



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

Université A.MIRA de Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

Mémoire de Master

Présenté par

BOUDJOUAN Fares

En vue de l'obtention du diplôme de master en physique

Spécialité : Physique des Matériaux et Nano – Composites

Intitulé

**Étude de l'effet du stabilisant et du dopage
Argent sur les propriétés des couches minces
de ZnO préparées par sol-gel**

Soutenance le 17/06/2013 devant le jury composé de :

Mr : H. MERZOUK	Président	Maitre de conférence classe B	UAMB
Mr : A. CHELOUCHE	Rapporteur	Maitre de conférence classe A	UAMB
Mr : S. OUHENIA	Examineur	Maitre de conférence classe A	UAMB

Introduction Générale	4
I Partie théorique	7
1 L'Oxyde de Zinc : synthèse bibliographique	8
1.1 Propriétés de ZnO	9
1.1.1 Propriétés structurales	9
1.1.2 Propriétés électroniques	10
1.1.3 Propriétés électriques	10
1.1.4 Propriétés optiques	11
1.1.5 Dopage de ZnO	12
1.2 Couches minces	13
1.2.1 Formation des couches minces	14
1.3 Applications du ZnO en couches minces	15
2 Méthodes d'élaboration et de caractérisation	17
2.1 Méthodes d'élaborations	18
2.1.1 Méthode Sol-gel	18
2.2 Techniques de caractérisation	25
2.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX)	25
2.2.2 Microscope Électronique à Balayage (MEB)	26

2.2.3	Microscopie à Force Atomique (AFM)	28
2.2.4	Profilométrie	30
2.2.5	Spectrophotométrie UV-Visible	31
II	Partie expérimentale	33
3	Élaboration des couches minces de ZnO	34
3.1	Élaboration des couches minces de ZnO pur	35
3.1.1	Protocole expérimentale	35
3.1.2	Lavage des substrats	36
3.1.3	Dépôt par Dip-coating	37
3.2	Élaboration des couches minces de ZnO dopé Ag	39
3.2.1	Protocole expérimentale	39
4	Résultats et Discussions	41
4.1	Effet du stabilisant sur les propriétés des couches minces de ZnO pur	42
4.1.1	Effet du rapport " r " sur l'épaisseur des couches minces de ZnO pur	42
4.1.2	Effet du stabilisant sur la structure cristalline des couches minces de ZnO pur	43
4.1.3	Effet du stabilisant sur la morphologie des couches minces de ZnO pur	44
4.1.4	Effet du stabilisant sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO pur	49
4.2	Effet du temps de recuit sur les propriétés morphologique et optiques	53
4.3	Effet du dopage sur les propriétés des couches minces de ZnO	55
4.3.1	Effet du dopage sur l'épaisseur	55
4.3.2	Effet du dopage sur les propriétés structurales	56
4.3.3	Effet du dopage sur les propriétés optiques	59
	Conclusion Générale et perspectives	64
	Bibliographie	I

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Les différents volumes du stabilisant en fonction du rapport r	35
3.2	Les masses et volumes utilisés pour la préparation des autres solutions	39
4.1	Variation de l'épaisseur des couches minces de ZnO pur en fonction du rapport molaire " r "	43
4.2	RMS en fonction du rapport molaire " r "	45
4.3	l'énergie de gap " E_g " en fonction du rapport molaire " r "	50
4.4	Indices de réfraction et épaisseurs en fonction du rapport molaire " r " des couches minces de ZnO pur	52
4.5	Variation de l'épaisseur des couches minces de ZnO dopé Ag en fonction de la teneur en Ag	56
4.6	Taille des cristallites des couches minces élaborées	59
4.7	Indices de réfraction et épaisseurs en fonction du taux de dopage en Ag	62
4.8	l'énergie de gap " E_g " en fonction du taux de dopage en Ag	62

TABLE DES FIGURES

1.1	Différentes structures de ZnO : (a) Wurtzite, (b) RockSalt, (c) zinc blende	9
1.2	Structure de bande d'énergie du ZnO [13]	10
1.3	Les différents modes de croissance	15
2.1	Techniques de dépôt des couches minces	18
2.2	exemple d'une réaction d'alcoxolation	20
2.3	exemple d'oxolation	21
2.4	<i>Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel en fonction du temps</i>	22
2.5	Schéma général du Dip-coating	23
2.6	Les différentes étapes du Dip-coating [38]	25
2.7	Réflexion sur les plans réticulaires (hkl).	26
2.8	Diffractomètre Bragg-Brentano	26
2.9	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon	27
2.10	Poire d'interaction	27
2.11	La force exercée entre l'atome au bout de la pointe et l'échantillon (AFM).	28
2.12	Schéma de principe d'un microscope à force atomique avec détection par réflexion d'un faisceau laser.	29
2.13	Trois modes de fonctionnement : (a) contact, (b) non-contact, (c) tapping.	30
2.14	Profilomètre Dektak 150	30
2.15	Uv-Visible de marque Safas	31

2.16	Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau.	32
3.1	Dip-Coater KSV	37
3.2	Calcination pendant 2 heures	38
3.3	Calcination pendant 4 heures	38
4.1	Épaisseurs des couches minces de ZnO pur	42
4.2	Spectre de diffraction X des couches minces de ZnO pur préparées par voie sol-gel	44
4.3	Images MEB pour différents rapports molaires : a) r=0.5 ; b) r=1 ; c) r=1.5 ; d) r=2	46
4.4	Images MEB pour différents rapports molaire : a) r=0.5 ; b) r=1 ; c) r=1.5 ; d) r=2	47
4.5	Images AFM des différents rapports molaires : a) r=0.5 ; b) r=1 ; c) r=1.5 ; d) r=2	48
4.6	Spectres de transmission (a) et d'absorption (b) obtenus pour différents rapports "r"	50
4.7	Valeurs du gap optique pour différents rapports "r"	51
4.8	Détermination des minima à partir du spectre de transmission [44]	52
4.9	Spectres d'absorption et images AFM des échantillons obtenus pour un rapport "r=1.5" en fonction du temps de recuit	54
4.10	Épaisseurs des couches minces de ZnO dopé Ag	55
4.11	Spectres de DRX des cocuhes minces de ZnO dopé Ag	57
4.12	Spectre de ZnO pur	57
4.13	Déssommation du pic en position $2\theta = 62,92^\circ$	58
4.14	Spectres de transmission obtenus pour différents taux de dopage Ag	60
4.15	Comparaison entre les spectres d'absorption des différents échantillons élaborés	61
4.16	Les énergies de gap des différents échantillons élaborés	63

Résumé

Des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pur (avec différents rapports molaires entre le stabilisant et le précurseur) et dopé Argent (avec différentes teneurs en Argent) synthétisées par procédé sol-gel à partir de l'acétate de zinc dissous dans une solution d'éthanol ont été déposées par la méthode du trempage-retrait "dip-coating" sur des substrats en verre.

Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces ont été étudiées en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie à balayage électronique (MEB) et la spectrophotométrie UV-visible.

Les différents résultats obtenus montrent la présence de la phase hexagonale de ZnO avec une orientation préférentielle selon la direction (002) pour tous les échantillons de ZnO pur, contrairement aux couches minces de ZnO dopé Argent qui ne présentent pas d'orientation préférentielle et qui montrent l'existence d'une phase additionnelle à celle du ZnO qui est la phase Ag_2O_3 .

Les spectres de transmission optique dans le domaine UV-visible indiquent des transmissions supérieures à 70% pour l'ensemble des couches déposées.

REMERCIEMENTS

Si je suis aussi motivé et passionné aujourd'hui ce n'est que parce que j'ai eu un modèle dans ma vie, ma sœur Sonia (paix à son âme). Une très grande pensée à elle, pour sa dévotion envers ses études et pour avoir été la sœur qu'elle a été.

Je tiens à remercier le directeur, Ainsi que toutes les équipes de recherches du Laboratoire du Génie de l'Environnement (LGE) qui m'ont fourni le cadre nécessaire à la réalisation de ce mémoire de Master.

Je tiens bien évidemment à exprimer toute ma gratitude à Mon encadreur CHELOUCHE AZEDINE, la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ce travail m'a permis d'acquérir une certaine autonomie. Ses conseils ainsi que sa constante disponibilité m'ont permis d'éviter bien des écueils. Je le remercie aussi pour son ouverture d'esprit et pour nos nombreuses discussions et échanges scientifiques fructueux. Tout simplement un excellent encadreur. Au delà de ce travail que j'ai effectué à ses cotés, j'ai beaucoup apprécié ses différents enseignements depuis ma première année universitaire jusqu'à maintenant.

Je suis aussi très reconnaissant à Monsieur DJOUADI Djamel pour sa disponibilité et ses différents conseils, ainsi qu'à Monsieur Tazerout Mohand pour m'avoir aider à faire mes premiers pas au sein du laboratoire, pour ses conseils et sa disponibilité. J'adresse un grand merci à Monsieur TOUAM Tahar de l'Université de Annaba, et à Monsieur BOUDRIOUA Azzedine de l'Université de Paris 13, pour leur collaboration et pour les différentes caractérisations au Laboratoire de Physique des Lasers (CNRS) de l'Université de Paris 13.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur MERZOUK Hamide d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance et à Monsieur OUHENIA Salim d'avoir accepté d'examiner mon travail de master, mais aussi pour son sérieux dans les différents enseignements au cours du cursus de licence et de Master que j'ai tant apprécié.

Je ne pourrais ne pas remercier tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation, à leur tête mes deux mentors : Monsieur ADEL Kassa, qui m'a excellemment enseigné les méthodes numériques appliquées à la physique (je rêverai d'avoir une telle maîtrise et une telle logique), qui a donné de son temps (extra-pédagogique) et de son énergie pour m'initier au système d'exploitation Gnu/Linux et à Latex (sans le quel ce manuscrit ne serait pas aussi beau), qui m'a conseillé et fait confiance en me proposant de l'aider dans ses TP d'informatique. Monsieur LOUZAZNA Kamel qui m'a excellemment enseigné la physique des semi-conducteurs en licence et la physique des semi-conducteurs approfondie en master, qui m'a appris le sens de la réflexion scientifique, la rigueur (un modèle que j'essayerai de suivre), je le remercie également pour sa disponibilité, pour les différentes bibliographies qu'il m'a procuré et pour ses encouragements, les différents conseils et discussions. Sans autant oublier, Monsieur MOSTEFAOUI Toufik pour ses enseignements et les différentes discussions ainsi que pour m'avoir fait confiance dans le projet de l'observatoire astronomique (j'espère qu'il vira le jour prochainement). Monsieur AIT AMOKHTAR Hakim pour ses enseignements et pour son rôle de chef de département qu'il faisait à merveille.

Je ne pourrais trouver les mots (car ils ne suffiront pas) pour remercier mes parents, mon grand frère Rédah, mes sœurs, mes beaux frères, mes nièces et neveux pour leur aide, leur soutien, leurs encouragements, leur patience, tout simplement un GRAND MERCI pour avoir été une famille aussi unie. Je ne remercierai jamais autant mon papa (qui est le meilleur au monde) pour les longues discussions qu'on a eu (sauf quand je te parlais de physique, j'avais l'impression que tu ne m'écoutais pas) et ma maman pour avoir aussi bien pris soin de moi (la meilleur au monde). Sans oublier mon meilleur ami et frère DJEMAA Yacine pour avoir partager avec moi les moments de joies et aider quand j'en avait besoin. Ainsi que toute ma famille.

Je tiens également à remercier les membres de notre équipe de recherche :SLIMI ouidette, Benmehdi Nassima, AIT ATHMANE Abdennour et MEDDOURI Melaaaz pour m'avoir aider quand j'avais besoin de matériels (bécher, creuset, etc) pour m'avoir encourager et soutenu. Je n'oublierai pas mes camarades : Latifa, Lilia, Imène et houcine avec qui j'ai partagé des moments uniques au laboratoire. Sans oublier Mademoiselle KESSOURI pour la programmation du four.

Comme l'occasion m'en est donnée, je vais aussi remercier mes amis du club scientifique des sciences exactes que j'ai l'honneur de présider pendant (03) ans (qui sont devenus mes meilleurs amis) : CHALLAB Nabil (merci d'être ce que tu es, un excellent ami et vivement ton retour de France), BOUCHIALLOUEN Raouf (pour les longues discussions, enfin j'ai trouvé quelqu'un qui parle plus que moi " juste pour rire ", je t'adore mon frère), OURDANI Djoudi (toujours les mots pour remonter le morale), METREF Hassina (pour tes encouragements, ta gentillesse et pour toutes les discussions qu'on a eu) et OUALI MOHAMED (pour ton exemplarité).

Je remercie tous mes ami(e)s : SAKER Karim, Walid mamou, Youba, Yazid (ma petite bande d'informaticiens fous). MOULOUDJI Sarah, MERAD Mouna, REDOUANE abdelmoumène, BELHABIB Adel et AIRADJ Rabah (pour cette très longue amitié). Mes camarades : AGGOUNE Wahib, BENZEMMOURI Youcef, TAKKA Naimi, BELKACEMI Linda, ICHELLAL Linda (pour ces magnifiques 04 ans à vos cotés). Mes amis d'arts et études (Sonia, Amel, Fatma, Hassina, Foudil, Marco, Fares, Khaled, Chafi, Mohamed et Karima). Sarah mon enseignante de guitare et mes amis de l'association pour la promotion de la culture et du tourisme (ACT).

Enfin je remercie (et je tiens à m'excuser d'avoir oublier de citer leurs noms) tous ceux qui ont contribuer de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Qu'ils trouvent ici mes sincères remerciements.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

C'est en 1959 que le célèbre physicien Richard FEYNMAN parlait pour la première fois des potentialités du monde nanométrique en disant : «There is plenty of room at the bottom»¹. Le lauréat du prix NOBEL expliquait que l'on pourrait mettre toutes les informations de l'encyclopédie Britannica sur une tête d'épingle si l'on pouvait écrire en mettant des atomes bout à bout.

Cette phrase annonça une ère nouvelle dans le domaine de la physique et plus précisément dans la physique de la matière condensée qu'on appellera "nanophysique". Plus près de 54 ans après ces déclarations, la nanophysique est en plein essor, donnant ainsi "naissance" à des applications technologiques et industrielles et par conséquent à une nouvelle technologie, nommée "nanotechnologie".

C'est dans ce cadre que sont apparues les nanostructures d'oxyde de Zinc. Mais l'intérêt pour ce composé chimique fascinant remonte à l'antiquité [1]. La poudre d'oxyde de zinc (ZnO) a été largement utilisée comme un important pigment de peinture blanche depuis près de 150 ans. Le premier composé de zinc synthétisé par l'homme, est né il y a plusieurs siècles comme un sous-produit impur de la fonte de cuivre. Depuis le début des années 1900, la poudre blanche de ZnO polycristalline a trouvé de nombreuses applications dans la technologie médicale, en particulier les produits cosmétiques et l'industrie pharmaceutique, où elle est aujourd'hui utilisée dans des lotions antibiotiques et des pommades, et en technologie dentaire comme ciments dentaires.

1. "Il y a suffisamment d'espace en bas de l'échelle"

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n peu coûteux ayant une bande interdite directe de 3,3 eV [2], qui se cristallise dans la structure hexagonale de type wurtzite ($c = 5,025$, et $a = 3,249$) [3]. Grâce à la grande énergie de liaison des excitons (60 meV) [3], ils ont des applications potentielles dans des dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires [4], guide d'onde optique [5], les diodes électroluminescentes (LED) [6]. Les films minces d'oxyde de zinc sont appliqués dans les transistors à couches minces (TFT) [7] et ont été reconnus comme matériaux Spintronic [8]. Différents capteurs de gaz, chimiques et biologiques étaient fondés sur les films minces de ZnO [9]. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes mais ils relèvent tous de procédés connus.

L'une des techniques de synthèse du ZnO est le procédé Sol-gel [10]. Connu pour sa simplicité et son utilisation des faibles températures ainsi que le faible coût des précurseurs utilisés dans le procédé, ce qui nous a poussé à l'utiliser.

De nombreux groupes de recherches essaient de trouver les paramètres de synthèse optimaux [11] afin d'améliorer les propriétés optiques et électriques de ZnO, ainsi que de parvenir à une conduction de type p en le dopant, pur but de développer ou d'améliorer certaines applications, notamment dans le domaine de l'optoélectronique. L'argent est un très bon candidat pour le dopage type p. Ainsi, le ZnO sera une bonne alternative au GaN. C'est dans cet axe que s'inscrit notre travail de mémoire de Master. Dans ce manuscrit, nous présentons l'étude de couches minces de ZnO préparées par sol-gel associée à la technique de dépôt par "dip-coating" sur des substrats en verre. Nous rapportons les effets des paramètres de synthèse en particulier l'effet du stabilisant et du dopage Argent sur les propriétés physiques et optiques des couches minces obtenues.

Ce document s'articule autour de quatre chapitres principaux :

Le premier chapitre comportera une synthèse bibliographique sur les propriétés de ZnO et ses applications sous formes de couches minces. On introduira ainsi la notion de couche mince et ses mécanismes de formation.

Le deuxième chapitre, quant à lui portera sur les différentes techniques de caractérisations et les méthodes d'élaborations, en particulier la méthode sol-gel. Dans le troisième chapitre on présentera les protocoles expérimentales et les conditions d'élaboration des couches minces de ZnO pur et dopé Argent. Finalement le quatrième chapitre portera sur la discussion des résultats obtenus à partir des analyses faites sur les échantillons préparés.

