



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université El-wancharissi de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en
Filière : **Electronique**
Spécialité : **Instrumentation**

Présentée par : **TRARI bennaissa**

Thème

**Elaboration et caractérisation des couches minces ZnO
codopé(N,Mn) pour les applications optoélectronique déposé
par Spray pyrolyse ultrasonique**

Soutenu le, .../07/2021.....

Devant le Jury :

NAIL Bachir	Président	M.C.B	Univ-Tissemsilt
CHEBBAH Kheira	Encadreur	M.C.B	Univ-Tissemsilt
DOUARA Abdelmalek	Examineur	M.C.B	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2020-2021

remerciement

*Avant d'exposer notre thème nous remercions le bon **Dieu** qui nous a éclairci le chemin du savoir et nous a donné la volonté, le courage, et la patience nécessaire à la réalisation de ce travail.*

*Nous remercions également et spécialement notre encadreur **Mme Dr K, chebbah**, pour l'importante documentation qu'elle a mis a notre disposition et pour ses conseils précieux durant da la réalisation de ce projet.*

*Mes vives remerciements vont au Professeur **R, Baghdad** du laboratoire de Génie de physique (LGP) de l'université de Tiaret ; pour toutes les caractérisations possibles réalisées au sein de son laboratoire.*

*Mes remerciements les plus sincères sont également adressés au Mr le président **Dr. nail bachir** et Que le Mr **Dr. douara abdelmalek**, d'avoir accepte d'examiner notre travail*

Nous exprimons également notre gratitude a tous les professeurs et Enseignants qui ont collabore a notre formation depuis cette année universitaire.

Dedicace

Le moteur de recherche a de nombreux obstacles, et avec cela, j'ai essayé de le surmonter régulièrement, grâce à Dieu et de lui à mes parents, ma femme, mes frères et mes amis, car ils étaient comme un soutien et un soutien pour compléter la recherche.

Je ne dois pas oublier mon professeur, qui a joué le rôle le plus important en me soutenant et en me fournissant de précieuses informations ainsi que tous les professeurs et amis de l'université. Je vous dédie mon mémoire de fin d'études.

Il a prié Dieu Tout-Puissant de prolonger votre vie et de vous bénir avec de bonnes choses

Sommaire

Introduction général	1
----------------------------	---

Chapitre I

l'Oxyde de Zinc

I.1. Introduction.....	4
I.2 propriétés générales du ZnO.....	5
I.2.1 Structure cristalline du ZnO.....	5
I.2.1.a paramètres de maille.....	6
I.2.2 propriétés électriques du ZnO.....	7
I.2.3 Propriétés optiques et luminescence du ZnO	8
I.2.4 Propriétés piézoélectriques	9
I.2.5 Propriétés magnétiques du ZnO.....	10
I.2.6 Propriétés chimiques et catalytiques.....	10
I.2.7 Dopage de ZnO	11
I.2.7.a Dopage de type n.....	11
I.2.7.b Dopage de type p.....	12
I.2.7.c Co-dopage.....	13
I.2.8 Applications de l'oxyde de zinc	16
I.2.8.a Applications de ZnO en poudre.....	16
I.2.8.b Applications de ZnO en couches minces	16
I.2.9 Conclusion.....	17
Références.....	18

Chapitre II

Elaboration et caractérisations des couches minces de l'oxyde de zinc

II. Les Méthodes de dépôt des couches minces	21
II.1 Méthodes physiques	22
II.1.1 L'ablation laser.....	22
II.1.2 Pulvérisation cathodique	23
II.2. méthodes Chimiques.....	24
II.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur.....	24
II.2.2. Dépôt par sol-gel	26
II.2.3 le procédé Spray pyrolyse ultrasonique.....	27
II.2.3.1 Principe général du procédé spray	27
II.2.3.1.a Solutions de départ (source)	29
II.2.3.1.b Génération des gouttelettes (transport).....	29
II.2.3.1.c Réaction chimique sur le substrat (dépôt).....	30
II.2.3.2 Principe du procédé Spray ultrasonique.....	30
II.2.3.3 les avantages de la technique de spray ultrasonique.....	31
II.2.3.4 les Inconvénients de la technique de spray ultrasonique.....	32
II.3 Préparation de nos échantillons	32
II.3.1 substrats utilisés	32
II.3.2 Préparation de la solution:.....	33
II.3.2 .a Les dopants.....	34
II.3.2 .b Réactions chimiques sur le substrat	35
II.4 Les techniques de caractérisations	36
II.4.1 Profilometrie.....	36
II.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	37
II.4.3 Spectrophotométrie UV-Visible-NIR.....	39
II.4.4 pointe chaude (type des porteurs).....	40
Références	42

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction	44
III.2 Résultats et discussion.....	44
III.2.1 Résultats des mesures électriques par la point chaud	44
III.2.2 Résultats de profilomère	44
III.2.3 Résultats des mesures de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR.....	45
III.2.4 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR	48
Références	54
Conclusion générale	56

