelle nanométrique. Pour diminuer le nombre de collisions entre le faisceau d'électrons et l'atmosphère dans la chambre d'échantillon, le MEB doit fonctionner dans des conditions de vide poussé. La **Fig. II.8** représente une vue en coupe d'un montage MEB montrant ses composants importants.

Pour créer une image MEB, le faisceau d'électrons incident, appelé électrons primaires, est balayé sur la surface de l'échantillon et l'interaction entre les électrons et l'échantillon donne lieu à différents signaux (l'émission d'électrons et de photons). En fait, lorsqu'un faisceau d'électrons frappe la surface d'un spécimen, chaque électron incident individuel subira un effet de diffusion. Les électrons secondaires sont produits en raison de l'interaction du faisceau d'électrons primaire et de la zone imagée de l'échantillon. Les électrons émis sont détectés à chaque position de la zone balayée par un détecteur d'électrons qui, une fois collectés et analysés, rassemblent l'image de la surface de l'échantillon observé. Il existe deux modes d'imagerie, soit en utilisant des électrons secondaires, soit des électrons rétrodiffusés. L'imagerie électronique secondaire fournit une imagerie à haute résolution de la morphologie de surface fine, raison pour laquelle, il faut que les échantillons soient électriquement conducteurs [29,30]. Le MEB nécessite généralement que l'échantillon soit modifié par dépôt d'une couche conductrice sur le film mince pour éviter les effets de charge, bien que des progrès significatifs aient été réalisés dans le MEB de basse tension pour imager les surfaces diélectriques sans préparation de l'échantillon [4,26].



*Figure II.8. Coupe transversale schématisée d'un microscope électronique à balayage typique.*

La morphologie de surface et les images en coupe transversale des couches minces synthétisées au cours de cette étude ont été examinées à l'institut technique d'Ilmenau, Allemagne à l'aide d'un MEB ayant une tension d'accélération entre 2 et 5kv. Ce MEB (**Fig. II.9**) possède une fonction précise de faisceau ionique focalisé (FIF) qui est utile pour graver et couper des sections transversales de l'échantillon.



*Figure II.9. L'équipement de microscope électronique à balayage.*

### II.2.3 Ellipsométrie Spectroscopique (ES)

L'ellipsométrie est une technique très sensible qui peut être utilisée pour caractériser les constantes optiques, la composition, la rugosité, l'épaisseur, la concentration de dopage, et même la conductivité électrique. Il est très sensible au changement de la réponse optique du rayonnement incident lorsque la lumière polarisée s et p est affectée différemment lors de l'interaction (réflexion ou transmission) avec une interface matérielle étudiée.

La lumière polarisée linéairement et circulairement est généralement polarisée elliptiquement pendant la réflexion en raison du comportement différent de la lumière polarisée s et polarisée p. Sur la base de ce changement d'état de polarisation, nous pouvons conclure les constantes optiques du matériau.

Dans notre étude, les mesures n'ont pas été déterminées pour des longueurs d'onde fixes, mais elles étaient sur une certaine plage spectrale, c'est ce qu'on appelle l'ellipsométrie spectroscopique. Ces paramètres sont liés au rapport de réflexion  $\rho$  de la lumière polarisée s et p par la formule suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (\text{II.6})$$

$\tan(\Psi)$  correspond à la quantité du nombre complexe  $\rho$ , et  $\Delta$  est la divergence de phase entre les ondes polarisées p et s.  $\Psi$  et  $\Delta$  peuvent être convertis en constantes optiques selon l'angle d'incidence  $\varphi_0$ .

Pour chaque échantillon, nous avons mesuré deux célèbres paramètres ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  qui permettent d'indiquer le comportement de la réflexion et les constantes optiques.

L'ellipsomètre utilisé à l'institut technique d'Ilmenau, Allemagne est exposé sur la **Fig. II.10**.

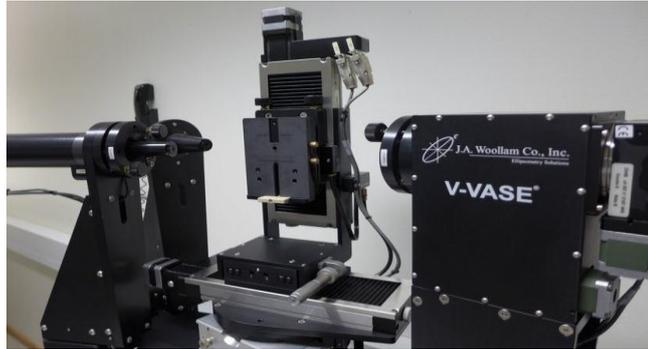


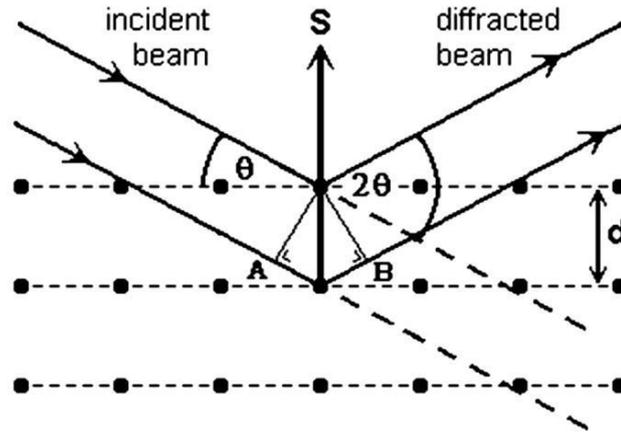
Figure II.10. L'ellipsomètre V-VASE.

#### II.2.4 Diffraction à rayons X (DRX)

La caractérisation structurale a rôle essentiel pour les propriétés corrélées à la croissance des structures semi-conductrices de faible dimension [31]. Les matériaux sont constitués d'atomes. La connaissance de la façon dont les atomes sont organisés en structures cristallines et en microstructures est importante pour comprendre la synthèse, la structure et les propriétés des matériaux. De nombreuses différentes méthodes existent pour mesurer la structure. Cependant, les techniques expérimentales les plus puissantes incluent la diffraction. À ce jour, la plupart de nos connaissances sur les arrangements spatiaux des atomes dans les matériaux proviennent d'expériences de diffraction. Dans cette expérience on sonde un cristal avec un rayonnement X ayant une longueur d'onde ( $\lambda$ ) proche de l'espacement du réseau cristallin, comme schématisé dans la **Fig. II.11** [32]. Une onde incidente est dirigée dans un matériau et un détecteur est généralement déplacé pour enregistrer les directions et les intensités des ondes diffractées sortantes. Des interférences constructives ou destructives se produisent alors dans différentes directions lorsque des ondes diffusées sont émises par des atomes de différents types et positions [33]. Si l'équation suivante n'est pas satisfaite, le pic de diffraction des rayons X ne serait pas détecté :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{II.7})$$

C'est la base de la loi de Bragg, où l'espacement entre les "plans" d'atomes à partir desquels la diffraction se produit ( $d$ ) est relié à l'angle ( $\theta$ ) auquel le faisceau incident doit sonder le plan afin de donner une interférence constructive.



**Figure II.11.** Schéma de l'illustration par diffraction des rayons X des conditions requises pour que la diffraction de Bragg se produise.

Expérimentalement, le modèle DRX généré de l'échantillon est comparé à un modèle de poudre DRX standard «Joint Council Powder Diffraction Standards (JCPDS)» qui donne des informations sur les différentes phases cristallographiques et les orientations préférées. A partir de la largeur du pic de diffraction, la taille moyenne des cristallites dans le film peut également être estimée selon la formule de Scherrer [34]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.8})$$

Où  $D$ ,  $\theta$  et  $\lambda$  correspondent à la taille moyenne des cristallites, à l'angle de Bragg et à la longueur d'onde du rayon X incident, respectivement.  $\beta$ , en radians, est la Pleine-Largeur à Demi Maximum (FWHM) du pic de diffraction.

Les paramètres de réseau  $a$  et  $c$  des systèmes hexagonaux peuvent être calculés à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.9})$$

Où les indices de Miller ( $h k l$ ) sont identifiés à partir des normes [33].

Les échantillons étudiés dans ce travail ont été analysés par cristallographie sur un diffractomètre à rayons X BRUKER D8 FOCUS de l'Université d'Allemagne fonctionnant à 35kV et 40mA en utilisant le rayonnement Co- $K_\alpha$  (1,78897Å). Les diagrammes de diffraction ont été assemblés sur 25 à 100° avec un pas de 0,02°. De plus, un diffractomètre de rayons X PANalytical X'Pert PRO MPD (**Fig. II.12**) équipé d'un détecteur X'Celerator disponible à l'institut technique de l'université d'Ilmenau, Allemagne a également été

utilisé pour évaluer l'analyse cristallographique des échantillons.



**Figure II.12.** Le diffractomètre à rayons X.

Dans ce cas, les données de diffraction ont été acquises en exposant des échantillons à un rayonnement X Cu-K $\alpha$ , qui a une longueur d'onde caractéristique ( $\lambda$ ) de 1.54060Å. Les rayons X ont été générés à partir d'une anode en Cu alimentée par une tension de 45kV et un courant de 40mA. Les données ont été recueillies sur une plage  $2\theta$  de 10 à 89° avec un pas de 0,03°.

### II.2.5 Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est considérée comme une technique analytique mature simple, rapide et pertinente, à partir de laquelle de nombreuses procédures ont été développées [35] consacrées à une caractérisation optique d'un matériau pour son application. La caractérisation optique est principalement de trois types: absorption, transmission et photoluminescence. Les mesures de transmission optique sont généralement effectuées pour déterminer et évaluer certaines constantes optiques (telles que les coefficients d'absorption et l'énergie de la bande interdite) des matériaux qui sont considérés comme importants dans la fabrication et l'analyse des dispositifs. Lors de la mesure de transmission, le principe de photométrie comparative est utilisé lorsqu'un faisceau de lumière passe systématiquement alternativement à travers un compartiment de référence et un compartiment d'échantillon et le rapport d'intensité de l'échantillon à la référence donne la transmittance de l'échantillon.

La lumière transmise est enregistrée en continu selon la longueur d'onde incidente ainsi un spectre de transmission est généré en traçant l'intensité relative de la lumière transmise à la lumière incidente en fonction de la longueur d'onde. A partir des données de transmission, la bande interdite optique  $E_g$  peut être facilement précisée en utilisant la relation Tauc qui est donnée par [26]:

$$(\alpha hv)^2 = B(hv - E) \quad (\text{II.10})$$

Où  $h$  représente la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence des photons incidents et  $B$  une constante qui dépend de la mobilité électron-trou. La bande interdite optique peut être déterminée à l'aide du graphique  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $h\nu$  en extrapolant la partie linéaire de la courbe à l'axe  $h\nu$  [30].

Dans ce travail, on obtient les spectres de transmission à une température ambiante par un spectromètre double monochromateur double faisceau haute performance Lambda 950 UV/VIS/NIR (**Fig. II.13**) et par un double spectromètre UV-vis-NIR spectrophotomètre à faisceau (UV-1800 PC, Shimadzu) disponible au Département de Génie des Procédés de l'UFAS d'Algérie. L'échantillon a été placé dans le trajet du faisceau d'échantillon et l'échantillon de référence a été placé dans le compartiment de référence. L'échantillon et la référence ont été alignés de sorte que la lumière passe à travers les centres des ouvertures dans les détecteurs (photodiodes).

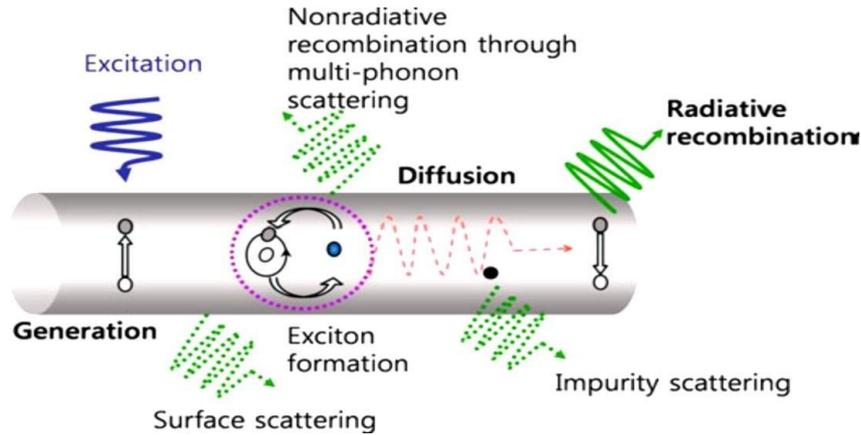


*Figure II.13. Spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau.*

### II.2.6 Photoluminescence (PL)

La mesure optique peut être décrite comme l'étude de l'interaction entre la matière et l'énergie rayonnée sous forme de lumière qui peut être observée dans divers phénomènes. Parmi divers phénomènes optiques, la luminescence, rayonnement de lumière par excitation externe, fait l'objet de la caractérisation de la luminescence.

La caractérisation par luminescence est non destructive, non intrusive, polyvalente et sensible à l'existence de défauts ou d'impuretés dans les matériaux. De plus, il peut fournir une résolution spatiale, spectrale et temporelle supérieure. Il y a plusieurs types de mesures de luminescence. Généralement, la méthode d'excitation, condition préalable de la luminescence, a été utilisée pour la classification de la mesure de la luminescence [36]. Dans le cas où la source d'excitation est lumineuse, typiquement laser ou faisceau monochromatique, le processus est appelé photoluminescence (PL). C'est le résultat de l'absorption des photons incidents qui génère des paires électron-trou et produit l'émission d'un photon ayant une différente longueur d'onde [37]. L'électron et le trou générés ont tendance à revenir à leur état fondamental en abandonnant l'excès d'énergie par recombinaison. Avant la recombinaison, les porteurs générés (électrons et trous) subissent divers processus tels que la diffusion, la dérive, la diffusion, la formation d'excitons, etc. Si les porteurs générés cèdent leur énergie sous forme de lumière, la recombinaison est appelée recombinaison radiative (**Fig. II.14**). Sinon, si les porteurs générés perdent l'énergie excédentaire sous forme de chaleur, le processus est appelé recombinaison non radiative. La mesure de la luminescence étudie la recombinaison radiative dans les matériaux. Cette lumière émise est détectée sous forme de photoluminescence et la dépendance spectrale de son intensité fournit des informations sur les propriétés des matériaux.