Première partie

Partie théorique

CHAPITRE 1

L'OXYDE DE ZINC : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

L'oxyde de zinc est un composé inorganique qui apparaît habituellement comme une poudre blanche, appelée "Zincite". En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain en comparaison avec le CdS [12].

Hormis ces avantages d'ordre environnemental, on lui connaît plusieurs applications dans différents domaines et disciplines scientifiques et cela est dû à ses propriétés uniques. Elles feront l'objet de ce chapitre.

1.1 Propriétés de ZnO

1.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc se cristallise sous trois structures de type : hexagonale wurtzite, zinc-blende¹ et Rocksalt² cubique (voir la figure 1.1). La structure prédominante est la wurtzite, car c'est la plus stable dans les conditions normales de température et de pression. Cette structure hexagonale, appartient au groupe de symétrie $P6_3mc$, est décrite par l'alternance de deux réseaux : Zn^{2+} et O^{2-} qui s'interpénètrent. Le zinc a un nombre de coordination égal à quatre, Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. Le résultat de l'arrangement tétraédrique des atomes dans la structure wurtzite est une structure non-centrosymétrique, ce qui provoque un moment dipolaire. Les chercheurs pensent que c'est cette caractéristique de l'oxyde de zinc wurtzite qui est à l'origine de certaines de ses propriétés uniques, telle que la piézoélectricité.

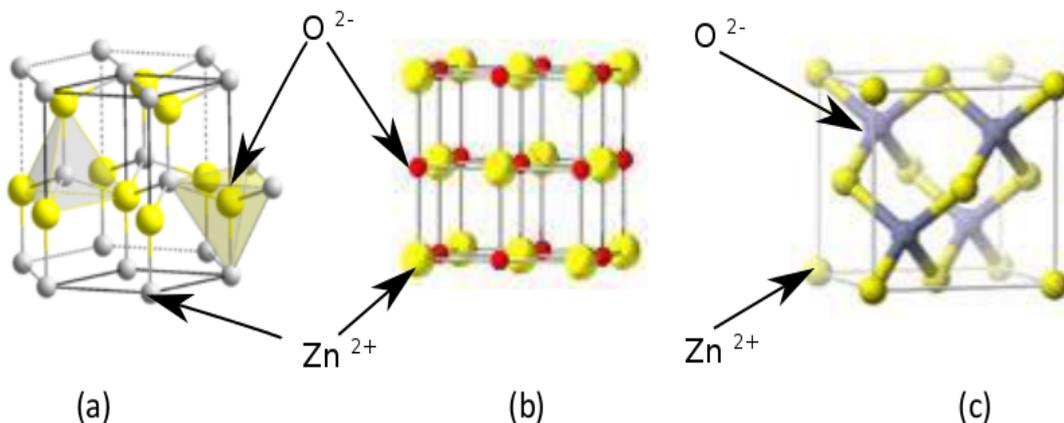


FIGURE 1.1 – Différentes structures de ZnO : (a) Wurtzite, (b) RockSalt, (c) zinc blende

Les paramètres de maille d'un réseau hexagonale de ZnO sont : $a = 3.25 \text{ \AA}$ et $c = 5.2 \text{ \AA}$. Le rapport c/a est d'environ 1.60 qui est proche de la valeur idéale pour une cellule hexagonale, c.-à-d : $c/a = 1.633$. Les cristaux d'oxyde de zinc montrent plusieurs orientations préférentielles. Pour une meilleure transparence et une bonne conductivité, l'orientation des cristaux constituant le ZnO doit se faire suivant le plan (002).

1. Quand le ZnO est déposé sur un substrat cubique
2. Structure similaire à celle de NaCl, obtenue à haute pressions

1.1.2 Propriétés électroniques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe³ de 3,37 eV (appelée aussi énergie du gap qui sépare la bande de valence de la bande de conduction) à température ambiante. La figure 1.2 représente la structure de bande du ZnO, issue de calculs DFT-LDA de LAMBRECHT, où la référence zéro correspond au maximum de la bande de valence.

Le zinc a la configuration électronique $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2$; la configuration de l'oxygène est $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$. La liaison ZnO implique une hybridation sp^3 des états électroniques.

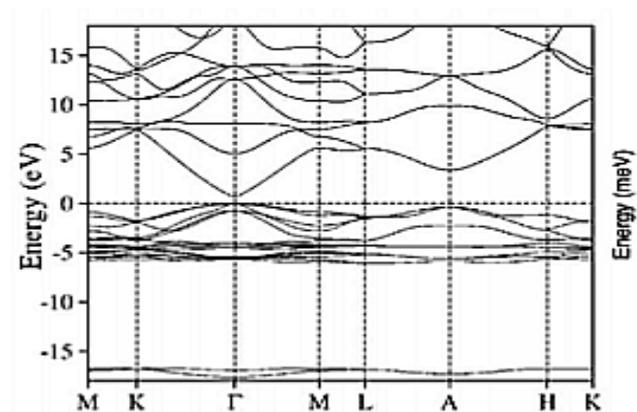


FIGURE 1.2 – Structure de bande d'énergie du ZnO [13]

1.1.3 Propriétés électriques

La conductivité naturelle du type n de ZnO est due au positionnement de quelques atomes de ZnO en sites interstitiels. La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant.

³. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coïncide au point Γ de la zone de Brillouin.

La forte concentration en électrons est attribuée à l'écart par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). La réaction de formation de ZnO (stoechiométrique) est la suivante :



1.1.4 Propriétés optiques

Pour expliquer les propriétés optiques des matériaux on s'appuie sur les phénomènes d'interaction rayonnement-matière (interaction d'une onde électromagnétique avec les électrons du matériau). Une onde électromagnétique qui interagit avec un semi-conducteur dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie du gap du matériau, se voit absorbée entièrement par ce dernier, donnant ainsi de l'énergie cinétique aux électrons de la bande de valence pour se déplacer vers la bande de conduction.

Ceci est valable aussi pour le ZnO, qui en absorbant une énergie supérieure à son énergie de gap (provenant d'un rayonnement corpusculaire ou de lumière) émet des photons caractéristiques de sa luminescence.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction d'un semi-conducteur et surtout sa variation en fonction de la longueur d'onde sont des connaissances nécessaires pour modéliser correctement un dispositif optique utilisant ce matériau. La structure wurzite du ZnO, de par son asymétrie (il possède un seul axe de rotation supérieur à 2, donc il est uniaxe), implique une anisotropie de son indice de réfraction selon la polarisation de la lumière par rapport à l'axe c du matériau, ce qui lui confère la propriété de birefringence.

On peut trouver dans la littérature [14] des valeurs précises de ce coefficient pour des longueurs d'onde autour de son maximum d'absorption.

On utilise la propriété de luminescence de ZnO dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison des excitons (60 meV).

Les propriétés optiques du ZnO peuvent être fortement influencées par la structure de bande d'énergie et aussi par les phonons dû aux vibrations du réseau (pour une meilleur compréhension des propriétés excitoniques du ZnO dopé type n, voir la référence[15]).

Il existe évidemment d'autres propriétés du ZnO, comme les propriétés : thermodynamique, mécanique, chimiques et catalytiques. Que le lecteur pourra trouver dans les références suivantes [3, 16].

1.1.5 Dopage de ZnO

La valeur de bande interdite peut varier suivant le procédé de préparation et le type de dopants et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [17 – 18].

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

- en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [19].
- en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente.

L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [17 – 18]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent

Conducteur Oxyde). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

En pratique, on obtient facilement par dopage du ZnO semi-conducteur de type n. Ce qui n'est pas le cas pour le type p, on y arrive plus facilement par des méthodes de dépôts physiques que chimiques. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par AOK et al, en 2001 [20].

1.2 Couches minces

Définition : Les couches minces sont classées comme étant des matériaux nanométriques 2D. Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres. Cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est liée au fait qu'à l'état massif on néglige généralement le rôle des surfaces limites dans les propriétés. Tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés à ces dernières qui sont prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur est faible, plus l'effet de bidimensionnalité sera prononcé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. Une couche mince est toujours déposée sur un substrat, ce qui peut influencé les propriétés du matériau final. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou sur un substrat monocristallin de silicium par exemple.

1.2.1 Formation des couches minces

La croissance des couches minces comme toute transformation de phase, obéit à des étapes de formation qui sont :

- La nucléation, qui consiste à produire les espèces (germes) de départ pour la formation de la couche. Dans le cas des films minces, la nucléation est hétérogène. Les îlots formés se développent par collisions avec des adatoms à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatoms et tendent à se développer ainsi sur la surface du substrat.
- La coalescence, un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface. Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe.
- La croissance, c'est l'étape où la structure du film mince prend forme et ainsi l'agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée.

Il existe trois modes de croissance (voir figure 1.3) [21] :

Croissance en îlots de Volmer-Weber : Se fait lorsque la liaison entre les espèces de croissance est plus importante que celle entre l'espèce et le substrat.

Croissance couche par couche de Franck-Van der Merwe : Dans ce cas la liaison espèce-substrat est plus importante que la liaison espèce-espèce. Une monocouche complète se forme puis une autre et ainsi de suite.

Croissance îlots-couche de Stranski-Krastonov : c'est une combinaison intermédiaire entre les deux modes cités plus haut. Un tel système implique la formation de contraintes, qui se développent durant la formation de la couche.

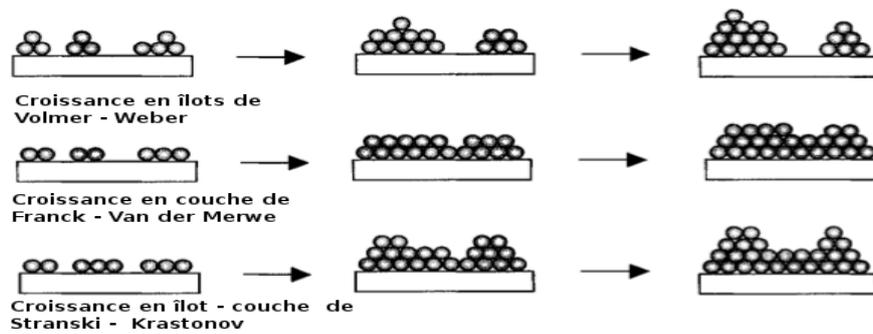


FIGURE 1.3 – Les différents modes de croissance

1.3 Applications du ZnO en couches minces

Il existe plusieurs applications pour les couches minces de ZnO, on n'en citera que quelques unes. Vue ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [22], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [23].

En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [24]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [25]. Nanto et al. [26] ont montré que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [27-28]. D'autres travaux ont indiqué que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [29] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la

transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [30] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques.

Comme TCO, il peut être utilisé comme : Ecran de contrôle tactile, comme fenêtre optique, Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...), etc.

CHAPITRE 2

MÉTHODES D'ÉLABORATION ET DE CARACTÉRISATION

Introduction

La chasse aux nouvelles applications des systèmes nanostructurés est maintenant un domaine majeur de la recherche en science et technologie des matériaux. Pour exploiter pleinement le potentiel qu'offre les nano-systèmes, il est important que de nouvelles méthodes de caractérisation et de fabrication soient mises au point, en plus de l'extension des techniques actuelles de caractérisation des échantillons de petites tailles.

Par conséquent, l'un des principaux objectifs actuels est d'adapter et de développer une gamme de techniques qui peuvent caractériser les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des systèmes nanostructurés. Les techniques à haute résolution, qui fournissent des informations locales sur l'échelle du nanomètre (microscopies en champ proche), ainsi que ceux qui ne fournissent que des mesures d'ensemble, sont toutes importantes pour obtenir une image complète des propriétés des matériaux.

2.1 Méthodes d'élaborations

Il existe plusieurs méthodes pour l'élaboration des couches minces, réparties en deux catégories :

1. Les méthodes Physiques
2. Les méthodes Chimiques

La figure 2.1, présente les différents types de procédés d'élaboration.

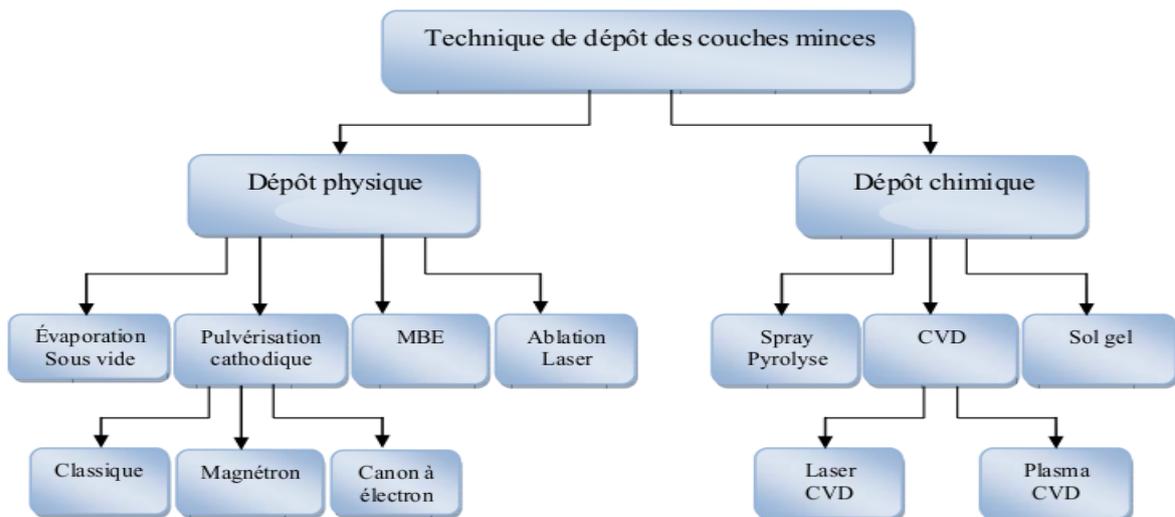


FIGURE 2.1 – Techniques de dépôt des couches minces

Dans notre travail de recherche on s'est intéressé à la méthode Sol-gel qui fera l'objet de la prochaine section.

2.1.1 Méthode Sol-gel

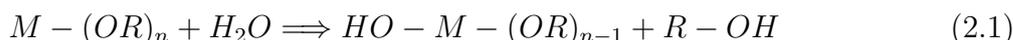
Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant : une solution à base de précurseurs, des composés métalliques ou métalloïdes, moléculaires (d'où l'homogénéité du matériau final) en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation) qui accompagnent la solution d'un état sol vers un état gel¹, le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ».

Cette méthode est une succession de réactions d'hydrolyse et de condensation :

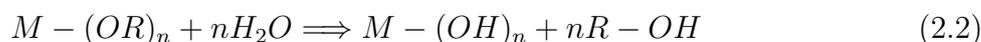
1. abréviation de gelification, qui est un réseau solide réticulé

Hydrolyse

Appelée aussi étape d'activation, l'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile². Elle commence lors de l'introduction de l'eau ou bien d'un mélange eau/alcool dans la solution contenant le précurseur. D'une façon générale la réaction d'hydrolyse se définit simplement par la formation d'un lien M-OH sur le précurseur³ comme il est présenté ci-dessous [10, 31] :



Ou bien :



Si le précurseur est un alcoxyde alors M et R, représenteront respectivement : un atome et un groupement alkyl de type C_nH_{2n+1} . Par contre, si ce dernier est un sel métallique alors M et R représenteront respectivement : un cation métallique et un anion qui lui est associé. n représente la valence de M.

On observe une consommation d'eau et une libération d'alcool dans ce genre de réaction pour former des monomères réactifs. A l'issue de l'hydrolyse, la sphère de coordination du métal est modifiée, mais sa coordinence reste inchangée. La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique. Au cours de cette étape on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation qui sera l'objet de la section suivante.

Condensation

Appelée aussi étape de propagation, elle commence souvent dès que les groupements hydroxo sont formés, avant même que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Néanmoins, on peut toujours influencer la réaction d'hydrolyse en jouant sur différents paramètres[10, 32],

2. Un composé attiré par les espèces chimiques de charge positive

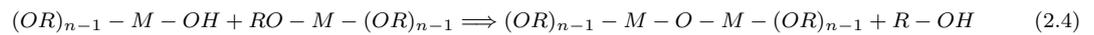
3. *i.e* un ion hydroxyle s'attache à l'atome M ou bien des groupes d'alcoxydes OR sont remplacés par des groupes hydroxyles OH

tels que : la nature du catalyseur, de son pH et du taux d'hydrolyse⁴. Ce dernier est noté W [33], h [10], r [31] ou bien R_w [34], défini par l'équation suivante :

$$R_w = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_n]} \quad (2.3)$$

Lorsque deux alcoxydes sont partiellement ou totalement hydrolysés, ils peuvent réagir entre eux suivant des réactions de substitution nucléophile (les ligands hydroxyles (-OH) sont de bons groupes nucléophiles) pour permettre la croissance des chaînes par formation de ponts M-O-M par élimination d'eau (H_2O) ou d'alcool (ROH) via une réaction d'oxolation ou d'alcoxolation :

Alcoxolation : La réaction s'établit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un est partiellement hydrolysé et l'autre non hydrolysé suivant la réaction suivante :



On peut donner un exemple, représenté dans la figure suivante, d'une alcoxolation qui se produit entre un alcoxyde hydrolysé de type $M(OR)_3(OH)$ et un autre non hydrolysé de type $M(OR)_4$:

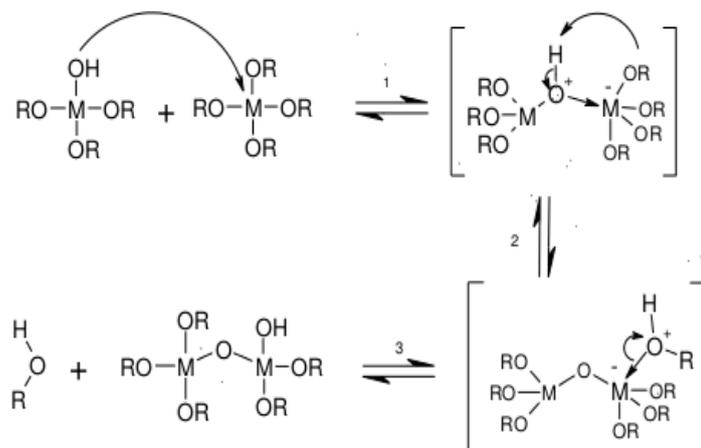
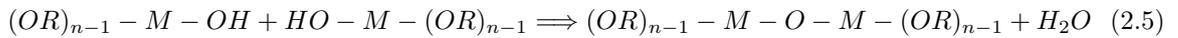


FIGURE 2.2 – exemple d'une réaction d'alcoxolation

4. Qui est un rapport molaire

Oxolation : Appelée aussi déshydratation, elle se produit entre deux alcoxydes métalliques partiellement hydrolysés. C'est la même réaction que l'alcoxolation mais avec élimination d'une molécule d'eau.



