



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA - Béjaïa
Faculté des Sciences Exactes
Département de physique

Mémoire de Master
présenté par

KHETTAL Habib

En vue de l'obtention du diplôme de master en physique
Spécialité : Physique des Matériaux et Nanocomposites

Intitulé

**Etude des effets des solvants et de dopage
avec le plomb sur les propriétés structurales,
optiques et électriques des couches minces de
ZnO préparées par sol-gel**

Soutenu le 17/06/2014 devant le jury composé de :

D. DJOUADI	Président	Professeur	UAMB
A. CHELOUCHE	Encadreur	MCA	UAMB
S. OUHENIA	Examineur	MCA	UAMB
L. HAMMICHE	Examineur	MAA	UAMB

2013 – 2014

Table des matières

1	Généralités sur l'oxyde de zinc	7
1.1	Propriétés structurales de ZnO	7
1.2	Propriétés optiques de ZnO	8
1.3	Propriétés électriques de ZnO	9
1.4	Propriétés électromécaniques de ZnO :	9
1.5	Propriétés électroniques de ZnO	9
1.6	Dopage des semi conducteurs	10
1.6.1	Dopage de type n	11
1.6.2	Dopage de type p	11
1.7	Applications de ZnO	12
1.8	Les défauts dans le ZnO	13
2	Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation	15
2.1	Méthodes d'élaboration des couches minces	15
2.2	Procédure d'élaboration de ZnO par voie sol-gel	15
2.2.1	Introduction	15
2.2.2	Principe de la méthode sol-gel	16
2.2.3	Préparation des solutions de ZnO pur à partir différents solvants	18
2.2.4	Préparation de la solution de ZnO dopé Pb :	19
2.2.5	Nettoyage des substrats	20
2.2.6	Dépôt par le Dip-coating	21
2.2.7	Séchage des couches minces	24
2.3	Techniques de caractérisation	24
2.3.1	Diffraction des rayons X	24
2.3.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	25
2.3.3	Profilométrie	26
2.3.4	Spectrophotométrie UV-Visible	27
2.3.5	Mesure Electrique par Effet hall	29
2.3.6	Spectrométrie infrarouge	30
3	Résultats et discussion	32
3.1	Effet des solvants sur les propriétés structurales	32
3.2	Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	34
3.3	Effet des solvants sur les propriétés optiques	36
3.3.1	Transmission optique	36
3.4	Effet du dopage Pb sur la structure et la morphologie des films de ZnO	39
3.4.1	La structure cristalline	39

3.4.2	Effet du dopage sur la taille des cristallites de ZnO	40
3.4.3	Effet du dopage Pb sur la morphologie	41
3.5	Effet du dopage en plomb sur les propriétés optiques	42
3.5.1	Transmission optique	42
3.5.2	Absorption optique	44
3.6	Effet du dopage pb sur les propriétés électriques :	44
3.6.1	Type de conduction :	44
3.6.2	Concentration des porteurs	45
3.6.3	La mobilité :	46
3.6.4	Résistivité :	47
	Bibliographie	52

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) de l'université de Bejaia.

Je tiens tout d'abord à remercier "**ALLAH**" tout puissant pour m'avoir guidé et aidé durant toute ma vie et durant ce travail.

Il m'est particulièrement agréable de remercier mon encadreur **A.CHELOUCHE** Maître de Conférences à l'université de Bejaia, pour ses conseils éclairés et pour sa constante disponibilité. je tiens à le remercier profondément pour les connaissances que j'ai acquises pendant ses enseignement en master 1 et master 2 .

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur Touam Tahar de l'Université de Annaba pour les différentes caractérisations à Annaba et à paris 13.

Je voudrais exprimer un grand remerciement du fond de mon cœur à Monsieur **LOUZAZENA** pour son sérieux et ses efforts, sa méthodologie et la qualité de ses enseignements, tous simplement c'est un "**enseignant exemplaire**". Grand merci à tous les enseignants qui ont participé à ma formation.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur **BOUDJOUAN.F** pour m'avoir aidé beaucoup dans la partie expérimentale, pour ses conseils et sa disponibilité.

Je remercie Monsieur DJOUADI Djamel d'avoir accepter de présider le jury de ma soutenance et à Monsieur OUHENIA Salim et L. HAMMICHE d'avoir accepter d'examiner mon mémoire de master.

Je remercie également tous mes amis ZENADI Hameza, KHENACHE A.Elghani, KATIR Lounes, KATIR Yacine, NECHAR Assirem, SAHKI Nabil. Nous avons passer de bons moments ensemble. Merci à mes camarades : HAFED A.Adine, Zizou, Maherouche Faysal, ZAABAR Foudil pour leur aide et leurs sérieux.

Je n'oublie pas non plus de remercier chaleureusement mes parents qui m'ont toujours soutenus affectivement et moralement, ainsi que mes frères et mes sœurs pour leurs soutien financier tout au long de ce travail. A eux, je dédie ce mémoire.

Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau très intéressant pour une série de futures applications en raison de ses propriétés uniques. Malgré que ce matériau ait été étudié depuis 1940, il y a, à présent, un intérêt nouveau pour comprendre ses propriétés électriques et optiques. Comme il a une large bande interdite directe, le ZnO est un candidat idéal pour des composants optoélectroniques comme les diodes électroluminescentes dans l'UV (LED), diodes laser, source de lumière blanche et encore pour le stockage d'information [1,2]. Sa transparence dans le visible offre une opportunité pour la fabrication d'électrodes transparentes pour les cellules solaires et aussi l'utiliser dans les capteurs intégrés [3].

Ces dernières années, les nanostructures de ZnO ont suscités beaucoup d'intérêts en raison de leurs propriétés uniques. L'étude des propriétés physico-chimiques de nanostructures de ZnO en couches minces est devenue possible grâce au développement des méthodes de dépôt, surtout à partir des années 90. Il est bien établi qu'avec la réduction de la taille, les propriétés électriques, mécaniques, chimiques et optiques d'un matériau changent complètement. Cela est dû à l'effet de confinement quantique. L'exploration des propriétés des matériaux de basses dimensionnalités pour mettre au point de nouveaux dispositifs a donné lieu à une nouvelle discipline appelée nanotechnologie. En raison de leurs propriétés intéressantes, les nanocristaux de ZnO sont de bons candidats pour des applications dans divers domaines, particulièrement comme des capteurs et dans la photocatalyse [3,4].

L'oxyde de zinc à l'état naturel est un semi-conducteur de type n, possédant une large bande interdite (3.37 eV) à la température ambiante [5] et une grande énergie de liaison des excitons (60

meV) [5,6]. Les propriétés électriques et optiques dépendent fortement de la qualité des nanostructures de ZnO, laquelle est reliée aux conditions et méthodes de préparation. La modification des propriétés de ZnO par « le dopage », a stimulé beaucoup de chercheurs d'étudier l'effet de son dopage et des conditions de préparation sur ses différentes propriétés.

Les lacunes d'oxygène et du zinc en sites interstitiels sont les principaux défauts ponctuels dans le ZnO [7]. Aussi, on peut facilement introduire des atomes étrangers tel que le plomb (Pb) dans la maille de ZnO en raison d'espace libre assez important dans sa maille. Le dopage permet la modification des propriétés électrique, optiques et magnétiques de ZnO.

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces de ZnO dopées avec différents pourcentages molaires de Pb. Nous avons également préparé des couches minces de ZnO non dopées en utilisant des solvants différents. L'objectif étant d'étudier les effets du dopage Pb et des solvants sur les propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches.

Le présent manuscrit est composé de trois chapitres, d'une conclusion générale et d'une liste de références bibliographiques.

Le premier chapitre est réservé à l'exposé des principales propriétés de ZnO. Une brève discussion sur les applications de ZnO et les bases physiques de son dopage est également introduite dans ce chapitre.

Le second chapitre comportera la description de la méthode d'élaboration et les techniques de caractérisation utilisées dans le présent travail.

Le troisième chapitre est consacré à l'exposé et la discussion des résultats obtenus.

Chapitre 1

Généralités sur l'oxyde de zinc

1.1 Propriétés structurales de ZnO

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un semi-conducteur binaire du groupe II-VI, dans la nature est connu sous le nom de zincite. Naturellement, il cristallise selon une phase hexagonale compacte (B4) ou selon une phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur des substrats de structure cubique. Les hautes pressions transforment sa structure Wurtzite en une structure Rocksalt qui est méta stable. Les trois structures sont représentées dans la figure 1.1 :

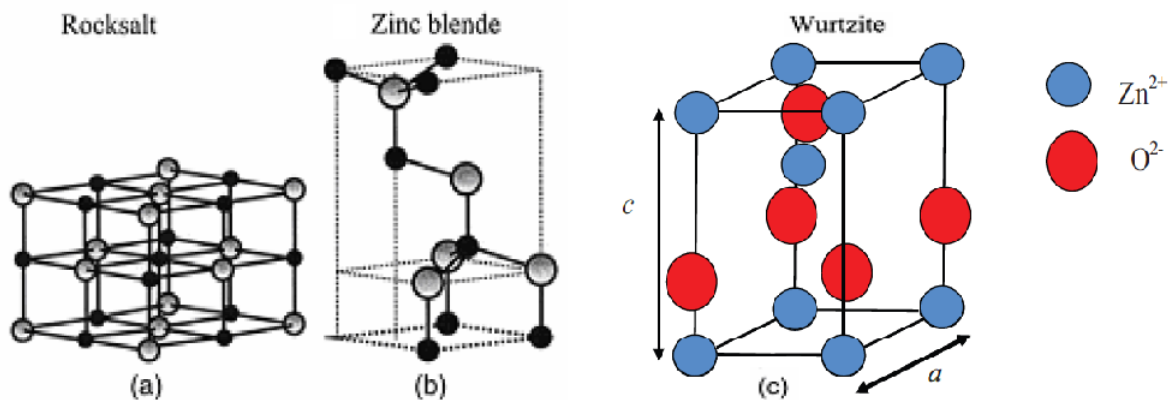


FIGURE 1.1 – Différent structure de ZnO :(c) Wurtzite,(a) Roksalt,(b) Zink blende [8,9]

Dans la structure würtzite (hexagonale), on remarque que chaque anion est entouré par quatre cations situés aux coins d'un tétraèdre. Ils sont liés entre eux avec des liaisons covalentes sp^3 [10]. Les cations sont séparés d'une distance de 0.190 nm [1]. La structure wurtzite peut être décrite par l'alternance de deux structures hexagonales compactes, l'une de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} , décalées d'un vecteur $v=0,379 c$ [9]. Les paramètres de sa maille primitive sont donnés par $a=0,325$ nm et $c=0,512$ nm, dont le rapport $\frac{c}{a} = 1.633$ [11]. La structure würtzite appartient au groupe de symétrie $P6_3mc$ [12].

1.2 Propriétés optiques de ZnO

Pour étudier les propriétés optiques d'un semi conducteur, il suffit d'étudier la réponse de ce dernier à une excitation extérieure (source d'énergie), afin de remonter à son gap.

Parmi ces semi-conducteurs, on trouve l'oxyde de Zinc qui est un semi conducteur de large gap (il peut être modifié selon le mode d'élaboration). En raison de cette propriété, il est classé parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO). La structure hexagonale anisotrope de ZnO est à l'origine de sa biréfringence optique.

Après excitation avec un faisceau lumineux d'énergie supérieure à son gap ($E > 3,4$ eV), l'oxyde de zinc peut émettre des photons (photoluminescence) [13]. Cette émission est due à la recombinaison des électrons du bas de la bande de conduction avec les trous du haut de la bande de valence. L'émission dépend fortement des défauts et de la morphologie de ZnO. En général, un spectre de photoluminescence de ZnO contient trois bandes : UV centrée à 380 nm, verte centrée à 520 nm et rouge centrée à 620 nm. La position et l'intensité de ces émissions dépendent de la qualité de l'oxyde de zinc. L'exploitation de ces propriétés permettrait la fabrication de sources de lumière blanche.

1.3 Propriétés électriques de ZnO

Les propriétés électriques de ZnO sont très difficiles à quantifier en raison de leurs fortes dépendances de la qualité des échantillons. La concentration des porteurs de charge dépend également de la qualité des couches de ZnO, mais habituellement, elle est de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} . La plus grande concentration d'électrons rapportée dans le ZnO de type n est de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} . Cependant, la plus grande concentration des trous rapportée dans le cas de ZnO de type p est de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} . Néanmoins, une telle concentration en trous est douteuse et n'est pas vérifiée expérimentalement [14]. La mobilité des électrons à 300 K pour une faible conductivité n est de l'ordre de $200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et celle des trous pour une faible conductivité p est de l'ordre de $5-50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [15]

1.4 Propriétés électromécaniques de ZnO :

La structure cristalline de l'oxyde de Zinc permet de le classer parmi les matériaux piézoélectrique. Il suffit juste d'appliquer une tension de quelques volts pour le déformer de quelques dizaines de nano-mètres. Ce type de matériaux est utilisé dans les microscopes à effet tunnel. Le tableau 1.1 donne le coefficient piézoélectrique de quelques matériaux.

Matériaux	Quartz	BaTiO ₃	PbTiO ₃	PZT	LiNbO ₃	ZnO
Coefficient piézoélectrique $10^{-12} \frac{\text{m}}{\text{V}}$	2,3	190	120	140	6	12,4

TABLE 1.1 – Coefficient piézoélectrique de quelques matériaux [9].

1.5 Propriétés électroniques de ZnO

La configuration électronique de ZnO est la suivante :

Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, et celle de l'oxygène : $1s^2 2s^2 2p^4$. La figure(1.2) montre que le ZnO est un semi conducteur à gap direct (le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncide avec le point Γ de la zone de Brillouin qui correspond au point

$k=0$ dans l'espace réciproque). Les transitions électroniques dans le ZnO sont alors directes.