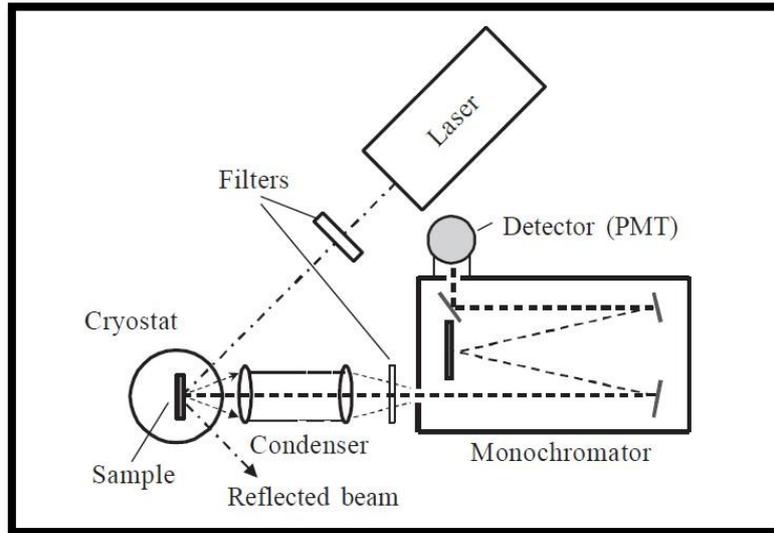


**Figure II.14.** Processus optiques dans une nanostructure semi-conductrice.

La luminescence n'est pas seulement le principe de base des diodes électroluminescentes, mais contient également des informations essentielles sur la structure de bande électronique et la dynamique des porteurs dans les semi-conducteurs. Notant que la structure de la bande électronique et la dynamique des porteurs sont affectées par les structures et les défauts des semi-conducteurs. La spectroscopie de luminescence est très utile pour étudier les niveaux d'énergie dans la bande interdite, formés par les défauts et l'excitation externe [36].

Les émissions sont principalement intrinsèques et extrinsèques. La luminescence intrinsèque est en outre divisée en luminescence bande à bande, luminescence d'exciton et luminescence croisée. Dans la luminescence bande à bande, on aura l'émission quand un électron dans la bande de conduction se recombine avec un trou dans la bande de valence. Cette émission peut être observée dans un cristal très pur à des températures plus élevées, tandis qu'à des températures plus basses, elle se transforme en luminescence d'excitons. S'il y a des impuretés ayant leurs niveaux dans l'espace interdit, des électrons ou des trous sont piégés par eux et ceux-ci se recombinent les uns avec les autres via ces niveaux, soit radiativement, soit non radiativement. La luminescence croisée est généralement observée dans les halogénures alcalins et alcalino-terreux. La luminescence causée par des impuretés intentionnellement incorporées (dans la plupart des cas des impuretés métalliques) est classée comme luminescence extrinsèque. Dans les semi-conducteurs, les impuretés les plus importantes sont les donneurs et les accepteurs qui contrôlent la propriété des semi-conducteurs et ceux-ci peuvent également agir comme activateurs de luminescence [30]. Un appareil PL typique est illustré à la **Fig. II.15**. Généralement, l'appareil PL est composé d'une source lumineuse d'excitation, d'un porte-échantillon, d'un élément dispersif (monochromateur à réseau), d'un détecteur optique sensible à la lumière dispersée, d'un

cryostat optique, de filtres et de lentilles collectrices [37].



**Figure II.15.** Représentation schématique d'une configuration PL typique.

Les spectres de photoluminescence, dans cette étude, ont été mesurés à une température ambiante par un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55, disponible à l'institut technique d'Ilmenau, Allemagne, qui offre flexibilité, polyvalence, fiabilité et facilité d'utilisation. Le LS 55 basé sur un monochromateur utilise une source Xénon pulsée à haute énergie pour l'excitation (**Fig. II.16**).



**Figure II.16.** Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55.

### II.2.7 Caractérisation électrique

Lorsque la résistance d'un appareil est faible, les résistances des câbles peuvent fausser la mesure. Dans ce cas, il est préférable de revenir à une sonde à quatre points (**Fig. II.17**). La mesure en quatre points de van der Paw est une technique populaire qui élimine l'effet des résistances des câbles. Le courant ( $I$ ) passe par les deux électrodes extérieures A et D et les courants ne sont pas modifiés par la résistance du câble, ce qui rend la valeur du

courant bien connue. Étant donné que le courant ne peut se disperser nulle part, il passe également entre deux sections transversales entre A et D, par exemple les points B et C. Une sonde de tension connectée à ces points ne capte pas le courant, et aucune chute de tension ne se produit à l'intérieur des câbles connectés à B et C. La chute de tension (V) entre B et C est donc connue avec précision. Etant donné que le courant entre B et C est également connu avec précision, la résistance (R) peut être calculée avec une grande précision, à savoir :

$$R = (V_B - V_C) / I_{AD} \tag{II.11}$$

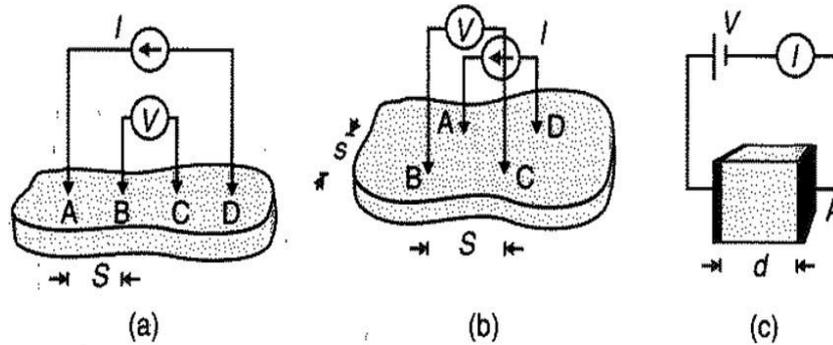


Figure II.17. Mesure en quatre points de la conductivité.

Pour convertir cela en paramètres de matériau résistivité ( $\rho$ , unité:  $\Omega\text{cm}$ ) ou conductivité ( $\sigma$ , unité:  $\text{Scm}^{-1}$ ) pour une dalle de matériau aux dimensions infinies, la relation suivante peut être utilisée :

$$\rho = R \times 2\pi s \tag{II.12}$$

Où  $s$  est la distance entre deux électrodes en ligne adjacentes (équidistantes). Les électrodes peuvent également être placées dans une configuration carrée (Fig. II.18). Dans ce cas, la résistance et la résistivité sont reliées par la formule :

$$\rho = R \frac{2\pi s}{2 - \sqrt{2}} \tag{II.13}$$

Pour les échantillons finis, un facteur de correction doit être introduit. Dans le cas où le film est très mince et qu'une conductivité effectivement bidimensionnelle se produit, le facteur de correction d'échantillon fini pour la configuration carrée, avec la distance entre les électrodes  $s$  beaucoup plus grande que l'épaisseur du film  $d$ , devient :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} R d \quad (\text{II.14})$$

L'inversion de cette équation montre que la résistance mesurée  $R$  est indépendante de la distance inter-électrode  $s$ . Il est d'usage d'exprimer la résistance d'un film mince en unités  $\Omega/\square$ , qui se lit en  $\Omega$  par carré, le "carré" étant une unité sans dimension mais indiquant que la résistance a été mesurée dans une configuration carrée. Le produit  $R$  et  $d$  est appelé résistance de feuille et **Eq. II.14** peut être utilisé pour convertir la résistance de feuille en résistance et résistivité.

De plus, si un conducteur porteur de courant est placé dans un champ magnétique, une tension serait générée dans une direction perpendiculaire à la fois au courant et au champ magnétique. Connue sous le nom d'effet Hall, cette observation résulte de la déviation des porteurs de charge d'un côté du conducteur pour produire une charge électrique de surface en raison de la force magnétique (Lorentz) qu'ils subissent. Par conséquent, une chute de potentiel à travers l'échantillon appelée tension de Hall se forme. Le champ électrique de Hall induit se développe pour s'opposer à la force de Lorentz. Les porteurs ont tendance à être déviés par la force de Lorentz, car aucun courant n'est autorisé dans la direction transversale. La mesure de ce potentiel  $V_y$  donne la mobilité de Hall :

$$\mu_H = \frac{V_y d}{B_z V_x b} \quad (\text{II.15})$$

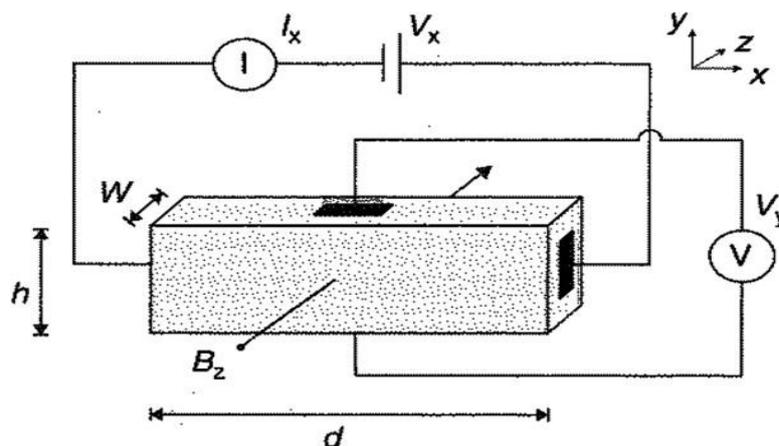


Figure II.18. Le principe de mesure de Hall.

Où  $b$  est la hauteur de l'échantillon, la taille dans la dimension  $y$ , perpendiculaire au courant et au champ magnétique, et  $d$  sa longueur, la taille dans la direction du courant  $x$ .

Le problème des mesures de Hall est que pour les petites mobilités, comme la

plupart des matériaux amorphes, la quantité  $V_y$  devient très petite, au point d'être immesurable. En tant que telles, les mesures de Hall ne sont adéquates que pour les matériaux à haute mobilité [38].

Dans cette étude, un système Hall HL5500PC avec un aimant permanent de 0,5 (Fig. II.19) a été utilisé pour effectuer des mesures Hall sur les échantillons à une température ambiante. La méthode de van der Pauw a été appliquée pour les mesures. Les échantillons ont une géométrie carrée avec un rapport taille de contact/périphérie d'échantillon aussi faible que possible. Il permet de mesurer la résistivité, la concentration de porteurs et la mobilité sur une large gamme de semi-conducteurs et avec un minimum d'effort dans la préparation des échantillons. Il est conçu comme un système modulaire et l'instrument de base peut mesurer des résistivités de feuille jusqu'à quelques MOhm/carré et des tensions de Hall de quelques  $\mu\text{V}$ . Avant la mesure électrique, les échantillons ont été découpés en carrés et des contacts ohmiques en métal argenté ont été réalisés et testés avant toute mesure.



*Figure II.19. Système à effet Hall HL5500PC.*

### II.3 Références bibliographiques

- [1] A. B. Panda, G. Glaspell, M. S. El-Shall, Microwave synthesis and optical properties of uniform nanorods and nanoplates of rare earth oxides. *J. Phys. Chem. C* 111(5) (2007) 1861- 1864.
- [2] D. Grosso, How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. *J. Mater. Chem.* 21(43) (2011) 17033-17038.
- [3] R. Zhang, H. A. Andersson, M. Andersson, B. Andres, H. Edlund, P. Edström, S. Edvardsson, S. Forsberg, M. Hummelgård, N. Johansson, K. Karlsson et al. Soap-film coating: High-speed deposition of multilayer nanofilms. *Sci. Rep.*, 3. 1477; DOI: 10.1038/srep01477 (2013).
- [4] N. Kaiser, H. K. Pulker, Optical interference coatings, Springer-Verlag Berlin Heidelberg,(2003).
- [5] S. Xu, Z. L. Wang, One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties. *Nano Res.* 4 (11) (2011)1013-1098.
- [6] S. K. Arya, S. Saha, J. E. Ramirez-Vick, V. Gupta, S. Bhansali, S. P. Singh, Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: review. *Anal. Chim. Acta* 737 (2012) 1-21.
- [7] J. C. Viguie, J. Spitz, Chemical vapor deposition at low temperatures. *J. Electrochem. Soc.*122 (4) (1975) 585-588.
- [8] K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya, Transparent conductors—A status review. *Thin solid films* 102(1) (1983)1-46.
- [9] Choy, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. *Prog. Mater. Sci.* 48(2) (2003) 57- 170.
- [10] C. M. Muiva, T. S. Sathiaraj, K. Maabong, Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications. *Ceram. Int.* 37(2) (2011) 555-560.
- [11] P. S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Mater. Chem. phys.* 59(3)(1999) 185-198.
- [12] A. T. Wee, Selected topics in nanoscience and nanotechnology. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (2009).

- [13] L. Spanhel, M. A. Anderson, Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids. *J. Am. Chem. Soc.* 113 (8) (1991) 2826-2833.
- [14] S. Bandyopadhyay, G. K. Paul, S. K. Sen, Study of optical properties of some sol-gel derived films of ZnO. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 71 (1) (2002) 103-113.
- [15] R. Thirunakaran, A. Sivashanmugam, S. Gopukumar, R. Rajalakshmi, Cerium and zinc: dual-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinels as cathode material for use in lithium rechargeable batteries. *J. Power Sources* 187 (2) (2009) 565-574.
- [16] M. Lin, Y. Zhao, S. Wang, M. Liu, Z. Duan, Y. Chen, F. Li, F. Xu, T. Lu, Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications. *Biotechnol. Adv.* 30 (6) (2012) 1551-1561.
- [17] S. S. Alias, A. A. Mohamad, Synthesis of zinc oxide by sol-gel method for photoelectrochemical cells. Springer Singapore, (2014).
- [18] L. Znaidi, Sol-gel-deposited ZnO thin films: a review. *Mater. Sci. Eng. B* 174 (1) (2010). 18-30.
- [19] A.-S. Gadallah, M.A. Salim, T. Atwee, A.M. Ghander, Effect of Al doping on structural, morphological, optical, and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by sol-gel spin coating, *Optik*, 159 (2018) 275–282.
- [20] M. A. Bouacheria<sup>1</sup>, A. Djelloul, M. Adnane, Y. Larbah, L. Benharrat, Characterization of Pure and Al Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol Gel Method for Solar Cell Applications, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, (2022) <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02313-0>.
- [21] A. T. Wee, Selected topics in nanoscience and nanotechnology. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (2009).
- [22] K. Winkelmann, B. Bhushan, Global Perspectives of Nanoscience and Engineering Education. Springer International Publishing Switzerland, (2016).
- [23] P. Eaton, P. West, Atomic force microscopy, Oxford University Press, (2010).
- [24] Y. Li, PhD thesis, Development of ZnO-based thin film transistors and phosphorus-doped ZnO and (Zn, Mg) O by pulsed laser deposition, University of Florida, (2006).
- [25] M. M. Almotari, PhD thesis, Fabrication and Characterisation of Zinc Oxide Thin

Films Singly doped With Trace amounts of Rare Earth Materials, University of Canterbury, (2013).