On peut citer comme exemple deux alcoxydes métalliques hydrolysés, comme le montre la figure 2.3, ci-après.

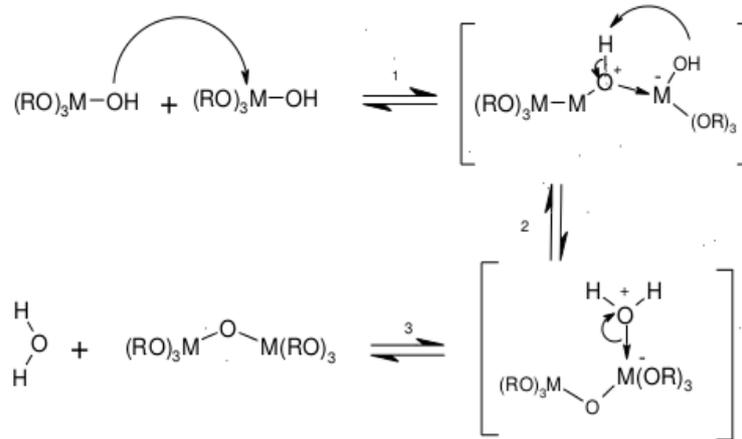


FIGURE 2.3 – exemple d'oxolation

Tout comme l'hydrolyse, la réaction de condensation change la sphère de coordination du métal mais sa coordinence reste inchangée. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

Transition sol-gel

Comme son nom l'indique la transition sol-gel est l'étape du changement de phase, d'un état liquide vers un état solide. Sous l'effet des réactions d'hydrolyse et de condensation, les monomères s'agrègent tridimensionnellement pour former des particules puis des amas de particules et enfin des agrégats. Par poursuite de ces réactions, ces entités se lient en des chaînes ramifiées pour aboutir à un macro-agrégat. Cette évolution structurale s'accompagne de modifications du comportement rhéologique de la solution. En effet, sa viscosité augmente lentement et tend brusquement vers l'infini : le sol ne s'écoule plus si on renverse le récipient

qui le contient⁵. C'est à ce moment précis que l'on considère le gel comme formé.

La figure 2.4 montre l'évolution de la viscoélasticité du gel. La viscosité devient infinie, alors que la constante élastique G tend vers sa valeur maximale.

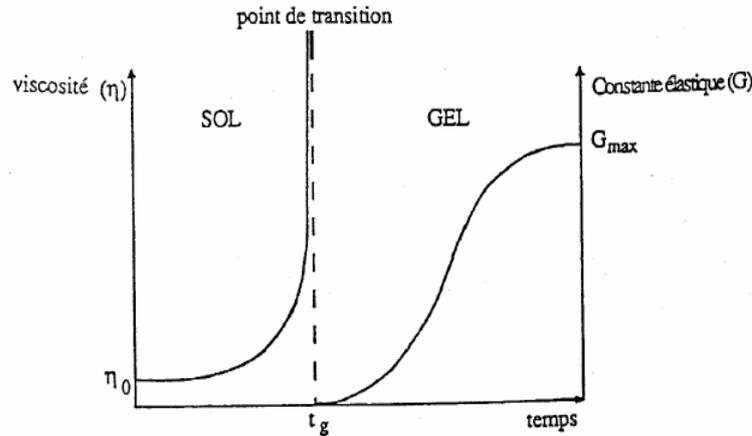


FIGURE 2.4 – Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel en fonction du temps

Le temps nécessaire à l'obtention du gel après ajout d'eau est appelé temps de gélification, noté t_g , il a été défini pour la première fois par WINTER [35 – 36]. Ce temps de gel est mesuré classiquement par des méthodes rhéologiques de type *Couette* à basse fréquence entre 0,1 et 10 Hz. Néanmoins, une alternative a été proposée : les méthodes acoustique, comme le décrit G. ROBIN et al dans un article publié à l'occasion du 10^{ème} Congrès Français d'Acoustique[37].

Comme toutes réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel le pH, la nature du solvant, la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeux.

Techniques de dépôt

Le procédé sol-gel permet de mettre le matériau final sous diverses formes, parmi lesquelles les monolithes (matériaux massifs de quelques mm^3 à quelques dizaines de cm^3) et

5. C'est ce qu'on appelle le point de transition

les films minces (de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres d'épaisseur). Différentes techniques permettant la formation d'une couche homogène en phase liquide sont recensées dans la littérature.

Le choix de la méthode de dépôt dépend essentiellement des caractéristiques du substrat (sa géométrie, sa taille, ...). Les principales techniques de dépôt dans le cadre du procédé sol-gel sont les suivantes : Dip-coating et Spin-coating.

Dans ce qui suit nous nous intéresserons qu'au dépôt par dip-coating.

Dip-coating (Trempage-Retrait)

Appelée aussi trempage-retrait (figure 2.5), cette méthode consiste à plonger un substrat dans une solution et à le retirer à vitesse constante pour obtenir un film d'épaisseur uniforme. Le dispositif de dip-coating est installé en salle blanche afin d'éviter la présence de poussières sur les dépôts.

C'est la méthode la plus répandue et la plus aisée à mettre en œuvre pour déposer des films sur des substrats. L'avantage est que les supports utilisés peuvent présenter des géométries variées et complexes. Les épaisseurs des films sont contrôlées par la viscosité de la solution, sa densité (concentration), la tension d'interface liquide-vapeur, la gravité et la vitesse de dépôt [10, 38].

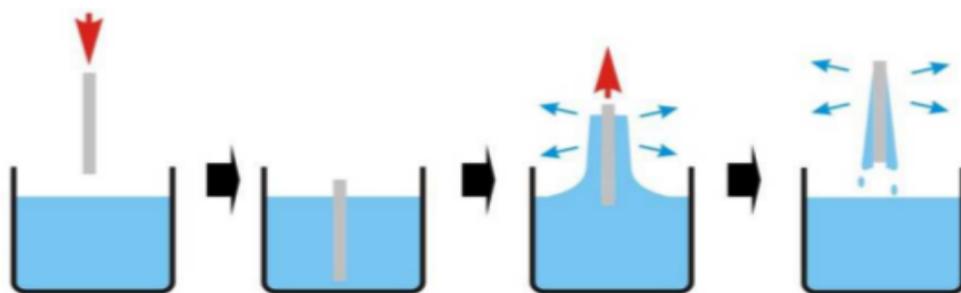


FIGURE 2.5 – Schéma général du Dip-coating

Cependant, quand la viscosité η du liquide et la vitesse de tirage U_0 sont suffisamment élevées pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur déposée h est celle qui équilibre la force de tirage et la force de pesanteur g [10, 38, 39] :

$$h = C_1 \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

Où C_1 est une constante égale à 0,8 pour les liquides Newtoniens.

En fait, dans la plupart des systèmes sol-gel, les vitesses de tirages sont lentes et l'équilibre est modulé par le rapport entre la force de tirage et la tension superficielle γ_{LV} selon la relation (2.7) de Landau-Levitch suivante [10, 38, 39] :

$$h = 0.94 \frac{(\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2.7)$$

Avec : η la viscosité du milieu, U_0 la vitesse de retrait ($m.s^{-1}$), γ_{LV} la tension superficielle liquide /vapeur, ρ la masse volumique du milieu ($kg.m^{-3}$) et g la gravité ($m.s^{-2}$).

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler le long du substrat (drainage). A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux. Ce procédé se divise en (05) étapes : l'immersion, le début du tirage, le dépôt, l'écoulement par gravitation (drainage) et l'évaporation.

La figure 2.6 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating. Ces changements sont produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques se produisent simultanément.

L'épaisseur du film augmente donc avec la vitesse de tirage et la viscosité du sol, et diminue avec la tension d'interface. Cette dernière dépend de la température et de l'humidité. L'épaisseur peut donc être modifiée en jouant sur ces différents paramètres.

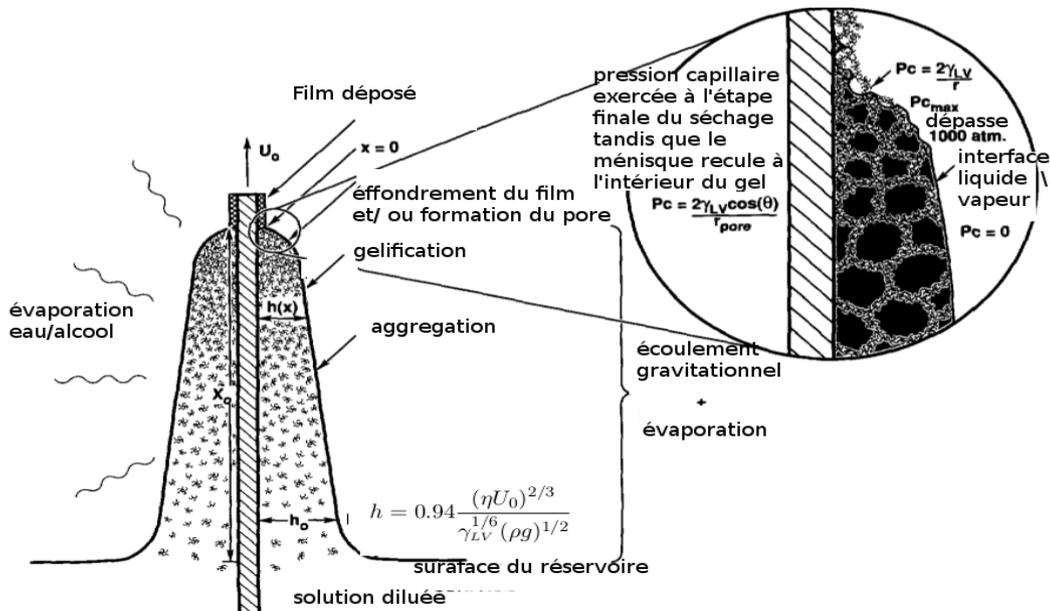


FIGURE 2.6 – Les différentes étapes du Dip-coating [38]

2.2 Techniques de caractérisation

Il en existe plusieurs, on en citera que celles utilisées pour les besoins de notre travail de recherche.

2.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

Les rayons X, ayant une longueur d'onde λ de l'ordre de 1 \AA , peuvent être diffractés par les structures tripériodiques que constituent les cristaux. En effet, des maxima d'interférences (pics de diffraction) apparaissent dans certaines directions des rayons X diffusés par le cristal. Ces directions sont données par les conditions de Laüé, dont on peut déduire la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

où θ est le demi-angle de diffusion, d_{hkl} la distance entre plans (hkl) et n un entier positif. Les intensités du maximum des pics sont proportionnelles au facteur de structure, qui est l'amplitude diffusée par les atomes de la maille du cristal.

Les interférences sont constructives lorsque les maxima d'amplitude s'additionnent, c'est-à-dire que les maxima d'ondes différentes arrivent en même temps aux mêmes points de

l'espace. Autrement dit, la différence de marche entre deux ondes doit être égale à un nombre entier de longueurs d'onde $n\lambda$, comme le montre la figure 2.7.

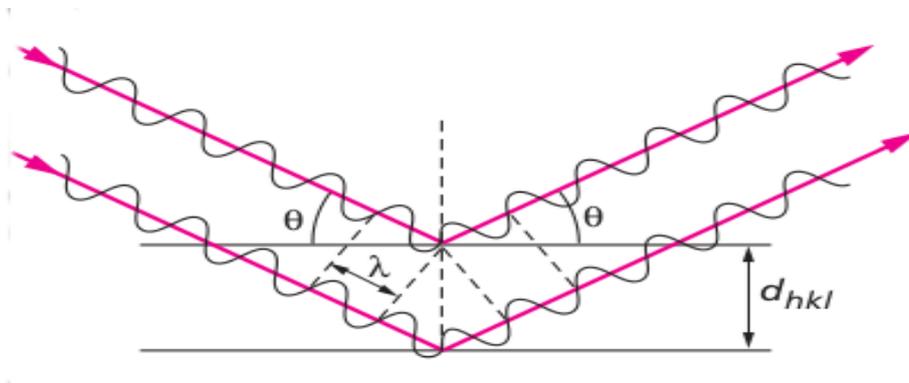


FIGURE 2.7 – Réflexion sur les plans réticulaires (hkl).

Il existe de nombreuses techniques d'obtention des spectres de diffraction X issues de trois méthodes : la méthode du cristal tournant, la méthode de Laüe (utilisant toutes deux un monocristal) et la méthode Debye-Scherrer (diffraction sur poudre cristalline).

Le diffractomètre utilisé dans notre étude est de type Bragg-Brentano (figure 2.8), c'est un montage très courant car il est d'une grande précision (des déplacement de $1/100^\circ$).



FIGURE 2.8 – Diffractomètre Bragg-Brentano

2.2.2 Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Le principe du MEB consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exacte-

ment synchronisé avec celui du faisceau incident. En pénétrant dans l'échantillon, ce dernier interagit avec les électrons de l'échantillon, comme le montre la figure 2.9.

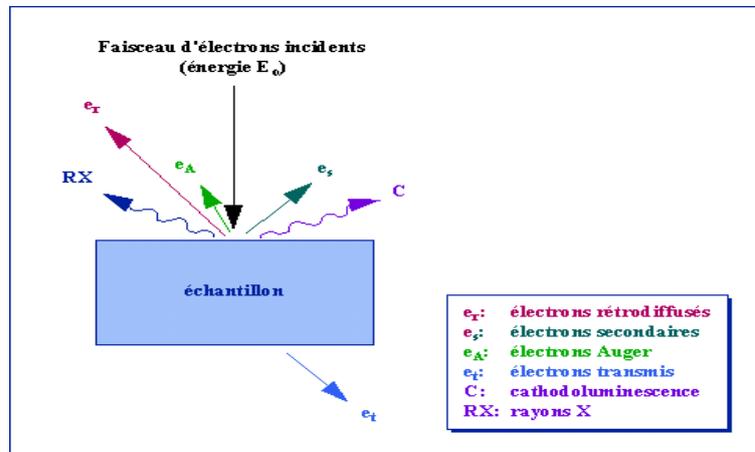


FIGURE 2.9 – Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

Il y aurait ainsi des rayonnements électromagnétiques et des électrons qui vont être produit. Ces derniers forment ce qu'on appelle une poire d'interaction (figure 2.10) et vont servir pour la formation des images de l'échantillon étudié.

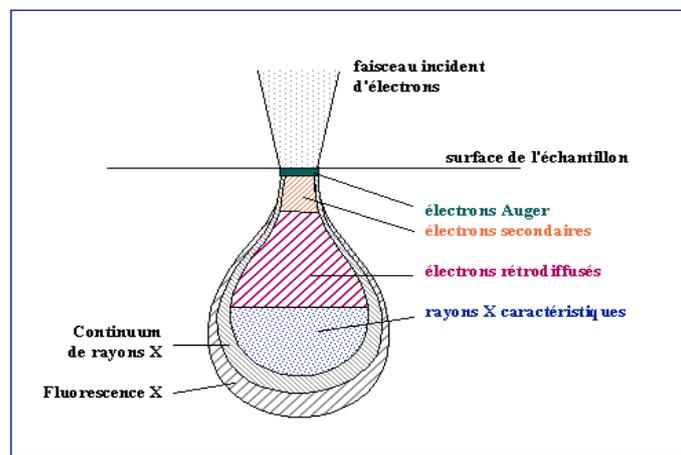


FIGURE 2.10 – Poire d'interaction

Les électrons secondaires donnent une idée sur le relief de l'échantillon analysé, les électrons rétro-diffusés quant à eux, montrent des images contrasté (contraste chimique : les éléments les plus lourds apparaissent en blanc, quant aux éléments légers ils apparaissent en

noir, les éléments de masse atomique intermédiaire apparaissent en gris). Les électrons Auger sont plus utilisés pour visualiser les liaisons chimiques.