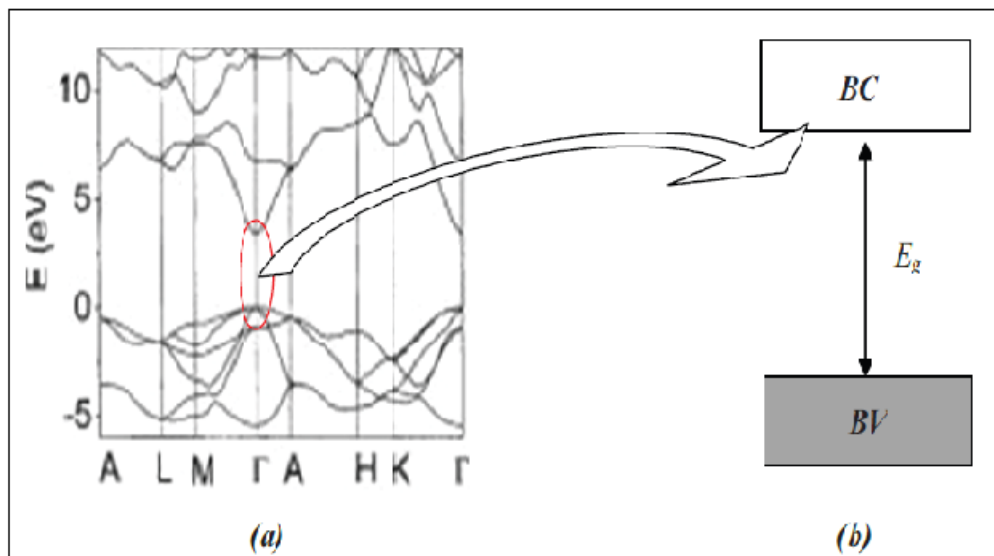


FIGURE 1.2 – Structure électronique de ZnO [9]

1.6 Dopage des semi conducteurs

Les propriétés électriques d'un semi-conducteur pur dit intrinsèque (ne contient aucune impureté) ne sont pas généralement intéressantes, sauf s'ils sont chauffés à de hautes températures. Les semi-conducteurs intrinsèques sont isolants à 0 K. Plus ils sont chauffés, plus le nombre d'électrons arrachés à la bande de valence augmente et plus le matériau est conducteur.

Pour améliorer les propriétés électriques d'un semi-conducteur, des impuretés sont introduites dans sa structure ; on parle alors d'un semi-conducteur extrinsèque.

Un courant électrique de faible intensité est créé dans un semi-conducteur lorsqu'il est soumis à une radiation extérieure. Cette dernière excite les électrons de la bande de valence et les fait passer dans la bande de conduction [16]. Ce courant est le résultat de déplacement des électrons libres dans la bande de conduction et les trous mobiles dans la bande de valence. On distingue

deux sortes de semi-conducteurs : type n ou conduction n (électrons majoritaires) et type p ou conduction p (trous majoritaires).

1.6.1 Dopage de type n

Dans les semi-conducteurs de type n, les électrons sont responsables de la conduction électrique. On peut expliquer ce type de dopage si l'on remplace un atome de silicium par un atome pentavalent (5 électrons dans la couche de valence). Quatre d'entre eux assurent les liaisons avec les atomes voisins de silicium et le cinquième reste libre. Il sera excité vers la bande de conduction très facilement par l'agitation thermique. Le nombre d'électrons libres sera toujours supérieur au nombre de trous avant ou après excitation de ce semi-conducteur.

On obtient ainsi un cristal dopé n (négatif). La figure (1.3) donne une représentation générale de ce type de dopage.

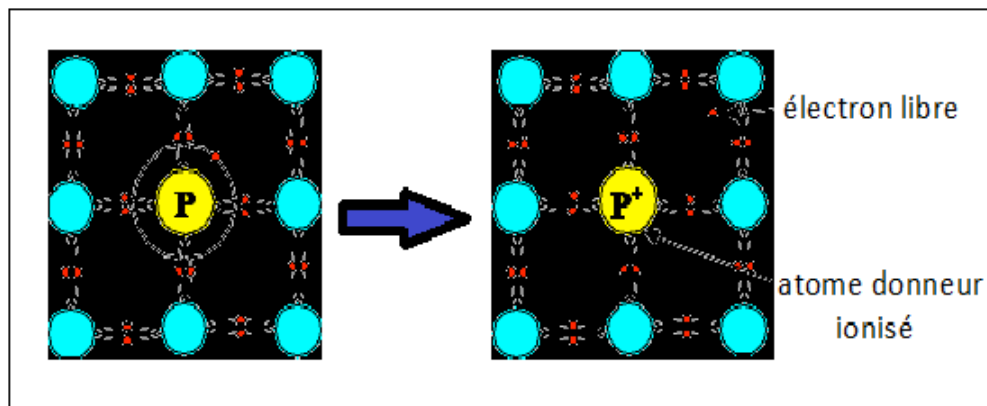


FIGURE 1.3 – Dopage de Si n [4]

1.6.2 Dopage de type p

D'une façon similaire au dopage n, on introduit des atomes trivalents. Les trois électrons de cet atome assurent les liaisons covalentes avec les trois atomes voisins mais, un trou est créé au quatrième atome. Ce trou se déplace de proche en proche dans le cristal pour créer un courant.

Dans ce cas, le nombre de trous est très supérieur au nombre d'électrons libres du cristal intrinsèque. On obtient donc un cristal dopé p (positif). Les impuretés utilisées sont souvent du Bore. La figure (1.4) donne une représentation générale de ce type de dopage.

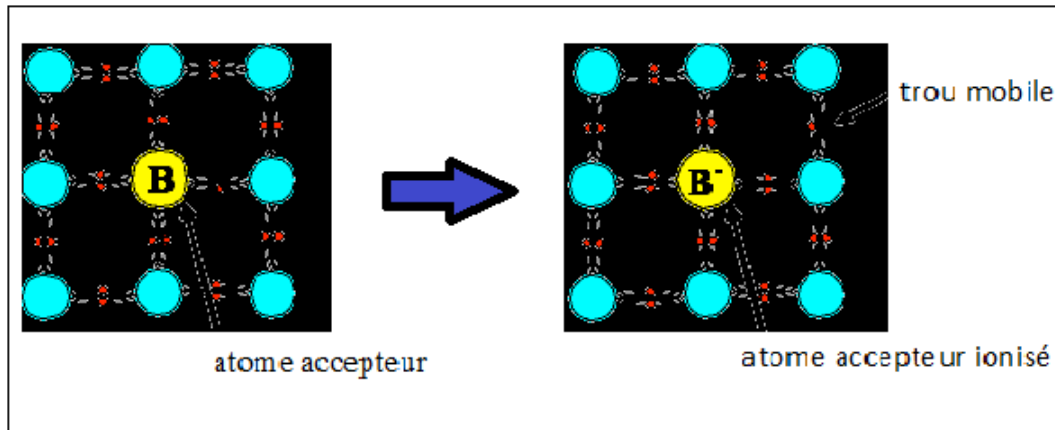


FIGURE 1.4 – Dopage de Si p [4]

1.7 Applications de ZnO

Le ZnO est un candidat potentiel pour de nombreuses applications. Dans ce qui suit, on citera quelques une de ces applications.

1. Les couches minces de ZnO peuvent servir de capteur chimique très sensible dans des détecteurs de gaz [13].
2. Les films de ZnO sont également utilisés comme des redresseurs et des résonateurs pour les communications radio et traitement de données.
3. Il est utilisé pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident.

4. Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO.
5. Le ZnO est utilisé comme des couches pour la protection anti UV.
6. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'onde optiques. Il peut servir aussi d'électrodes transparentes dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettrice de la lumière) et dans des cellules solaires et des photopiles [17].
7. Les films de ZnO sont utilisés pour affichage des couleurs sur les écrans plats [8].
8. Le ZnO préparé par pulvérisation cathodique peut être utilisé dans l'affichage des dispositifs électroniques, comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

1.8 Les défauts dans le ZnO

La présence des défauts dans un cristal semi-conducteur tel que le ZnO influence ses propriétés optiques et électriques.

La concentration des défauts dans un cristal est donnée par la relation 1.1 [7,2] :

$$C = N_{sites} \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

Ou :

N_{sites} est le nombre de défaut ponctuels dans un cristal,

E_f est l'énergie de formation du défaut, k_B Conste de Boltzman, T température absolue.

La relation 1.1 montre qu'une faible énergie de formation implique une haute concentration de

défauts.

Dans la structure de ZnO, les défauts majoritaires sont les lacunes d'oxygène et des interstices de Zn. Il a été montré que dans les couches riches en zinc, les lacunes d'oxygène sont plus abondantes que les interstices de zinc, car ils ont une énergie de formation plus faible. De même les lacunes de zinc sont majoritaires dans les couches riches en oxygène [7].

La présence de l'hydrogène dans le ZnO peut conduire à la formation des liaisons O-H de longueur 1,0 Å. Leur énergie de formation est de 1,56 eV [7].

Chapitre 2

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

2.1 Méthodes d'élaboration des couches minces

Il existe plusieurs techniques (physique et chimique) pour déposer des couches minces qu'on peut résumer sur la figure 2.1. Dans notre travail, nous avons élaborer les couches minces par la méthode sol-gel.

2.2 Procédure d'élaboration de ZnO par voie sol-gel

2.2.1 Introduction

Le processus sol-gel est très utilisé pour déposer des couches minces. De plus, il offre la possibilité de doper des matériaux et de déposer sur de vastes surfaces. Il nous permet de contrôler la composition et la concentration afin d'obtenir des solutions homogènes avec des équipements moins chers et dans une atmosphère qui n'est pas inerte [18].

Généralement, les sels métalliques incluant des chlorures, acétates, nitrates, sulfures sont les plus utilisés, à cause de leur faible coût. En conséquence, ils constituent des solutions alternatives

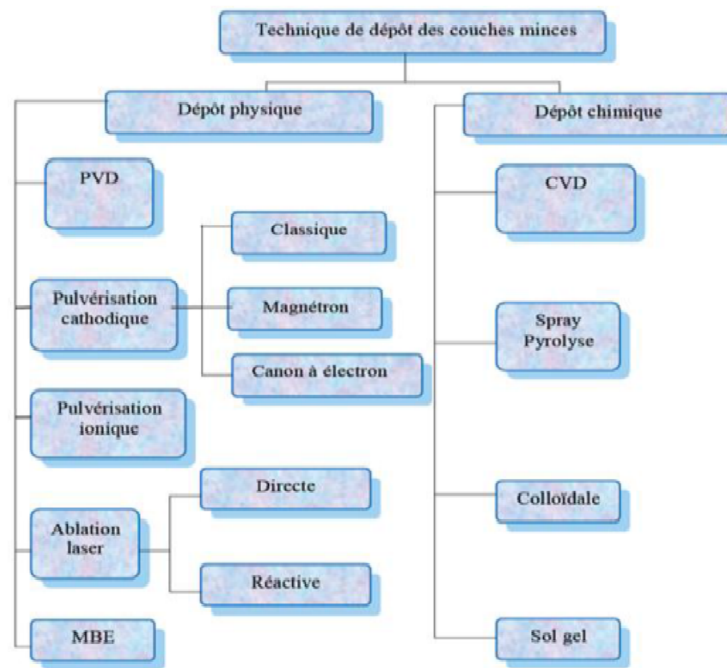


FIGURE 2.1 – Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces[19]

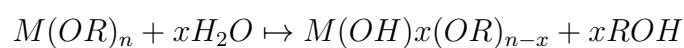
s'ils sont aisément convertis en oxydes par décomposition thermique.

2.2.2 Principe de la méthode sol-gel

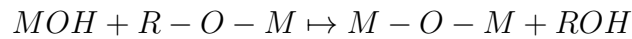
Le sol-gel consiste à dissoudre un précurseur dans un solvant pour obtenir une suspension de particules de taille très petite dans un solvant (sol). Ce dernier évolue au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel qui s'étale au travers du milieu liquide (gel). Le gel est ensuite transformé en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel).

Les réactions chimiques mises en jeu sont les :

1. **Hydrolyse** : C'est une réaction d'activation qui donne lieu à la formation du MO-H sur le précurseur [16].



2. **Condensation** : Elle donne lieu à la croissance des chaînes par formation de ponts M-O-M par élimination d'eau (H_2O) ou d'alcool (ROH).



On peut résumer ce processus par le schéma de la figure 2.2 :

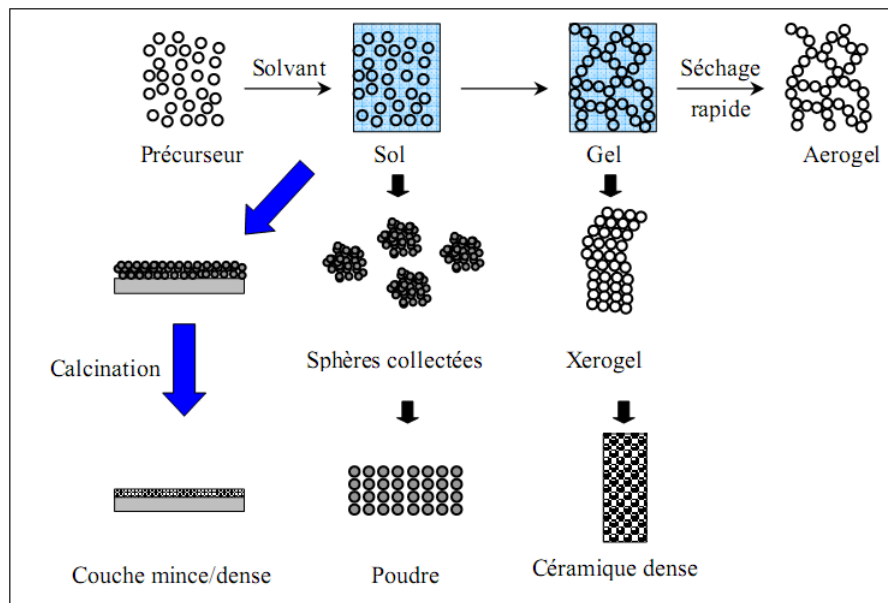


FIGURE 2.2 – Formation de divers matériaux par voie sol-gel [20]

Pour les couches minces, il existe deux voies de préparation par voie sol-gel :

- **La synthèse par voie colloïdale** : elle est réalisée lorsqu'on utilise des sels métalliques comme précurseur.
- **La synthèse par voie polymérique** : elle est réalisée lorsqu'on utilise les alcoxydes métalliques comme une source.