Liste des figures

Chapitre I

Figure.I.1 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c) et (d)	4
FigureI.2 : Représentation da la structure cristalline du ZnO : structure NaCl(B1),b structure ZnO blende (B3) et (c) structure wurtzite (B4).....	5
Figure I.3 : représentation schématique de la structure wuirzite du ZnO avec les paramètres a dans le plan basal et c dans la direction basale, α et β (109.7 dans un cristal idéal) sont les angles de liaisons.....	6
Figure I.4 : structure cristalline d'un super-reseau de ZnO :(Ga,2N).....	15

Chapitre II

Figure II.1: méthodes générale de dépôt de couches minces.....	21
Figure II.2: Schéma de l'ablation laser.....	22
Figure II.3 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	24

Figure II.4 : schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.....	26
Figure II.5 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.....	27
Figure .II.6: Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.....	28
Figure II.7 : image de la technique spray pyrolyse ultrasonique.....	31
Figure II.8 : Image des dimensions des substrats de verre et silicium utilisées.....	33
Figure II.9: Acétate de zinc: (Apparence : solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique).....	34
Figure II.10: Décomposition des solutions utilisées (gouttelettes) en arrivant sur des substrats chauffés et image du exemple (ZnO :N 21% Mn 3%).....	35
Figure. II.11: Schéma d'une mesure d'épaisseur.....	36
Figure II.12: schéma de principe de spectroscopie d'absorption infrarouge.....	38
Figure II.13 : schéma de principe de la spectrophotométrie UV-VIS-NIR.....	39
Figure II.14: Le principe de la technique dite « la point chaud »	41

Chapitre III

Figure III.1 : Les spectres FTIR de nos films ZnO:N :Mn.....	45
Figure III.2: La deconvolution de la bande d'absorption ($400-410\text{ cm}^{-1}$) du film ZnON:21 at% Mn 7 at% déposé à 350°C.....	46
Figure III.3: La variation de la FWHM de la bande d'absorption Zn-O.....	47
Figure.III.4: Spectres typiques de Transmission et de réflexion optique(ZnO:N21%:Mn.1at%).....	48
Figure.III.5: Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO:N21%:Mn.....	49
Figure III.6: La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ de nos films. (Inset: Tracé de l'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies).....	50
Figure III.7 : La variation du gap optique en fonction du taux de codopage (N,Mn).....	51

Figure III.8: La variation de $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de l'énergie.....	52
Figure III.9: La variation de l'énergie d'Urbach en fonction du contenu en Mn.....	53

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : paramètres de maille de la structure wurtzite du ZnO obtenus par différentes méthode.....	7
Tableau I.2 : Quelques propriétés optiques de ZnO.....	9

Chapitre III

Tableau III-1: Epaisseurs de nos films avec les conditions de dépôt.....	45
Tableau III-2 : Résumé des principaux résultats de la de convolution.....	47
Tableau III.3 : Les valeurs du gap optique et l'énergie d'Urbach.....	51

Introduction Générale

Le domaine d'électronique occupe une place importante dans la société contemporaine et ses multiples usages ont un impact considérable sur la vie quotidienne. En raison des avancées technologiques impressionnantes qui sont réalisées dans les secteurs de la microélectronique et de l'optoélectronique, les performances demandées aux matériaux deviennent chaque jour plus pointues.

La microélectronique est exigeante la qualité des produits élaborés, puisque le moindre défaut de fabrication peut altérer considérablement les caractéristiques. L'étude détaillée du lien existant entre les conditions d'élaboration et les propriétés finales des couches minces présente un intérêt scientifique et technologique considérable.

Les oxydes semi-conducteurs en couches minces, et en particulier l'oxyde de Zinc ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherches. Le développement de ces matériaux est lié à leurs intéressantes propriétés physiques. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur présent des propriétés électriques et optiques intéressantes. L'importance de l'énergie de liaison de son exciton (60 meV), et de la largeur de sa bande interdite (3,37 eV), fait de lui un bon candidat pour des applications dans différent secteurs technologiques, notamment, en optoélectronique [1-12].

Les difficultés de la synthèse des couches du ZnO de pureté électronique sont représentées d'une part l'incorporation des dopants d'autre part, freinent effectivement l'engouement pour ce matériau. Dans la dernière décennie, beaucoup d'efforts ont été entrepris, afin de préparer des semiconducteurs de type *p* par le dopage à l'azote, le phosphore et l'arsenic.

les propriétés optiques excellentes de ZnO et la possibilité d'ingénierie la largeur de la bande interdite grâce au dopage par des ions de métaux de transition

(TM = Mn; Ni; Co; ...) encourage fortement l'exploration des propriétés magnéto-optiques du ZnO dopé par ces ions [13].