[26] W. R. Bowen, N. Hilal, Atomic force microscopy in process engineering: an introduction to AFM for improved processes and products. 1<sup>st</sup> ed., Butterworth-Heinemann, Elsevier Ltd. (2009).

[27] X. H. Ji, Q. Y. Zhang, J. Q. Xu, Y. M. Zhao, Rare-earth hexaborides nanostructures: recent advances in materials, characterization and investigations of physical properties. Prog. Solid State Chem. 39(2) (2011).

[28] A. Nouailhat, An Introduction to Nanosciences and Nanotechnology, ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc., (2008).

[29] T. V. Vimalkumar, PhD thesis, Highly conductive and transparent ZnO thin film using Chemical Spray Pyrolysis technique: Effect of doping and deposition parameters, Cochin University of Science And Technology, (2011).

[30] D. Bimberg, Semiconductor nanostructures. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2008).

[31] M. A. Moram, M. E. Vickers, X-ray diffraction of III-nitrides. Rep. Prog. Phys. 72(3) (2009) 036502.

[32] B. Fultz, J. Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2013).

[33] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-ray diffraction, 3rd ed. Pearson New International Edition, (2014).

[34] O. Thomas, C. Burgess, UV-visible spectrophotometry of water and wastewater, Vol. 27. Elsevier, (2007).

[35] G. C. Yi, Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices: Processing, Characterization and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2012).

[36] H. Morkoç, Ü. Özgür, Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2009).

[37] P. Stallinga, Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices. John Wiley & Sons, (2009).

[38] S. Cristoloveanu, S. Li, Electrical characterization of silicon-on-insulator materials

anddevices, Vol. 305, Springer Science & Business Media, (1995).

# *Chapitre III*

---

## *Détails expérimentaux, résultats et discussions*

---

*Ce chapitre est consacré aux caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques de nos couches minces. Afin d'obtenir des couches minces de haute qualité avec des caractéristiques souhaitées, il est indispensable au préalable de maîtriser et optimiser les paramètres de dépôt, puis les caractériser par différentes techniques qui sont déjà décrits 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 rotation, le type du solvant, et le nombre de couches afin d'optimiser les paramètres de dépôt. Et en fin nous avons ensuite étudié, discuté et comparé les propriétés des couches minces de ZnO pure, dopé étain ou aluminium élaborées.*

### III.1 Introduction

L'élaboration d'un matériau de bonne qualité et la maîtrise de ses propriétés structurales, optiques et électriques est un défi de grande envergure. Une bonne maîtrise des procédés expérimentaux permet de modifier les propriétés du matériau en fonction du besoin imposé par le type d'application.

Dans ce travail de thèse, nous présentons les procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration des couches minces de ZnO pures et dopées à l'Etain et Aluminium, et les techniques de caractérisation pour optimiser les propriétés du ZnO. Les méthodes d'élaboration utilisées sont électrochimique et la méthode Sol-Gel, tandis que, les techniques de dépôts sont respectivement, l'électrodéposition et le spin-coating.

La méthode électrochimique est généralement utilisée pour l'élaboration de couches minces par chronoampérométrie, car, elle permet d'étudier avec plus d'acuité les différents processus impliqués dans la croissance des couches minces. En outre, la technique «spin-coating» est attrayante car elle permet de synthétiser des couches minces tout en garantissant un contrôle rigoureux de la stoechiométrie. Ce procédé est gouverné par plusieurs paramètres qui doivent être fixés, tels que: la vitesse de rotation des substrats, le nombre de couches déposées, la température de séchage, la durée du séchage, la température de recuit et la durée de recuit, tout en s'intéressant à l'effet: de la molarité, du dopage et du substrat, sur les propriétés des couches.

#### III.2.1 Conditions expérimentales

Toute électrode de travail subit un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Le substrat conducteur d'oxyde de titane indium (ITO) est nettoyé selon le protocole suivant: dans une cuve à ultrasons, on place pendant 5min un récipient contenant le substrat immergé dans l'acétone. Puis il est abondamment rincé avec l'eau distillée et séché à l'air.

Le ZnO est déposé par électroréduction en utilisant comme électrolyte support le KCl ( $0,1 \text{ molL}^{-1}$ ) et l'oxygène moléculaire ( $\text{O}_2$ ) comme précurseur d'ions hydroxyde selon les réactions suivantes :



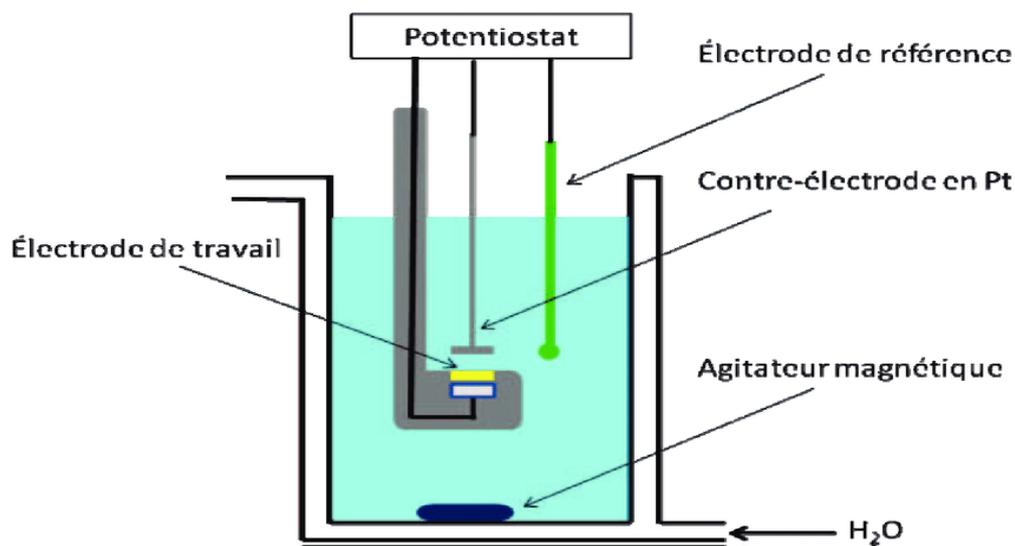


Les ions  $\text{Zn}^{2+}$  réagissent avec les ions hydroxyde pour former le film de ZnO à la surface du substrat. L'étude électrochimique est faite dans une cellule à trois électrodes. Les conditions expérimentales sont illustrées dans le tableau suivant (**tableau III.1**):

**Tableau III.1.** Conditions expérimentales d'élaboration des couches minces de ZnO par électrodéposition.

[ZnCl <sub>2</sub> ]	5 .10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup>
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	0,8 mmol L <sup>-1</sup> ~ 30 min
Electrolyte	KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>
Potentiel	-1 V/ECS
Température	70 à 80°C
Temps	1000 à 5000 s
Substrat	ITO

Le mécanisme de formation des couches d'oxyde de zinc est schématisé dans la **Fig. III.1** :



**Figure III.1.** Schéma illustre l'électrodéposition des couches de ZnO.

Des couches de différentes épaisseurs (7 échantillons) sont obtenues, en variant sur le temps d'électrodépôt de 1000 à 5000s. L'expérience consiste à préparer une couche compacte de ZnO par électrodépôt à basse température (de 70 à 80°C). Après la formation de la couche, le ZnO est déposé à partir d'un bain électrolytique contenant de plus faibles

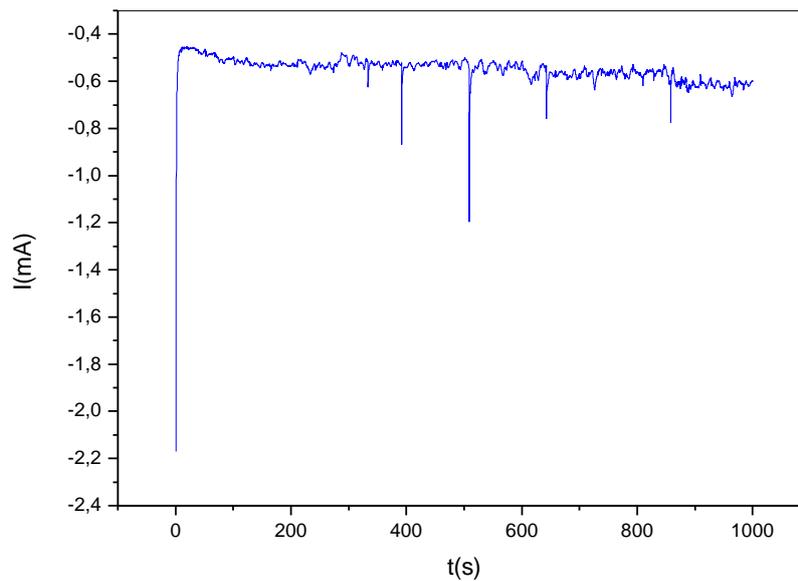
concentrations en  $Zn^{2+}$  dans une solution de KCl ( $0,1 \text{ molL}^{-1}$ ), le précurseur étant toujours l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ).

Le substrat utilisé (l'oxyde de titane indium (ITO)) pour tous les électrodépôts a les caractéristiques suivantes:

➤ Les substrats en ITO (CEC20S,  $\leq 20 \text{ ohm/sq.}$ ) de la firme : Präzisions Glass and Optik GmbH, surface de  $1 \text{ cm}^2$ .

### III.2.2 Etude par chronoampérométrie

Les films de ZnO ont été élaborés sous contrôle potentiostatique sur l'électrode substrat de ITO/Verre. Le potentiel utilisé est:  $-1V/ECS$ , pendant 1000 à 5000s. La variation de la densité de courant pour ce régime est illustrée sur la **Fig. III.2**, l'électrodéposition a duré 1000s. La courbe présentée dans cette figure est en général de même allure pour tous les électrodépôts (de 1000 à 5000s).



**Figure III.2.** Réponse en courant lors d'un dépôt de ZnO sur un substrat ITO/Verre pour un potentiel imposé de  $-1V/ECS$ .

On constate que le courant augmente jusqu'à atteindre un maximum  $I_{max}$  pendant un temps  $t$ , le courant ensuite diminue dans le temps conformément à la loi de Cottrell (ci dessous).

Si on analyse cette courbe, on peut se rendre compte que le temps maximal  $t_{max}$  est en relation étroite avec le potentiel imposé à l'électrode de travail [1].

$$I_d = nFAC_{\infty} \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad \text{(III.3)}$$

Avec :

$I_d$  : courant limite de diffusion (mA).

$n$  : nombre d'électron transféré.

$F$  : un Faraday de charge (96,485 C/mol).

$A$  : surface de l'électrode (cm<sup>2</sup>).

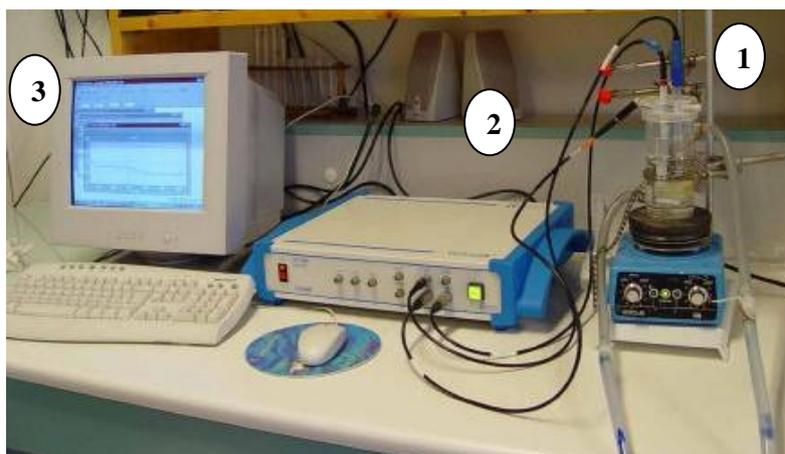
$C_\infty$  : concentration en cœur de phase (mole/cm<sup>3</sup>).

$D$  : coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>/s).

$t$  : le temps (s).

#### \* Montage électrochimique

Le montage utilisé pour toute l'étude électrochimique et l'élaboration des films de l'oxyde de zinc est schématisé sur la **Fig. III.3**, les électrodes sont reliées à un potentiostat-galvanostat (Voltalab 40) interfacé avec un micro-ordinateur. Le potentiostat-galvanostat impose une perturbation en courant (en potentiel) et mesure la réponse en potentiel (en courant). Le micro-ordinateur permet de piloter le potentiostat-galvanostat, de collecter et de traiter les données, (laboratoire d'électrochimie, l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1).



**Figure III.3.** Montage classique à trois électrodes.

1) Cellule de travail, 2) Voltalab 40, 3) Micro-ordinateur (acquisition des données).

### III.3.1 Procédure de dépôt par sol-gel

La procédure de dépôt succède la préparation des substrats et des solutions. En premier, des béchers contenant les solutions précurseur sont mises en place pour le dépôt de nos nanocouches. Puis, les substrats nettoyés sont placés dans l'appareille du spin-coating. Après, le lancement du dépôt est commencé.

### III.3.2 Le choix du solvant

Le choix du solvant est basé sur sa température de vaporisation basse de façon à ce qu'il puisse s'évaporer pendant le dépôt ainsi que son pouvoir de dissolution [2].

Dans notre travail, nous avons utilisé un ensemble de précurseurs qui sont:

- L'acétate de zinc /méthanol (comme solvant).
- Chlorure d'étain /méthanol (comme solvant).

Les précurseurs utilisés possèdent les caractéristiques qui sont récapitulées dans le **tableau III.2**:

*Tableau III.2. Les caractéristiques des précurseurs utilisés.*

Propriétés	$(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$	$SnCl_2 + 2H_2O$
<i>Richesse</i>	99%	97,5%
<i>Limite maximum d'impureté</i>	/	Matériaux lourd : Plomb : 0,02% ; Sulfate : 0,002% ; Fer : 0,001%.
<i>Masse molaire</i>	219,5 gr/mol	225,63 gr/mol
<i>Nature, forme et couleur</i>	Sel poudreux blanc	Acide en roche blanc

### III.3.3 Préparation de la solution

La solution pour déposer ZnO non dopé est préparée à partir d'une dissolution de l'acétate de zinc dihydraté dans l'éthanol, portée sous agitation magnétique de 250tr/min et à une température de 90°C pendant 3 heures, puis elle est laissée au repos à l'air libre. La solution finale obtenue est claire, transparente et homogène.

L'augmentation de la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant a conduit à une solution transparente avec un aspect huileux, c'est le premier indice de changement de la viscosité de la solution et le début de la transition Sol-Gel (**tableau III.3**).