2.2.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le principe de l'AFM illustré sur la figure 2.11 consiste à approcher une pointe de la surface à étudier et de mesurer la force d'interaction entre l'atome du bout de la pointe et chacun des atomes de la surface dans une atmosphère normale, sous vide, mais aussi en milieu liquide. La force entre les derniers atomes de la sonde et des atomes de surface détermine la position des atomes de l'échantillon. De plus, la force n'est pas déterminée seulement par les deux atomes en face, mais aussi dans une moindre mesure par les atomes voisins comme l'indique schématiquement la figure 2.11.

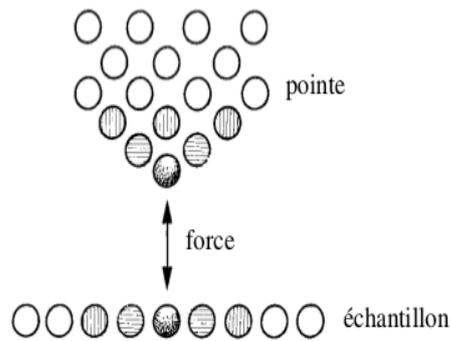


FIGURE 2.11 – La force exercée entre l'atome au bout de la pointe et l'échantillon (AFM).

Plusieurs atomes contribuent à la force totale mesurée parce que les forces de Van der Waals ont une portée d'action relativement large qui s'étend entre quelques nm et une dizaine de nm. Elles varient dans un rapport $1/z^6$ où z est la distance entre deux atomes. Cela explique la résolution habituellement inférieure à celle d'une sonde à effet tunnel.

Quand deux atomes se font face, l'un sur la pointe et l'autre à la surface, ils s'attirent par interaction de van der Waals ou se repoussent selon la distance les séparant. La mesure de la déflexion du bras de levier est reliée à la force (F_N) d'interaction pointe-surface, selon la loi de Hooke (relation 2.8) [40] :

$$F_N = -k_N \cdot \delta z \quad (2.8)$$

où k_N est la constante de ressort du levier (en N/m) et δz la variation de la distance entre la pointe du levier et la surface.

La déflexion est mesurée soit à l'aide d'un microscope à effet tunnel qui utilise le levier comme échantillon ou par interférométrie optique ou plus simplement par la réflexion d'un faisceau laser. Le faisceau laser (figure 2.12) est réfléchi sur le levier puis sur un miroir qui renvoie le faisceau sur deux photodiodes. La différence de courant mesurée entre les deux photodiodes représente la déflexion du levier.

Selon la loi de Hooke (équation 2.8), la force interatomique F_N est proportionnelle à $k_N \cdot \delta z$. Pour être non destructive, F_N doit être inférieure à 10^{-11} N pour les molécules biologiques et 10^{-9} N pour les surfaces dites dures. Le levier possède une longueur L entre 100 et 200 μm et est terminé par une pointe fine large de quelques atomes. Plusieurs types de pointes avec des rayons de courbure et des longueurs différentes sont utilisées selon la topographie de l'échantillon et le problème à résoudre.

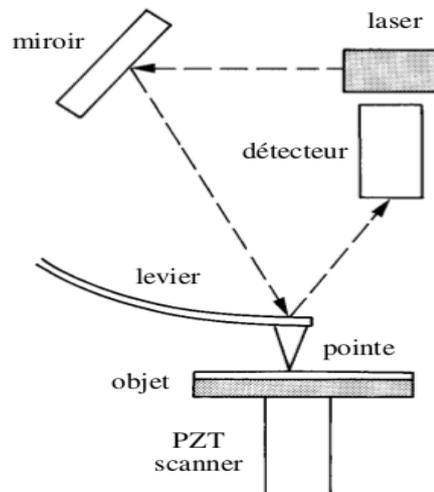


FIGURE 2.12 – Schéma de principe d'un microscope à force atomique avec détection par réflexion d'un faisceau laser.

Il existe (03) modes de mesures (figure 2.13) : Contact, non contact et tapping(déflexion).

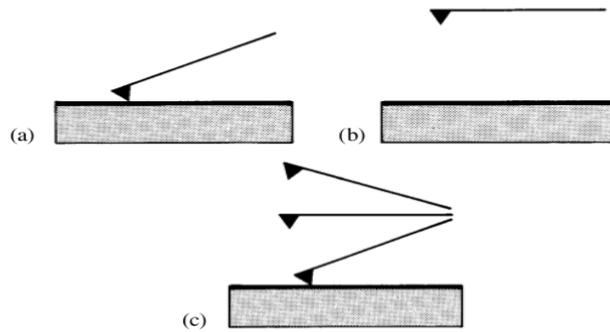


FIGURE 2.13 – Trois modes de fonctionnement : (a) contact, (b) non-contact, (c) tapping.

2.2.4 Profilométrie

Le profilomètre mécanique (à contact), est basé sur la contact physique entre une pointe en diamant et la surface à mesurer. Un capteur solidaire de la pointe mesure la position verticale Y lorsqu'on la déplace horizontalement (axe X) sur la surface à étudier, ce qui nous permet ainsi d'établir le profil $Y=f(X)$ de la surface.

Le graphe obtenu à partir du profilomètre nous permet de mesurer l'épaisseur de notre échantillon et sa rugosité. le profilomètre utilisé dans notre travail est de type mécanique Dektak 150, représenté dans la figure 2.14.

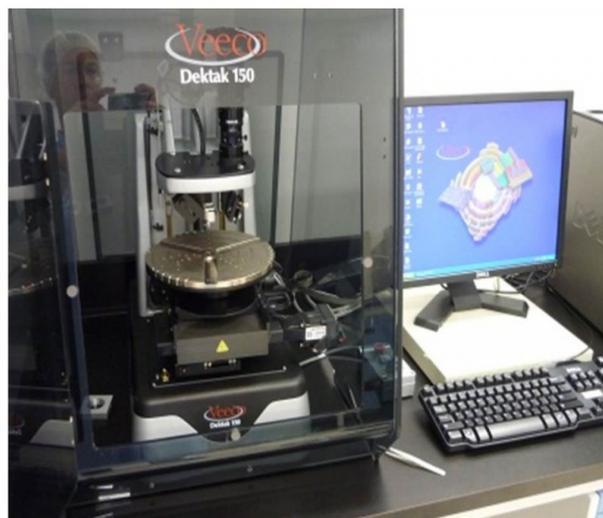


FIGURE 2.14 – Profilomètre Dektak 150

2.2.5 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique.

Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur.

Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [41].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques. Les courbes de transmission et d'absorption des couches minces étudiées sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Visible de type Safas UV mc²(figure 2.16). Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 150 nm et 1050 nm.



FIGURE 2.15 – Uv-Visible de marque Safas

Le schéma de principe du spectrophotomètre est représenté sur la figure 2.17.

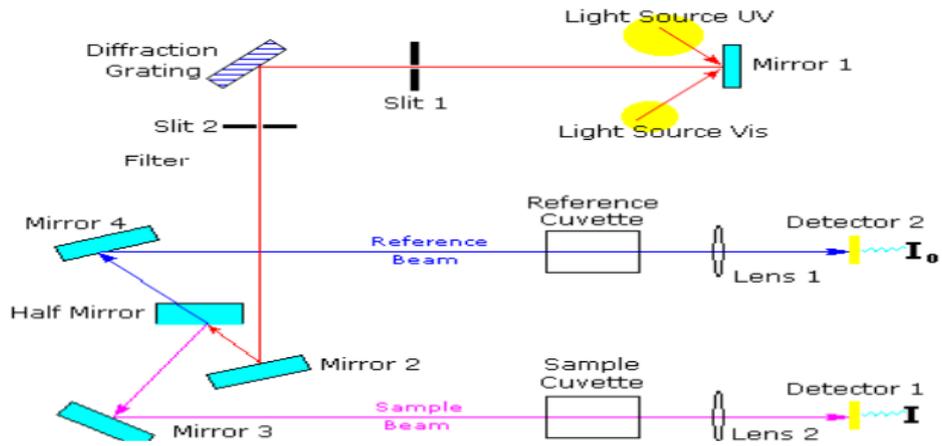


FIGURE 2.16 – Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau.

Deuxième partie

Partie expérimentale

CHAPITRE 3

ÉLABORATION DES COUCHES MINCES DE ZNO

Introduction

On a élaboré au cours de notre travail des couches minces de ZnO pur et dopé argent avec la méthode sol-gel sous des conditions expérimentales bien précises.

Ce chapitre a pour but de décrire ces conditions expérimentales. Il est partager en deux parties succinctes mais complémentaires, l'une portera sur l'élaboration des couches minces de ZnO pur avec différents rapports molaires entre le stabilisant et le précurseur, dans le but d'étudier l'effet de ce dernier sur les propriétés physiques des couches minces élaborées et l'autre partie portera quant à elle sur l'élaboration des couches minces de ZnO dopé argent avec différentes concentrations d'argent.

3.1 Élaboration des couches minces de ZnO pur

Pour élaborer nos couches minces de ZnO avec le procédé sol-gel, nous avons d'abord préparé quatre (04) solutions de ZnO pur avec différents rapports molaire entre le stabilisant et le précurseur. Pour se faire on a procédé comme suit :

Pour un volume d'éthanol absolu de 20 ml et une concentration de 0,75 M de notre solution de départ on a ajouté une masse de 3,2926 g du précurseur (Acétate de Zinc dihydraté de formule chimique : $[Zn(OOCCH_3, 2H_2O; ZnAC)]$), déduite par la relation suivante :

$$m(g) = M(g/mol) \times C(mol/L) \times V(ml) \quad (3.1)$$

Avec :

$M = 219,51$ g/mol, masse molaire de l'Acétate de Zinc dihydraté

$C = 0,75$ mol/L, concentration de la solution souhaitée

$V = 20$ ml = 20×10^{-3} l, volume du solvant (éthanol absolu)

En ce qui concerne le stabilisant, on a choisi d'utiliser le monoéthanolamine (MEA), avec un volume différent qui suit le rapport molaire défini par :

$$r = \frac{[MEA]}{[ZnAC]} \quad (3.2)$$

Les différents volume du MEA sont rapportés dans le tableau 3.1.

TABLE 3.1 – Les différents volumes du stabilisant en fonction du rapport r

r	0.5	1	1.5	2
V_{MEA} (ml)	0.45	0.90	1.35	1.80

3.1.1 Protocole expérimentale

Première solution (r = 0,5) : Dans une fiole de 25ml, on dissous une masse de 3,2926 g de ZnAC avec 20ml d'éthanol absolu sous agitation magnétique à 60 °C après quelques

minutes (environ 2 minutes), on remarque une coloration blanchâtre de la solution. On rajoute un volume de $0,45\text{ml}$ de MEA avec une pipette (goutte à goutte). On remarque directement après l'ajout du MEA que la coloration de la solution devient limpide. On laisse agiter pendant 2 heures.

Ce même protocole est suivi pour la préparation des trois autres solutions en prenant compte de la variation du volume du MEA (Tableau 3.1) pour différents rapports molaire r . Les mêmes remarques ont été observées. Après avoir préparé les quatre solutions, on les a laissés vieillir pendant 3 jours.

La qualité de la couche mince dépend de plusieurs paramètres, l'un des plus importants est bien sûr la qualité du substrat, l'adhérence et la propreté de cette dernière en dépend. Son nettoyage est donc une étape cruciale, par conséquent, il faut éliminer toute trace de poussière et toutes sortes de saletés. Il faut aussi s'assurer que ce dernier ne comporte pas de défauts (rayures et déformations).

3.1.2 Lavage des substrats

Avant de déposer la solution sur des substrats de verre on a d'abord fait une sélection minutieuse concernant leur planéité à l'aide du profilomètre, car cela nous facilitera par la suite la mesure de l'épaisseur des couches obtenues. Puis on les a lavés avec le protocole suivant :

- * on les a lavés avec du détergent (Isis liquide) puis rincés avec de l'eau,
- * on les a mis dans un grand bûcher qui contient de l'éthanol le tout mis dans un bain à ultrason pendant 15 minutes,
- * on les rincés avec de l'eau distillée,
- * on les a mis dans un grand bûcher qui contient cette fois-ci de l'acétone le tout mis dans un bain à ultrason pendant 15 minutes,
- * on les a rincés abondamment avec de l'eau distillée,
- * et on les a séchés dans une étuve à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une demi-heure,

Une fois ces étapes terminées on passe aux dépôts. La méthode choisie est bien sûr le dépôt par dip-coating¹.

3.1.3 Dépôt par Dip-coating

Le dip-coater qu'on a utilisé, dont la marque est "KSV Dip Coater" de l'industrie "KSV Instruments", est présenté sur la figure 3.1. Il est manipulé à l'aide d'un ordinateur lequel nous permet d'enregistrer la séquence de dépôt qui consiste en cette combinaison de chiffres :

ligne 1 : {1 - 28 15 60}

ligne 2 : {1 10 15 20}

Ces chiffres représentent respectivement :

* Pour la première ligne : le numéro de la séquence, le volume qu'a parcouru le substrat en *mm* (le signe "-" est dû au fait qu'on pris la surface de la solution comme le niveau le zéro), la vitesse d'immersion en *mm/min*, le temps d'immersion en *seconde*.

* Pour la deuxième ligne : le numéro de la séquence, la position au dessus de laquelle se positionnera le substrat une fois retiré par rapport à la surface de la solution(en *mm*), la vitesse de retrait en *mm/min*, le temps que doit rester le substrat au dessus de la surface de la solution en *seconde*.



FIGURE 3.1 – Dip-Coater KSV

1. Voir chap.2, sec. 2.1.1

On a élaboré (08) échantillons contenant (08) couches. La durée de dépôt s'est étalée sur (03) jours à raison de trois couches déposées en moyenne par jour pour les huit substrats. Après chaque couche déposée un séchage dans une étuve à 200 °C pendant une durée de 15 minutes est opéré.

Pour la formation de ZnO un recuit est indispensable. Pour étudier l'effet du temps de recuit sur les propriétés physique des couches minces élaborées, on a recuit quatre (04) de nos échantillons à 500 °C pendant 2 heures avec un gradient de 5 °C/min et les quatre autres sont recuits à la même température mais pendant une durée de 4 heures. Les figures (3.2 et 3.3) décrivent les différents paliers utilisés dans le recuit pour les deux cas.

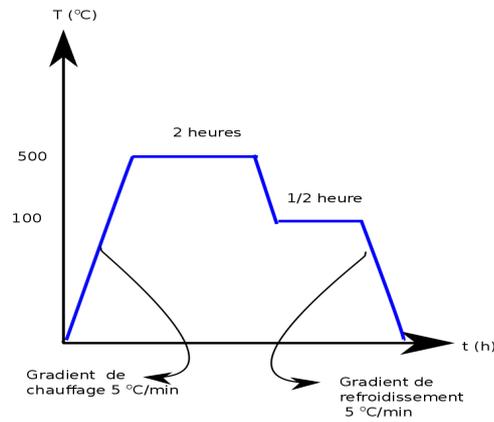


FIGURE 3.2 – Calcination pendant 2 heures

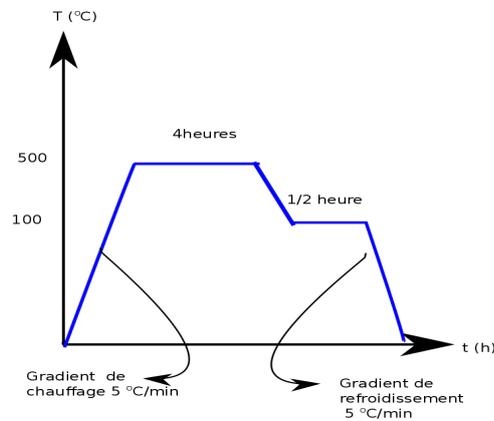


FIGURE 3.3 – Calcination pendant 4 heures

Dans ce qui suit, on a gardé un rapport $r = 2$ pour l'élaboration des couches minces de ZnO dopé argent. Ce choix sera justifié dans le chapitre 4.

3.2 Élaboration des couches minces de ZnO dopé Ag

Afin d'étudier l'influence du dopage sur les propriétés physique de ZnO, des couches minces de ZnO dopé Argent ont été élaborées avec des différentes concentrations en élément dopant (*i.e* : 1%Ag, 2%Ag, 3%Ag et 4%Ag). On a choisi comme source de dopage les Sulfates d'Argent de formule chimique Ag_2SO_4 . Pour se faire on a suivi le protocole décrit ci-dessous.

3.2.1 Protocole expérimentale

Solution de ZnO dopé 1%Ag : Dans une fiole de 25 ml, on a dissous 3,2926g d'Acétate de Zinc (ZnAC) et une masse de 0,0467 g de Ag_2SO_4 dans 20,2ml d'éthanol absolu sous agitation magnétique à 60 °C après quelques minutes (environ 2 minutes), on remarque une coloration blanchâtre de la solution. On rajoute un volume de 1,80ml de MEA avec une pipette (goutte à goutte). On remarque directement après l'ajout du MEA que la coloration de la solution devient limpide. On laisse agiter pendant 2 heures.

Le même protocole est suivi pour la préparation des autres solutions en tenant compte de la variation de la masse de Ag_2SO_4 suivant le pourcentage de dopage et la compensation par un volume d'éthanol absolu pour garder la même concentration c'est à dire 0,75 M. Le tableau 3.2 résume les différentes masses et volumes utilisés pour la préparation des trois autres solutions.