En général selon la technique de fabrication utilisée, on obtient plutôt du ZnO ayant une conductivité de type n. Cette conductivité de type n est produite par un excès de vacances d'oxygène et les atomes de zinc an des positions interstitiels. Afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques du ZnO tout en gardant ses propriétés intrinsèques telle que la transparence, nous avons dopé par d'autres éléments pour

Introduction générale

avoir un semi-conducteur de type P qui est dicté par son utilisation dans divers domaines de l'optoélectronique.

L'objectif de cette étude est la synthèse des films transparents ZnO :N,Mn par technique de spray pyrolyse ultrasonique (USP) à la température de dépôt de 350 °C et étudier l'effet de codopage par azote en le Manganèse sur les propriétés, optiques et électriques de ces films. Le dépôt de nos couches a été effectué au laboratoire de physique de l'université du Tissemsilt et les caractéristiques ont été faites au niveau de laboratoire de LGP (génie de physique), université de Tiaret

Les trois chapitres formant la mémoire seront présentés comme suit:

Dans le premier chapitre, Nous avons établi une étude bibliographique relative aux propriétés générales de l'oxyde de Zinc et l'effet de dopage et le codopage sur les propriétés du ZnO.

Le deuxième chapitre comporte les méthodes d'élaboration des couches minces ZnO et la description de la technique expérimentale utilisée (USP) avec la présentation du mode de travail et aussi contenons les techniques de caractérisations utilisées dans le cadre de notre travail.

Le troisième chapitre regroupe les résultats des caractérisations des films de ZnO co-dopés N-Mn : l'étude structurale, par la profilométrie ainsi que l'étude des propriétés électriques par la technique pointe chaude, et après les résultats de spectrométrie d'absorption FTIR et les résultats optiques.

Nous terminons par une conclusion générale dans laquelle sont rapportés les principaux résultats obtenus.

Références

- [1] H.S. Kang, B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, S.H. Lim, H.W. Chang, S.Y. Lee, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 202108
- [2] X.M. Zhang, W. Mai, Y. Zhang, Y. Ding, Z.L. Wang, Solid State Commun. 149 (2009) 293.
- [3] T.F. Chung, L.B. Luo, Z.B. He, Y.H. Leung, I. Shafiq, Z.Q. Yao, S.T. Lee, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 233112..
- [4] R. He, R.K. Hocking, T. Tsuzuki, Mater. Chem. Phys. 132 (2012) 1035.
- [5] C. Xu, L. Cao, G. Su, W. Liu, X. Qu, Y. Yu, J. Alloys Compd. 497 (2010) 373.
- [6] M.G. Nair, M. Nirmala, K. Rekha, A. Anukaliani, Mater. Lett. 65 (2011) 1797.
- [7] Y. Caglar, A. Arslan, S. Ilican, E. Hur, S. Aksoy, M. Caglar, J. Alloys Compd. 574 (2013) 104.
- [8] Y.J. Li, K.M. Li, C.Y. Wang, C.I. Kuo, L.J. Chen, Sens. Actuators, B 161 (2012) 734.
- [9] M. Yang, T. Xie, L. Peng, Y. Zhao, D. Wang, Appl. Phys. A 89 (2007) 427.
- [10] T. Ghosh, M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) H285.
- [11] M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A.Z. Ahmed, S. Abdullah, M. Rusop, Opt. Mater. 32 (2010) 696.
- [12] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, H. Shen, J Cryst Growth. 225 (2001) 110.
- [13] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science 287 (2000) 1019.

I.1. Introduction

Les nanomatériaux à base de semi-conducteurs gagnent en importance, ce qui a conduit à de nombreuses études et recherches ces dernières années à des fins technologiques en raison de leurs applications potentielles dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique [1].

Parmi les semi-conducteurs, le plus étudié est l'oxyde de zinc. Comme la plupart des autres composés semi-conducteurs à large gap, au début des années 1950, ZnO a été étudié sur une large gamme, et dans les années 1970, il a été relativement négligé, gagnant beaucoup d'attention dans les années 1990 en raison de ses propriétés de base très importantes.

Le développement des techniques de synthèse et d'épitaxies de ce matériau mince et les résultats préliminaires indiquent la possibilité de convertir la conductivité de ces semi-conducteurs de type n en type p. Ainsi, la révolution de la nanotechnologie lui a donné une place de choix parmi les matériaux dans la course aux applications photovoltaïques après plusieurs caractéristiques, parmi lesquelles : une conductivité thermique élevée, une résistance élevée, une diffusion élevée et une absorption des UV.

Quant à l'électronique, ZnO est devenu un concurrent direct de GaN. Le principal avantage du ZnO est son énergie de liaison à l'exciton très élevée (60 meV) qui permet de visualiser des dispositifs aux caractéristiques d'émission améliorées et d'exploiter de nouveaux effets, par exemple de petits écarts lumineux fonctionnant en mode de couplage fort. C'est aussi un matériau très réactif au sol, et il est non toxique ce qui en fait un produit facile à utiliser sans la moindre nuisance ou danger biologique. Le ZnO existe sous une forme naturelle, sous le nom de Zincite, mais il peut aussi être synthétisé. Artificiellement sous forme massive (Figure I.1).