**Tableau III.3.** Conditions expérimentales pour préparer le ZnO pur.

ZnAc <sub>2</sub>	1.0975g
Ethanol	25ml
Température	90°C
Concentration [ZnAc <sub>2</sub> ]	0,2 mol/l
Le temps de dissolution	3 heures
pH	6

### III.3.4 Les étapes expérimentales

Dans ce travail on a adopté le procédé sol-gel (spin coating) pour élaborer des couches minces de ZnO.

Le principe de la méthode spin coating consiste à étaler par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats de forme plane dont les dimensions sont de l'ordre du cm<sup>2</sup>.

Les différentes étapes expérimentales sont :

- Préparation de la solution.
- Dépôt des couches minces par spin coating.
- Formation de couche humide.
- Évaporation du solvant.

- Séchage.
- Recuit.

#### III.3.4.1 Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par :

- L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits.

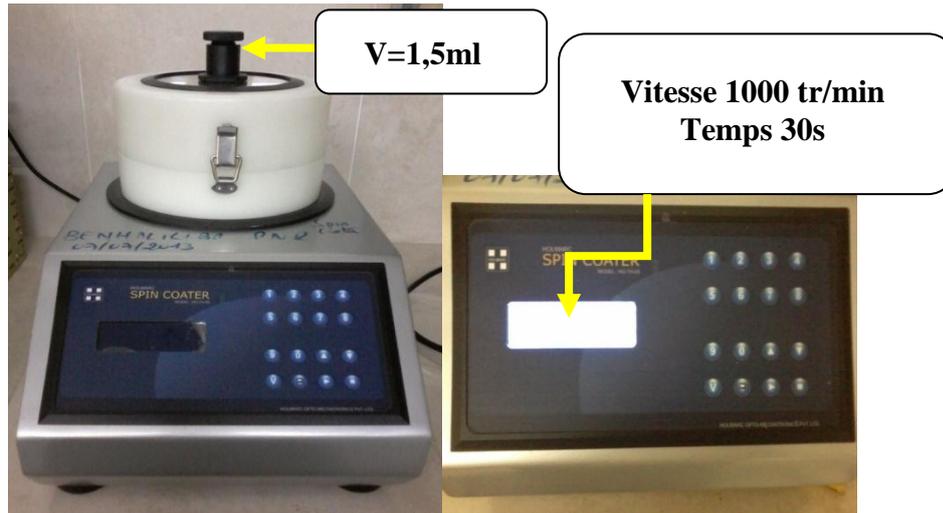
- les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude que l'on veut viser, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués.

#### III.3.4.2 Dépôt des couches minces par spin-coating

Le dépôt s'effectue à l'aide d'un montage de spin-coater (**Fig. III.4**). Dans cette technique, quelques gouttes de la solution se distribuent de façon uniforme sur la surface du substrat fixé sur un support rotatif de vitesse contrôlée.

Toutes les couches de chaque série ont été synthétisées dans les mêmes conditions:

- La vitesse de rotation est de 1000tr/min pour un temps de rotation de 30s.
- Après chaque déposition, les couches sont séchées à 120C° pendant 10min.
- Le processus de dépôt-séchage a été répété 10 fois.



**Figure III.4.** Le dispositif utilisé pour le dépôt des couches (Spin coater HO-TH-05).

### III.3.4.3 Traitement thermique des couches mince de ZnO

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

#### A. Séchage des couches

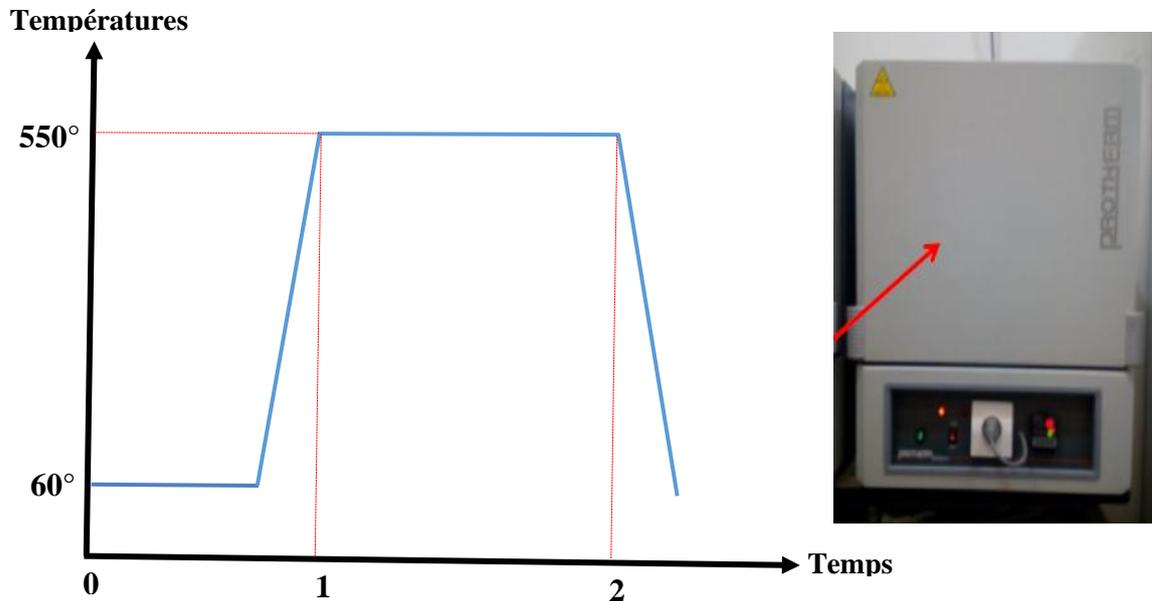
Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration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

Nous nous sommes basés sur les études bibliographiques pour choisir la température et le temps de séchage adéquats. Ainsi, nos échantillons ont été séchés à 120°C pendant une durée de 10mn.

#### B. Recuit thermique des couches

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

thermique, pour cela le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la couche mince car, comme il est plus épais il va imposer sa déformation ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film. Nos échantillons ont été recuits à 550°C pendant une durée de 2 heures (**Fig. III.5**).



*Figure III.5. Traitement thermique des couches minces de ZnO.*

#### III.3.4.4 Préparation des solutions de dopage

Le choix du dopant (Sn) et (Al) est motivé par l'amélioration des propriétés physico-chimiques des couches minces de ZnO.

Les dépôts de ZnO dopé au Sn ou à l'Al ont été produits en utilisant la même approche : la même solution de départ utilisée pour le ZnO non dopé, du chlorure d'étain (II) dihydraté ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a été fournie après 20min (temps nécessaire pour avoir une solution claire et homogène). Pour le Sn de faible dopage a été utilisé, le rapport atomique Sn/Zn était de 5%wt et 7%wt. La même procédure a été suivie pour l'Al de faible dopage avec ( $\text{AlCl}_3$ ).

La solution se compose:

- d'une masse  $m=1.0975\text{g}$  de l'acétate de zinc hydraté [ $\text{Zn C}_4 \text{H}_6 \text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ] dissous dans 25 ml de l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) de manière à obtenir une solution de 0.2 mol/l
1. Pour une concentration molaire de 0.2 mol/l la masse de  $\text{Zn C}_4 \text{H}_6 \text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  engagée est de 2.0455 g.

Pour les couches de ZnO dopées on a utilisé le chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ) comme dopant avec différent taux de dopage.

Pour un taux de dopage de 5% wt:

Une masse de 0.102275g de chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) présente 5% wt de la masse de l'acétate de Zinc hydraté, et 0.123494g pour un dopage à 7%wt.

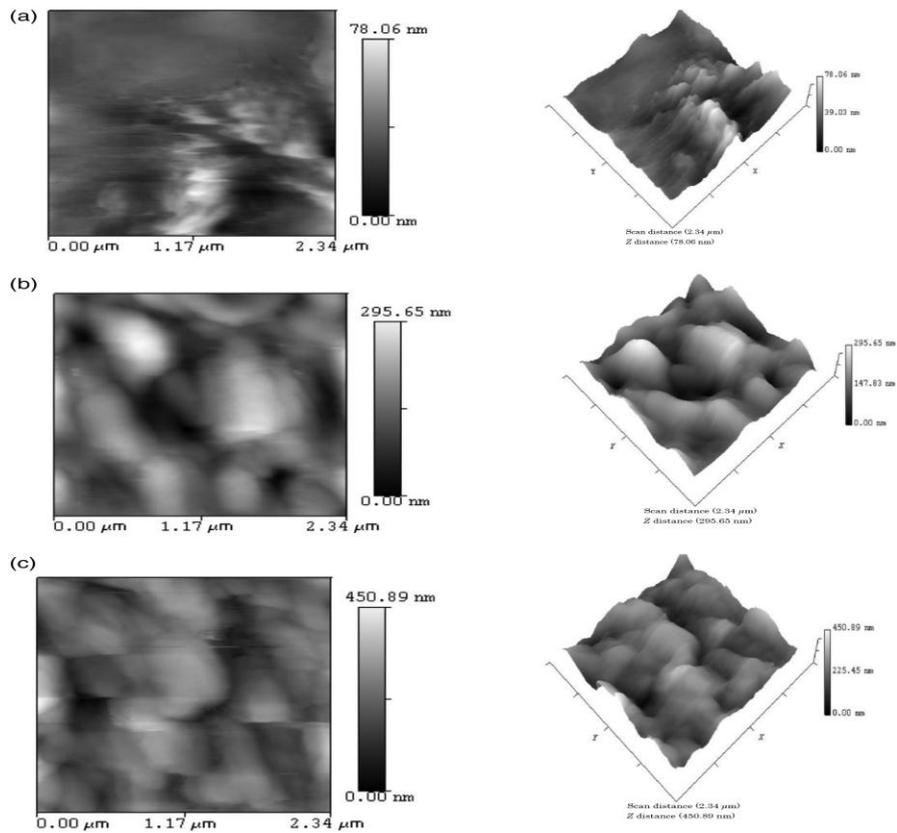
2. Une masse de 0.08821g de chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ) présente 5% wt et 0.143185g pour un dopage à 7% wt.

### III.4 Résultats et discussions

#### III.4.1. Couches minces ZnO élaborées par électrodéposition

##### III.4.1.1 Analyse morphologique

Les aspects physiques des surfaces des nanofilms ont été analysés par microscopie à force atomique (AFM). Les images AFM de nanofilms de ZnO déposés par électrodéposition cathodique sont présentées dans les **Figs. III. 6(a), 6(b) et 6(c)**, montrant que la morphologie de surface de tous les nanofilms était lisse, et les fissures et les trous d'épingle manquaient. Pour une distance de balayage de  $2,34\mu\text{m}$ , une rugosité de surface moyenne a été déterminée pour tous les échantillons. Pour les nanofilms de ZnO, les paramètres de rugosité mesurés étaient : 39,03 et 78,06nm, correspond à un dépôt à 1000s et  $70^\circ\text{C}$  (**a**); 147,83 et 295,65nm, correspond à un dépôt à 2500s et  $70^\circ\text{C}$  (**b**); et 225.45 et 450,89nm, correspond à un dépôt à 4000s et  $70^\circ\text{C}$  (**c**). Sur la base des résultats obtenus, il existe suffisamment de signes pour affirmer que la rugosité de surface des nanofilms est négativement corrélée avec le temps de dépôt. La formation de grains plus gros et la plus grande porosité du nanofilm peuvent être dues à l'action inverse de la rugosité instanciée ainsi qu'au temps de dépôt. En général, des nanofilms plus uniformes, compacts et plus lisses ont été obtenus en augmentant le temps de dépôt, et l'efficacité des nanofilms de ZnO préparés par électrodéposition est augmentée. Ce fait suggère que la température de dépôt a une influence importante sur la microstructure du ZnO préparé [3].

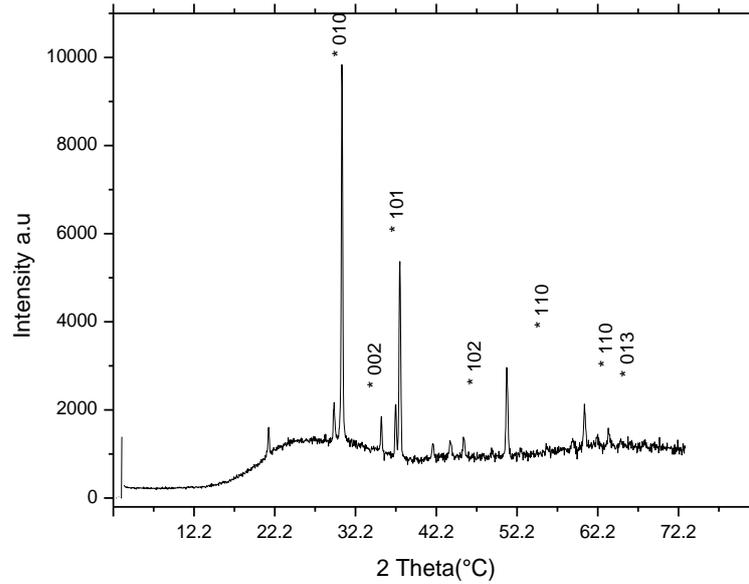


**Figure III.6.** Images AFM de nanofilms de ZnO déposés à (a) 1000s, (b) 2500s et (c) 4000s à 70°C.

### III.4.1.2 Caractérisation structurale

Dans le but d'étudier la structure cristalline des couches minces élaborées, et pour obtenir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches déposées, la taille de grain et les paramètres de maille, nous avons procédé à l'enregistrement des diffractogrammes des rayons X (DRX).

La **Fig. III.7** présente le diffractogramme (DRX) d'un nanofilm de ZnO préparé à un potentiel cathodique de  $-1V/ECS$ , 2500s et 70°C. Les raies fines du diffractogramme montrent la bonne cristallinité de ce nanofilm de ZnO. Ces raies sont indexables dans une structure hexagonale wurtzite, carte JCPDS no.00-036-1451. Le pic (002) se place en position privilégiée avec son intensité le long de l'axe c perpendiculaire à la surface de l'échantillon, avec une orientation préférentielle. D'autres pics du substrat ITO ont également été détectés.



**Figure III.7.** Spectres de diffraction des rayons X de nanofilms de ZnO au potentiel cathodique  $-1V$ , 2500s et  $70^{\circ}C$ . Les pics du substrat ITO ont été identifiés par \*.

### III.4.1.3 Propriétés optiques

#### \*Caractérisation ellipsométrique

La technique d'ellipsométrie dépend des changements de polarisation d'une onde plane électromagnétique après réflexion, la mesure de la polarisation de l'onde après réflexion contient donc des informations sur les constantes diélectriques du matériau [4]. Pour explorer la lumière réfléchie de la surface en respectant le rapport d'amplitude et les différences de phase entre p- et s- polarisation, l'ellipsométrie spectroscopique (SE) efficace a été utilisée [5,6].