TABLE 3.2 – Les masses et volumes utilisés pour la préparation des autres solutions

Teneur en argent	m_{ZnAC} (g)	V_{MEA} (ml)	$m_{Ag_2SO_4}$ (g)	$V_{éthanol}$ (ml)
1% Ag_2SO_4	3,2926	1,80	0,0467	20,2
2% Ag_2SO_4	3,2926	1,80	0,0935	20,4
3% Ag_2SO_4	3,2926	1,80	0,140	20,6
4% Ag_2SO_4	3,2926	1,80	0,187	20,8

Après avoir préparé les quatre solutions on les a laissé vieillir pendant 11 jours. Puis on a suivi le même protocole de lavage décrit dans la sous-section 3.1.2 et les mêmes conditions de dépôt décrites dans la sous-section 3.1.3.

On a élaboré huit (08) échantillons contenant douze (12) couches chacun. La durée de dépôt s'est étalée sur (03) jours à raison de quatre (04) couches déposées en moyenne par jour pour les huit substrats. Après chaque couche déposée un séchage dans une étuve à 200 °C pendant une durée de 15 minutes est opéré. Une fois les dépôts terminés, on leur fait subir un recuit dans un four à une température de 500 °C pendant une durée de 2 heures.

Par soucis de comparaison entre les couches minces de ZnO dopé Ag et les couches minces de ZnO pur, on a élaborer dans les mêmes conditions (*i.e* : $r = 2$, nombre de couches = 12, temps de vieillissement = 11 jours) un échantillon de ZnO pur en couches minces.

Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de ZnO pur et dopé Ag élaborées par voie sol-gel déposées par la méthode dip-coating dite de trempage-retrait.

Nous allons aussi nous intéresser à l'influence du temps de recuit, à la variation du rapport molaire du stabilisant (MEA) par rapport au précurseur (acétate de zinc) et à l'influence de la concentration en élément dopant sur ces propriétés.

4.1 Effet du stabilisant sur les propriétés des couches minces de ZnO pur

Afin d'étudier l'influence du rapport molaire " r " entre le stabilisant et le précurseur on a fait passer nos échantillons par une série d'analyses. ces dernières vont êtres discutées et feront l'objet des prochaines sections.

4.1.1 Effect du rapport " r " sur l'épaisseur des couches minces de ZnO pur

À l'aide du profilomètre Dektak 150 on a pu mesurer l'épaisseur des couches minces de ZnO pur (figure 4.1). On remarque que leur épaisseur varie proportionnellement à la variation du rapport molaire " r ". Cela est certainement dû au fait qu'en augmentant le rapport molaire " r " on augmente le volume du stabilisant (MEA) qui fait diminuer la fonctionnalité du ZnO et favorise ainsi sa formation après recuit, ce qui fait augmenter l'épaisseur des couches minces.

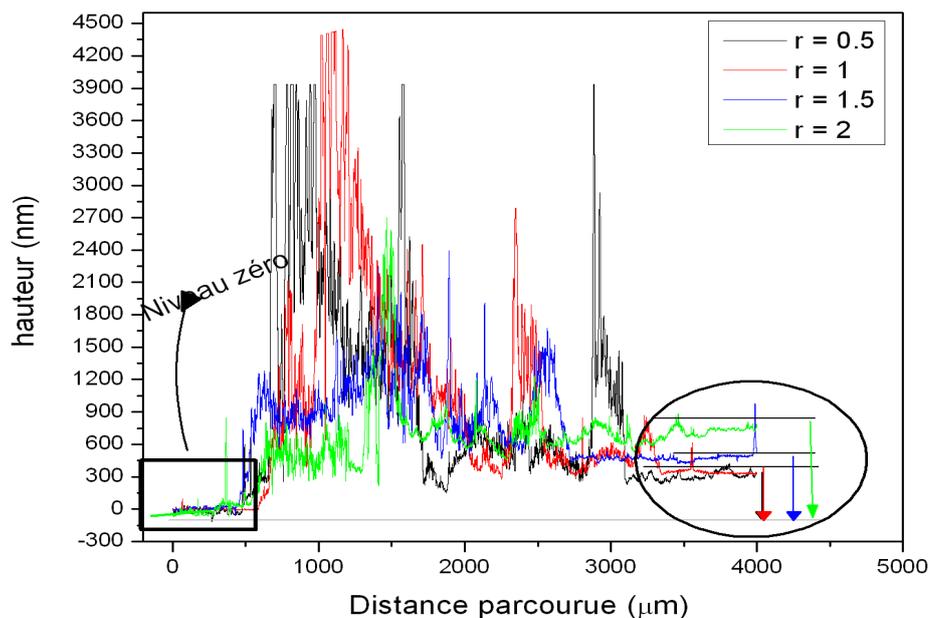


FIGURE 4.1 – Épaisseurs des couches minces de ZnO pur

La différence entre la surface du substrat (pris comme étant le niveau zéro, figure 4.1) et le dépôt (représenté avec un cercle sur la figure 4.1) nous donne les épaisseurs des couches minces élaborées qui sont représentées avec des flèches sur la figure 4.1 (respectivement suivant la couleur de chaque spectre). Ces épaisseurs sont rapportées dans le tableau 4.1.

TABLE 4.1 – Variation de l'épaisseur des couches minces de ZnO pur en fonction du rapport molaire " r "

rapport molaire	l'épaisseur : d (nm)
r = 0.5	330
r = 1	335
r = 1.5	480
r = 2	730

Les pics apparaissant sur la figure 4.1 dans la zone prise comme niveau zéro sont dus aux impuretés présentes sur le substrat et ceux situés entre les deux zones (surface du substrat et surface de dépôt) sont dus aux effets capillaires du sol (effets des bords).

4.1.2 Effet du stabilisant sur la structure cristalline des couches minces de ZnO pur

Les spectres DRX des couches minces de ZnO pur avec différents rapports molaires (r = 0.5, 1, 1.5 et 2) sont présentés sur la figure 4.2. Ces couches présentent une structure polycristalline de ZnO, et aucune phase additionnelle n'est détectée.

L'indexation des raies de diffraction donne les plans cristallographiques suivants (100), (002), (101), de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO dont les paramètres de maille sont $a = 3.249 \text{ \AA}$, $c = 5.205 \text{ \AA}$. (fiche ASTM N° : 00-005-0664)

On remarque que l'intensité du pic (002) situé autour de l'angle 34° , augmente proportionnellement avec l'augmentation du rapport molaire " r ", ceci signifie que la croissance des cristallites se fait suivant ce plan qui est perpendiculaire au substrat (correspondant à l'axe c).

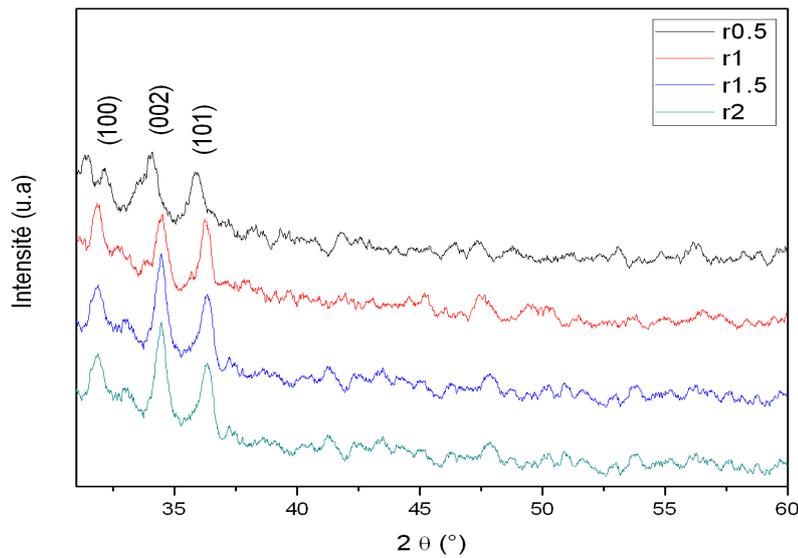


FIGURE 4.2 – Spectre de diffraction X des couches minces de ZnO pur préparées par voie sol-gel

4.1.3 Effet du stabilisant sur la morphologie des couches minces de ZnO pur

La morphologie des différents films a été observée par microscope électronique à balayage (MEB). Les images obtenues nous renseignent sur l'homogénéité des films élaborés, et la morphologie des grains.

On remarques d'après les images MEB obtenues (figure 4.3), une bonne homogénéité des couches minces de ZnO pur élaborées et qu'elles sont mieux densifiées lorsque le rapport molaire " r " augmente.

On remarque aussi d'après les images (figure 4.4) que les grains sont de forme sphériques et qu'il y a une bonne dispersion de taille. D'autre part, les grains formant les couches ont

des tailles inférieures à 50 nm. il faut souligner que les grains visibles par MEB sont formés par plusieurs cristallites.

En général, la rugosité de la surface est une propriété intéressante dans la plus part des solides et joue un rôle très important dans la physique des couches minces.

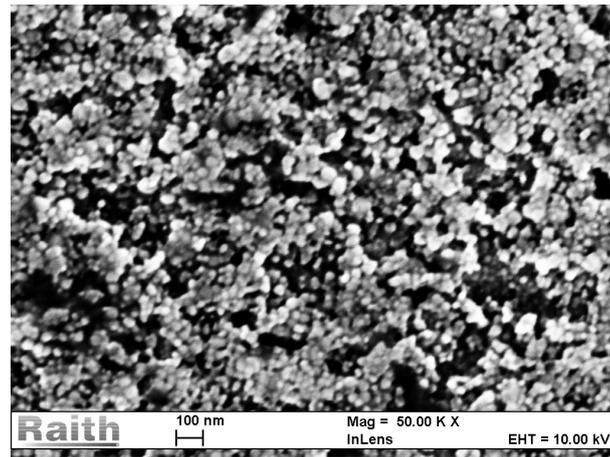
La rugosité moyenne quadratique, appelée " RMS " (Roughness Mean Square), des différents échantillons a été calculé à partir des images AFM (figure 4.5) obtenues par le microscope Nanosurf easyScan E-line.

Les différentes rugosités sont rapportées dans le tableau 4.2. On remarque que la rugosité diminue avec l'augmentation du rapport molaire " r ". Les rapports $r = 1.5$ et $r = 2$ montrent de très faibles rugosités.

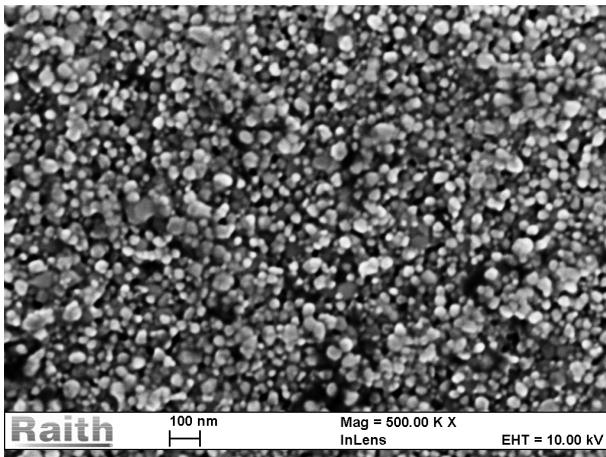
TABLE 4.2 – RMS en fonction du rapport molaire "r"

rapport molaire	$r = 0.5$	$r = 1$	$r = 1.5$	$r = 2$
RMS (nm)	13,18	12,23	6,60	7,48

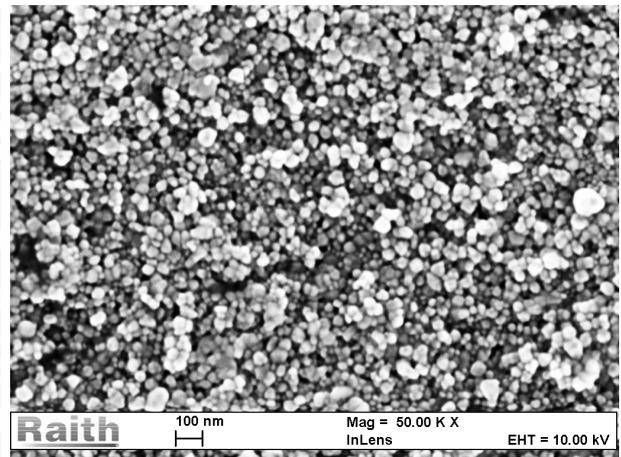
Ces images MEB et AFM confirme notre hypothèse émise dans la sous-section précédente selon laquelle : quand on augmente le volume du stabilisant MEA (*i.e* : l'augmentation du rapport molaire " r ") on favorise la création de ZnO et ainsi on remarque que l'épaisseur des couches minces augmente ce qui donne une bonne homogénéité de la surface.



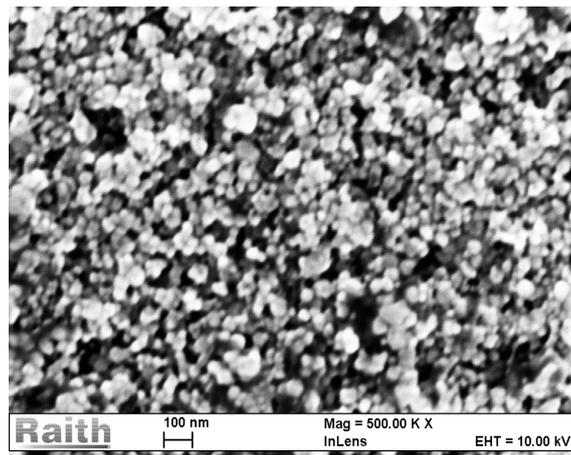
(a)



(b)

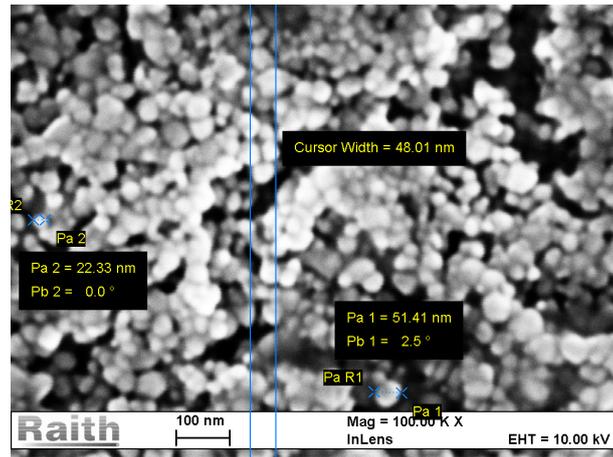


(c)

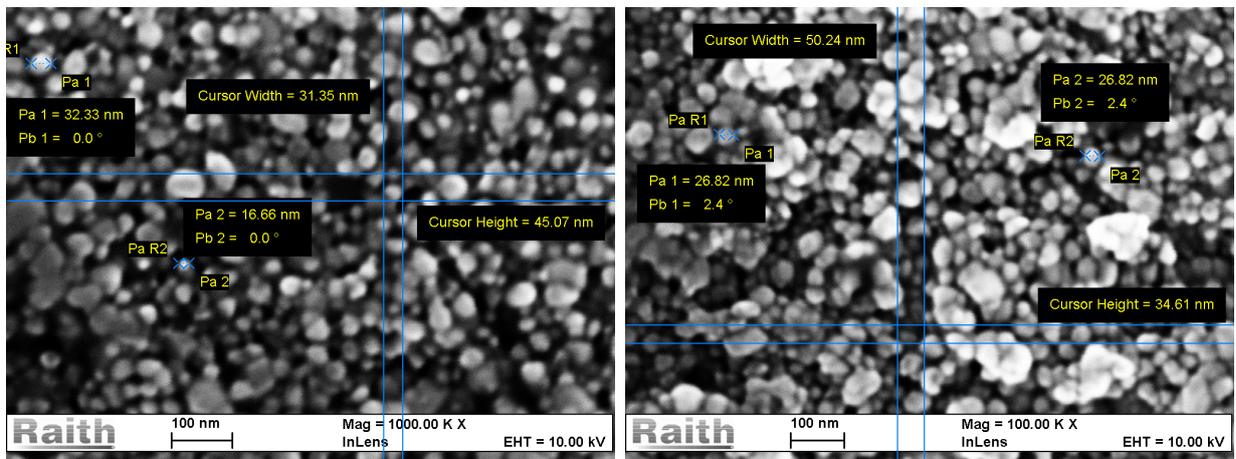


(d)

FIGURE 4.3 – Images MEB pour différents rapports molaires : a) $r=0.5$; b) $r=1$; c) $r=1.5$; d) $r=2$

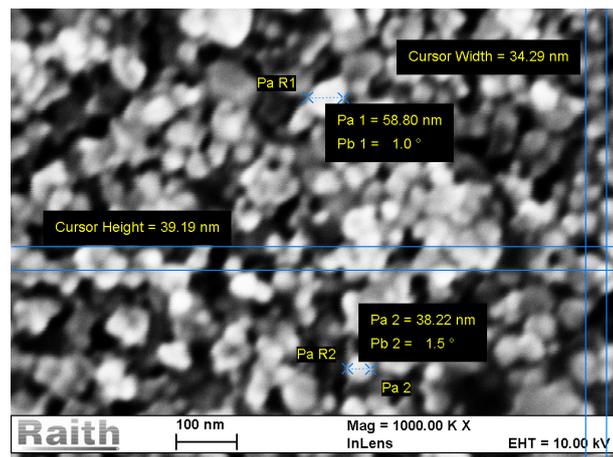


(a)



(b)

(c)



(d)

FIGURE 4.4 – Images MEB pour différents rapports molaire : a) $r=0.5$; b) $r=1$; c) $r=1.5$; d) $r=2$