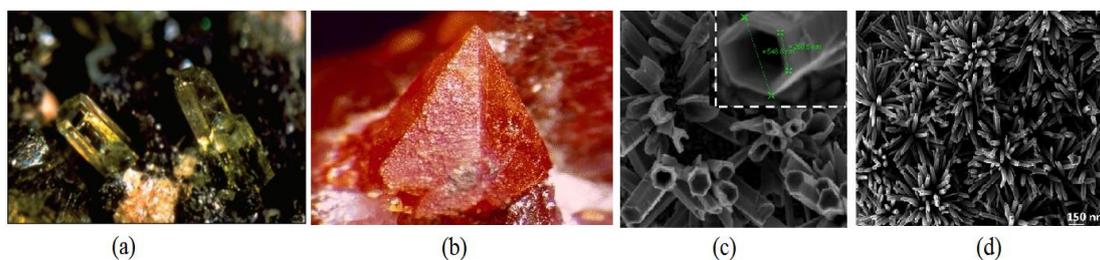


Figure I.1 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c) et (d) [2]

I.2 propriétés générales du ZnO

I.2.1 Structure cristalline du ZnO

La majorité des semi conducteurs composés du groupe II-VI se cristallisent sous formes d'une structure cubique de zinc-blende ou hexagonal wurtzite ou chaque anion est entouré par quatre cations situés aux coins d'un tétraèdre et vice versa. Cette coordination tétraédrique est type d'une liaison covalente sp^3 . Ces matériaux ont également un caractère ionique substantiel.

ZnO est un semi-conducteur composé du type II-VI, son caractère ionique (ionicité) se situe à l'interface des semi-conducteurs covalents et ioniques. Il se cristallise sous les structures wurtzite (B4), Zinc blende (B3) et NaCl (B1), comme il est schématisé sur la figure I.2

Dans les conditions ambiantes la structure la plus stable est la structure wurtzite.

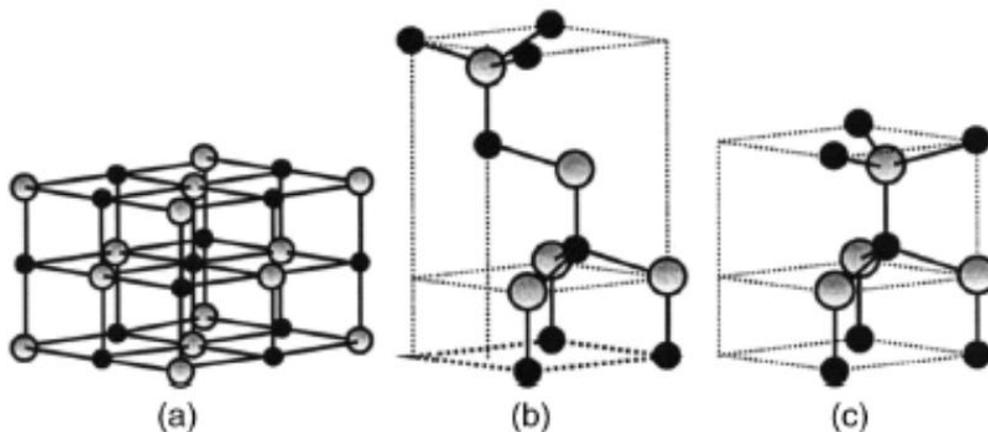


Figure I.2 : Représentation de la structure cristalline du ZnO : structure NaCl(B1), b structure ZnO blende (B3) et (c) structure wurtzite (B4) [2]

La structure zinc blende ne peut être stable que par croissance sur des substrats cubiques, cependant, la structure NaCl n'est obtenue qu'à haute pression.

La structure wurtzite possède une maille élémentaire avec deux paramètres a et c dont le rapport $c/a = 1.633$. Elle appartient au groupe de symétrie $p6_3mc$. La structure ZnO wurtzite est schématisée sur la figure I.3. La structure est formée de deux sous réseaux interpénétrés chacun des deux est composé d'un seul type d'atomes. Le sous-réseau est composé de quatre atomes par maille élémentaire et chaque atome de zinc (groupe II) est entouré de quatre atomes d'oxygène (groupe VI) et vice versa.

Dans une structure d'un cristal de ZnO réel, la structure wurtzite dévie de la structure idéale par un changement de rapport c/a .