Les deux voies sont représentées dans la figure (2.3) :

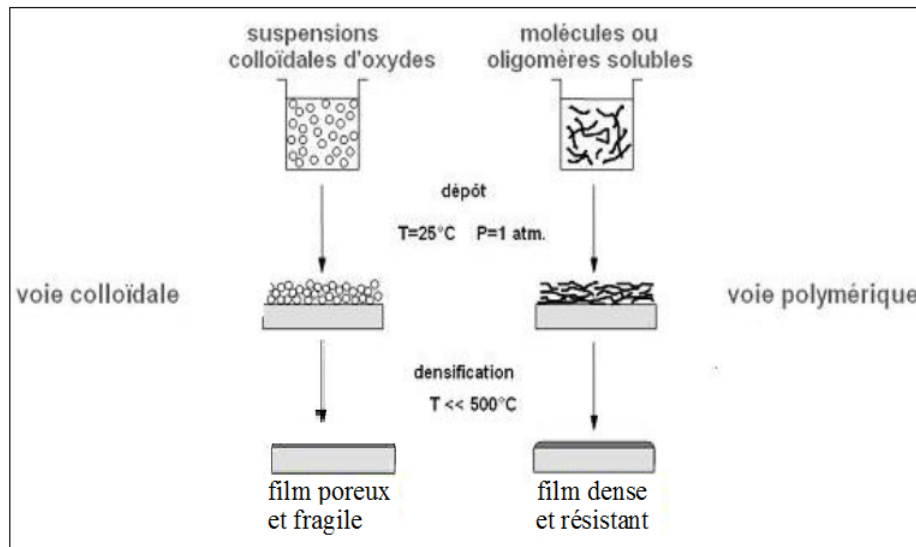


FIGURE 2.3 – Formation des couches minces par voie sol-gel[20]

2.2.3 Préparation des solutions de ZnO pur à partir différents solvants

Dans un premier temps, et afin d'étudier l'effet du solvant sur les propriétés des couches de ZnO, nous avons utilisé plusieurs solvants : ethanol absolu, Méthanol, propanol, ethanol 96 %, Acétone et 2-Méthoxy. Ci-après les détails des différentes étapes de préparation.

A l'aide d'une balance très précise, on a pesé 1.756 g (5 quantités pour 5 échantillons) d'acétate du zinc. Cette balance est couverte par le verre, afin d'éviter la perturbation de la pesée de toutes sorte de poussière et de courant d'air. Ensuite, on a versé ces quantités dans des fioles qui ont été lavées avec de l'eau distillé et séchées à 100 C° dans une étuve pendant 10 minute. Puis, on a ajouté 20 ml de différents solvants à chaque fiole (5 fioles). Après, on a laissé les mélanges ainsi préparés sous agitation à 60 C° pendant 30 minute. Ensuite, on a ajouté 0.4838 ml de MEA goutte à goutte. A cette étape, on remarque la transformation de la couleur blanchâtre en une couleur transparente, On laisse encore la solution sous agitation pendant 1 heure et demi. A la fin, on verse la solution dans un becher et on laisse cette dernière reposée pendant 24 heures avant le dépôt. On a résumé ces étapes sur la figure 2.4.

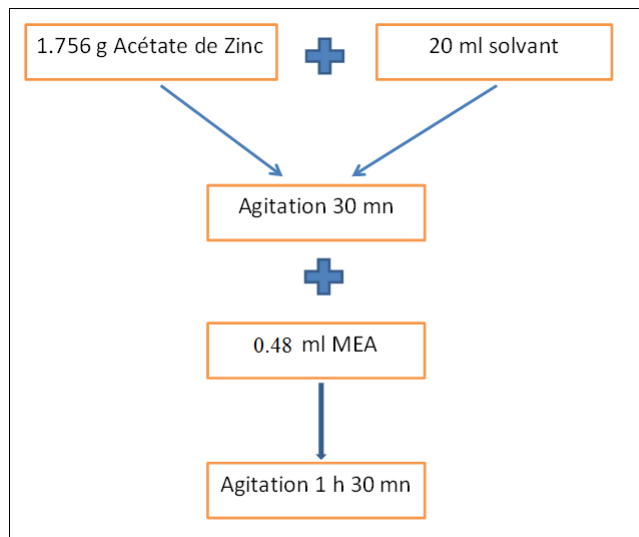


FIGURE 2.4 – Les différents étapes suivies pour préparer les sols de ZnO pur

2.2.4 Préparation de la solution de ZnO dopé Pb :

Pour préparer les solutions de ZnO dopé avec différents proportions de Pb (2.5%,5%,7.5%,10%), les volumes de l'éthanol et de MEA utilisés sont indiqués dans le tableau (2.1). on a utilisé les même étapes que le pour ZnO pur. La différence consiste en l'ajout de la source de plomb avec des masses différentes pour chaque proportion 10 minute après l'ajout du MEA. De meme que pour le pur on a représenté ces différents étapes sur la figure (2.5) :

Les solutions	$V_{MEA}(ml)$	$V_{ethanol}(ml)$	$M_{ZnAc}(g)$	$M_{C_4H_6O_4pb.3H_2O}(g)$
ZnO pur	0.4838	20	1.756	
ZnO dopé 2.5 mole %	0.4838	20.0005	1.756	0.0758
ZnO dopé 5 mole %	0.4838	20.001	1.756	0.1517
ZnO dopé 7.5 mole %	0.4838	20.0015	1.756	0.2275
ZnO dopé 10 mole %	0.4838	20.002	1.756	0.3034

TABLE 2.1 – Masses et volumes des produits utilisés pour la préparation des sols de ZnO :Pb.

On a préparé une solution de ZnO pur et 4 solutions de ZnO dopé Pb avec différent pourcentages, dont le rapport molaire est égal à 1, et une concentration de 0.4 M. Il est important de noter qu'on n'a pas utilisé le même volume de l'éthanol et de MEA pour chaque quantité de dopage. Les

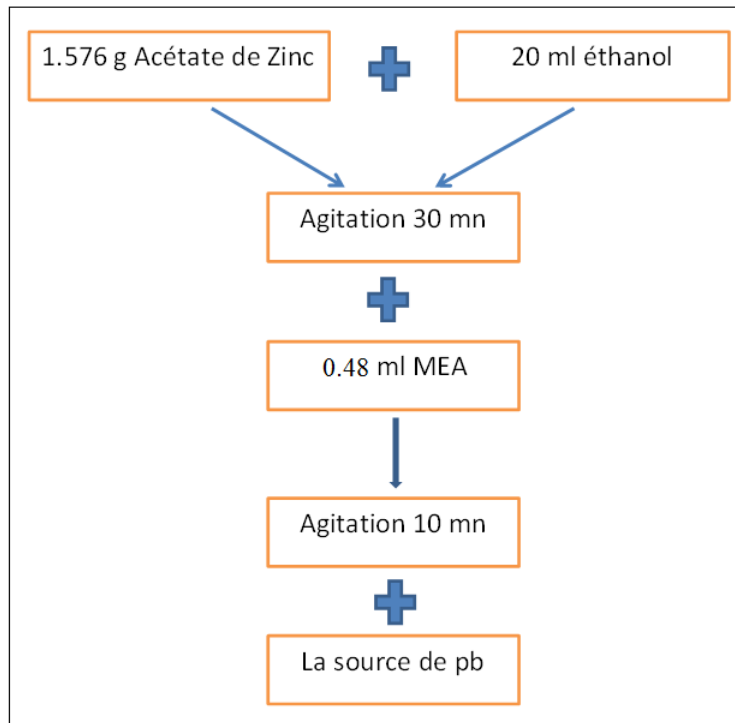


FIGURE 2.5 – Les différentes étapes suivies pour préparer les solutions de ZnO dopé Pb

quantités utilisées sont résumé dans le tableau 2.1.

2.2.5 Nettoyage des substrats

La qualité des couches déposées dépend des substrats utilisées. A cette effet, il faut bien nettoyer les substrats pour éliminer toutes les traces de poussière et vérifier qu'elle ne possède pas des rayures afin que le drainage s'effectue d'une manière homogène.

Dans notre dépôt, nous avons utilisé des substrats en verre et leur nettoyage se fait comme suit :

1. Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
2. Brossage avec le détergent (ISIS), et rinçage à l'eau distillée.
3. Immersion dans un becher contenant de l'acétone, et les passer dans un bain d'ultrasons pendant 15 minutes.

4. Rinçage à l'eau distillée.
5. Immersion dans un becher contenant de l'éthanol et les faire passer dans un bain ultrasonique pour débarrasser les impuretés collées à la surface du substrat.
6. Rinçage à l'eau distillée.
7. Séchage dans une étuve à 100 C° pendant 10 minutes.

Lorsqu'on termine ces étapes on passe directement au dépôt.

2.2.6 Dépôt par le Dip-coating

Le dépôt est réalisé à l'aide d'un dip-coter piloté par ordinateur permettant l'enregistrement des séquences de trempage et de retrait. Dans le cas de la technique trempage-tirage, un substrat est plongé dans une solution puis retiré avec une vitesse constante. Le substrat mobile entraîne le liquide durant l'étape de retrait. La couche intérieure se déplace vers le haut avec le substrat alors que la couche externe est retournée au bain donnant lieu à la formation d'une couche homogène[28] (voir figure (2.6)).

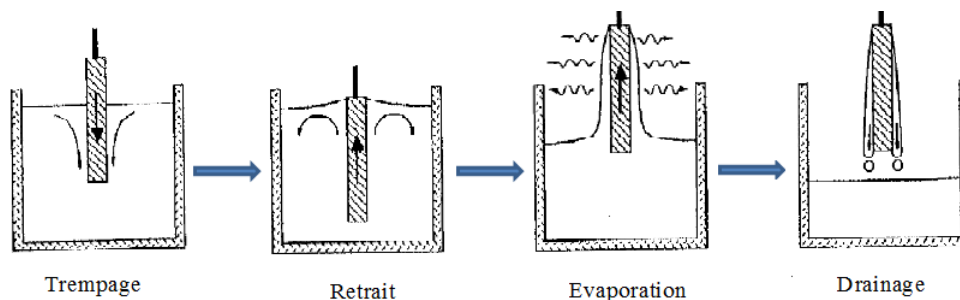


FIGURE 2.6 – Etapes de dépôt d'une couche mince par dip-coating

L'avantage de la méthode consiste à contrôler l'épaisseur de les couches déposées si l'on joue

sur différents paramètres tels que :

- la viscosité de la solution ;
- La concentration ;
- la tension d'interface liquide-vapeur ;
- la gravité et la vitesse de dépôt [21].

D'après la relation (2.1), on peut constater que l'épaisseur de la couche augmente avec l'augmentation de la viscosité et la vitesse de tirage, et diminue avec l'augmentation de la tension d'interface [20].

$$h = 0.94 \frac{(\eta U_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.1)$$

Avec :

η : 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).

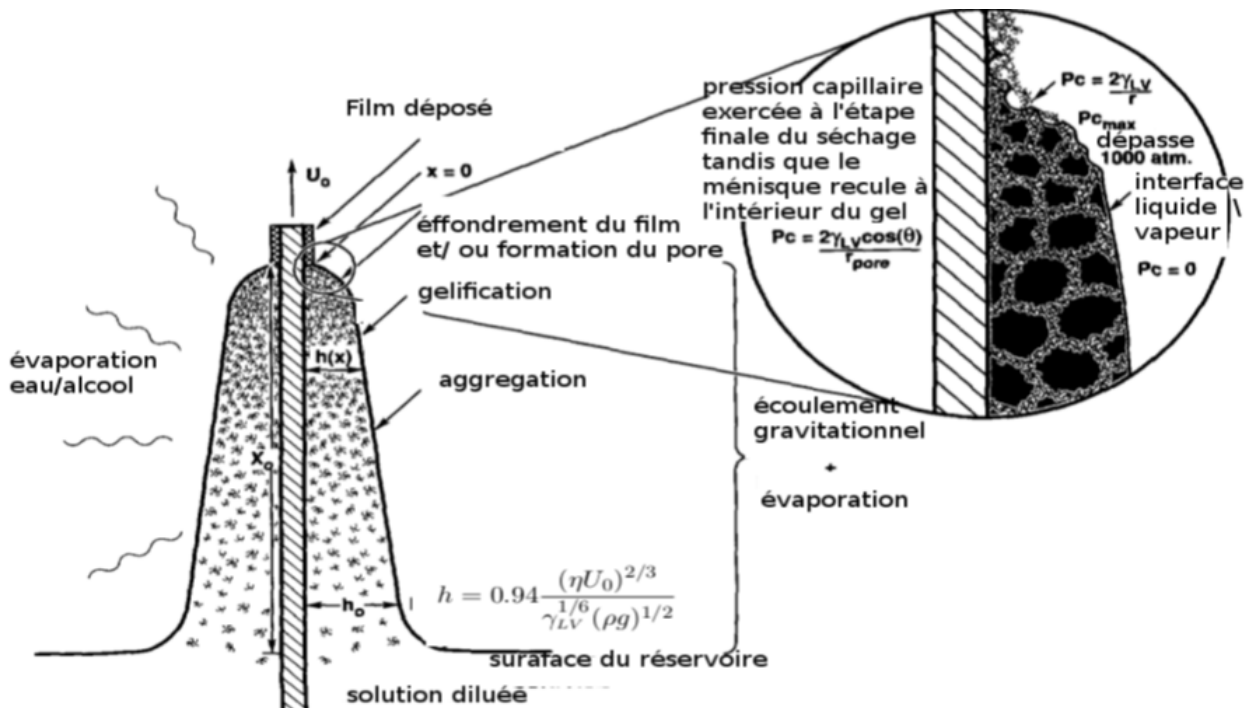


FIGURE 2.7 – Processus de dépôt par Dip-coating [22]

Dans notre dépôt, on a utilisé les séquences suivantes :

{ 1 -23 15 20}

{ 1 5 15 15}

Ou pour la première ligne :

1 : le numéro de la séquence

23 : la hauteur immergée du substrat dans la solution mm (le signe "-" est dû au fait qu'on a pris la surface de la solution comme le niveau le zéro).

15 : Vitesse de descente en mm/min,

20 : Temps d'émersion en (s),

Pour la deuxième ligne :

1 : le numéro de la séquence,

5 : la position de substrat au-dessus de la solution après le retrait

15 : Vitesse de retrait en mm/min,

15 : le temps de séjour du substrat au-dessus de la solution.

On a préparé 10 échantillons : 05 échantillons sont dopés et 05 autre préparés en utilisant différent solvant. On a déposé dans chaque échantillon 10 couches. Le dip-coater utilisé est représenté dans la figure 2.8 :



FIGURE 2.8 – Dip-coater KSV

2.2.7 Séchage des couches minces

Après le dépôt d'une couche sur le substrat, on met l'échantillon dans l'étuve à une température de 250 C° pendant 10 minutes, afin d'évaporer le solvant. On le laisse ensuite se refroidir à l'air libre avant de recommencer le dépôt d'une autre couche.