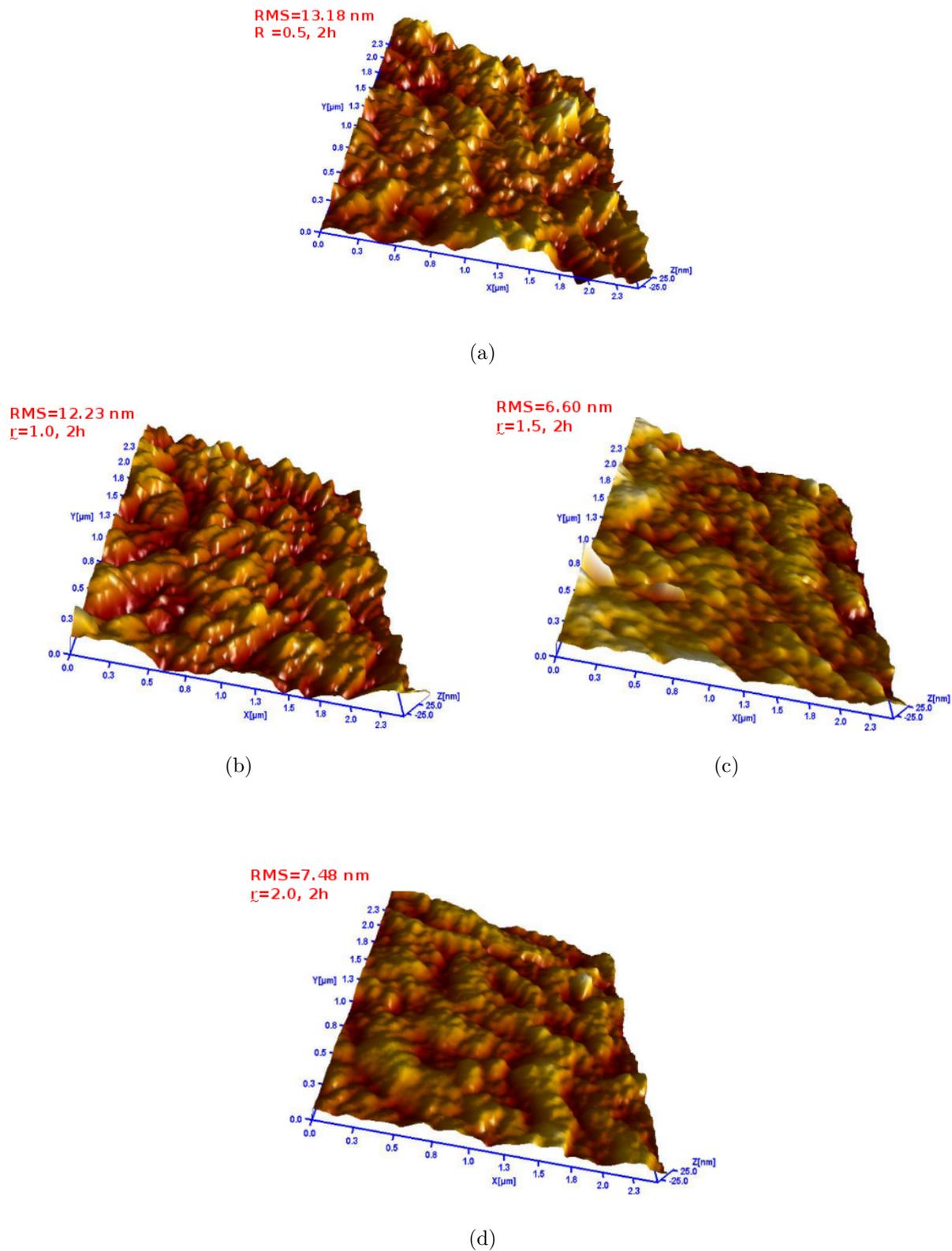


FIGURE 4.5 – Images AFM des différents rapports molaires : a) $r=0.5$; b) $r=1$; c) $r=1.5$; d) $r=2$

4.1.4 Effet du stabilisant sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO pur

Pour étudier l'influence du stabilisant sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO pur, on a mesuré la transmission et l'absorption.

On a regroupé sur la figure 4.6 (a) les spectres de transmission optique des films ZnO élaborés avec différents rapports molaire. Les mesures ont été effectuées avec un spectrophotomètre Uv de type Safas UmC2, dans le domaine UV-visible et IR, correspondant à la gamme de longueurs d'ondes : 200 - 1050 nm.

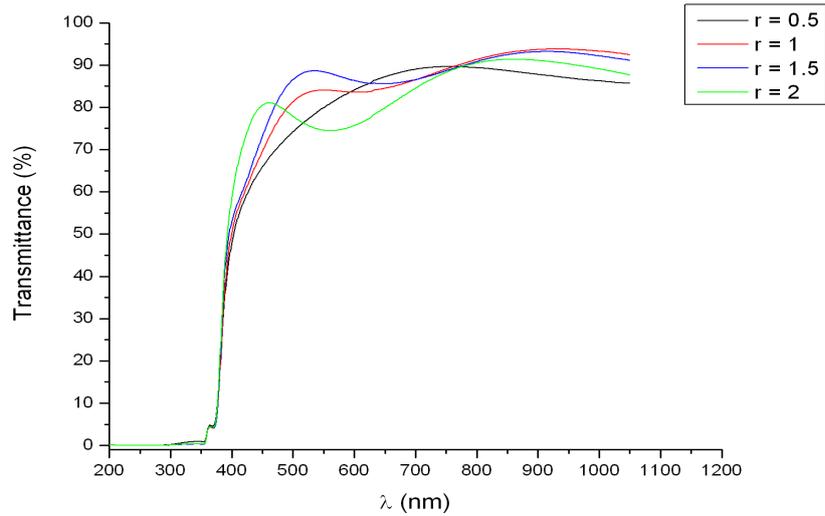
Comme on peut le voir sur cette figure la présence d'une région de forte transparence située entre 400 et 800nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 75% à 90% dans le visible avec une valeur maximale obtenue pour le rapport "r = 1.5 ". Dans la gamme IR les spectres atteignent une transmission de 95%.

Dans cette gamme de longueur d'onde (UV-Visible), nous avons observé également des franges d'interférences. Ces franges sont dues aux réflexions multiples sur les deux interfaces du film. Ce qui indique que les films préparés dans ces conditions sont lisses, uniforme et présentent une bonne cristallinité [42].

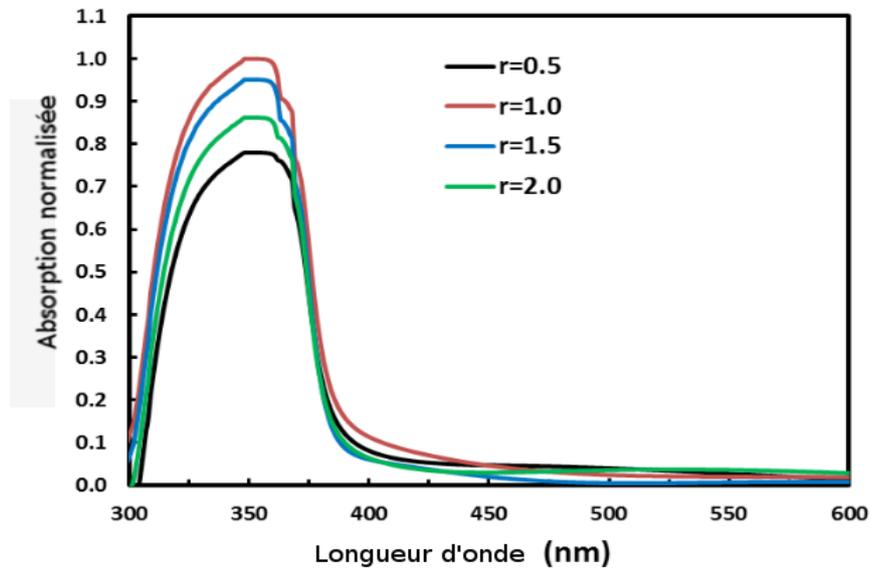
D'autre part, la région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnO, qui est due à la transition électronique inter-bande (figure 4.6 (b)).

On a déterminé la valeur du gap optique de nos films à partir de la dérivée première de la transmission par rapport à l'énergie ($h\nu$). Les valeurs de $\frac{dT}{d(h\nu)}$ ont pu être calculées et tracées à partir du logiciel Origin. Ces résultats sont regroupés dans la figure 4.7.

Les valeurs minimales des différentes courbes représentent les énergies de gap correspondantes. Le tableau 4.3 donne les valeurs de l'énergie du gap en fonction du rapport molaire.



(a) Spectres de transmission



(b) Spectres d'absorption

FIGURE 4.6 – Spectres de transmission (a) et d'absorption (b) obtenus pour différents rapports "r"

TABLE 4.3 – l'énergie de gap " E_g " en fonction du rapport molaire "r"

rapport molaire	r = 0.5	r = 1	r = 1.5	r = 2
E_g (eV)	3,23	3,23	3,24	3,24

On remarque une légère différence dans l'énergie de gap en fonction de l'augmentation du rapport molaire " r ".

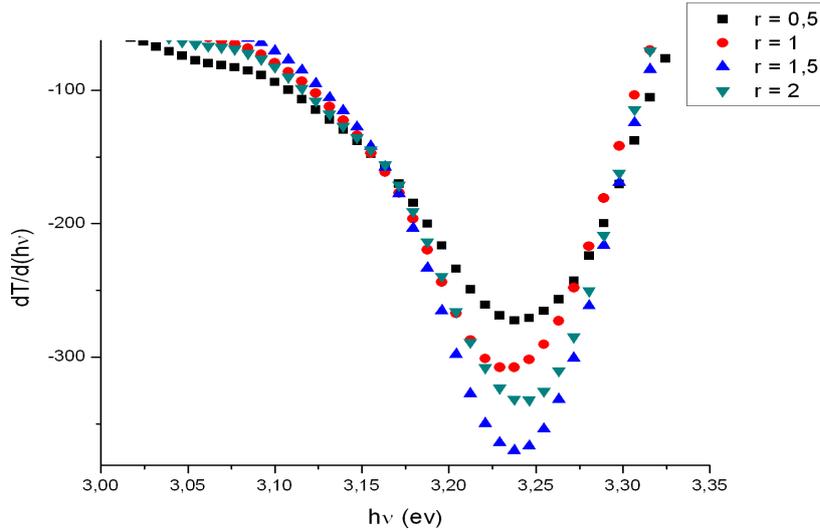


FIGURE 4.7 – Valeurs du gap optique pour différents rapports "r"

On a pu déduire, respectivement, à partir des équations (4.2 et 4.3) [43] les indices de réfraction et les épaisseurs théoriques de nos couches minces de ZnO pur. Pour se faire on a d'abord calculé les transmissions des premiers minima pour les deux surfaces déposées (vue qu'on a utilisé la technique dip-coating), qu'on a nommé T_B , des différents échantillons, à partir des spectres de transmission (figure 4.8), puis on déduit les transmissions ,pour une seule couche, des premiers minima des différents échantillons à partir de l'équation suivante [43] :

$$T_s = \frac{2T_B}{1 + T_B} \quad (4.1)$$

Une fois ces valeurs calculées, on les a injecté dans l'équation suivante :

$$n = \left[\sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{min}}}{\sqrt{T_{min}}} \right) \right] \quad (4.2)$$

Avec : $n_0 = 1$ (indice de réfraction de l'aire) et $n_2 = 1,515$ (indice de réfraction du verre) et n l'indice de réfraction des différents films élaborés et $T_{min} = T_s$.

Une fois les différents indices de réfractons sont calculés pour les différents échantillons, on les injectes dans l'équation suivante, afin de calculer l'épaisseur :

$$d = \frac{1}{4n}(2m + 1)\lambda \quad (4.3)$$

Avec " d " l'épaisseur des couches minces (en nm), m (= 0,1,2,3,...) correspond à l'ordre des minima (figure 4.8) et λ est la longueur d'onde correspondante à T_{min} (en nm).

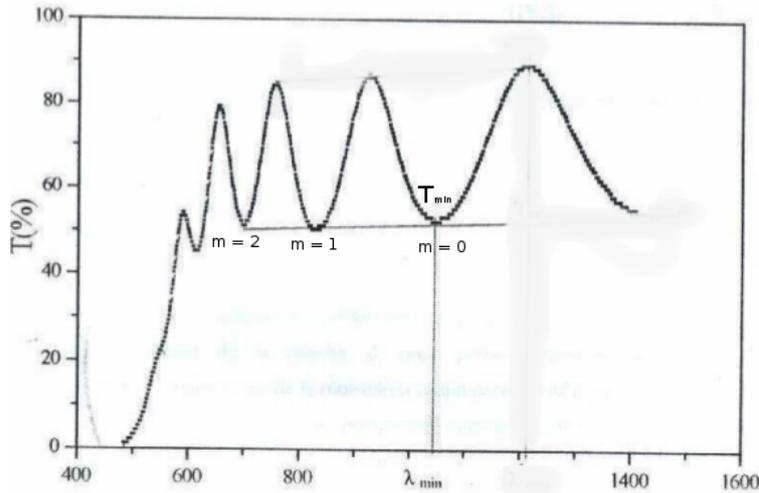


FIGURE 4.8 – Détermination des minima à partir du spectre de transmission [44]

Les valeurs calculées sont reportées sur le tableau 4.4 :

TABLE 4.4 – Indices de réfraction et épaisseurs en fonction du rapport molaire " r " des couches minces de ZnO pur

rapport molaire	T_B	T_S	n	λ (nm)	d calculé (nm)	d mesuré (nm)
r = 1	0.83	0.90	1.69	624	263	335 ± 51
r = 1.5	0.85	0.918	1.65	644	265	480 ± 51
r = 2	0.74	0.85	1.85	561	260	730 ± 62

On remarque que le rapport r = 2 présente un indice de réfraction qui est semblable à ceux rapportés dans la littérature [45 – 46], ce qui n'est pas le cas pour le rapport r = 1.5 et r = 1. Pour le rapport r = 0.5, on a pas pu obtenir de résultat vue que son spectre de transmission ne présente aucun minima.

La différence entre l'épaisseur calculée et celle mesurée peut être expliquée par le fait que lorsqu'on fait la mesure avec l'uv-visible le faisceau traverse l'échantillon en une petite par-

tie. Sachant que par effet de drainage, les couches minces élaborées n'ont pas une épaisseur homogène.

Comme on l'a mentionné dans la sous-section 3.1.3, on a choisi le rapport $r = 2$ pour élaborer les couches minces de ZnO dopé Ag, cela est justifié par le fait que ce rapport présente une bonne transmission dans le domaine UV-Visible, une très bonne rugosité et un indice de réfraction semblable à ceux rapportés dans la littérature.

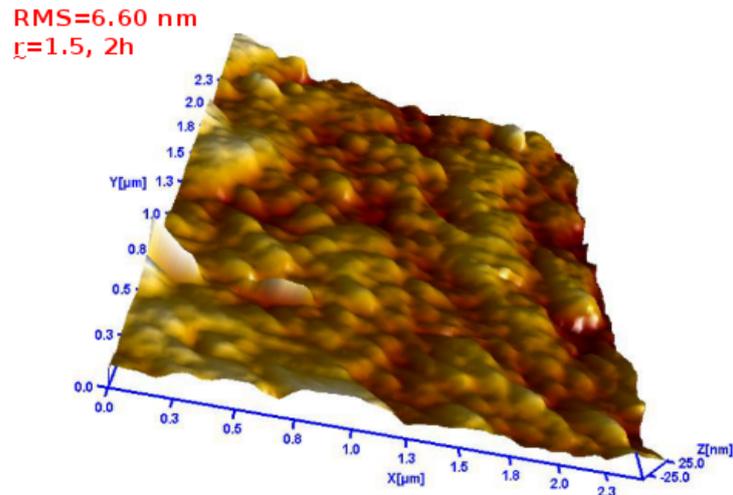
4.2 Effet du temps de recuit sur les propriétés morphologique et optiques

Pour étudier l'effet du temps de recuit sur les propriétés morphologiques et optiques des couches minces de ZnO pur, on a choisi le cas de " $r = 1.5$ " dans les conditions de recuit décrites dans la sous-section 3.1.3.

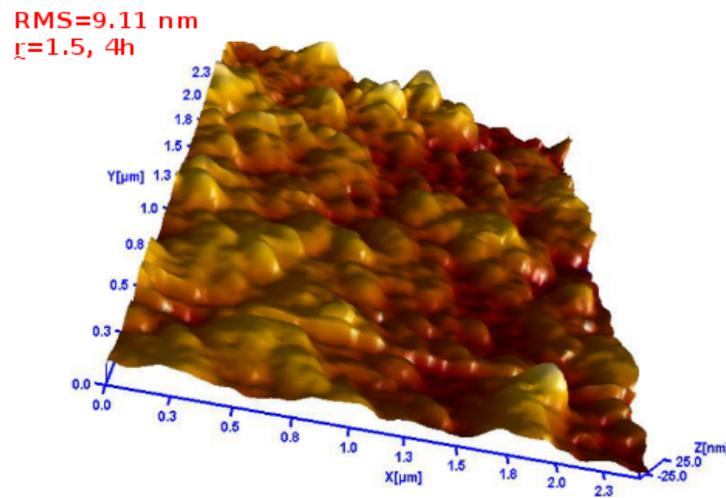
La figure 4.9, présente deux images AFM et la superposition de deux spectres d'absorption pour deux échantillons dont le rapport molaire est " $r = 1.5$ ", élaborés dans les mêmes conditions et calcinés à 500 °C, l'un pendant 2 heures et l'autre pendant 4 heures.