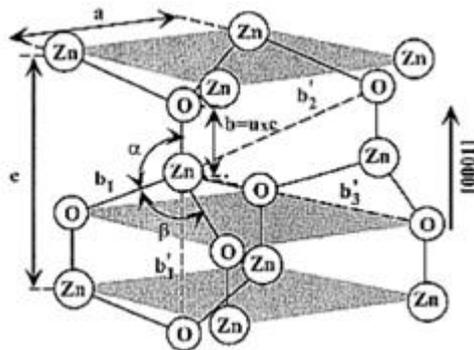


Figure I.3 : représentation schématique de la structure wurtzite du ZnO avec les paramètres a dans le plan basal et c dans la direction basale, α et β (109.7 dans un cristal idéal) sont les angles de liaisons).[2]

I.2.1.a paramètres de maille

Les paramètres de maille d'un semi-conducteur dépendent habituellement des facteurs suivants :

- La concentration des électrons libres
- Concentration des atomes étrangers et défauts at. la différence de leurs rayons ioniques par rapport au rayon de l'ion substitué de la matrice.
- Contraintes extérieures (par exemple celles induites par le substrat)
- La température.

Les paramètres de maille sont généralement mesurés par la diffraction des rayons X haute résolution (HRXRD) qui donnent des résultats plus précis.

Le tableau I.1 donne les valeurs des paramètres a , c et le rapport c/a rapportés par plusieurs auteurs pour une structure wurtzite.

a(Å)	c(Å)	c/a	Méthode utilisée	Référence
3.2496	5.2042	1.6018	DRX	49
3.2501	5.2071	1.6021	DRX	50
3.2498	5.2066	1.6021	EDXD	51
3.2475	5.2075	1.6035	DRX	52
3.2497	5.206	1.602	DRX(poudre)	53
-	-	1.593	First-principales-LCAO	54
-	-	1.600	ab initio-phase de Berry	55
3.286	5.241	1.595	ab initio-LCAO	56

Tableau I.1 : paramètres de maille de la structure wurtzite du ZnO obtenus par différentes méthodes.

On note une légère différence entre les paramètres de maille a et c déterminés à la température ambiante par plusieurs études expérimentales et ceux calculés théoriquement. Cependant le rapport c/a théorique reste proche de l'expérimental. Le paramètre a varie généralement dans l'intervalle de 3.2475 à 3.2501 Å et le paramètre c varie dans l'intervalle de 5.2042 à 5.2075 Å. Cependant le rapport c/a varie dans un intervalle légèrement plus large de 1.593 à 1.6035. La déviation de la valeur idéale d'une structure wurtzite est probablement due à la stabilité et le caractère ionique du réseau.

I.2.2 propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large gap direct. Cette propriété le rend un candidat potentiel pour des applications électroniques et optoélectroniques. Parmi les avantages associés à un gap large on note des hautes tensions de claquage, la possibilité de supporter de fort champ électrique, la génération de faible bruit, le fonctionnement à haute température et à une puissance élevée. Le transport électrique dans le semi-conducteur peut être considéré dans deux cas :

- ❖ Pour des champs électriques suffisamment faibles l'énergie acquise par les électrons est dominée par l'énergie thermique et par conséquent la distribution d'énergie est in affectée par le champ électrique et par conséquent la mobilité des électrons reste indépendante de ce champ et la loi d'ohm reste vérifiée.

- ❖ Dans le cas d'un champ élevé, la distribution des électrons change par comparaison à celle de l'état d'équilibre. les électrons de viennent chauds et l'apparition des phénomènes transitoires est possible (cas d'un transistor à effet champ) [2]

I.2.3 Propriétés optiques et luminescence du ZnO

Les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence d'impuretés.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [3] 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 a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [4]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [5].

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

Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [6] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété 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 luminescente élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [7] et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

Le tableau I. 2 regroupe quelques propriétés optiques de ZnO

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

Tableau I.2 : Quelques propriétés optiques de ZnO

I.2.4 Propriétés piézoélectriques

Les principaux avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. En effet, la surface du ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} le long de l'axe (c). L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement de Zn (0001) et négativement (0001) de O. ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe (c).

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (Constante diélectrique relativement égale à 8.75) [8] cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car les atomes d'oxygène et de Zinc forment des tétraèdres non Centro-symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité du ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique [9].

I.2.5 Propriétés magnétiques du ZnO :

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés « semi-conducteurs magnétiques dilués » (DMS) [10]. En particulier l'objectif est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure être insérés dans la matrice de ZnO et ce avec des teneurs importantes (5 à 40% suivant l'ion à insérer)[11].

Par exemple l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées manganèse (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence [12]. A noter que, dans le cas de Mn, des théoriciens prédisent le passage de l'antiferromagnétisme dans le cas ZnO- type n au ferromagnétisme pour ZnO type p.

I.2.6 Propriétés chimiques et catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...).

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols.

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques.

Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [13].

I.2.7 Dopage de ZnO

Pour plusieurs applications dans les domaines optoélectroniques et magnétiques, l'amélioration de propriétés des films minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage, néanmoins ; le type de dopant, son état de valence, en substitution ou en interstitiel. Le meilleur candidat de dopage doit posséder une solubilité importante, doit être relativement stable au sein du réseau cristallin et avoir une énergie d'ionisation suffisamment faible. A cet effet, ils existent plusieurs études et résultats dans la littérature montrant qu'il est possible de doper la matrice de ZnO avec les éléments généralement métalliques selon les propriétés physiques souhaitées ; par exemple pour les propriétés magnétiques Nous pouvons citer le Cobalt (Co). [14]

Le dopage induira une conductivité de type n ou p. Les semi-conducteurs possédants un gap large tel que le ZnO, le GaN, le ZnS, et le ZnSe sont facilement dopés par le type n, mais le type p reste difficile à effectuer. Par contre si on prend le cas du semi-conducteur ZnTe, le dopage de type p s'obtient facilement alors que celui de type n est très difficile à effectuer [15].