En raison de leur cohérence avec la polarisation électronique et le champ local au sein des matériaux, les constantes optiques sont très pertinentes pour la conception de dispositifs optiques [7]. Les lectures ellipsométriques sont dérivées des deux paramètres essentiels  $\psi$  et  $\Delta$  comme indiqué dans la formule ci-dessous [8]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\psi e^{i\Delta} \quad (\text{III.7})$$

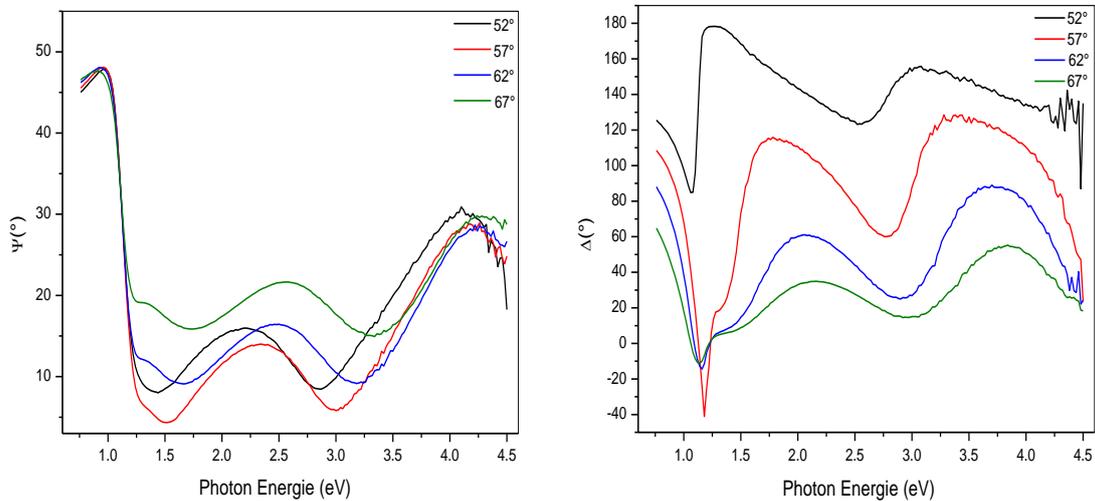
où  $\tan\psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|$  est le rapport d'amplitude à la réflexion et  $\Delta = \delta_p - \delta_s$  est la différence de déphasage.

Les mesures d'ellipsométrie spectroscopique ont été réalisées à température ambiante par un analyseur rotatif, l'ellipsomètre Woollam VASE32 équipé d'un Auto-Retardateur. Nous avons analysé l'échantillon de ZnO électrodéposé à t=2500s. Les **Figs. III.8, III.9** et **III.10** montrent les résultats obtenus. Les constantes diélectriques ont été mesurées à des angles d'incidence d'environ 52°, 57°, 62° et 67° pour des énergies photoniques allant de 0.54 à 5eV [9].

Dans les **Figs. III.8(a) et III.8(b)**, les courbes démontrent le double comportement des énergies basses (<2eV) et élevées (>4eV), correspondant respectivement aux régions de transparence et d'absorption. Une zone de passage est située entre 1.5eV et 2.8eV, marquant à la fois les valeurs minimales et maximales, la valeur maximale se situant autour de 4eV.

Le rapport ( $\rho$ ) est associé à la fonction diélectrique complexe,  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ , par la relation suivante [10,11]:

$$\varepsilon = \sin^2 \Phi i \left[ 1 + \tan(\Phi i) \left( \frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \right] \tag{III.8}$$

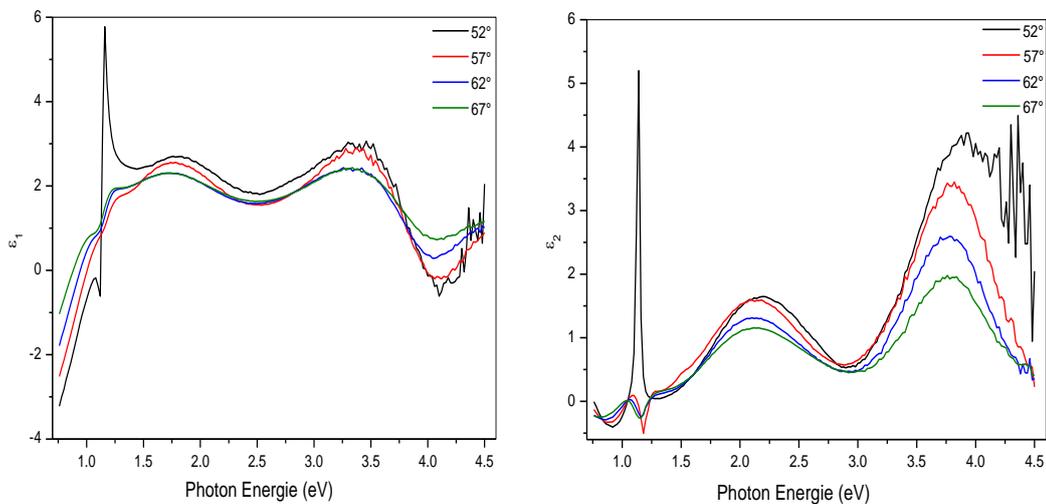


**Figure III.8.** Psi ( $\Psi$ ) et delta ( $\Delta$ ) de ZnO électrodéposé à 2500s et 70°C.

Les **Figs. III.9(a) et III.9(b)** montrent les parties réelle et imaginaire, respectivement  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ . Le domaine spectral visible correspond à des énergies photoniques situées entre 1.5 et 3eV. La constante diélectrique à tous les angles d'incidence représente une orientation similaire.

Une augmentation de l'énergie des photons jusqu'à 1.9eV entraîne une augmentation de la constante diélectrique qui diminue avec l'augmentation de l'énergie des photons. Alors que la constante diélectrique imaginaire augmente avec une augmentation de l'énergie des photons jusqu'à 2.2eV, puis diminue à mesure que l'énergie des photons augmente [12].

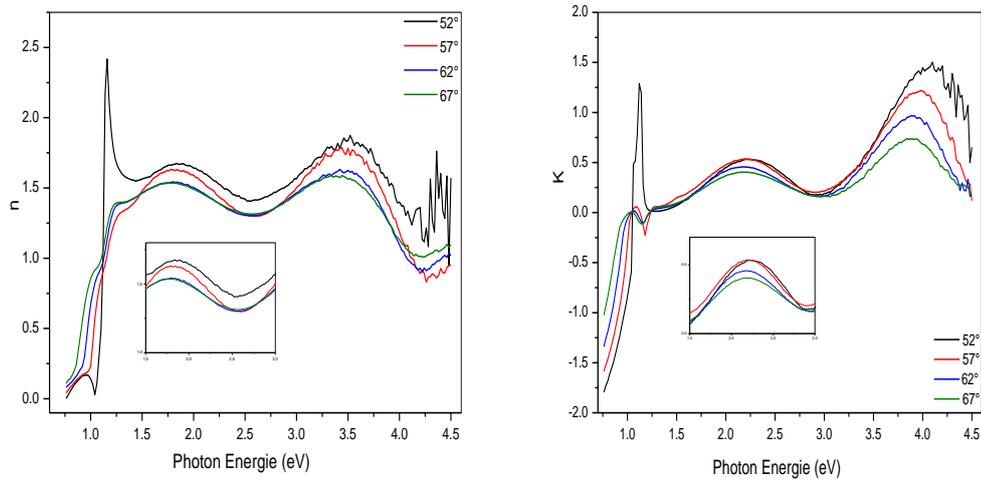
Les résultats ci-dessus confirment également le fait de la domination des valeurs imaginaires sur celle de la partie réelle à travers laquelle la transparence des couches minces a été explorée [13].



**Figure III.9.** Parties réelles et imaginaires  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  de ZnO électrodéposées à 2500s et 70°C.

Les angles d'incidence de 52 deg, 57 deg, 62 deg et 67 degrés sont sélectionnés, dont les valeurs sont juste au-dessus de l'angle de Brewster des films minces. Les données expérimentales d'ellipsométrie pour les fonctions  $\Psi$  et  $\Delta$  de la couche de ZnO telle que déposée sont ajustées en considérant le schéma d'approximation du milieu effectif de Bruggeman, avec ZnO élu comme milieu hôte ajusté par le modèle d'oscillateur Tauc-Lorentz comme mentionné dans la référence [14].

Les **Figs. III.10(a) et III.10(b)** montrent les caractéristiques de dispersion des couches  $n$  et  $k$  pour les nanofilms de ZnO électrodéposés en un temps=2500s et à une température de 70°C. Les valeurs  $n$  obtenues entre 1.90 et 2.20 dans la plage spectrale (1.5-3eV) ont déterminé les valeurs  $n$  entre 1.90 et 2.20 pour les nanofilms de ZnO [15].

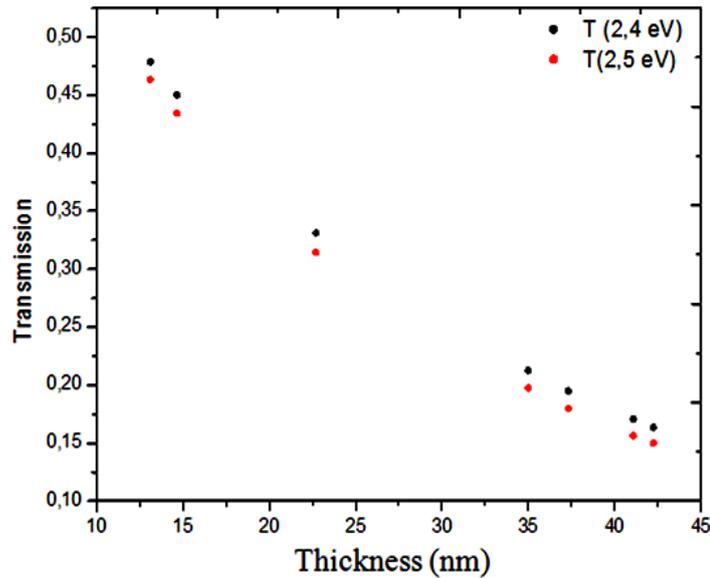


**Figure III.10.** Indice de réfraction ( $n$ ) et le coefficient d'extinction ( $K$ ) du ZnO électrodéposé à 2500s et 70°C.

Le résultat ES montre que  $n$  diminue dans toute la plage de longueurs d'onde mesurée de 350 à 1100nm, alors que  $k$  diminue dans la gamme des petites longueurs d'onde et reste presque inchangé dans la gamme des grandes longueurs d'onde [16]. L'estimation de l'indice de réfraction, de la couche de Cauchy et de la représentation graphique de la constante optique est l'un des objectifs de la technique SE pour les matériaux transparents.

Comme le montre la **Fig. III.11**, sept échantillons électrodéposés à 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000 et 5000s et 70°C, respectivement, alors que l'électrodéposition de 5000s a donné lieu au nanofilm, dont l'épaisseur a atteint environ 42nm à 2.4 et 2.5eV énergies.

La bande interdite (écart d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction) du nanofilm déposé était située entre 2.4eV et 2.5eV. Le résultat a montré une diminution de la bande interdite d'énergie des nanofilms à mesure que le temps de dépôt augmente. Des effets similaires sur la bande interdite dus aux changements dans le temps de dépôt utilisant des techniques d'électrodéposition ont été rapportés [17,18], démontrant ainsi une corrélation positive entre le temps de dépôt et l'épaisseur du film [19].



**Figure III.11.** Variation de transmission avec épaisseur aux énergies de 2.4 et 2.5eV.

#### III.4.1.4 Photoluminescence (PL)

Des mesures de photoluminescence (PL) fonctionnant à température idéale ont été prises pour les longueurs d'onde allant de 300 à 700nm pour compléter l'examen optique des nanofilms de ZnO.

Les spectres PL ont été enregistrés en utilisant du Xénon pulsé (325nm) comme source de lumière. La **Fig. III.12** montre les spectres typiques du PL à température ambiante des nanofilms de ZnO électrodéposés à 1000, 2000, 3000 et 4000s et 70°C.

Les mesures PL des nanofilms de ZnO ont une faible émission dans la région visible. Les spectres ne présentent qu'une forte bande d'émission unique située à 393nm. L'intensité de cette bande augmente avec le temps d'électrodéposition. Lin et al. [20] ont observé les mêmes valeurs d'énergie. Cela nous amène à conclure que le ZnO recouvert d'ITO présente une qualité cristalline supérieure avec une densité de défauts réduite. Un décalage du spectre PL vers des longueurs d'onde plus courtes est obtenu, ce qui est en accord avec la théorie du confinement quantique [21], comparée à la transition radiative directe de bande à bande mécanisme.

Il faut mentionner que la plupart des études PL des nanostructures de ZnO se concentrent à des températures normales; on a observé le défaut d'émission ou l'émission partielle d'UV-visible. Cependant, en adaptant diverses méthodes et conditions de

développement, la position de l'émission proche du bord de bande à la température idéale peut être considérablement manipulée. Parallèlement à l'émission visible, la proportion d'émissions UV par rapport au visible est parfois utilisée comme indication de la qualité des échantillons [22].