2.3 Techniques de caractérisation

2.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de remonter à l'organisation de la matière à l'échelle microscopique. Pour que la diffraction ait lieu, il faut utiliser des longueurs d'onde de même ordre de grandeur que la distance inter-atomique des matériaux à analyser. Le principe de base de la mesure consiste à bombarder l'échantillon avec les rayons X et détecter les rayons diffusés. Pour des orientations données, les rayons diffusés interfèrent entre eux pour former des pics de diffraction. On peut identifier les phases constituantes à l'aide des fiches disponibles dans des banques de données. On peut résumer ce principe sur le schéma de la figure (2.9).

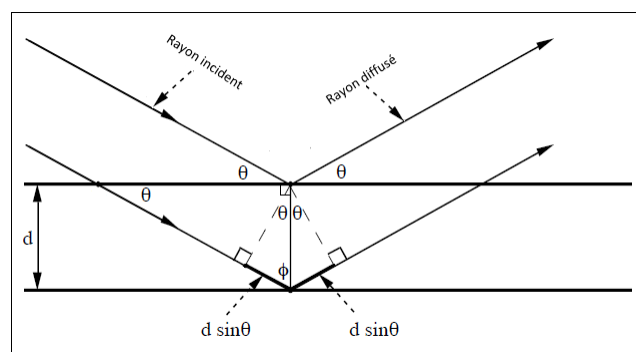


FIGURE 2.9 – Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaire d'indice h , k et l [23]

D'après ce schéma, on peut déduire la relation de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.2)$$

Ou :

θ est le demi-angle de diffusion,

d :d la distance entre les plans,

et n :entier positif.

L'interférence constructive des ondes (la diffraction forte) se produit quand la différence dans la longueur de trajet des rayons est égale à une longueur d'onde utilisé (PANanalytical) [23]. Dans le cadre de notre étude, on a utilisé le diffractomètre représenté dans la figure (2.10) :

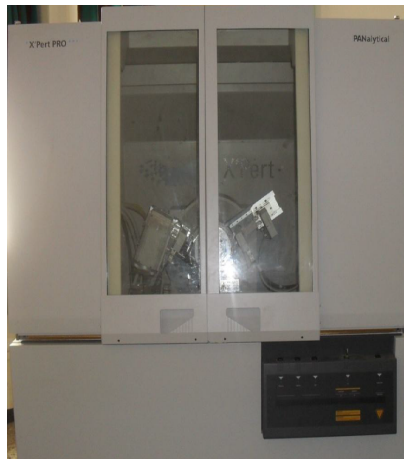


FIGURE 2.10 – Diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X

2.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le (MEB) a été imaginé pour la première fois en Allemagne dans les années 1930 par Von Ardenne, puis il est développé par Zworykin en 1942. Son principe de fonctionnement consiste à balayer la surface d'un échantillon point par point en lignes successives ; les électrons secondaires ou rétrodiffusés sont détectés pour former des images en balayage synchrone sur un écran. Lorsqu'un faisceau fin d'électrons pénètre dans l'échantillon, il donne lieu à une interaction sous forme d'une

poire représentée dans la figure(2.11) :

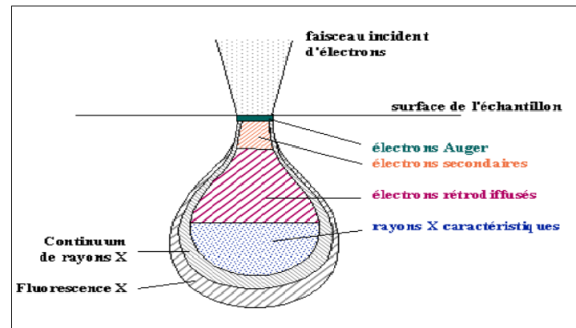


FIGURE 2.11 – Volume d'interaction entre faisceau primaire et échantillon

Les photographies formées par le signal des électrons rétrodiffusés sont de topographie et de composition, et celles formées par les électrons secondaires sont de relief [24]. Les détecteurs de ces derniers sont mentionnés dans la figure 2.12 :

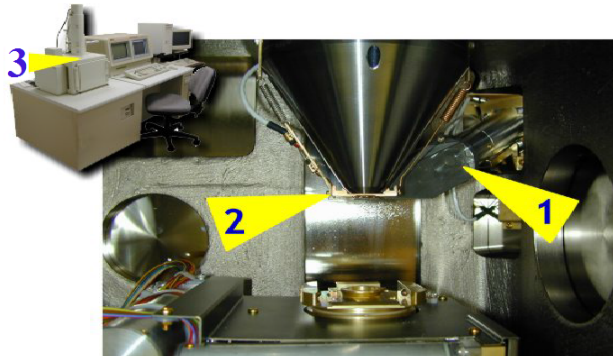


FIGURE 2.12 – Chambre d'un MEB avec porte-échantillon et détecteurs d'électrons secondaires (1) et rétrodiffusés (2)

2.3.3 Profilométrie

C'est un instrument qui peut être considéré comme un AFM ultra simplifié. A l'aide d'une pointe diamantée qui se déplace horizontalement sur la surface de l'échantillon, on mesure le profil du déplacement vertical de la pointe. Le principe de fonctionnement d'un profilomètre est reporté dans la figure 2.13.

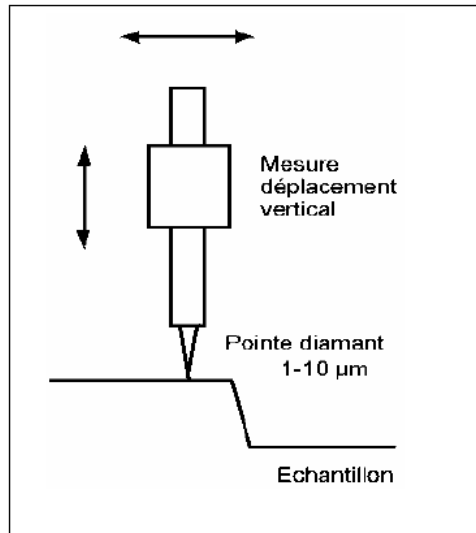


FIGURE 2.13 – principe du profilométrie

Cet appareillage permet la mesure de l'épaisseur des couches minces et la rugosité de la surface. Le profilomètre que nous avons utilisé dans notre travail est de type diktak 150 qui est représenté dans la figure (2.14).

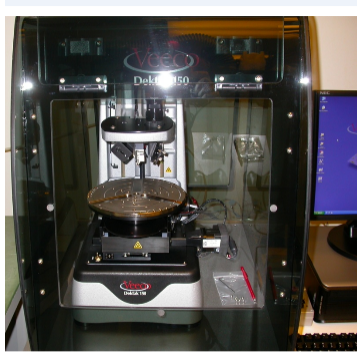


FIGURE 2.14 – profilométrie de type Veeco Dektak 150

2.3.4 Spectrophotométrie UV-Visible

Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine UV-visible (200-800 nm). L'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par

application de la loi de Beer-Lambert [25].

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.3)$$

ou :

T est la transmittance,

Le spectroscopie a un large domaine d'applications et son utilisation est très simple. A partir des spectres mesurés, on peut déterminer le gap et les indices optiques. Le schéma de fonctionnement de ce dernier est reporté dans la figure 2.15 :

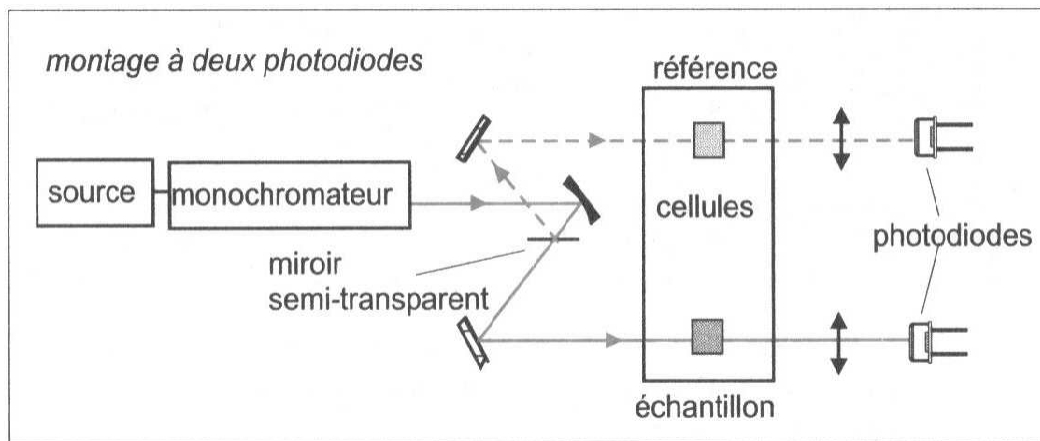


FIGURE 2.15 – Représentation schématique de spectrophotomètre à double faisceau [26]

Les courbes de transmission et d'absorption des couches minces étudiées sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type Safas UV mc^2 (figure 2.16).



FIGURE 2.16 – spectrophotomètres de type safas

2.3.5 Mesure Electrique par Effet hall

Cette mesure permet de déduire directement toutes les propriétés électriques et magnétiques (concentration des porteurs de charge, type de conduction, mobilité, résistivité, magnétorésistance, coefficient de Hall, caractéristique $I(V)$). Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall et la force de Lorentz. Lorsqu'un courant électrique (I) traverse une plaque de semi-conducteur (suivant x) et si elle est soumise à un champ magnétique (B) perpendiculaire au courant électrique selon l'axe Z comme il est reporté dans la figure 2.17, les électrons subissant la force de Lorentz perpendiculaire au plan formé par leurs trajectoire, s'écartent de la ligne de courant, selon la direction y . Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de l'échantillon. Cette chute de potentiel est appelée la tension de Hall (V_H), et son amplitude est donnée par l'équation suivante [27] :

$$V_H = \frac{IB}{qN_H d} \quad (2.4)$$

ou N_H , est la concentration des porteurs de charge, q , la charge de l'électron et d , l'épaisseur de l'échantillon

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

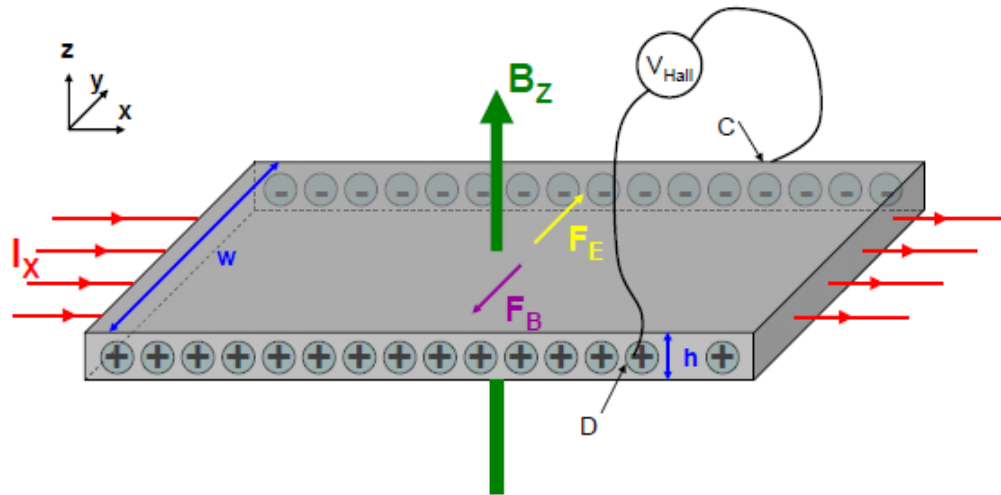


FIGURE 2.17 – Représentation schématique d'un test de conduction par "Effet Hall" [11]

Dans notre travail, les propriétés électriques sont mesurées à l'aide d'un HMS 3000 du laboratoire des Semi-conducteurs de l'université d'Annaba.

2.3.6 Spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse par transmission ou par absorption qui permet de fournir des informations sur la structure chimique des échantillons. Elle permet de caractériser et de quantifier l'apparition et la disparition des fonctions chimiques à partir des modes de vibration des liaisons des molécules.

L'énergie du rayonnement IR est suffisante pour produire des changements dans l'énergie de vibration des molécules, mais elle ne peut provoquer des transitions électroniques.

La spectrométrie infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde.

Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs.

La majorité des applications se situent entre 2,5 et 15 μm soit en nombre d'ondes de 4000 cm^{-1} à

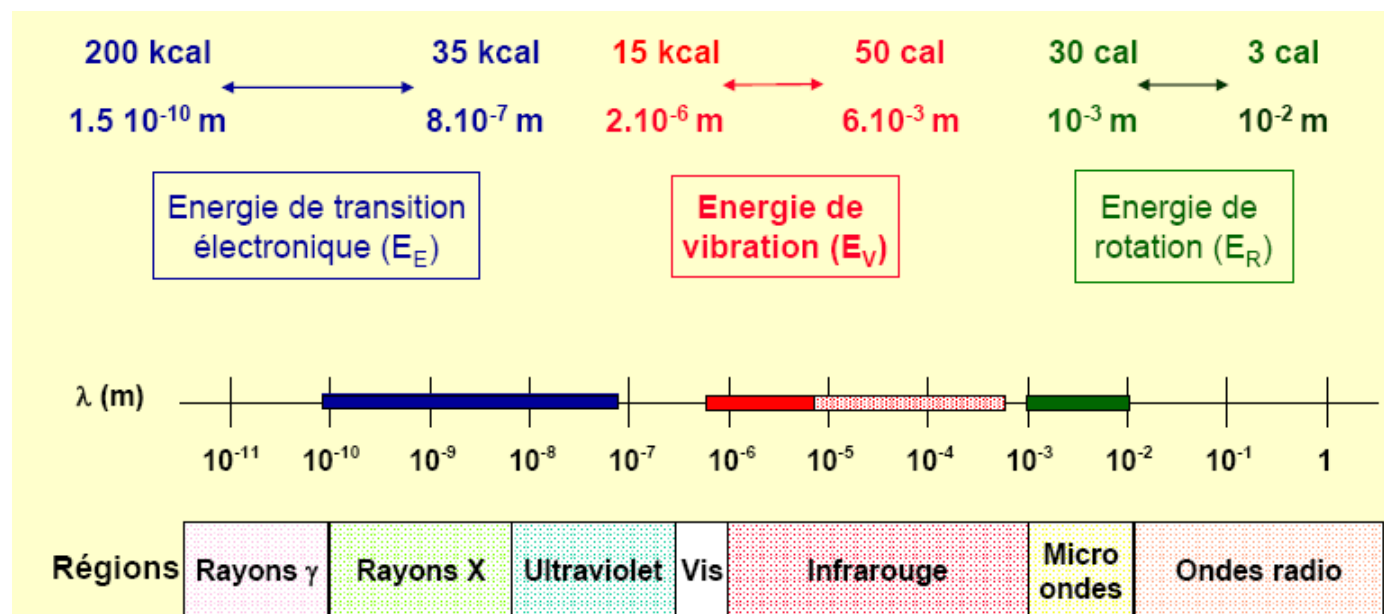


FIGURE 2.18 – spectre des radiations électromagnétiques

400 cm^{-1} (IR moyen)

Chapitre 3

Résultats et discussion

3.1 Effet des solvants sur les propriétés structurales

Sur la figure 3.1 sont représentés les spectres DRX des couches minces de ZnO obtenus en utilisant différents solvants (éthanol absolu, éthanol 96%, méthanol, isopropanol, acétone et le 2-méthoxyéthanol). On remarque la présence d'un seul pic centré à 34.44° correspondant au plan (002) de ZnO de structure hexagonale de type wurtzite. Ce résultat indique que toutes les couches déposées sont bien orientées selon l'axe c perpendiculaire au substrat. On observe que l'intensité du pic (002) dépend du solvant utilisé. La plus grande intensité est enregistrée pour la couche de ZnO préparée à partir de l'éthanol absolu tandis que la plus faible est observée dans les couches de ZnO obtenues à partir d'acétone et du méthanol. Il est remarquable aussi que le pic (002) correspondant aux solvants 2-méthoxyéthanol, éthanol 96% et isopropanol est d'intensité intermédiaire. On peut expliquer ce comportement par la différence entre les épaisseurs des couches : les couches obtenues à partir d'éthanol absolu sont les plus épaisses par contre, celles correspondant au méthanol et à l'acétone sont les moins épaisses. Cette dépendance d'épaisseur du solvant est probablement due à la modification de la viscosité du sol. On peut dire que le sol le moins visqueux est celui obtenu à partir du l'isopropanol et le sol le plus visqueux et celui préparé avec l'éthanol absolu. Il est bien connu que l'épaisseur d'une couche déposée par dip-coating est proportionnelle à la viscosité (relation 2.1).