I.2.7.a Dopage de type n :

Le ZnO est considéré comme étant un semi-conducteur de type n et un composite non Stœchiométriques.

Pour un ZnO non dopé de haute qualité, la concentration en donneurs est généralement autour de 10^{17} cm^{-3} .

Le zinc interstitiels (Zn_i) et l'oxygène libre (V_o) se définies; dans la plus part des cas; comme les donneurs initiaux dominants dans une formation involontaire d'un film ZnO. Les études effectuées au moyen de la photoluminescence et l'effet Hall ont montrées que le Zn_i est le donneur superficiel dominant 30-50 meV.

Il a été discuté que la conductivité du type n du film ZnO dopé involontairement est seulement due à l'hydrogène (H), considéré ainsi comme un donneur superficiel possédant une énergie d'activation de 31 meV. Cette supposition est valable puisque l'hydrogène (H) est toujours présent dans toutes les méthodes d'élaboration et peut facilement se diffuser en grande quantité dans le ZnO à cause de sa grande mobilité [16.]. L'Hydrogène est considéré alors comme un donneur superficiel, pour cela beaucoup de recherches ont été réalisées sur la diffusion de l'hydrogène (H) dans le ZnO.

Pendant l'élaboration du ZnO par transport de vapeur chimique (seeded chemical vapor transport), il a été montré qu'une énergie d'activation d'hydrogène de 39 meV était très suffisante pour le rendre le donneur principal. Ce donneur disparaît par le processus de recuit [17].

Le dopage du type n de l'oxyde de zinc s'effectue en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers.

Les éléments du groupe III (Al, Ga, et In) sont les éléments substitutionnels pour le Zn et les éléments du groupe VII (Cl et I) sont les éléments substitutionnels pour le O [18].

Beaucoup de recherche ont pu élaborer des films ZnO de type n de haute qualité et de conductivité, en effectuant un dopage avec l'Al [19]. D'autres chercheurs ont élaboré des films ZnO dopé Al par la méthode MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) possédant une conductivité supérieure à ceux dopé Ga, obtenus par la déposition par vapeur chimique (CVD) [20].

D'autres recherches ont été menées sur d'autres types de dopage : au Fluor et au Bore [21].

I.2.7.b Dopage de type p :

Il est bien connu que l'oxygène interstitiel O_i et le zinc libre V_{zn} sont définis comme étant les accepteurs dans le ZnO, et que ces accepteurs peuvent prendre la place des défauts de maille et des impuretés atomiques.

Théoriquement, le dopage de type p dans le ZnO peut être possible en substituant n'importe quel éléments du groupe I (Li, Na, et K) agissant en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn, et les éléments du groupe V (N, P, et As) agissant en tant qu'accepteurs profonds sur des emplacements de O.

Les éléments de groupe I pourraient être des meilleurs dopants de type p que les éléments de groupe V, et cela pour les niveaux d'accepteur superficiels. Cependant, l'expérience a montré que les éléments de groupe I ont tendance à occuper les emplacements interstitiels ; à cause de leurs petits rayons atomiques ; plutôt que les emplacements substitutionnels, donc ils agissent en tant que donneurs au lieu d'être accepteurs. Aussi, Il a été constaté que la longueur de liaison du Na et K est sensiblement plus grande que celle du idéal Zn-O (1.93 Å) induisant ainsi une contrainte de maille, formant petit à petit des défauts naturels tels que les vides qui

compensent les dopants superficiels. Ceux-ci sont parmi les nombreuses causes rendant le dopage du type p dans le ZnO très difficile [22].

Les éléments du groupe V (N, P, As) excepté l'azote (N) ont la plus grande longueur de liaison, c'est pourquoi ils sont susceptibles de former des antisites afin d'éviter les contraintes de maille. Malheureusement pour la conduction p ces éléments ont une tendance vers la formation d'antisites, c.-à-d. qu'ils peuvent substituer non seulement l'oxygène mais également des atomes de zinc, dans ce cas ils agissent en tant que donneurs. Avec une petite énergie d'ionisation, l'azote (N) semble être un bon dopant superficiel de type p, bien qu'il n'est pas soluble dans le ZnO. Ce type de dopage est réalisé que par l'implantation ionique [23].