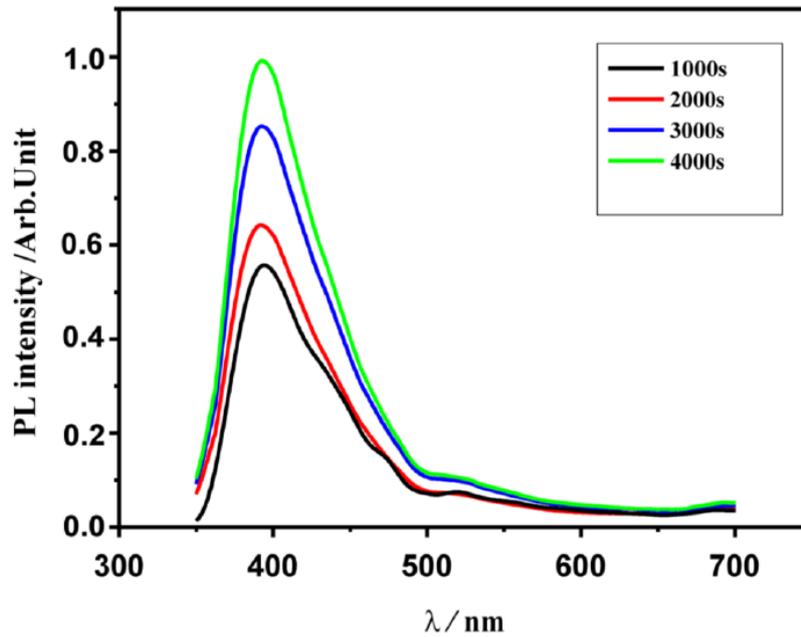
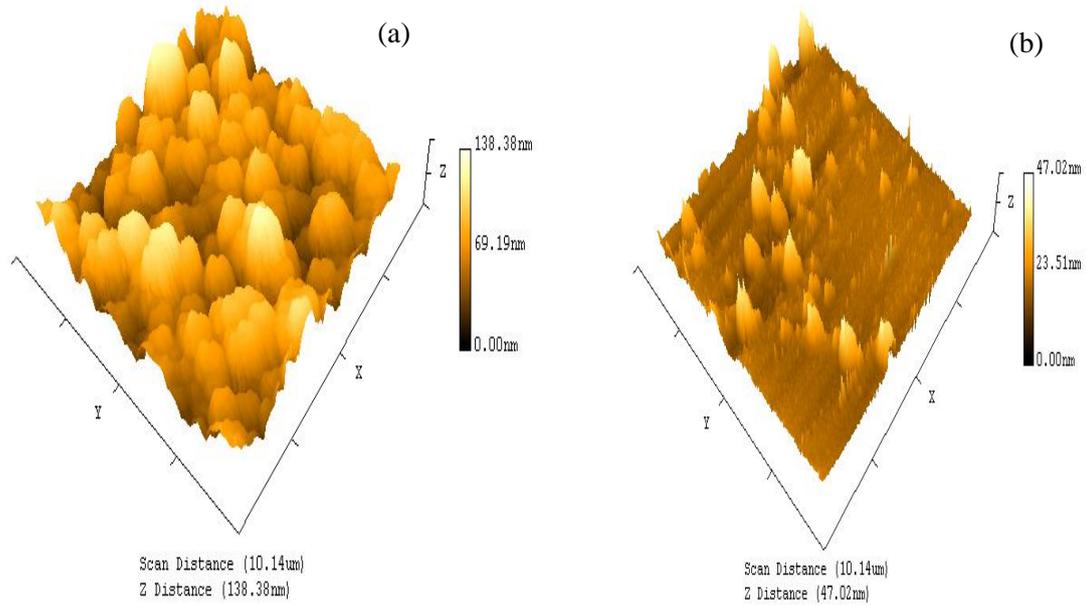


Figure III.12. Spectres d'émission PL de nanofilms de ZnO excités à 350 nm.

### III.4.2 Couches minces ZnO élaborées par procédé sol gel

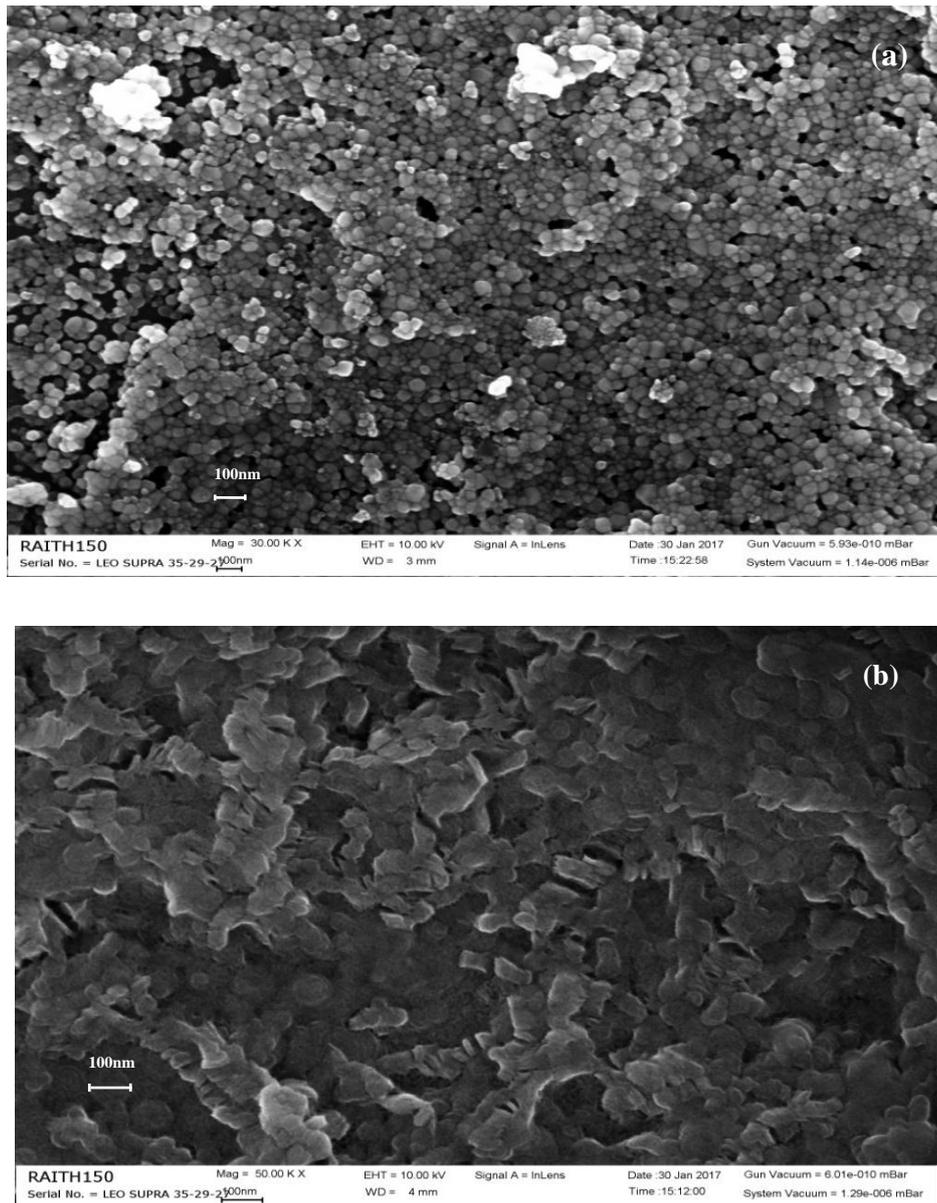
#### III.4.2.1 Analyse morphologique

Les Figs. III.13(a) et III.13(b) montrent une illustration tridimensionnelle de la morphologie de surface de films de ZnO dopés au Sn (5%) et de ZnO dopés à l'Al (5%) élaborés par spin coating. Avec une zone de numérisation de 10,14 $\mu$ m x 10,14 $\mu$ m, les images ont été prises à l'aide d'un microscope à force atomique en mode contact, ce qui indique que la taille des grains n'est pas régulière et que la surface de l'échantillon enduit par centrifugation est relativement rugueuse. La rugosité du film était de 138,38nm et 47,02nm pour le ZnO dopé au Sn (5%) et le ZnO dopé Al (5%) respectivement. La taille moyenne des particules augmente en raison du dopage des ions Sn dans la structure cristalline ZnO, et on pensait que les modèles réguliers à des concentrations plus élevées étaient causés par une augmentation de la cristallinité [23].



**Figure III.13.** Les images AFM 3D de: a) ZnO: 5%wt Sn et b) ZnO: 5%wt Al couches minces.

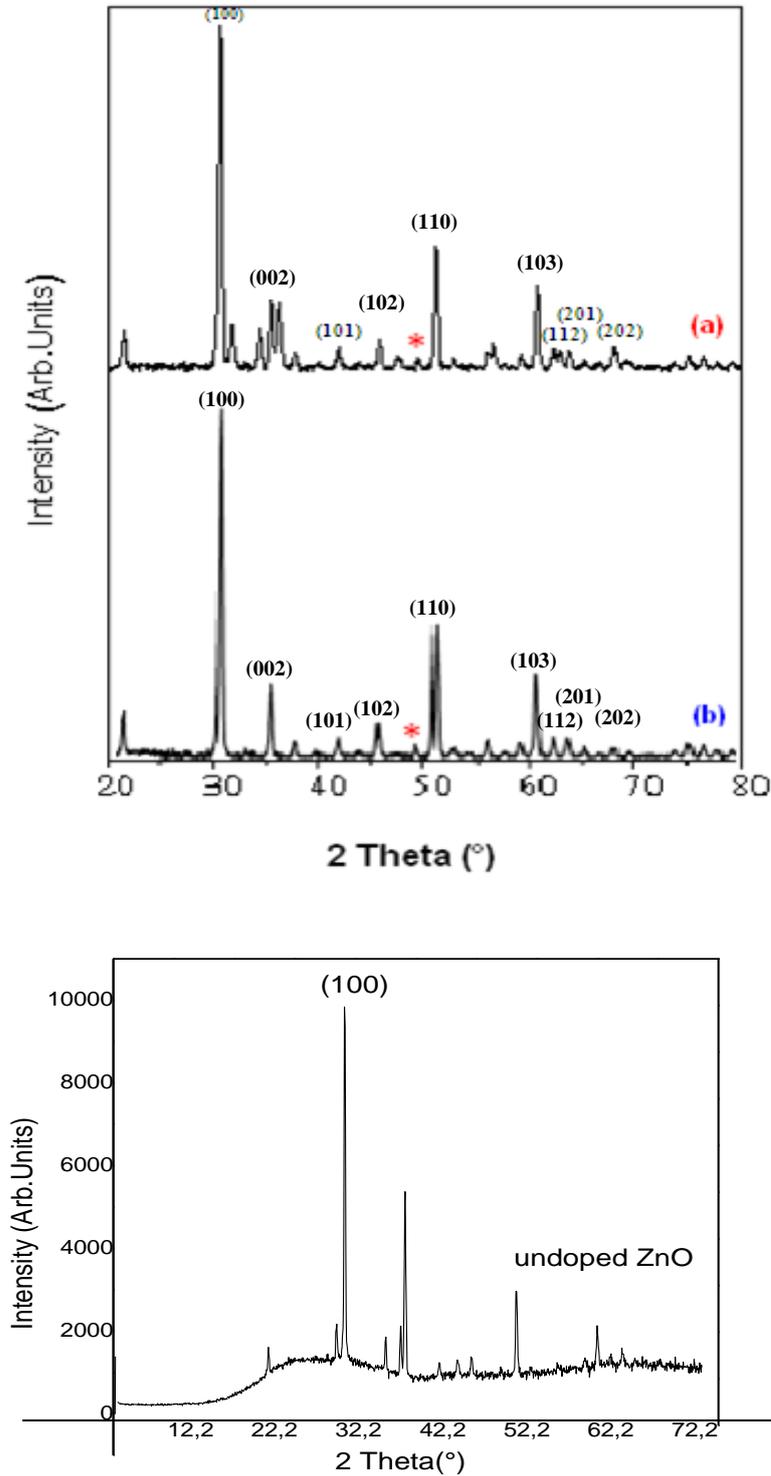
La **Fig. III.14** montre les images obtenues par un microscope électronique à balayage (MEB) de films minces ZnO dopés à Sn 5% wt et des films minces ZnO dopés à Al 5% wt, respectivement, dans **(a)** et **(b)** indiquant la nanostructure du film mince ZnO synthétisé avec une taille de grain médiane d'environ 20 à 50nm. En raison du manque de groupe hydroxyle dans la solution ZnO, qui s'est évaporée en raison du processus de séchage de la solution, prenant moins de temps, des grains irréguliers et des granules poreux peuvent être observés à la surface du film.



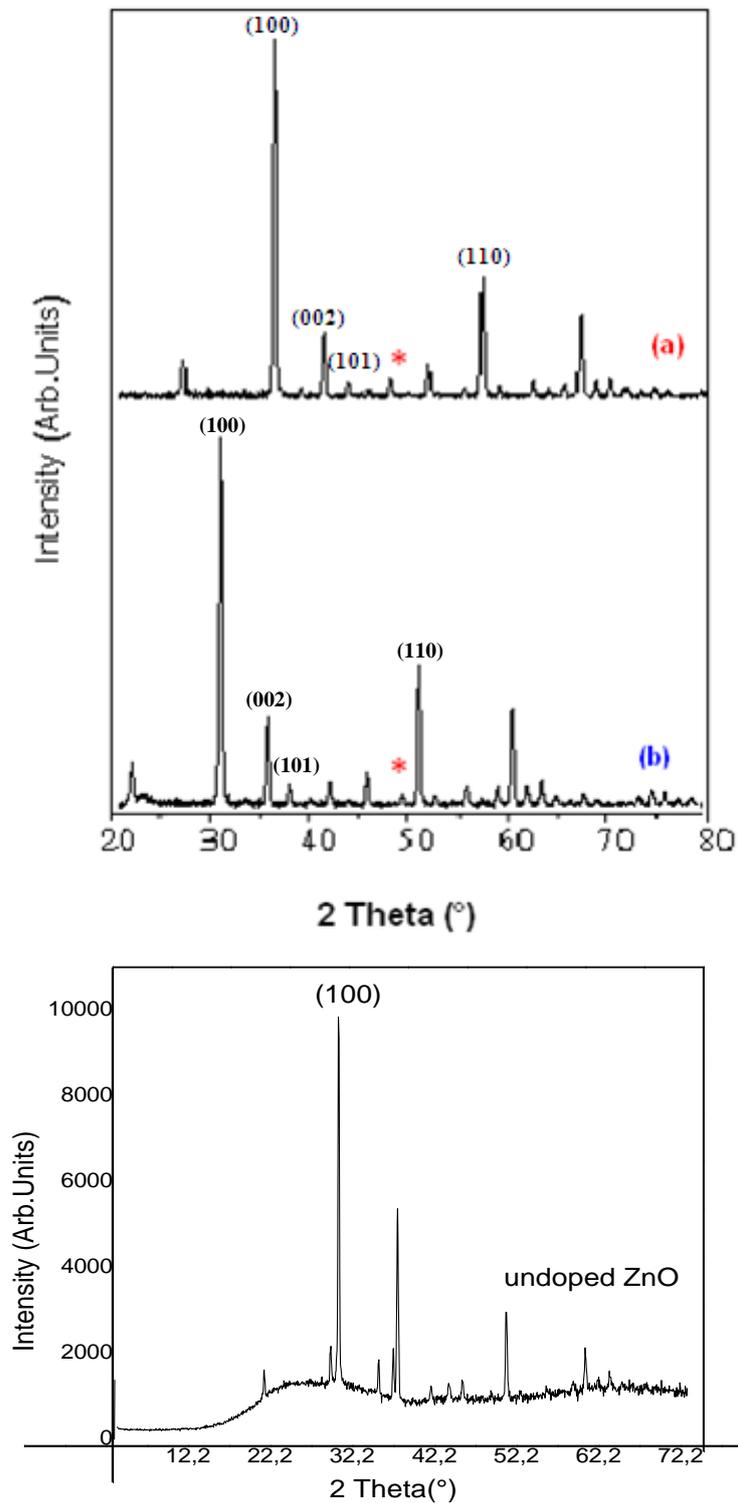
**Figure III.14.** Images MEB de: a) ZnO: 5%wt Sn et b) ZnO: 5%wt Al films minces.