On remarque que les deux spectres ont la même absorbance (les deux courbes se superposent) et que leurs rugosités ne diffèrent pas trop (vue que la mesure est faite avec une erreur de $\pm 15\%$).

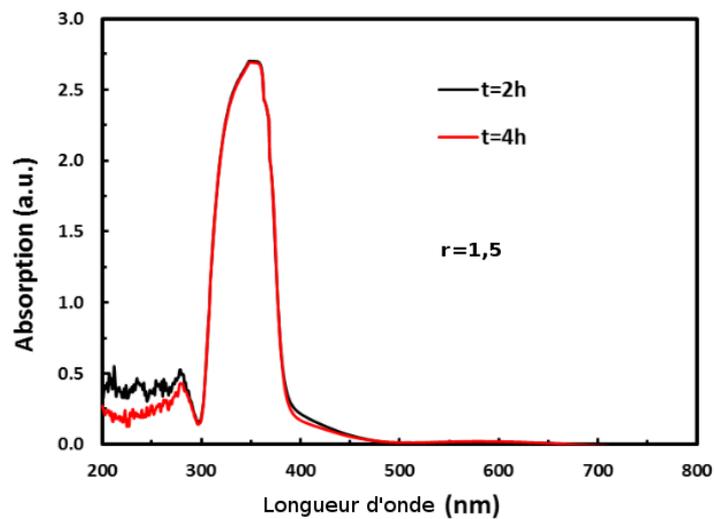
Donc le temps du recuit, à la même température de calcination, n'a pas une influence remarquable sur les propriétés optiques et morphologiques. Cela justifie notre choix d'avoir calciné les couches minces de ZnO dopé Argent à 500°C pendant 2 heures.



(a) Image AFM de l'échantillon calciné pendant 2h



(b) Image AFM de l'échantillon calciné pendant 4h



(c) Superposition des spectres d'absorption des deux échantillons

FIGURE 4.9 – Spectres d'absorption et images AFM des échantillons obtenus pour un rapport "r=1.5" en fonction du temps de recuit

4.3 Effet du dopage sur les propriétés des couches minces de ZnO

On a fait passer les couches minces de ZnO dopé argent (avec différentes teneurs en argent) sous une série d'analyses. Les résultats obtenus vont être discutés dans cette section.

4.3.1 Effet du dopage sur l'épaisseur

Comme pour le cas des couches minces de ZnO pur, l'épaisseur des couches minces de ZnO dopé avec différentes teneurs en argent a pu être mesurée avec un profilomètre de type Dektak 150 (avec une précision de $\pm 54\text{nm}$). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 4.10.

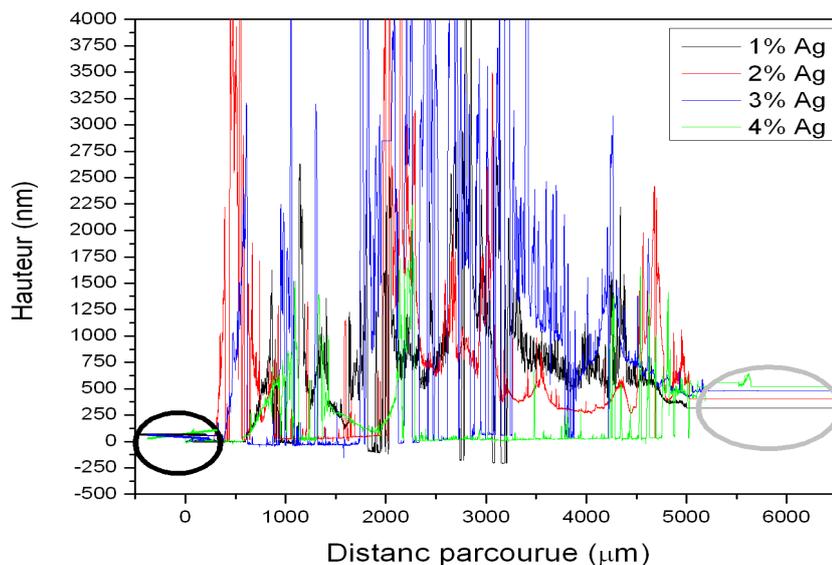


FIGURE 4.10 – Épaisseurs des couches minces de ZnO dopé Ag

L'épaisseur a été calculée en soustrayant le niveau encerclé sur la figure 4.10 par un cercle gris (correspondant aux couches déposées) et celui encerclé par un cercle noir (qui correspond au niveau zéro, c'est à dire le substrat sans dépôt). Les différentes épaisseurs sont reportées dans le tableau 4.5.

TABLE 4.5 – Variation de l'épaisseur des couches minces de ZnO dopé Ag en fonction de la teneur en Ag

Teneur en Ag	Épaisseur : d (nm)
1% Ag	315
2% Ag	400
3% Ag	480
4% Ag	520

On remarque que l'épaisseur des couches minces augmente avec l'augmentation de la concentration en élément dopant. Cela est peut être dû au fait que la taille des particules augmente proportionnellement à l'augmentation du pourcentage de dopage en Ag. Ce qu'on tâchera de vérifier dans la sous-section suivante.

4.3.2 Effet du dopage sur les propriétés structurales

La figure 4.11 montre une série de diffractogrammes des rayons X des films de ZnO dopés Ag. Tous les films obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale de type wurtzite.

Contrairement au diffractogramme (figure 4.12) du film mince de ZnO pur (qu'on a élaboré dans les mêmes conditions - voir la sous-section 3.2.1 -) qui présente une orientation préférentielle suivant la direction $[101]$, dans les films de ZnO dopé argent on observe aucune orientation préférentielle. Cela veut dire que la croissance des couches minces s'est faite selon les trois direction de l'espace, sauf exception pour l'échantillon dopé 1% Ag qui présente une orientation préférentielle suivant la direction $[002]$ qui est perpendiculaire au substrat.

On constate que les pics DRX des couches minces de ZnO pur et dopé sont assez large. Cela signifie que la taille des cristallites est assez petite. Ce qui est confirmé par le calcul (Tableau 4.6).

Dans les spectres représentés dans la figure 4.11, on a remarqué que quelques pics de ZnO à l'état pur sont décalés et tendent à se rapprocher et à se chevaucher au détriment de

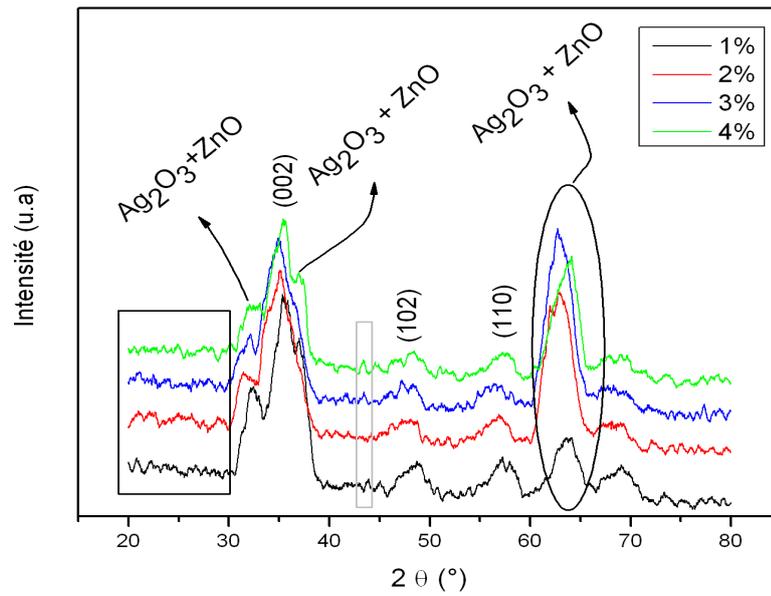


FIGURE 4.11 – Spectres de DRX des couches minces de ZnO dopé Ag

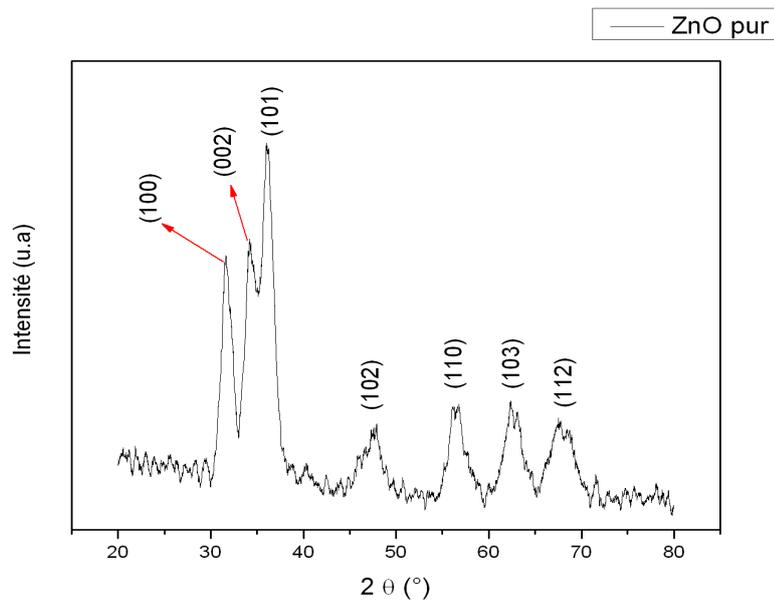


FIGURE 4.12 – Spectre de ZnO pur

pics plus larges.

Les pics situés initialement en positions $2\theta = 31,751^\circ ; 34,440^\circ ; 36,252^\circ ; 47,543^\circ ; 56,555^\circ$, sont décalés respectivement vers les positions $2\theta = 32,41^\circ ; 35,187^\circ ; 37,04^\circ ; 48,40^\circ ; 57,10^\circ$.

Ce décalage dépend de la concentration en Ag. On peut l'expliquer par la présence de pics caractéristiques de la phase Ag_2O_3 (fiche ASTM N° : 00-040-0909) qui se situent aux positions : $2\theta = 32,637^\circ$; $36,168^\circ$; $41,418^\circ$; $50,548^\circ$; $57,224^\circ$. En plus de ces pics, on remarque la présence de quelques autres pics caractéristiques de la phase Ag_2O_3 encadré par des rectangles noir et gris sur la figure 4.11.

Le pic situé aux alentours de la position $2\theta = 63^\circ$, augmente en intensité en augmentant la concentration en élément dopant, son maximum est atteint pour une concentration de 3% en Ag puis diminue pour l'échantillon dopé 4% Ag. Cela s'explique par le fait qu'on a atteint une limite critique de la concentration en élément dopant : on s'est trop écarté de la stœchiométrie de la formation du ZnO. Ce pic est en fait une superposition de quatre pics (figure 4.13) : un pic de ZnO en position $2\theta = 62,870$ et trois autres pics de la phase Ag_2O_3 situés en $2\theta = 60,170$; $62,436^\circ$ et $63,559^\circ$.

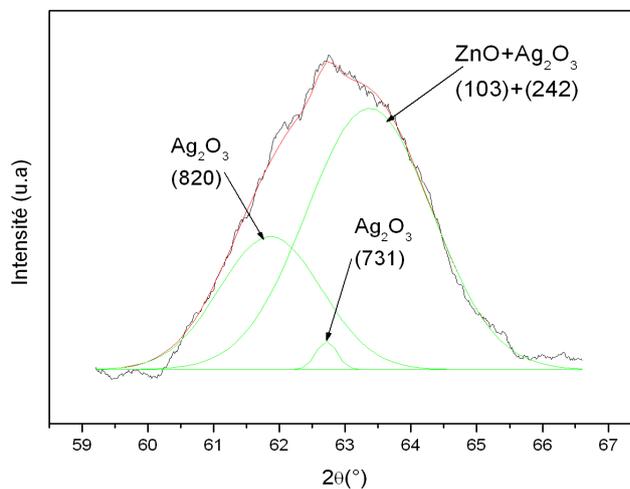


FIGURE 4.13 – Déssommation du pic en position $2\theta = 62,92^\circ$

La taille des cristallites (tableau 4.6) sont calculées, en tenant compte des pics les plus intenses, à partir de la formule de scherrer [47 – 48] :

$$D = \frac{0,9.\lambda}{\beta.\cos\theta_{hkl}} \quad (4.4)$$

D est la taille des cristallites (en nm), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X (dans notre cas $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$), θ est l'angle de diffraction et β la largeur à mi-hauteur.

TABLE 4.6 – Taille des cristallites des couches minces élaborées

Échantillon	2θ (°)	β (°)	D (nm)
ZnO pur	36,057	0,803	10
dopé 1% Ag	35,434	0,460	18
dopé 2% Ag	35,186 ; 62,876	0,801 ; 0,3532	$(10,4+26,4)/2 = 18,4$
dopé 3% Ag	35,186 ; 62,904	0,543 ; 0,576	$(15,4+16,2)/2 = 15,8$
dopé 4% Ag	35,410	0,4144	20,1

4.3.3 Effet du dopage sur les propriétés optiques

Nous avons regroupé sur la figure 4.14 les spectres de transmission optique des films ZnO élaborés avec différents taux de dopage en Ag. Les mesures ont été effectuées dans le domaine UV-visible et IR, correspondant à la gamme de longueurs d'onde : 200 - 1050 nm. Comme on peut le voir sur cette figure la présence d'une région de forte transparence située entre 400 et 1050nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 70% à 93% avec une valeur maximale obtenue pour une teneur de 1% en Ag. Cet échantillon présente une excellente transmission dans cette gamme de longueurs d'onde.

Dans cette même gamme, on a observé également des franges d'interférences. Ces franges sont dues aux réflexions multiples sur les deux interfaces du film. Le nombre de franges d'interférences diminue avec l'augmentation du taux de dopage. Cela signifie que l'échantillon dopé 1% Ag présente la meilleur cristallinité.

D'autre part, la région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnO (figure 4.15(a)), qui est due à la transition électronique bande à bande (de la bande de valence vers la bande de conduction). Cependant, on a observé un décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies, par rapport à celui du film mince de ZnO pur (figure 4.15(b)), avec l'augmentation du taux de dopage. Ce décalage est dû à l'augmentation de la concentration des porteurs libres dans les échantillons élaborés [49]. Ces résultats

montrent bien que ce matériau peut être utilisé comme un oxyde transparent dans les cellules solaires.

La largeur des pics d'absorption témoignent de la petitesse des particules constituant les couches minces élaborées.

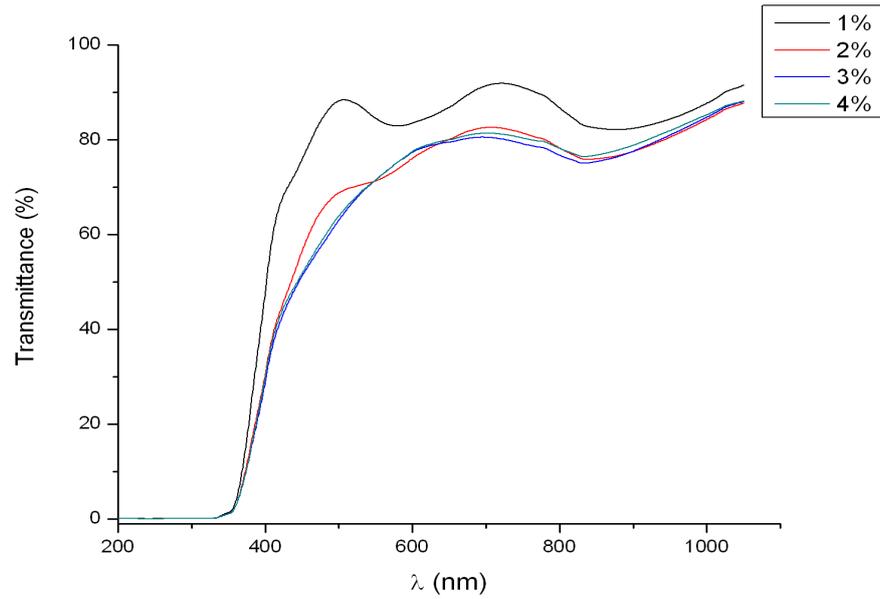
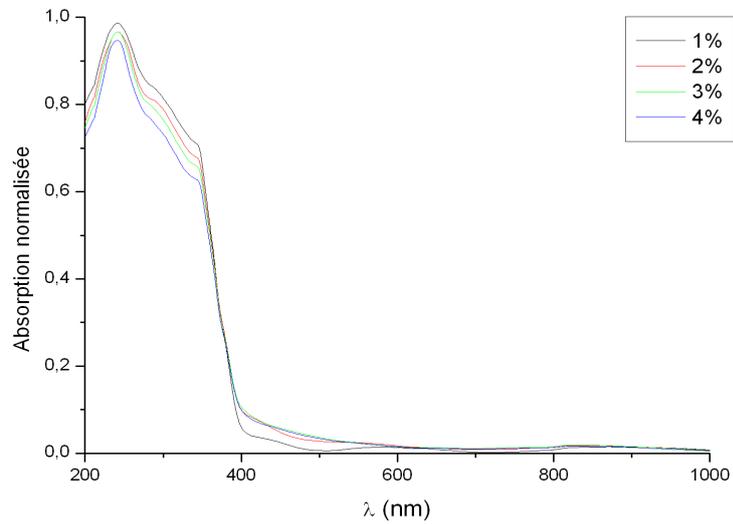
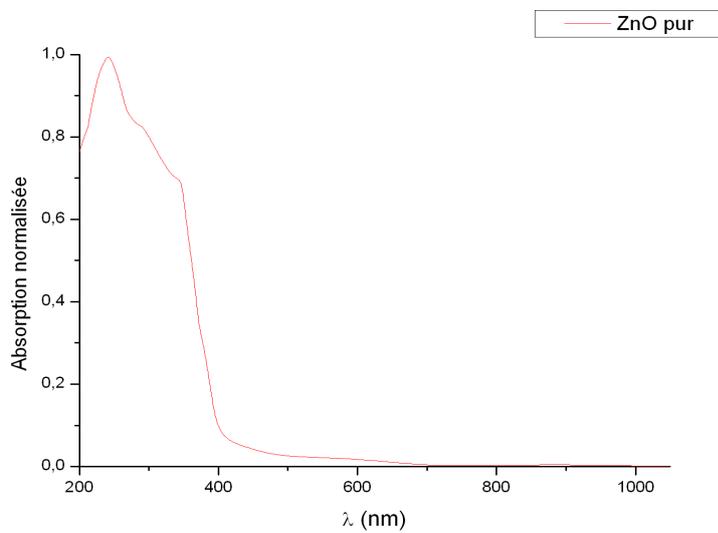


FIGURE 4.14 – Spectres de transmission obtenus pour différents taux de dopage Ag



(a) Spectres d'absorption obtenus pour différents taux de dopage Ag



(b) Spectres d'absorption pour l'échantillon de ZnO pur

FIGURE 4.15 – Comparaison entre les spectres d'absorption des différents échantillons élaborés

On a pu calculé de la même façon pour les couches minces de ZnO pur (voir sous-section 4.1.4) les indices de réfractons des différentes couches minces de ZnO dopé Ag ainsi que les épaisseurs théoriques (Tableau 4.7).