La relation de Scherrer a été utilisée par plusieurs auteurs pour calculer la taille des cristallites

[28,29]. Nous l'avons utilisée pour étudier l'influence du solvant sur la taille des cristallites formant les couches déposées. Les résultats sont donnés sur le tableau (3.1). Nous remarquons que la taille moyenne dépend légèrement du solvant utilisé et elle est comprise entre 21,8 et 26,3 nm. De même, le paramètre de maille c , calculer à partir de la position du pic (002) ($c = \frac{\lambda}{\sin\theta}$), est indépendant du solvant utilisé.

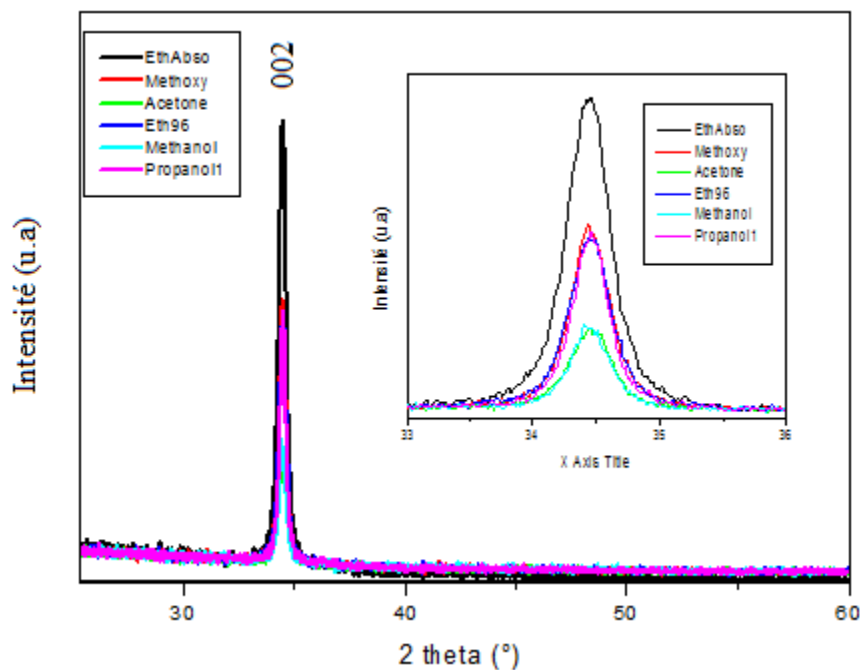


FIGURE 3.1 – Spectres de diffraction des rayons-X (DRX) des couches mince de ZnO obtenues à partir de différents solvants.

solvants	D (nm)	$c(A^\circ)$
Ethanol abs	21.8	5.2043
2-méthoxy	23.9	5.2022
Acétone	22.1	5.2021
Ethanol 96	22.9	5.2025
Méthanol	24.0	5.2027
isopropanol	26.3	5.2019

TABLE 3.1 – Taille moyenne des cristallites

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Où :

D est la taille des grains ($[D] = \text{nm}$) ;

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X utilisé ($1,5406 \text{ \AA}$) ;

θ est l'angle de diffraction ;

β est la largeur a mi-hauteur exprimé en radians (figure 3.2).

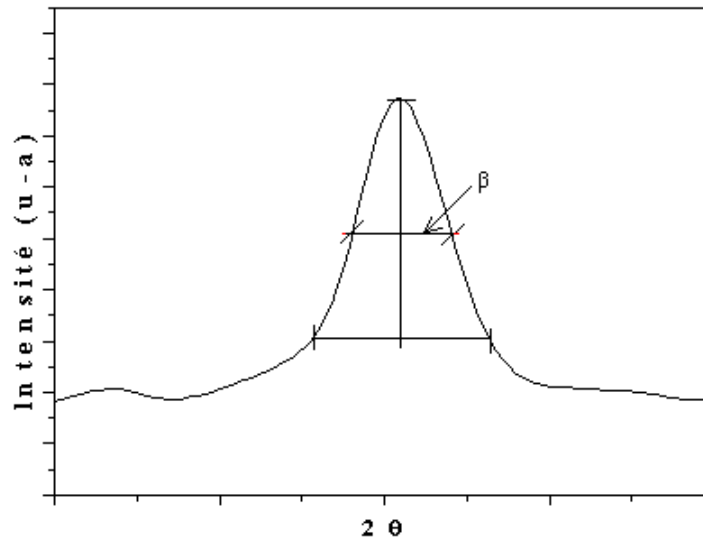


FIGURE 3.2 – Illustration montrant la définition de β [30]

3.2 Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La technique de caractérisation par spectroscopie infrarouge, dans notre cas, nous donne une idée sur la vibration des différentes liaisons observées sur les couches minces de ZnO préparées à partir de différents solvants. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier des couches minces

de ZnO déposées à partir des sols obtenus par différents solvants sont représentés sur la figure 3.3. On peut observer des bandes d'absorption IR d'intensités remarquables dans la gamme 450 - 550 cm^{-1} [32 33]. Ces bandes sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison Zn-O. La bande centrée à 815 cm^{-1} est due à la vibration de la molécule Si-O-Si [35]. On remarque que cette bande est la plus intense dans le cas de l'acétone. On peut expliquer ce comportement par une probable diffusion des molécules du substrat vers la couche de ZnO, étant donné que la couche de ZnO est la moins épaisse dans le cas de l'acétone. L'intensité de cette bande paraît plus prononcée. De plus, sur la figure 3.3, on observe une bande d'absorption centrée à 940 cm^{-1} due aux vibrations des groupes époxy, qui sont les résidus des solvants utilisés [34 36]. Il est remarquable que dans les cas d'acétone et du 2-méthoxyéthanol, seule une trace très faible est observée sur le spectre.

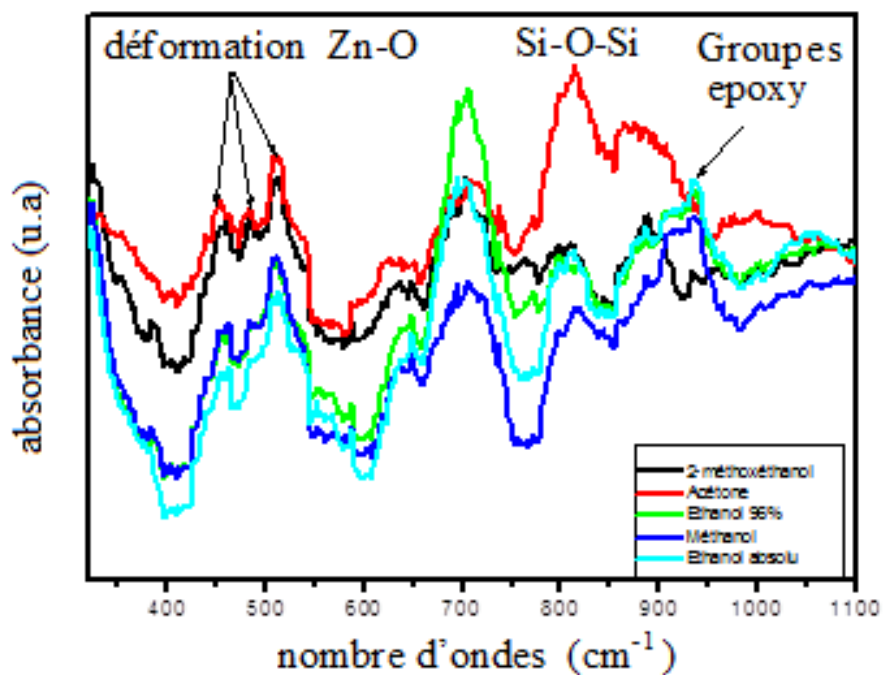


FIGURE 3.3 – spectres FTIR des couches minces de ZnO obtenues à partir différents solvants

3.3 Effet des solvants sur les propriétés optiques

3.3.1 Transmission optique

Les spectres de transmission optique dans le domaine UV-visible des couches minces de ZnO déposées à partir des sols obtenus par dissolution de l'acétate de zinc dans différents solvants sont représentés sur la figure 3.4. On remarque que tous les échantillons ont une transmission supérieure à 80 % dans tout le visible avec un maximum observé dans le bleu sauf pour le cas de la couche préparée à partir du méthanol où le maximum est situé dans le rouge. Dans le bleu, la meilleure transmission est observée dans la couche déposée en utilisant le sol d'acétate de zinc obtenu avec l'éthanol absolu. On observe aussi que le seuil d'absorption dépend légèrement du solvant. Les deux extrêmes sont observés pour le méthanol et l'acétone. Nous avons utilisé la méthode de la première dérivée du spectre de transmission optique (transmission en fonction de l'énergie des photons incidents) pour estimer le gap optique des différents échantillons (tableau 3.2 et figure 3.5). Nous constatons que le gap est compris entre 3,22 (pour le méthanol) et 3,25 eV (pour l'acétone). Ces valeurs témoignent de la différence entre la taille des cristallites de ZnO formant les couches, qui sont en bon accord avec les résultats de la DRX.

Les épaisseurs des couches minces de ZnO sont mesurées à l'aide d'un profilomètre de type Veeco dektak 150. Les valeurs sont données sur le tableau 3.2. et représentés dans le cas de l'acétone, Méthanol et Ethanol abs sur les figures (3.6), (3.7) et (3.8) respectivement. On peut constater que les couches les moins épaisses sont celle préparées à partir de l'acétone et du méthanol. Par contre la couche de ZnO déposée en utilisant l'éthanol absolu est la plus épaisse. Ces mesures confirment les résultats de la DRX.

solvants	Le gap (eV)	épaisseur mesurés (nm)
Ethanol abs	3.23	203
2-Méthoxy	3.25	-
Acétone	3.25	118
Ethanol 96	3.24	-
Méthanol	3.22	119
isopropanol	3.24	-

TABLE 3.2 – les épaisseurs mesurées.

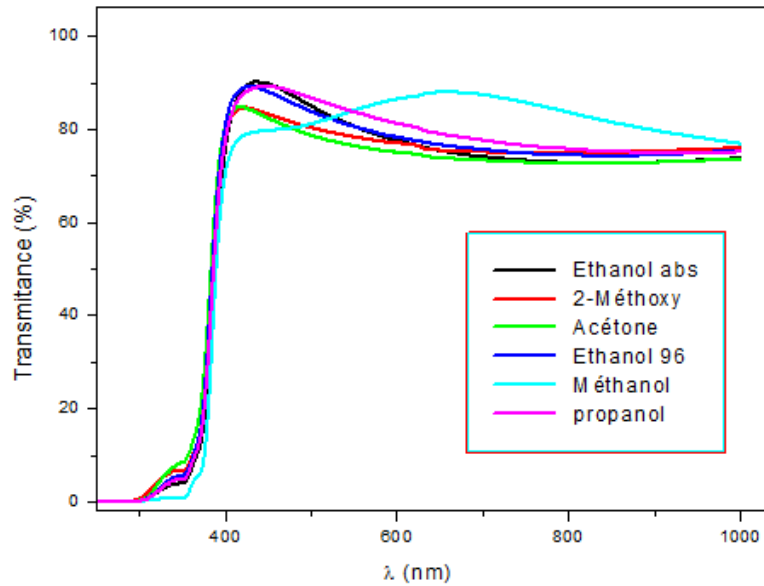


FIGURE 3.4 – les spectres de la transmission du ZnO pur et ZnO à différents solvant