### III.4.2.2 Caractérisation structurale

La cristallinité et l'orientation cristalline préférée des films minces de ZnO non dopés et dopés avec Sn et Al ont été étudiées par la technique de diffraction des rayons X (DRX). Les **Figs. III.15** et **III.16** montrent les diffractogrammes DRX de films minces de ZnO pur non dopés et dopés avec Sn et Al. Les positions des pics dans tous les échantillons correspondent bien aux réflexions de la structure hexagonale de type wurtzite du ZnO polycristallin (carte JCPDS n°36-1451).



**Figure III.15.** Diffractogrammes de films minces de ZnO dopés et non dopés avec Sn (SZO): concentration de ZnO non dopé, (a) 5%wt et (b) 7%wt. Les pics DRX du substrat ITO sont marqués par des astérisques.



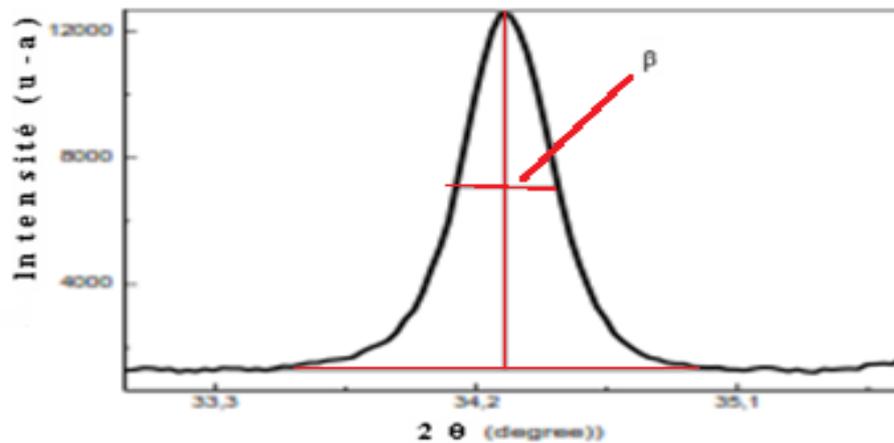
**Figure III.16.** Diffractogrammes de films minces de ZnO dopés et non dopés avec Al (AZO): concentration de ZnO non dopé, (a) 5%wt et (b) 7%wt. Les pics DRX du substrat ITO sont marqués par des astérisques.

Le diffractogramme DRX affiche le pic le plus intense à  $2\theta$  de  $31,91^\circ$  indexable (100), ainsi que des pics moins intense à  $34,51^\circ$  et  $36,41^\circ$ , similaires aux indices de Miller (002) et (101) respectivement. La prépondérance du pic de diffraction (100) montre que la croissance cristalline est vraisemblablement favorisée selon l'axe Z. L'incorporation de Sn et Al peut former des contraintes liées à la différence de taille des atomes entre le zinc et les dopants. L'incorporation d'Al même à faibles concentration peut générer des dommages considérables à la structure de l'oxyde de zinc [24,25]. Les dopants pourraient également occupés les joints de grains pour des concentrations du dopant plus élevés, affectant la croissance cristalline [26]. Pour nos échantillons, le dopage à 7%wt d'Al a déplacé les pics vers les petites valeurs de  $2\theta$  indiquant l'agrandissement de la maille cristalline.

La taille des cristallites (D) des films a été calculée à partir des plans les plus intenses, afin d'avoir des informations sur leurs niveaux de cristallinité, en utilisant la célèbre équation de Scherrer [27]:

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta_{hkl} \quad (\text{III.9})$$

où D est la taille des cristallites,  $K = 0,9$ ,  $\lambda = 0,154056\text{nm}$  la longueur d'onde moyenne du rayonnement  $\text{CuK}\alpha 1$  et  $\beta$  le demi-maximum pleine largeur (FWHM) du pic de Bragg observé à l'angle de Bragg  $2\theta$  (rad) (**Fig. III.17**).



**Figure III.17.** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir du pic de diffraction des rayons X.

Les valeurs de D et  $\beta$  obtenues sont données dans le **tableau III.4**.

Après comparaison entre  $((I/I_{High}) * 100\%)$  et  $((I/JCPDS/I_{High} JCPDS) * 100\%)$ , il n'y a pas eu de texturation notable de la couche ni d'évolution notable selon le dopage, du fait de leur similarité. De plus, un faible dopage n'a pas été démontré par une modification des paramètres de réseau, ni par un déplacement des pics de diffraction, mais par une influence sur la taille des cristallites telle que les films de Sn faiblement dopés en ZnO peuvent réduire la taille moyenne des cristallites.

La taille des cristallites est en accord avec l'observation MEB. Ce qui est en accord avec la littérature.

**Tableau III.4. Paramètres structurales du film ZnO: Sn 5%.**

Film	(hkl)	$2\theta$ (°)	$2\theta$ (°) JCPDS	$\Delta\theta$ (°)	$d$ (Å°)	$d$ (Å°) JCPDS	$I/I_{High}$ *100%	$I/I_{High}$ *100% JCPDS	$\beta$ (°)	$D$ (Å°)
ZnO:Sn 5%wt	(100)	31.730	31.777	0.0481	2.818	2.813	67.73	56.46	0.24	30.50
	(002)	34.382	34.432	0.051	2.579	2.601	41.44	41.44	0.27	29.13
	(101)	36.230	36.264	0.0341	2.477	2.475	100.00	100.00	0.28	29.56
	(102)	47.506	47.554	0.0018	1.912	1.910	18.04	21.62	0.38	22.65
	(110)	56.610	56.611	0.0486	1.622	1.624	38.95	31.23	0.30	29.70
	(103)	62.857	62.878	0.0215	1.477	1.476	23.35	27.50	0.37	24.47
	(200)	66.396	66.396	0.004	1.407	1.406	03.07	04.10	0.24	-
	(112)	67.930	67.969	0.0395	1.376	1.378	18.20	22.22	0.30	29.16
	(201)	69.089	69.108	0.0191	1.358	1.358	06.70	10.91	0.24	39.97

#### III.4.2.3 Propriétés électriques des nanofilms AZO et SZO

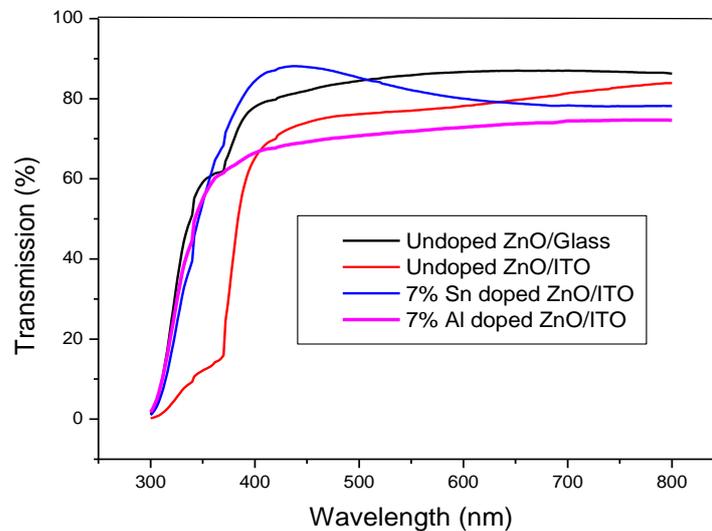
Les propriétés électriques de nos échantillons d'AZO sont mesurées à la température ambiante en utilisant un appareil à effet Hall (HL5500PC). Dans le cas de la couche de ZnO non dopée, les porteurs de charges proviennent des lacunes d'oxygène et les interstitiels de zinc. Pour les couches minces de ZnO dopée Al, les ions  $Al^{3+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de  $Zn^{2+}$  [28] peuvent

contribuer à l'augmentation de la densité des porteurs de charges libres dans la matrice de ZnO. La valeur de la résistivité électrique est d'environ  $80\Omega\text{cm}^{-1}$  obtenue pour la couche mince de ZnO dopée 5%wt Al. Cette valeur est limitée par une faible mobilité due aux différents mécanismes de diffusion.

#### III.4.2.4 Propriétés optiques des nanofilms SZO et AZO

Les spectres de transmittance des films minces ZnO non dopés et dopés avec Sn (SZO) et Al (AZO) à 7% de concentrations ont été déterminés dans la plage de 300 à 800 nm comme présenté dans la **Fig. III.18**, tous les films sont devenus transparents aux longueurs d'onde ( $> 380\text{nm}$ ). La transmittance pour la région visible est déterminée comme étant supérieure à 83%. L'absence de franges d'interférence dans les spectres de transmittance peut être liée à l'épaisseur du film faible et à la petite taille des cristallites des films cultivés [29]. Selon le spectre de transmittance de la **Fig. III.18**, la bande interdite optique  $E_g$  a été acquise en extrapolant la partie linéaire du tracé  $(\alpha h\nu)^2$  contre  $(h\nu)$  à  $\alpha=0$  en utilisant l'équation (III.10):

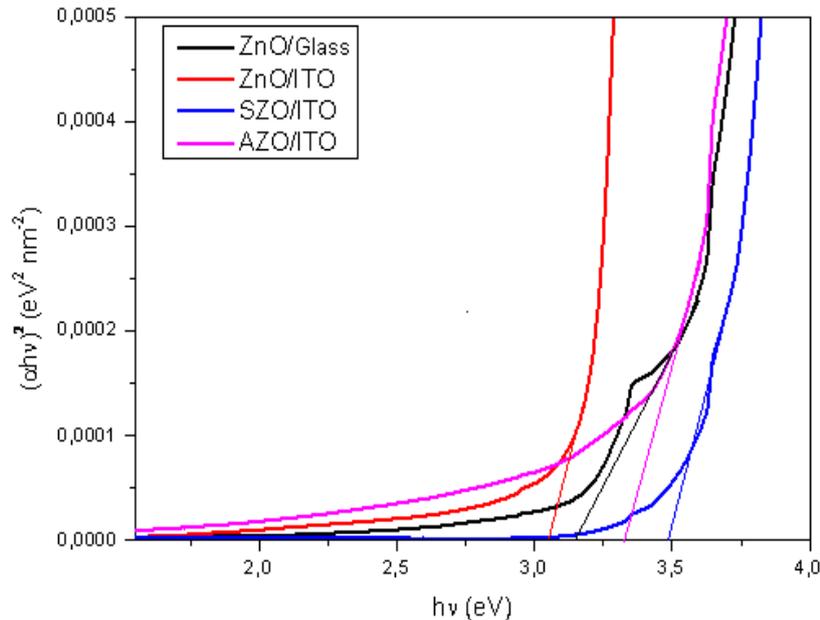
$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{III.10})$$



**Figure III.18.** Spectres de transmittance des films minces de ZnO non dopé et dopé Sn et Al à 7%wt de concentrations.

D'où  $h\nu$  est l'énergie photonique,  $E_g$  est la bande interdite optique,  $A$  est le paramètre de bord et  $n=1/2$  pour le matériau de gap direct. Il est à signaler que ZnO est parmi les semi-conducteurs multifonctionnels de type n à gap direct [30]. La bande interdite optique  $E_g$  des films minces ZnO dopées et non dopées avec Sn et Al est présentée dans la **Fig. III.19**. La bande interdite optique des films ZnO diminue à mesure

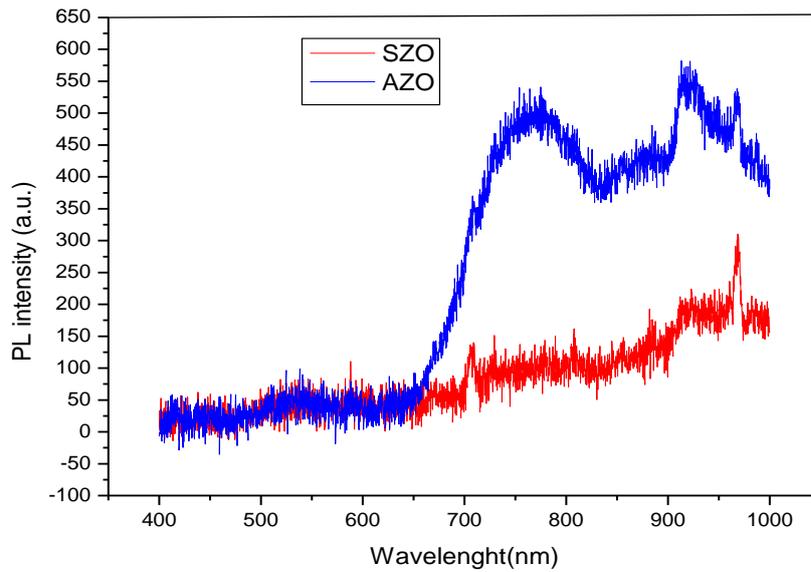
que la concentration de dopage de Sn augmente. Peut-être qu'en raison de l'effet de rétrécissement de la bande de l'augmentation de la concentration de porteurs, la bande interdite optique a changé [31]. Les valeurs d' $E_g$  acquises de films ZnO: Sn sont presque identiques à celles acquises par un autre groupe de films ZnO dopés en étain élaborés par la technique Sol-Gel [32].



**Figure III.19.** Les parcelles de  $(ahv)^2$  contre  $hv$  de films minces ZnO dopés et non dopés avec Sn (SZO) et Al (AZO) à 7%wt de concentrations.

#### III.4.2.5 Photoluminescence (PL) sur films ZnO, SZO et AZO

La **Fig. III.20** montre les spectres PL pour les films minces ZnO dopés et non dopés avec Sn et Al à 5%wt de concentration. L'émission de bande à bande (340nm) pour les deux nanostructures n'a pas été identifiée dans nos échantillons. Le ZnO dopé au Sn montre un pic d'émission de PL rouge centré sur environ 683nm. Le spectre PL des films ZnO dopés au Al montre une émission rouge foncé à ~706 nm, l'émission rouge est due aux défauts intrinsèques liés aux lacunes en zinc et aux interstitiels d'oxygène [33,34]. La recombinaison des excitons des états d'énergie localisés sous la bande de conduction au sommet de la bande de valence est lié à la référence [35]. De plus, le montage gaussien multi-pesse peut également séparer les larges bandes d'émission visibles des films minces SZO et AZO en deux bandes d'émission. Les lignes étroites entre 400 et 1000nm correspondent aux lignes de plasma dans le laser HeCd utilisé pour l'étalonnage. Cependant, nous pensons que la différence d'intensités de pics PL pour les différents échantillons de films minces ZnO est affectée par l'incorporation de Sn et Al.



**Figure III.20.** Les spectres PL à température ambiante des films minces ZnO dopés avec Sn (SZO) et Al (AZO) à 5%wt de concentrations.