Des mesures à l'effet Hall par température (T-Hall) et la photoluminescence (PL) à basse température sur des échantillons élaborés de ZnO subissant un recuit et une irradiation électronique, ont permis d'identifier les énergies et les concentrations de plusieurs donneurs et accepteurs. Les donneurs qui ont été identifiés par ces techniques incluent l'hydrogène interstitiel (H), l'Al et le Ga substitutionnels, le Zn interstitiel complexe, et l'Oxygène (O) libre.

Les accepteurs substitutionnels (N, P, As, Sb) et le Zn libre semblent être les éléments les plus importants. Bien que la technologie et la recherche sur le ZnO ait augmenté considérablement ces dernières années, un problème majeur se pose toujours concernant le développement d'un moyen fiable pour produire le matériau type p de conductivité supérieure. L'aspect critique de cette recherche est de comprendre comment les accepteurs (P, As, et Sb) se forment dans le ZnO, et en particulier qu'elle est l'emplacement de chacun dans la maille. Aussi, parmi les sources d'échec du dopage p sont les impuretés profondes qui causent une importante résistance à la formation des niveaux superficiels d'accepteurs [15].

I.2.7.c Co-dopage:

Bien que l'azote a été considéré comme le meilleur candidat pour le dopage de type p du ZnO, il est bien connu que l'azote présente une faible solubilité dans le ZnO. Par conséquent, il est nécessaire de trouver des méthodes qui peuvent augmenter la limite de solubilité de l'azote dans le ZnO. Dans ce but, une méthode de Co-dopage donneur-accepteur a été proposée pour préparer des couches de ZnO conducteur de type p. Yamamoto et Katayama-yoshida [24] ont proposé la méthode de codopage

pour résoudre l'unipolarité du ZnO en se basant sur les calculs ab-initio de la structure de bandes électroniques. L'augmentation de la limite de solubilité a été expliquée par la formation de paires d'ions entre donneurs et accepteurs et la réduction de l'énergie de Madelung. Cette énergie diminue avec le dopage n par les éléments du group III (Al, Ga et In). Cependant, elle augmente avec le dopage p par l'élément N du group V indiquant la localisation des états N.

Le figure I.4 montre la structure cristalline du ZnO (Ga,2N) et formation de paires III-N qui occupent les sites des premier et second proches voisins selon les calculs ab-initio de l'énergie totale. Il a été aussi indiqué qu'il n'ya aucune configuration stable pour ZnO :2N avec la même concentration de N montrant ainsi la possibilité d'améliorer l'incorporation de N par la présence des éléments du groupe III. Il a été aussi rapporté que le codopage avec l'azote abaisse les niveaux accepteurs dans la bande interdite suite à l'interaction forte entre N et le donneur codopant. Yamamoto et Katayama-Yoshida ont également proposé codopage avec le lithium Li comme un donneur codopant pour la croissance de couches de ZnO de type p de faible résistivité.

Ohshima et al [25] ont tenté de synthétiser du ZnO de type p par la technique PLD en utilisant des méthodes de codopage parmi lesquelles l'ablation d'une cible de ZnO :Ga dans une atmosphère de NO et le codopage par Al et N. Bien qu'ils ont pu identifier la présence de liaisons Ga-N dans le ZnO, aucune conductivité de type p n'a été obtenue. Il a été également rapporté que le type de conductivité et la concentration des porteurs dans le ZnO dopé au Ga et N dépendent de la pression partielle de l'oxygène O₂ dans le mélange de gaz de pulvérisation. Singh et al [26] ont observé une conductivité de type n pour les couches déposées avec une pression de O₂ entre 0 et 40%. Le type de conduction entre 40 et 50% de O₂ n'était pas clairement identifiable à cause de leur résistivité. Par contre les couches déposées sous une pression partielle de l'oxygène supérieure à 50% ont montré une conductivité de type p. Supposant que cette conductivité de type p est réelle, la dépendance de la conductivité de la pression partielle de l'oxygène montre l'importance du rôle des lacunes de l'oxygène dans le type de la conductivité atteint. L'augmentation de la pression de O₂ supprime les lacunes de l'oxygène V₀ et les interstitiels de zinc Zn_i ou la concentration des donneurs est insuffisante pour compenser les accepteurs issus de la substitution de N dans le ZnO.

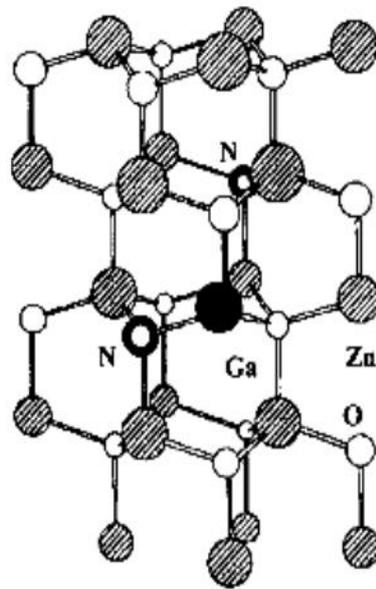


Figure I.4 : structure cristalline d'un super-reseau de ZnO :(Ga,2N) [27].