TABLE 4.7 – Indices de réfraction et épaisseurs en fonction du taux de dopage en Ag

Échantillon	T_B	T_S	n	λ (nm)	d calculé (nm)	d mesuré (nm)
ZnO pur (0%Ag)	0.78	0.876	1.77	887	394	820 ± 54
1% Ag	0.82	0.901	1.70	881	375	315 ± 54
2% Ag	0.75	0.857	1.83	835	382	400 ± 54
3% Ag	0.75	0.857	1.83	837	383	480 ± 54
4% Ag	0.76	0.863	1.81	848	348	520 ± 54

On remarque que l'indice de réfraction varie d'une manière aléatoire en fonction du taux de dopage, cela est dû au fait que la cristallinité des matériaux élaborés n'est pas la même, le dopage a affecté les propriétés structurales.

On a pu aussi déduire l'énergie de gap pour chaque échantillon élaboré en prenant la première dérivée de $T(\%)$ par rapport à l'énergie ($h\nu$). La dérivée est calculée à partir du logiciel Origin et les résultats sont représentés dans la figure 4.16.

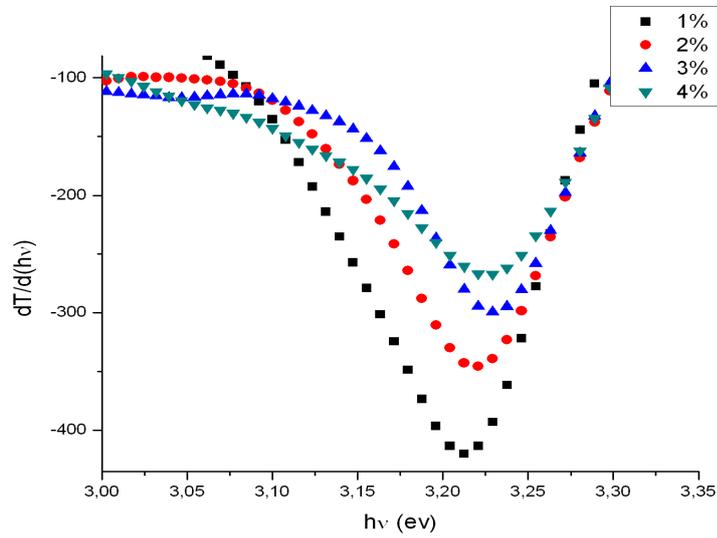
Les valeurs minimales des différentes courbes représentées les gaps correspondant. Le tableau 4.8 donne les valeurs du gap en fonction du taux de dopage en Ag.

TABLE 4.8 – l'énergie de gap " E_g " en fonction du taux de dopage en Ag

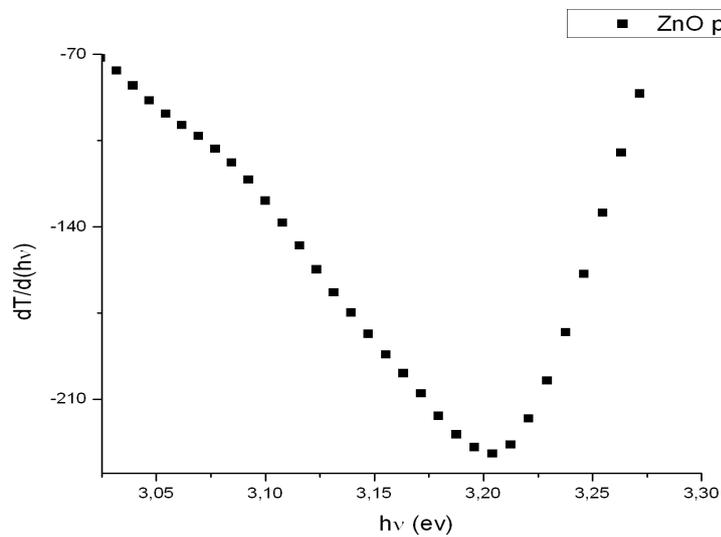
Taux de dopage en Ag	0% Ag (ZnO pur)	1% Ag	2% Ag	3% Ag	4% Ag
E_g (eV)	3,20	3,21	3,22	3,23	3,23

On remarque que le gap augmente uniformément avec l'augmentation de la teneur en Argent. Cela est probablement dû au fait que des atomes d'argent occupent des sites interstitiels à la place des atomes de Zinc. Vu la grande différence entre le paramètre de maille de ZnO et de la phase Ag_2O_3 cela a certainement créé des distorsions dans le réseau.

Ces valeurs correspondent à celles rapportées par différents auteurs dans la littérature [11, 50].



(a) Énergies de gap pour les couches minces de ZnO dopé avec différents taux de dopage en Ag



(b) Énergie de gap de ZnO pur

FIGURE 4.16 – Les énergies de gap des différents échantillons élaborés

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était d'étudier l'effet du stabilisant (MEA) et du dopage (Ag) sur les couches minces de ZnO. Ces dernières ont été élaborées par voie sol-gel, à partir de l'acétate de Zinc dissous dans de l'éthanol, et déposées avec un dip-coater.

Notre étude est scindée en deux parties succinctes mais complémentaires, la première partie avait pour but l'étude de l'effet du rapport molaire " r " entre le stabilisant et le précurseur sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de ZnO. La deuxième partie quant à elle avait pour objectif d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés structurales et optiques de ZnO.

Les couches minces de ZnO pur présentent une structure hexagonale de type wurtzite avec une direction préférentielle suivant le plan (002) qui est perpendiculaire au substrat et cela quelque soit le rapport molaire mais son intensité est d'autant plus importante pour le rapport $r = 2$. Ce qui n'est pas le cas des couches minces de ZnO dopé 2%, 3% et 4 % Ag qui ne présentent pas d'orientation préférentielle de plus on a remarqué un décalage dans les pics de ZnO dû à la présence de la phase Ag_2O_3 . L'échantillon dopé 1% Ag présente une même orientation préférentielle que les couches minces de ZnO pur.

Les échantillons élaborés avec les rapports $r = 1.5$ et $r = 2$ présentent d'excellentes propriétés morphologiques (homogénéité, dispersion de taille et rugosité) et optiques en comparaison

avec les rapports $r = 0.5$ et $r = 1$. Cependant la meilleur cristallinité est obtenue pour un rapport molaire de 2. Nous avons montré également que le temps de recuit n'a pas d'effet sur les différentes propriétés étudiées dans ce travail.

Les couches minces de ZnO dopé Ag présentent de meilleures propriétés optiques que celles du ZnO pur, cela s'explique par l'augmentation de la concentration des porteurs de charges et leurs confinement avec l'augmentation du pourcentage de dopage.

Les valeurs des indices de réfractions et celles des énergies de gap coïncident avec celles rapportées par les différents auteurs dans la littérature.

Perspectives

La maîtrise acquise au cours de ce travail d'initiation à la recherche concernant la réalisation de couches minces de ZnO pur et dopé Ag, permet d'aborder un problème essentiel de ZnO, à savoir la difficulté de le doper p. Comme mentionné dans le premier chapitre le ZnO est de type n naturellement. l'impossibilité de disposer de structures de ZnO dopé p limite fortement son utilisation en opto-électronique. Pour participer dans cet axe de recherche on se propose d'utiliser différentes sources de dopages à titre de comparaison, ainsi que d'élaborer et d'étudier des couches minces de ZnO co-dopé.

De plus, ce travail nous a permis de comprendre que les paramètres influençant la qualité des couches déposées sont multiples. Ils ont de très grandes répercussions sur les propriétés des couches. L'humidité, la poussière, la vitesse de retrait, la viscosité et la source du précurseurs sont parmi les paramètres les plus important pour n'en cité que ceux là. Un meilleur contrôle de ces grandeurs permettrait l'obtention de couches avec de meilleurs propriétés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.W. LITTON, D.C. REYNOLDS et T.C. COLLINS. *Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications*, John Wiley and Sons Ltd, UK, 2011.
- [2] A. MALDONADO, S. TIRADO-GUERRA, J.M. CÁZARES et M. de la L. OLVERA, *Thin Solid Films*, 518, (2010) 1815–1820.
- [3] C.F. KLINGSHIRN, B.K. MEYER, A. WAAG, A. HOFFMANN et J. GEURTS. *Zinc Oxide : From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer-verlag, Allemagne, 2010.
- [4] E. FORTUNATO, A. GONCALVES, A. MARQUES, A. VIANA, H. AGUAS, L. PEREIRA, I. FERREIRA, P. VILARINHO, et R. MARTINS, *Surface and Coatings Technology*, 180, (2004) 20-25.
- [5] N. SHAKTI et P.S. GUPTA, *Applied Physics Research*, 02,(1), (2010) 19-28.
- [6] A. TSUKAZAKI, M. KUBOTA, A. OHTOMO, T. ONUMA, K. OHTANI, H. OHNO, S.F. CHICHIBU, et M. KAWASAKI, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, (2005) L643-L645.
- [7] Y. OHYA, T. NIWA, T. BAN, et Y. TAKAHASHI, *Japanese Journal of Applied Physics*, 40, (2001) 297-298.
- [8] P. SHARMA, A. GUPTA, J.F. OWENS, A. INOUE et K.V RAO, *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, 282, (2004) 115-121.
- [9] W.P. KANG et C.K KIM, *Sensors and Actuators :B*, 14, (1993) 682-684.

- [10] C. J. BRINKER et G. W. SHERER. *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*, Academic press, INC, USA. 1990.
- [11] I.S. YAHIA, A.A.M. FARAG, M. CAVAS, F. YAKUPHANOGLU, *Superlattices and Microstructures*, 53 (2013) 63-75.
- [12] M. Sahal1, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah et M. Mollar, *Afrique SCIENCE*, 02,(3), (2006) 245-254.
- [13] W.R.L. LAMBRECHT, A.V. RODINA, S. LIMPIJUMMONG, B. SEGALL, et B.K. MEYER, *Phys. Rev. B* 65, 075207 (2002).
- [14] Y.S. PARK et J.R. SCHNEIDER, *Journal of Applied Physics*, 39, 3049, (1968).
- [15] C. JAGADISH, S.J. PEARTON, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures : Processing, Properties, and Applications*, Elsevier, 2006.
- [16] K. ELLMER, A. KLEIN et B. RECH, *Transparent Conductive Zinc Oxide Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer-verlag, Allemagne, 2008.
- [17] M. REBIEN, W. HENRION, M. BÄR, Ch.H. FISCHER, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002).
- [18] F. NG-CHENG-CHIN, M. ROSLIN, Z.H. Gu. T.Z. FAHIDY, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31 L71 (1998).
- [19] A.F. KOHN, G. CEDER, D. MORGON, C. G. VAN DE WALLE, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [20] T. AOKI, Y. SHIMIZU, A. MIYAKE, A. NAKAMURA, Y. NAKANISHI, Y. HATANAKA, *Physica status solid b*, 229,2, 911 (2001).
- [21] G. CAO, *Nanostructures and Nanomaterials : Synthesis, properties and applications*, Imperial College Presse, UK, 2004.
- [22] T.J. BUKOWSKI, K. MCCARTHY, F. MCCARTHY, G. TEOWEE, T.P. ALEXANDRE, D.R. UHLMANN, J.T. DAWLEY et B.J.J ZELINSKI, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 339 (1997).
- [23] C.R. GORLA, N.W. EMANETOGLU, S. LIANG, W.E. MAYO, Y. LU, M. WRABACK and H. SHEN, *J.App.Phys.*, 85 2595 (1999).
- [24] H. KITABOYASHI et P.M. SMITH, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 48 1 249 (2001).
- [25] J. MULLER, S. WEISSENRIEDER et J. FRESENIUS, *Anal. Chem.*, 349 380 (1994).

- [26] H. NANTO, S. TSUBAKINO, T. KAWAI, M. IKEDA, S. KITAGAWA et M. HARARA, *J. Mater. Sc.*, 29 6529 (1994).
- [27] F.M. HOSSAIN, J. NISHII, S. TAKAGI, A. OHTOMO, T. FUKUMURA, H. FUJIOKA, H. O HMO, H. KOINUMA et M. KAWASAKI. *J. App. Phys.*, 94 7768 (2003).
- [28] J.F. GUILLEMOLES, A. LUSSON, P. COWACHE, S. MASSACCESI, J. VEDEL et D. LINCOT, *Advanced Material*, 6 379 (1994).
- [29] F. DING, Z. FU et Q. QIN, *Electrochimical and Solid-State Letters*, 2 418 (1999).
- [30] Y. CHEN, D.M. BAGNALL et T. YAO, *Mat. Sci. Eng.*, B75 190 (2000).
- [31] H. KOZUKA et S. SAKKA. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processing, Characterization and Applications*, Springer, 2005.
- [32] L. C. KLEIN. *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and speciality shapes*, Noyes Publications, 1988.
- [33] R. BACHELET. Thèse de Doctorat intitulée : *Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt*, Université de Limoges. 2006.
- [34] O. TRABELSI. Thèse de Doctorat intitulée : *Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel*, Université de Reims Champagne-Ardenne. 2011.
- [35] F. D. HODGSON et J. E. AMIS, *Phys. Rev. A*, 41, 2, (1990), 1182-1185.
- [36] J. E. MARTIN, D. ADOLF et J. P. WILCOXON, *Phys. Rev. A*, 39, 3, (1989), 1325-1332.
- [37] G. ROBIN, F. VANDER MEULEN, N. WILKIE-CHANCELLIER, L. MARTINEZ, L. HAUMESSER, J. FORTINEAU, P. GRIESMAR et G. FEUILLARD. *Détermination du temps de gel par mesures de la vitesse de phase et de l'atténuation d'une onde ultrasonore*. In : *10^{ème} Congrès Français d'Acoustique*, Lyon, Avril 2010.
- [38] C. J. BRINKER, G. C. FRYE, A. J. HURD et C. S. ASHLEY, *Thin Solid Films*, 201 (1991), 97-108.
- [39] S.M ATTIA, J. WANG, G. WU, J. SHEN et J. MA, *J. of Mat. Sci. and Tech.*, 18, 3, (2002), 211-218.

- [40] H.J. MATHIEU, E. BERGMANN et R. GRAS, *Traité des matériaux, T.4. Analyse et technologie des surfaces : Couches minces et Tribiologie*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Suisse, 2003.
- [41] F.A. SETTLE, *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, , Prentice Hall, U.S.A, (1997).
- [42] N. ZEBBAR, M.S. AIDA, A. HAFDALLAH, W. DARANFAD, H. LEKIKET et M. KECHOUANE, *Mat. Sci. Forum* 609, (2009) 133-137.
- [43] M. SREEMANY et S. SEN, *Mate. Chem. ans Phys.*, 83 (2004) 169-177.
- [44] D.J. KIM, S.H. HAHN, S.H. OH et E.J. KIM, *J. Mater. Lett.*, 57, 355, (2002).
- [45] E.M. BACHARI, G. BAUD, S. BEN AMOR et M. JACQUET, *Thin Solid Films*, 348 165 (1999).
- [46] T.K. SUBRAMANYAM, B. S. NAIDU et S. UTHANNA, *Cryst. Res. Technol.*, 35 1193 (2000).
- [47] L. A. GOODMAN, *RCA Rev*, 35 613 (1974).
- [48] C. M. LAMPERT, *Sol. Energy Mater*, (1981) 6-11.
- [49] A. ASHOUR, M.A. KAID, N.Z. EL-SAYED et A.A. IBRAHIM, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 7844-7848.
- [50] F. YAKUPHANAGULO, S. ILICAN, M. CAGLAR et Y. CAGLAR, *Supperlattices Microstruct.*, 47 (2010) 732.