Pour la détermination des constantes optiques des couches minces ZnO dopées Sn et Al, nous avons utilisé un ellipsomètre disponible au sein du centre de recherche «CRTSE-Alger», les valeurs sont représentées dans le tableau III.5.

**Tableau III.5.** Mesure des propriétés optiques d'une couche ZnO sur ITO/Verre.

	Indice de réfraction <b>n</b>	Coefficient d'extinction <b>k</b>	Epaisseur (nm)
<b>ZnO(Al)</b>	2.11	0.0	146
<b>ZnO(Sn)</b>	2.37	0.0	256
<b>ITO</b>	1.87	0.0026	210
<b>Verre(Substrat)</b>	1.40	0.0	/

L'épaisseur de la couche ITO qui permet l'ajustement du point mesuré avec la courbe de modélisation des paramètres ellipsométriques  $\Delta$  et  $\Psi$  est de 210nm. L'indice de réfraction du verre qui convient est de  $n=1.40$ .

### III.5 Références bibliographiques

- [1] D. K. Gosser, Cyclic voltammetry; simulation and analysis of reaction mechanisms, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 24, 1237–1238 (1994).
- [2] S. Sallard, Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels, thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan (2004).
- [3] Y. Liu et al., Effect of electrodeposition temperature on the thin films of ZnO nanoparticles used for photocathodic protection of SS304, *J. Electroanal. Chem.* 881, 114945 (2021).
- [4] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ibaraki (2007).
- [5] T.W. H. Oates, H. Wormeester, and H. Arwin, Characterization of plasmonic effects in thin films and metamaterials using spectroscopic ellipsometry, *Prog. Surf. Sci.* 86, 328–376 (2011).
- [6] E. Muchuweni, T. S. Sathiaraj, and H. Nyakoty, Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications, *Heliyon J.* 3(4), e00285 (2017).
- [7] Á. Németh et al., Spectroscopic ellipsometry study of transparent conductive ZnO layers for CIGS solar cell applications, *Thin Solid Films* 516, 7016–7020 (2008).
- [8] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, John Wiley and Sons Ltd. (2007).
- [9] G. Yergaliuly et al., Effect of thickness and reaction media on properties of ZnO thin films by SILAR, *Sci. Rep.* 12, 851 (2022).
- [10] U. Sampath et al., In-situ cure monitoring of wind turbine blades by using fiber Bragg grating sensors and Fresnel reflection measurement, *Sensors* 15(8), 18229–18238 (2015).
- [11] N. Sdiri, A. Boukhachem, and E. Dhahri, Optical investigations of La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>K<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.00, 0.05 and 0.10) probed by spectroscopic ellipsometry, *Ceramics-Silikáty* 56(2), 95–101 (2012).
- [12] I. L. Ikhioya, N. I. Akpu, and A. C. Nkele, Influence of ytterbium (Yb) dopant on the optical properties of electrochemically deposited zinc oxide (ZnO) films, *Mater. Res. Express* 8, 016403 (2021).

- [13] N. Hamzaoui et al., Investigation of some physical properties of ZnO nanofilms synthesized by micro-droplet technique, *Results Phys.* 7, 1950–1958 (2017).
- [14] D. M. Alsebaie et al., Ellipsometric study of optical properties of Sm-doped ZnO thin films Co-deposited by RF-Magnetron sputtering, *Optik – Int. J. Light Electron Opt.* 148, 172–180 (2017).
- [15] J. Song, I.-J. Park, and K.-H. Yoon, Textured ZnO thin films by RF magnetron sputtering, *J. Korean Phys. Soc.* 219–224 (1996).
- [16] T. Gua et al., Fluorescence quenching by photoinduced electron transfer between 7-methoxycoumarin and guanine base facilitated by hydrogen bonds: an in silico study, *Vacuum* 163, 69 (2019).
- [17] H. A. Ait et al., Optical and dielectric properties of electrochemically deposited p-Cu<sub>2</sub>O films, *Mater. Res. Express* 7, 016424 (2020).
- [18] T. J. S. Anand et al., Electrodeposited NiX<sub>2</sub> (X = S, Se) thin films for solar cell applications, *Aeronaut. Aerosp. Open Access J.* 4(1), 1–11 (2020).
- [19] L. N. Ezenwaka et al., Properties of electrosynthesized cobalt doped zinc selenide thin films deposited at varying time, *Nanoarchitectonics* 3, 1–17 (2022).
- [20] B. Lin et al., Defect photoluminescence of undoping ZnO films and its dependence on annealing conditions, *J. Electrochem. Soc.* 148, G110 (2001).
- [21] M. Hirao and T. Uda, Electronic structure and optical properties of hydrogenated silicon clusters, *Surf. Sci.* 306, 87–92 (1994).
- [22] H. J. Al-Asedy et al., Aluminum doping contents dependent photoluminescence and resistivity of ZnO nanofilms, *J. Phys.* 1892, 012008 (2021).
- [23] V. Ganesh, I.S. Yahia, S. AlFaify, Mohd. Shkir. Sn-doped ZnO nanocrystalline thin films with enhanced linear and nonlinear optical properties for optoelectronic applications, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* Volume 100, 115-125 (2017).
- [24] Hassan Guendouz, Abdelhamid Bouaine, Noureddine Brihi. Biphase, Effect on structural, optical, and electrical properties of Al-Sn codoped ZnO thin films deposited by sol-gel spin-coating technique, *Optik.* 158 1342–1348 (2018).
- [25] H.J. Al-Asedy, S.A. Al-khafaji, A. A. Salim and H. Bakhtiar, Aluminum Doping Contents Dependent Photoluminescence and Resistivity of ZnO Nanofilms, *J. Physics.*

1892 (2021) 012008.

[26] Jin-Hong, L., Byung-Ok, P. Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, Research Gate. 426(1), 94–99 (2003).

[27] Prabhu, Y.T., Venkateswara, R.K., Sessa, S.K.V. and Siva, K.B. X-Ray Analysis of Fe Doped ZnO Nanoparticles by Williamson-Hall and Size-Strain Plot, *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)*. 2, 268-274 (2013).

[28] X. Y. Li, H. J. Li, Z. J Wang, H. Xia, Z. Y. Xiong, J. X. Wang, B. C. Yang, *Optics Communications*. 282, 247 (2009).

[29] A. Derbali, A. Attaf, H. Saidi, H. Benamra, M. Nouadji, M.S.Aida, N. Attaf, H. Ezzaouia, Investigation of structural, optical and electrical properties of ZnS thin films prepared by ultra sonic spray technique for photovoltaic applications, *Optik*. (2018)154, 286–293.

[30] Wanga, J., Elamurugua, E., Sallet, V., Jomard, F., Lusson, A., Botelho do Regoc, A.M., Barquinha, P., Gonc, G., Martins,R. and Fortunato, E. Effect of Annealing on the Properties of N-Doped ZnO Films Deposited by RF Magnetron Sputtering, *Applied Surface Science*. (2008) 254, 7178-7182.

[31] Benelmadjat, H., Boudine, B., Halimi, O. and Sebais, M. Photo Response and H<sub>2</sub> Gas Sensing Properties of Highly Oriented Al and Al/Sb Doped ZnO Thin Films, *Optics & Laser Technology*. (2009)41, 630-633.

[32] Aksoy, S., Caglar, Y., Ilican, S. and Caglar, M. Effect of Sn Dopants on the Optical and Electrical Properties of ZnO Films, *Optica Applicata*. (2010) XL, 7-14.

[33] Yao-Ming, H., Shi-Yun, L., Shao-Min, Z., Rui-Jian, Y., Gong-Yu, Z. and Ning, L. Structural, optical and magnetic studies of manganese-doped zinc oxide hierarchical microspheres by self-assembly of nanoparticles, *Nanoscale Research Letters*. (2012) 1556-276X-7-100.

[34] M. A. Bouacheria, A. Djelloul, M. Adnane, Y. Larbah, L. Benharrat. Characterization of Pure and Al Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol Gel Method for Solar Cell Applications, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. (2022) S 10904-022-02313-0.

[35] Aradhana T, P.P. Sahay. The effects of Sn–In co-doping on the structural, optical, photoluminescence and electrical characteristics of the sol-gel processed ZnO thin films, *Optical Materials*. (2020) 110 : 110395.

## **Conclusions générales**

Dans ce travail de recherche, deux groupes de films minces de ZnO non dopés et dopés avec le Sn et l'Al ont été préparés respectivement par électrodéposition et revêtement par sol-gel. L'objectif principal était la fabrication de films minces à très faible coût et écologiques, qui pourraient convenir dans la conception des capteurs à gaz, tout en utilisant des matériaux disponibles.

Dans le cas du ZnO, des nanofilms ont été synthétisés par la méthode d'électrodéposition, qui permet d'obtenir des nanofilms de ZnO purs d'excellente qualité sur un substrat d'oxyde de titane indium (ITO) à basse température (70°C). Les constantes optiques de l'oxyde de zinc ont été déterminées par la spectroscopie éllipsométrique et les paramètres électrochimiques ont été optimisés par des mesures DRX réalisées sur les couches minces ont confirmé la bonne cristallinité des ZnO, AZO et SZO. Les caractérisations structurales et morphologiques ont été menées par l'AFM et le MEB.

Nous avons étudié, par la technique électrochimique (chronoampérométrie), les effets de temps de dépôt, de la température et du potentiel imposé sur la qualité des couches minces obtenues de ZnO, AZO et SZO. Suite à cette étude, nous pouvons envisager une étude électrochimique et optique pour déterminer les épaisseurs de nos couches minces.

Nos résultats montrent que la croissance des différents nanofilms de ZnO, AZO et SZO sont très sensibles aux conditions expérimentales (T, temps, concentrations des dopants...). Nous avons rapporté que des couches minces nanostructurées de ZnO, AZO et SZO obtenus par la méthode sol gel sur des substrats d'ITO dépendaient grandement des concentrations en  $Zn^{2+}$ . Les analyses par spectroscopie UV-Visible ont permis de remonter à certaines caractéristiques optiques et électroniques ( $E_{gap}$ ). Les échantillons déposés par spin-coating, avec les différents dopants et différentes concentrations atomiques, ont montrés une très grande transparence dans le domaine du visible avec une légère diminution de la transmission. Ainsi, pour obtenir une émission de lumière efficace dans le ZnO dopé, il peut également être envisagé un processus de transfert d'énergie approprié par l'apport d'un pourcentage élevé de défauts, soit un dopage p.

Les films minces d'oxyde de zinc dopés et non dopés avec Sn et Al déposés sur substrats d'ITO en utilisant la méthode de revêtement par spin coating sol-gel.

Cette méthode s'est avérée efficace et simple pour le dépôt d'un film mince hautement transparent et moins résistif et a permis une incorporation facile d'espèces dopantes à une température relativement basse et en un temps relativement court. De telles propriétés rendent l'SZO et l'AZO bien adaptés à leurs applications dans l'optoélectronique et les cellules solaires.

---

## Résumé

---

Une considération particulière a été portée sur l'oxyde de zinc qui est un semi-conducteur de type n possédant d'excellentes propriétés qui lui confèrent la possibilité d'être exploité dans de nombreux domaines intéressants et pertinents tel que l'optoélectronique.

C'est dans cette direction que s'inscrit ce travail de thèse qui consiste à élaborer et caractériser des films d'oxyde de zinc purs et dopés dans le but d'améliorer les propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO. Les couches minces ont été déposées sur l'ITO par voie chimique.

Les caractérisations effectuées sur les couches dopées Sn et Al révèlent que ces dopants modifient les propriétés optiques du ZnO en augmentant le gap optique et améliorant la transmittance et la photoluminescence ce qui peut être utile pour la nouvelle technologie.

La caractérisation des couches minces de ZnO dopées Sn et Al a montré que le dopage affecte les propriétés structurales, morphologiques et électriques du ZnO. En particulier, nous avons démontré la possibilité de déposer des films de SZO et AZO à basse température susceptibles d'être utilisés dans des applications en cellules photovoltaïques, en couches minces ainsi que dans plusieurs d'autres domaines, selon la concentration molaire, le taux de dopage et le type du substrat utilisé.

---

## Abstract

---

Of particular interest is zinc oxide an n type semiconductor that exhibits excellent properties which makes it useful in many interesting and relevant fields such as optoelectronics.

Consequently, the present work consists of the synthesis and characterization of pure and doped ZnO thin films in order to improve their structural, optical and electrical properties. The films were deposited on ITO substrates by wet chemical methods.

The characterizations of Sn and Al-doped ZnO thin films show that these dopants are able to modify the optical properties of ZnO films by increasing the band gap and enhancing the transmittance and photoluminescence intensity, which makes this film suitable, for instance, to be used in new technology.

The characterization of Sn and Al doped ZnO thin films showed that doping affects the structural, morphological and electrical properties of ZnO. In particular we demonstrated the possibility of depositing Sn and Al doped ZnO thin films at low temperatures likely to be used in applications in photovoltaic cells, in layers thin as well as in several other areas, depending on the molar concentration, the rate of doping and the type of substrate used.

---

## ملخص

---

حضي أكسيد الزنك بصفته من أشباه النواقل من نوع n بعناية خاصة لما يتميز به من خصائص ممتازة تمنحه إمكانية الاستغلال الواسع في عدة مجالات مهمة ومناسبة مثل الإلكترونيات الضوئية.

ومن هذا المنظور يندرج هذا البحث والذي يهدف إلى إعداد وتوصيف رقائق من أكسيد الزنك النقية والمشوبة من أجل تحسين خصائص أكسيد الزنك البنيوية، الكهربائية والبصرية. حيث تم وضع الطبقات الرقيقة على أكسيد ITO بالطريقة الكيميائية.

تشير نتائج التحليلات التي أجريت على الطبقات الرقيقة المشوبة بالقصدير Sn وبالألومنيوم Al أن هذه المواد تعمل على تغيير الخواص البصرية لأكسيد الزنك، حيث أنها تعمل على زيادة فجوة الطاقة الضوئية وعلى تحسين النفاذية والاستضاءة. مما قد يكون ذا اسباب كبير في التقنيات الجديدة.

كما تُظهر دراسة الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك المشوب بالقصدير Sn والألومنيوم Al، أن عملية الإشابة تؤثر بشكل كبير على الخصائص البنيوية والشكلية والكهربائية لأكسيد الزنك. ولاسيما أنه قد تبين كذلك إمكانية وضع رقائق أكسيد الزنك مشوب بالقصدير SZO وأكسيد الزنك مشوب بالألومنيوم AZO على درجات حرارة منخفضة يمكن استخدامها في تطبيقات خلايا الطاقة الضوئية، كطبقات رقيقة، وغيرها من المجالات الكثيرة، وذلك حسب التركيز المولي ومعدل الإشابة ونوع الركيزة المستخدمة.