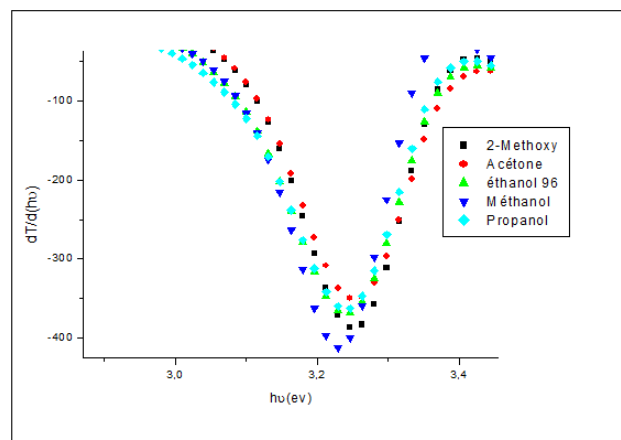


FIGURE 3.5 – Valeurs du gap optique pour différents solvants

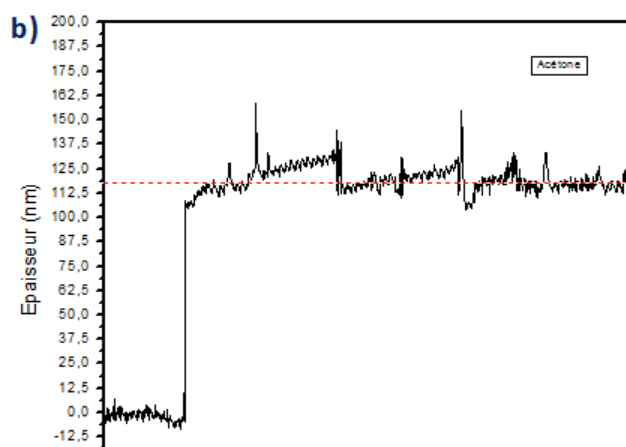


FIGURE 3.6 – Épaisseur des couches mince de ZnO préparées à partir l'acétone

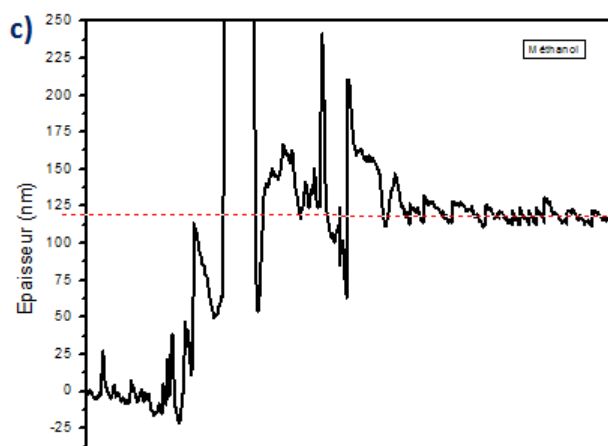


FIGURE 3.7 – Épaisseur des couches mince de ZnO préparées à partir le méthanol

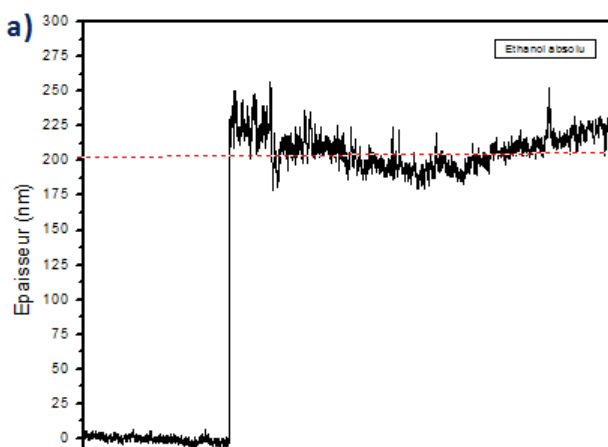


FIGURE 3.8 – Épaisseur des couches mince de ZnO préparées à partir l'éthanol abs

3.4 Effet du dopage Pb sur la structure et la morphologie des films de ZnO

3.4.1 La structure cristalline

Les diagrammes de DRX des couches minces de ZnO dopées avec différentes concentrations molaires de plomb sont représentés sur la figure 3.9. Nous remarquons la présence de trois pics de diffraction dans des positions relatives aux plans (100), (002) et (101) de ZnO de structure hexagonale de type wurtzite. Nous constatons qu'il y a absence totale de phase de plomb ou de ses oxydes dans tous les spectres. Ce résultat indique que les atomes de Pb s'introduisent dans la maille de ZnO (dopage). Les couches de ZnO :Pb sont fortement orientées selon l'axe c perpendiculaire au substrat et la meilleure intensité est enregistrée pour le ZnO dopé 5% Pb. Dans ce dernier cas, seul le pic (002) est observé. On peut constater aussi que l'intensité du pic (002) augmente avec l'augmentation de la concentration en Pb de 0 à 5 %, puis diminue pour les concentrations 7,5 et 10 %. Pour cette dernière concentration, l'intensité du pic (002) est très faible devant celle des autres concentrations de Pb. On peut expliquer ce comportement par l'amélioration de la cristallinité pour des concentrations de Pb inférieures à 5 % et la détérioration de cette dernière pour des concentrations supérieures.

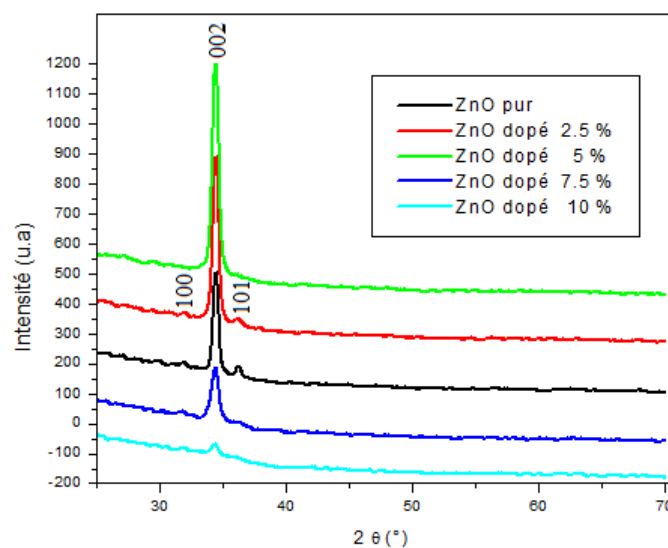


FIGURE 3.9 – spectres de DRX des couches minces de ZnO dopées au plomb

3.4.2 Effet du dopage sur la taille des cristallites de ZnO

Nous avons utilisé la relation de Scherrer pour calculer la taille moyenne des cristallites formant les couches minces de ZnO dopées avec le plomb. Les résultats sont donnés sur le tableau 3.3. L'évolution de la taille des cristallites avec la concentration en Pb est représentée sur la figure 3.10. On remarque que la taille des cristallites des échantillons dopés Pb diminue avec l'augmentation de la concentration du plomb jusqu'à la concentration 7,5 % puis augmente de nouveau pour la couche ZnO :Pb 10%.

Nous avons également étudié l'effet du dopage Pb sur le paramètre de maille c (calculer avec la relation $c = \frac{\lambda}{\sin\theta}$). Les résultats sont donnés sur le tableau 3.3 et représentés sur la figure 3.11. Nous remarquons que le paramètre c augmente avec l'augmentation de la concentration en Pb. L'augmentation de ce paramètre avec l'augmentation de la concentration molaire de Pb est probablement due à l'occupation des sites de Zn par les atomes de Pb (Zn_{Pb}) étant donné que le rayon ionique de Pb (1.33 (Å)) est supérieur à celui de Zn (0.88 (Å)). De plus, l'amélioration de la qualité cristalline pour des concentrations de Pb inférieures à 5 % est probablement le résultat de la diminution du nombre de défauts natifs de ZnO notamment les lacunes de Zn. Cependant l'excès de la quantité de plomb (quantités $> 5\%$) engendre, en plus des défauts Zn_{Pb} , des atomes de Pb en sites interstitiels (Pb_i). En conséquence, la maille est déformée donnant lieu à la dégradation de la cristallinité des couches. De plus, l'augmentation de la taille des cristallites pour la concentration de 10 % en Pb est probablement due à l'augmentation de la viscosité du sol.

Echantillons	D (nm)	C (Å)
ZnO pur	26.1	5.2043
ZnO dopé 2.5 mole %	21.2	5.2050
ZnO dopé 5 mole%	19.3	5.2075
ZnO dopé 7.5 mole %	15.4	5.2134
ZnO dopé 10 mole %	18.7	5.2184

TABLE 3.3 – Taille moyenne des cristallites et paramètre de maille c des couches minces ZnO :Pb

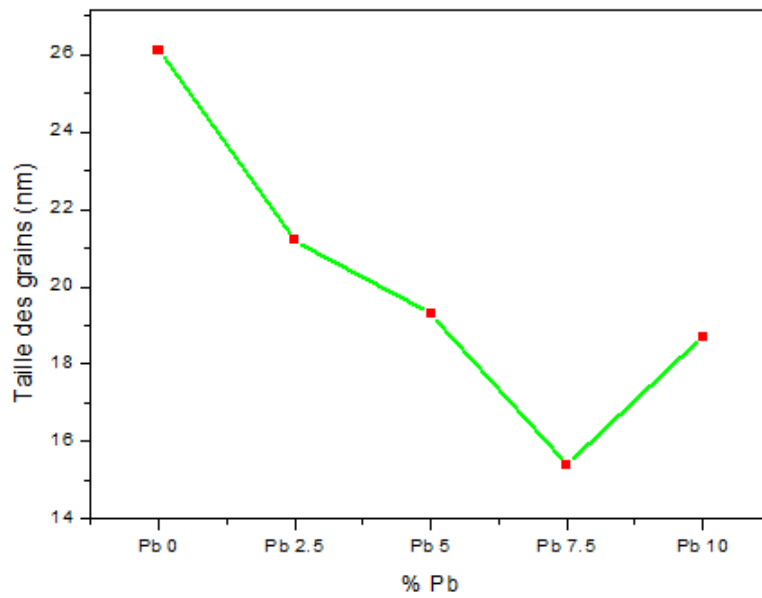


FIGURE 3.10 – Variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration en Pb

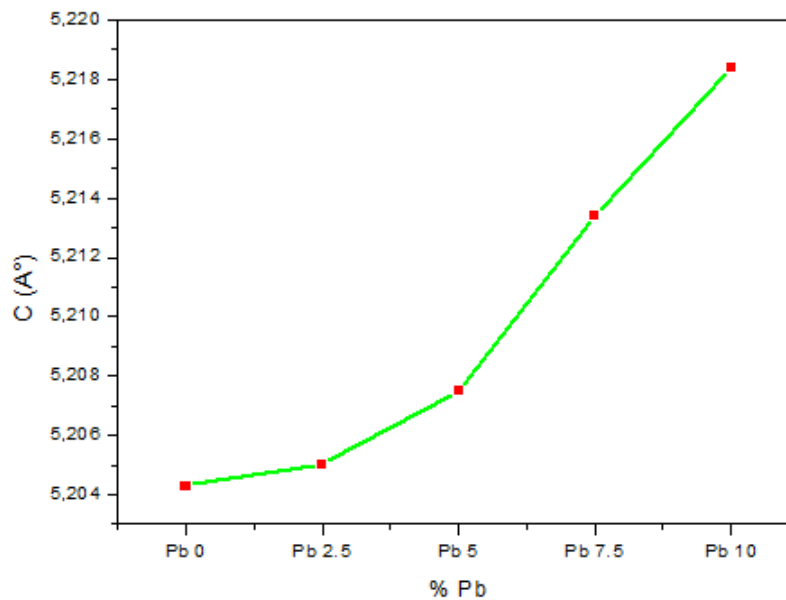


FIGURE 3.11 – Variation du paramètre de maille c avec la concentration en Pb

3.4.3 Effet du dopage Pb sur la morphologie

Nous avons réalisé des études micro structurales sur les couches minces de ZnO pure et dopée avec 2.5 % de pb. Les micrographies MEB de ces deux échantillons sont représentées sur la figure (3.12). On peut remarquer que les deux couches minces sont homogènes avec une structure légère-

ment poreuse. La taille des pores est plus faible pour la couche dopée. De même, les grains formant la couche dopée Pb ont une taille plus faible que ceux de la couche non dopée. Il est remarquable que, dans les deux cas, les grains sont sphériques avec une taille moyenne inférieure à 40 nm.

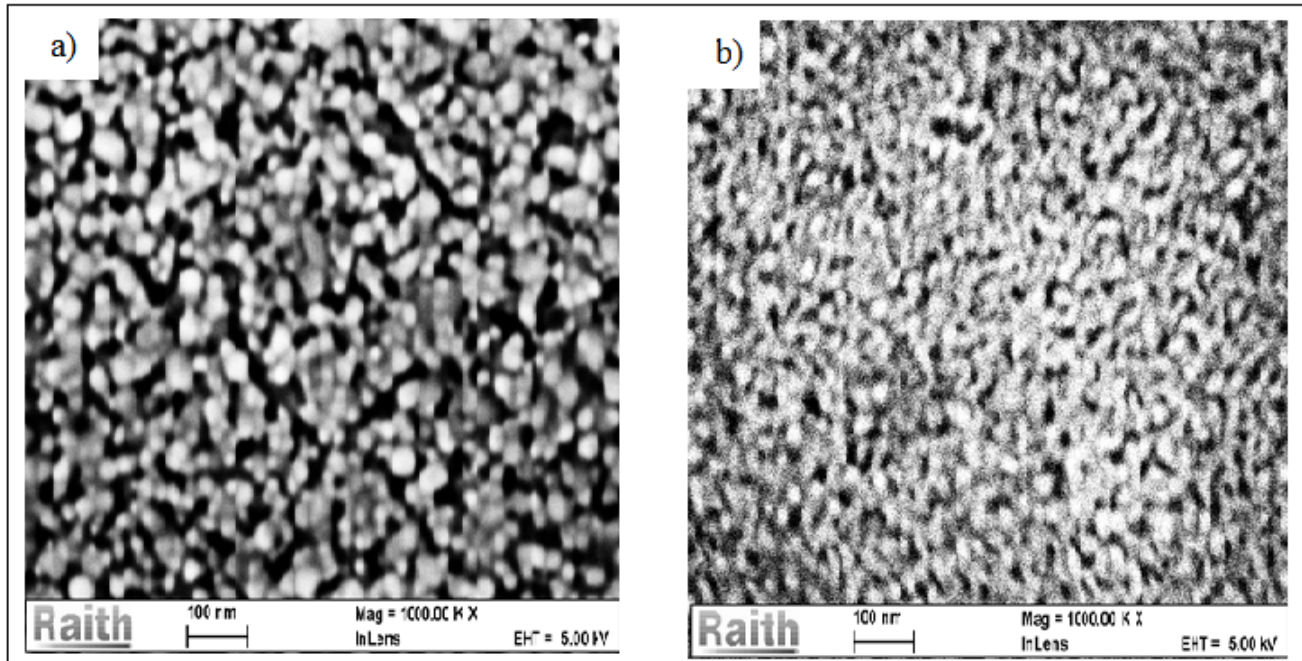


FIGURE 3.12 – Image de MEB obtenue pour : a) ZnO pur, b) ZnO dopé 2.5 mole %.

3.5 Effet du dopage en plomb sur les propriétés optiques

3.5.1 Transmission optique

Les spectres de la transmission optique dans la gamme UV-visible des couches minces de ZnO pur et de ZnO dopé (2.5, 5, 7.5, 10 mole %) sont représentés sur la figure (3.13). On remarque qu'entre 200 et 350 nm les couches sont opaques et de 350 à 400 nm la transmission augmente brusquement pour atteindre un maximum de transmission. Dans le visible, la transmission optique diminue avec l'augmentation de la concentration en Pb mais reste toujours supérieure à 80 %. Le maximum de transmission est observé dans le cas de la couche non dopée (95,41 à 532 nm) et il est décalé vers les grandes longueurs d'onde au fur et à mesure que la concentration en plomb augmente.

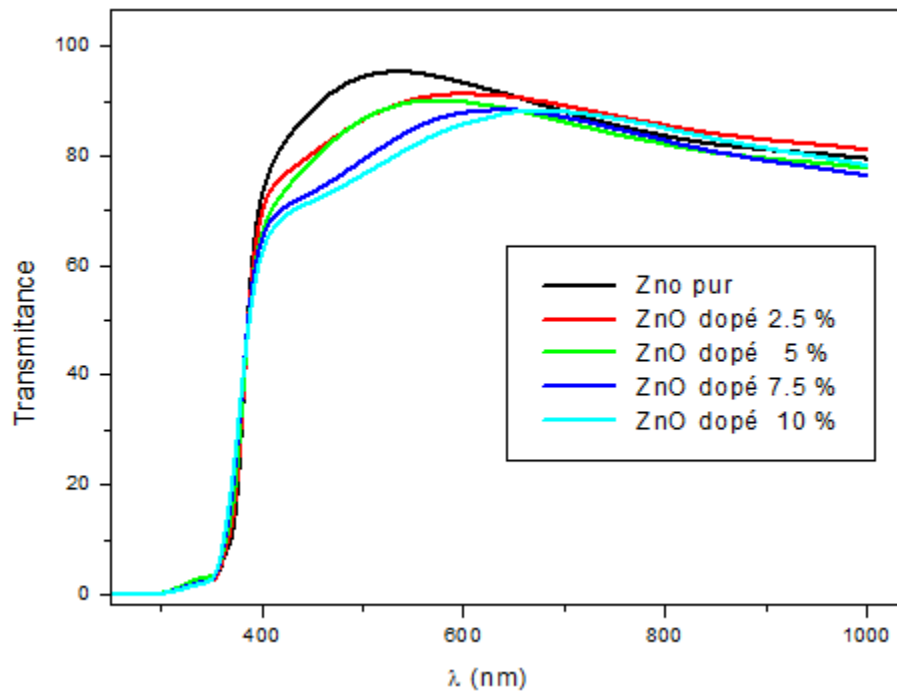


FIGURE 3.13 – spectres de la transmission optique des couches minces de ZnO :Pb

Nous avons utilisé la méthode de la première dérivée de la transmission optique pour étudier l'évolution du gap optique en fonction de la concentration en Pb. Les résultats sont résumés sur le tableau 3.4 et représentés sur la figure 3.14. On peut constater que le gap augmente avec l'augmentation de la quantité du plomb incorporée à l'intérieur de la structure cristalline de ZnO. Ce comportement est le résultat de la diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation du dopage en plomb. Cette diminution de la taille avec le dopage a été confirmée par les résultats de la DRX.

Echantillons	$E_g (ev)$
ZnO pur	3.25
ZnO dopé 2.5 mole %	3.26
ZnO dopé 5 mole%	3.27
ZnO dopé 7.5 mole %	3.28
ZnO dopé 10 mole %	3.29

TABLE 3.4 – valeur de gap

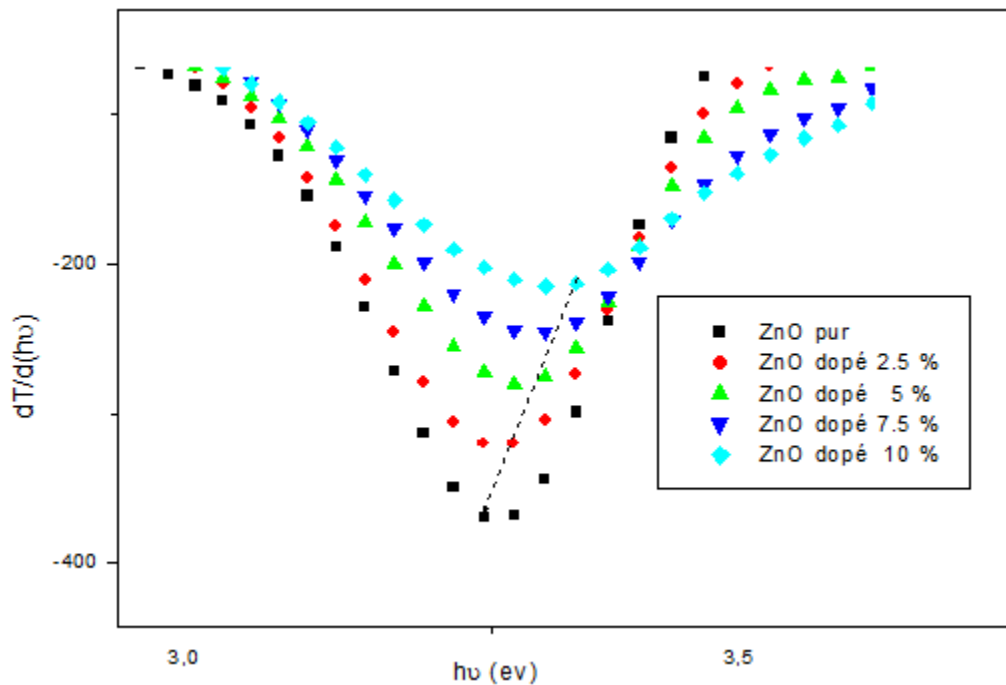


FIGURE 3.14 – Tracé de la première dérivée de la transmission optique des couches minces de ZnO dopées plomb.

3.5.2 Absorption optique

La figure (3.15) représente les spectres d'absorption optique de ZnO et de ZnO dopé avec différents pourcentages de pb. On peut voir que dans la gamme 400-600 nm, aucune absorption n'est enregistrée. On constate également que toutes les couches minces absorbent fortement les longueurs d'onde ultraviolettes. Aussi, on remarque un décalage des seuils d'absorption vers les faibles longueurs d'onde avec l'augmentation de la concentration en Pb. Ce décalage est le résultat de l'augmentation du gap des échantillons comme c'est déjà mis en évidence plus haut.

3.6 Effet du dopage pb sur les propriétés électriques :

3.6.1 Type de conduction :

Le ZnO à l'état naturel est de type n. Le type de conduction peut être modifié en dopant le ZnO avec des accepteurs peu profonds. Dans le cadre de cette étude, les mesures par effet Hall (Tableau 3.5) ont montré que les couches minces de ZnO, ZnO : Pb 7,5 % et ZnO :Pb 10 %

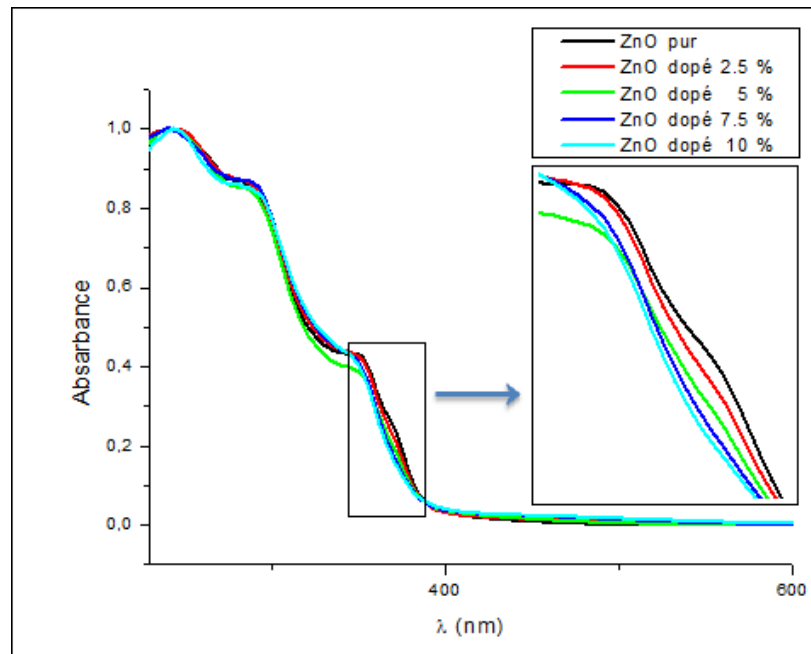


FIGURE 3.15 – Spectres d'absorption optique des couches minces de ZnO dopé au plomb.

sont de type n. Cependant, le ZnO :Pb 5 % est de type p tandis que le ZnO dopé avec 2,5 % la conduction est de type p-n. L'obtention de la conduction p dans le cas du dopage avec 5 % en plomb est probablement due à la très bonne qualité cristalline et/ou l'introduction du plomb comme accepteur dans la maille de ZnO.

	$C(cm^{-3})$	$\mu (\frac{cm^2}{V.S})$	$\rho (\Omega.cm)$	Type
Pb 0%	7.310^{12}	927	1488	n
Pb 2.5%	3.710^{12}	584	7245	n-p
Pb 5%	1.7510^{12}	915	6149	p
Pb 7.5%	9.4510^{12}	922	5352	n
Pb 10%	1.4210^{12}	487	6190	n

TABLE 3.5 – les différentes propriétés électriques des couches de ZnO pur et ZnO dopé pb.

3.6.2 Concentration des porteurs

L'évolution de la concentration des porteurs de charge en fonction du dopage avec le plomb est représentée sur la figure 3.16. Nous constatons que la concentration des porteurs est relativement faible et elle de l'ordre de $10^{12}cm^{-3}$. De même, nous remarquons que la concentration diminue

avec l'augmentation de la quantité du plomb jusqu'à une concentration de 5 % puis elle augmente pour atteindre le maximum pour 7,5 % en Pb. Pour la couche ZnO :Pb 10 %, la concentration des porteurs est la plus faible. On peut expliquer l'augmentation de la concentration dans le cas de ZnO :Pb 7.5% par la présence des atomes de Pb en sites interstitiels qui libèrent un plus grand nombre d'électrons. Cependant la diminution de la concentration pour ZnO :Pb 5 % est probablement due au fait que la conduction est de type p et dans le cas de dopage avec 10 %, la diminution de la concentration est le résultat de la détérioration de la qualité cristalline des couches déposées.

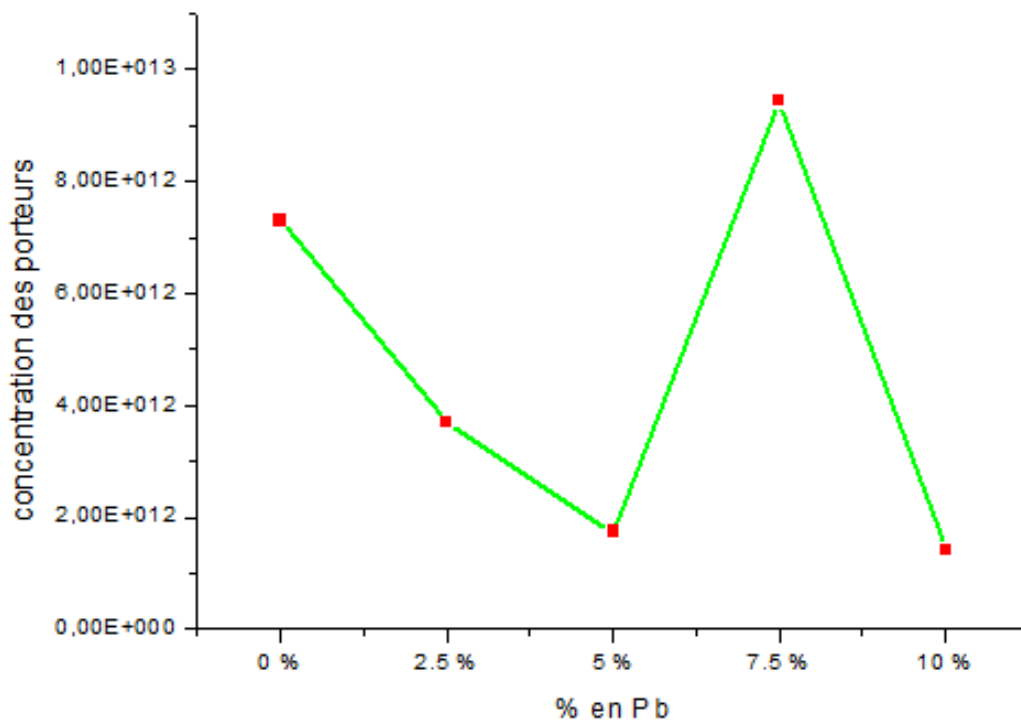


FIGURE 3.16 – la concentration des porteurs des couches minces de ZnO dopé au pb

3.6.3 La mobilité :

La mobilité des porteurs dans un milieu conducteur ou semi-conducteur est proportionnelle à la vitesse de dérive. Elle dépend fortement de la température et de la pureté du matériau. Sur la figure 3.17, est représentée la mobilité des porteurs de charge des couches minces de ZnO dopées au

plomb. On remarque que les couches minces de ZnO, ZnO :Pb 5% et ZnO :Pb 7,5 % présentent une mobilité supérieure à $900 \frac{cm^2}{Vs}$. Cependant, dans le cas des couches de ZnO :Pb 2,5 et de ZnO :Pb 10 %, la mobilité est de l'ordre de $500 \frac{cm^2}{Vs}$. La diminution de la mobilité dans les deux derniers cas peut être attribuée à la détérioration de la cristallinité pour le dopage avec 10 % de Pb et la coexistence des deux types de conduction pour le dopage avec 2,5 % de Pb.

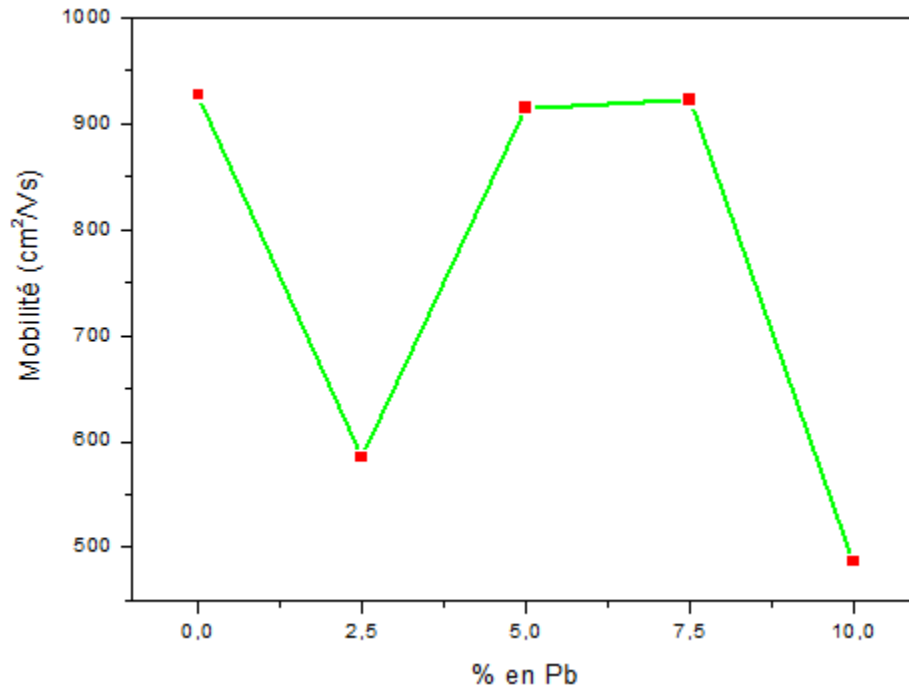


FIGURE 3.17 – Mobilité des porteurs des couches mince du ZnO pur et ZnO dopé avec le plomb

3.6.4 Résistivité :

La courbe de la résistivité en fonction du degré de dopage avec le plomb est représentée sur la figure 3.18. On peut constater que les couches minces de ZnO sont très résistives ($1488 \Omega \text{ cm}$ pour le ZnO et $7240 \Omega \text{ cm}$ pour ZnO :Pb 2,5%). Aussi, on constate que la résistivité augmente avec l'augmentation de la concentration de plomb. Étant donné que la mesure par effet Hall est une mesure locale dépendant de la position des 4 sondes sur la surface de l'échantillon, on peut expliquer le comportement de la résistivité par l'inhomogénéité des couches minces de ZnO.

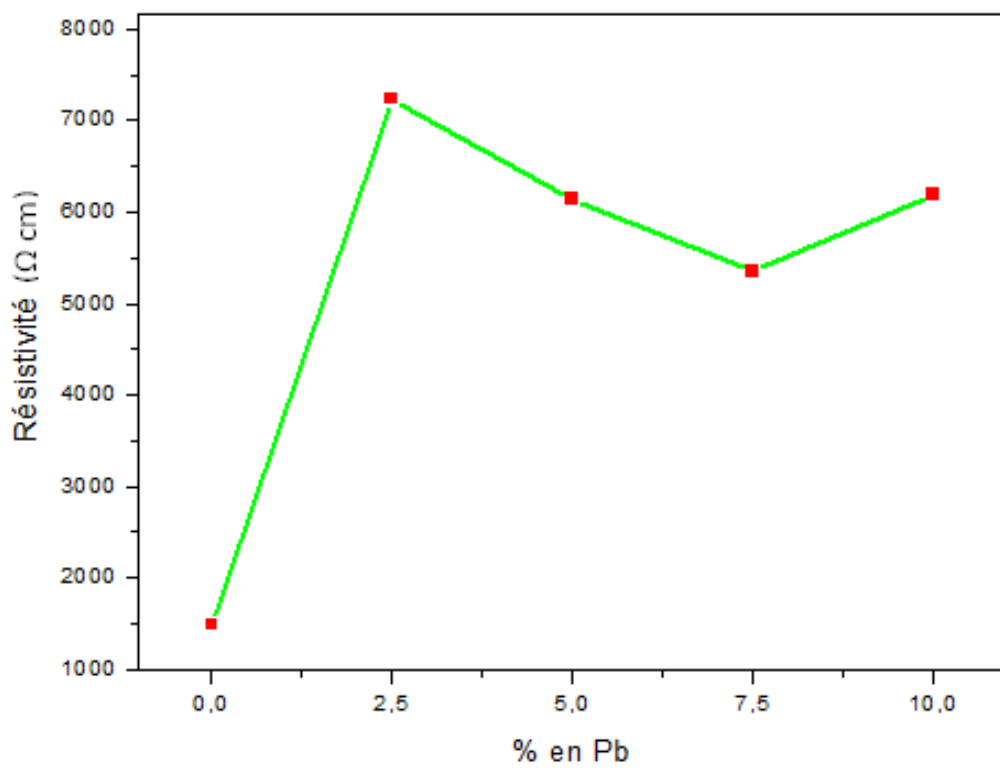


FIGURE 3.18 – Résistivité des couches minces en fonction de la concentration en Pb

Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux effets du solvant et du dopage Pb sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO synthétisées par voie sol-gel.

Les couches minces de ZnO ont été préparées en faisant dissoudre l'acétate de Zinc dihydraté dans l'un des solvants : éthanol absolu, 2-Méthoxyéthanol, acétone, éthanol 96 %, méthanol et isopropanol. Le MEA a été utilisé comme stabilisant. L'acétate de plomb a été employée comme source de dopage. (0, 2.5, 5, 7.5 et 10 %). Pour l'étude de l'effet de dopage l'éthanol absolu a été utilisé comme solvant. Les couches ont été déposées par dip-coating sur des substrats en verre.

Les couches minces obtenues ont été caractérisées par la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage (MEB) et par effet Hall.

Les résultats de la DRX ont montré que les couches déposées ont une structure de ZnO hexagonal de type wurtzite. Les couches préparées sont fortement orientées selon le plan (002). L'intensité du pic (002) augmente avec la concentration en Pb jusqu'à 5% puis diminue pour les concentrations supérieures. Pour le ZnO :Pb 10%, l'intensité du pic (002) est très faible ce qui témoigne de la dégradation de la qualité cristalline pour ce pourcentage. Le paramètre de maille c augmente avec l'augmentation de la concentration en Pb et la taille des cristallites des échantillons dopés Pb diminue avec l'augmentation de la concentration.

En ce qui concerne l'effet du solvant sur la structure des couches de ZnO, les mesures par DRX ont montrés que la meilleure cristallinité est enregistrée pour la couche préparée avec l'éthanol ab-

solu. Les intensités du pic (002) des couches préparées avec les solvants 2-méthoxy éthanol, éthanol 96% et le propanol 1 sont les mêmes. Cependant, les plus faibles intensités de ce pic sont observées dans le cas des couches préparées en utilisant l'acétone et le méthanol comme solvants. Le solvant n'influe pas sur la taille des cristallites et sur le paramètre de maille c .

Les micrographies MEB des couches minces de ZnO et de ZnO dopée avec 2.5 % de Pb ont révélé que la taille des grains diminue avec l'augmentation du dopage.

La caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible des couches minces élaborées a montré que toutes les couches présentent une transmission optique supérieure à 80%. La transmission optique diminue avec l'augmentation de la concentration de Pb et le maximum de transmission est décalé vers les grandes longueurs d'onde. Aussi, le seuil d'absorption se décale vers les faibles longueurs d'onde avec l'augmentation de la concentration en Pb et le gap optique augmente avec l'augmentation de la quantité du plomb.

L'étude de l'effet du solvant sur la transmission optique a montré que toutes les couches transmettent plus de 80 % dans tout le visible avec un maximum observé dans le bleu sauf pour le cas de la couche préparée à partir du méthanol où le maximum est situé dans le rouge.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des couches minces de ZnO préparées en utilisant différents solvants a révélé l'existence des bandes de ZnO dans toutes les couches. L'effet du solvant a été traduit par l'apparition d'une bande centrée à 940 cm^{-1} relative aux résidus organiques dans les couches préparées avec l'éthanol absolu, éthanol 96 % et le méthanol. Dans le cas des couches obtenues à partir de l'acétone et du 2-méthoxy éthanol aucun résidu organique n'est détecté.

Les mesures électriques par effet Hall sur les couches minces dopées Pb ont montré que les couches minces de ZnO, ZnO : Pb 7,5 % et ZnO :Pb 10 % sont de type n. Cependant, le ZnO :Pb

5 % est de type p tandis que le ZnO dopé avec 2,5 % la conduction est de type p-n. Dans toutes les couches, la concentration des porteurs est relativement faible et elle est de l'ordre de 10^{12}cm^{-3} . La mobilité des porteurs de charge dans toutes les couches est assez grande et la résistivité électrique est très élevée.

Bibliographie

- [1] : R. Hull, R. M. Osgood, Jr. J. Parisi, H.Warlimont, Transparent Conductive Zinc Oxide Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, ISSN 0933-033X, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008.
- [2] :Anderson Janotti and Chris G Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Materials Department, University of California, Phys. 72 (2009) 126501 (29pp).
- [3] : Norbert H. Nickel and Evgenii Terukov,Zinc Oxide - A Material for Micro- and Optoelectronic Applications,Nano serie science,2004
- [4] : Zhong Lin Wang, Georgia Institute of Technology, Atlanta, J. phys : Condens. Matter 16 (2004) R 829-R 858.
- [5] : R. Hull, C. jagadish, R.M.Osgood, jr. J. Parisi, Z.Wang, H.Warlimont, Zinc oxide from fundamental proprties Towards Novel Applications, ISSN 0933-033x, springer-verlag Berlin Heindberg 2010.
- [6] : Cole W. Litton, Donald C. Reynolds and Thomas C. Collins. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications, First Edition. 2011 John Wiley et Sons, Ltd. Published 2011 by John Wiley et Sons, Ltd. ISBN : 978-0-470-51971-4
- [7] : X U Jin, ZHANG ZI-YU,ZHANG Yang, LINBI-XIA, FUZ hu-Xi,chines journal phys ,(2005), lett, 222031.
-

- [8] : Adel TAABOUCHE, Mémoire de Magister, contribution à l'étude structurale et micro structurale de films ZnO obtenus par ablation laser, semi conducteur, univ Mentouri Constantine, 2010
- [9] : Tayeb BROURI, thèse de doctorat, science des Matériaux, Elaboration et etude des propriétés électriques de couche minces et de nano fils de ZnO,univ paris-Est, Mai 2011
- [10] : Hadis Morcos and umit ozgur, Zinc Oxyde, fundamental Materials and device Techenology,978-3-527-40812-9, 2009
- [11] : Benoit CHAVILLON, Thèse de doctorat, synthèse et caractérisation d'oxyde transparents conducteurs de type p pour application en cellule solaires à colorant, chimie, science des matériaux, univ nante, Novembre 2011
- [12] : Ammar MOSBAH, thèse de doctorat, Elaboration et caracterisation des couches minces d'oxyde de Zinc, science des matériaux, univ mentouri constantine,2009.
- [13] : Abdellah MOUSTAGHFIR, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, Application à la photoprotection du polycarbonate, chimie, sciences des materiaux, BLAISE PASCAL,D.U.1540, Novembre 2004
- [14] :D.C. Look, B. Clarfin, Y.I. Alivov, S.J. Park, phys. Stat. Sol. (a) 201 (2004) 2203.
- [15] :S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Hea, T. Steiner, Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 293.
- [16] : professeur accompagnateur : M.Dietschy, Les cellules photovoltaïques, classes préparatoires CPE, Institution des chartreux, 2004-2005.
- [17] : HAFDALLAH Abdelkader, Memoire de Magister, Etude du dopage des couches minces
-

de ZnO Elaborées par spray ultrasonique, semi conducteur, univ Mentouri Constantine, 2007

[18] : Sumio Sakka, H.Kozuka, Sol-Gel SCIENCE AND TECHNOLOGY processing characterisation and application, volume I SOL-GEL Processing.

[19] : Mr. Said BENRAMACHE, thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Option : Sciences des matériaux, Université Mohamed Khider – Biskra, 13/12/2012.

[20] : CHELOUCHE Salim, Memiore de Magister, INSTRUMENTATION, Propriétés des fenêtres optiques ZnO :Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, 12 / 2012.

[21] : C Jeffrey Brinker, George W.S Scherer, the physics and chemistry of sol-Gel processing, 1990 by Academic Press, Inc.

[22] : C. J. BRINKER, G. C. FRYE, A. J. HURD AND C. S. ASHLEY, FUNDAMENTALS OF SOL-GEL DIP COATING, Thin Solid Films, 201 (1991) 97 108

[23] : Brent Fultz, James Howe, Transmission Electro Microscopy and Diffractometry of Materials, Library of Congress Control Number : 2007933070, May, 2007.

[24] : Patrick Lévêque, CNRS-InESS, Caractérisation des matériaux et composants, Master 2 MNE (micro et nano-électronique : composants et systèmes), Université Louis Pasteur UFR Sciences Physiques.

[25] : Pr. Franck DENAT, Spectroscopie UV-Visible, ICMUB UMR 5260, 9, Av. Alain Savary,

[26] : Philippe Galez, Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrophotométrie UV/visible,

Mesures Physiques Annecy – MPh2 SE3 ME3 – 2011.

[27] : Amélie Dussaigne, ETUDE DES COUCHES MINCES, Notice de TPA, Ecole polytechnique Fédérale de lousane.

[28] :L.A Goodman, RCA.(1974), Rev.5, 35 :613.

[29] :C.M.Lampert. Energy Mater. (1981), 6-11.

[30] : GHOMRANI Fatma-Zohra, thèse de doctorat, option Polymères et composites, Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO :Al et ZnO :Al /TiO₂, UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2011/2012.

[31] : BELKHALEFA Hakim, Mémoire de Magister, Etude de l'effet de recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposé par spray pyrolyse pour Application photovoltaïque, sciences et génie des Matériaux, université de M'hamed bougara Boumerdes, 2010.

[32] : Anshuman Sahai,Navendun Goswami, journal of Physica E 58(2014)130–137. Jaypee Institute of Information Technology, A-10,Sector-62,Noida 201307, India.

[33] : Valeri P. Tolstoy, Irina V. Chernyshova, Valeri A. Skryshevsky, HANDBOOK OF INFRARED SPECTROSCOPY OF ULTRATHIN FILMS, ISBN 0-471-35404-X (alk. paper), 2003.

[34] : Bernhard Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy Methods and Applications, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1995, ISBN 3-527-26446-9.

[35] : Philippe Galez, Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie Infrarouge, Mesures Physiques Annecy – MPh2 SE3 ME3 – 2011.

[36] : Monjoy sreemany, suchita Sen, A Simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and bande gap energy of multiple layer TiO_2 thin films "Materials chemistry and physics 83(2004) 169-177.