L'augmentation de la pression d'O₂ de 50 à 60% a diminué la mobilité et la résistivité et la résistivité et augmenté la concentration des trous. Une augmentation au-delà de 60% de la pression partielle d'O₂ provoque une diminution de la mobilité et une augmentation de la résistivité probablement à cause de la dégradation de la qualité cristalline suite aux défauts induits par l'oxygène.

Il y avait également d'autres rapports [28] sur le codopage avec de l'aluminium et l'indium comme dopants du groupe III. Pour le codopage avec l'indium, la technique de spray pyrolyse ultrasonique a été utilisée avec les solutions aqueuses suivantes : Zn(CH₃OO)₂H₂O (0.5 mol/l), (CH₃OONH₄)₂ (2.5 mol/l) et In(NO₃)₃ (0.5 mol/l) comme sources de Zn, N et In respectivement. Les couches de ZnO de type p obtenues présentent de 1.7×10⁻² Ωcm, une concentration de trous élevée de 2.44×10¹⁸ cm⁻³ et une mobilité incroyablement élevée de 155 cm²/Vs. Cette valeur de la mobilité met en question la validité de ces résultats. Dans d'autres expériences [29], de co-dopage, aucune conductivité de type p n'a été observée bien qu'une concentration de trous de 2×10²⁰ cm⁻³ a été obtenue dans les couches déposées pendant ces couches co-dopées présentent une augmentation dramatique de la résistivité (de 8 à 9 décades) et la formation des centres accepteurs N-Ga-N a été suggérée comme explication de cette variation.

I.2.8 Applications de l'oxyde de zinc**I.2.8.a Applications de ZnO en poudre**

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [30]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

I.2.8.b Applications de ZnO en couches minces

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, 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, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Nanto et al. Montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente

sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamin. 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.

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

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly (éthylène-téréphtalate) (PET) ou le poly (éther éther cétone) (PEEK) contre la photo dégradation. Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD. D'autres polymères, comme le polyester et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN), revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires [31]

I.2.9 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons introduit une définition générale de l'oxyde de zinc et présenté certaines de ses propriétés importantes ainsi que ses diverses applications potentielles. Nous remarquons que Le ZnO est déjà largement utilisé aujourd'hui dans plusieurs industries dont l'électronique. Cependant, Le développement de certaines applications optoélectroniques à base de ZnO.

Références :

- [1] M. A. Kastner, Phys. Today 46-1, 24 (1993)
- [2] BOUSMAHA Mohamed , phy ,2016/2018 [3] Handbook]of Chemistry and Physics, 56 th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press
- [4] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999)165. Et T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 1193.
- [5] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518
- [6] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., B169 (2000) 59. Fons et al. P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth 201-202 (1999) 627.
- [7] B. Lin, Z Fu, Y. Jia, App. Phys. Lett., 79 (2001) 943
- [8] S.J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y.M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan ; Journal of Crystal Growth. Vol. 285 (2005) 30.
- [9] M. Link, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2006).
- [10] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, Superlattices and Microstructures. Vol. 42 (2007) 246-250
- [11] .Y. Zheng, J.C. Bouilliard, D. Demaille, Y. Bernand, J.F. Petroff, J. Cryst. Growth 274 (2005) 156.
- [12] M. Ivill, D.P. Notron, A.F. Hebard and J. Kelly, Abs. 969, 204th Meeting, the Electrochemical Society, Inc (2003).
- [13] Othmane Mohamed . Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2012)
- [14] Mahroug Abdelhafid « Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant », Thèse de doctorat, Université de Biskra. (2015)
- [15] E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim and S.Y. Lee. App. Surf. Sci., 196 (2002) 474.
- [16] D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, Phys. Rev. letters 82 (12) (1999) 2552.
- [17] D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, Phys. Rev. letters 82 (12) (1999) 2552. Günter Horst, thèse de doctorat intitulée: « The characterization of bulk as-

grown and annealed ZnO by Hall effect », Université de Pretoria, Afrique de sud (2007).

[18] Xiao Wei Sun and Yi Yang, ZnO Nanostructures and Their Applications, Pan Stanford Publishing, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2012).

[19] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, Journal of Applied Physics 81(12) (1997) 7764. le Ga [V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, Thin Solid Films 427(1-2) (2003) 401-405.], et l'In P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, Vacuum 64 (2002) 281.

[20] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, journal of applied physics 98 (2005) 041301.

[21] B. N. Pawar, S. R. Jadhkar, M. G. Takwale, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (10) (2005) 1779. ou encore au Lithium [A. Ortiz, C. Falcony, J. A. Hernandez, M. Garcia, J.C. Alonso, Thin Solid Films 293 (1- 2) (1997) 103.

[22] Chennupati Jagadish and Stephen J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin films and Nanostructures, Elsevier Science Edition (2006)., C. H. Park, S. B. Zhang, S.-H. Wei, Phys. Rev. B 66 (2002) 073202.

[23] ionique Günter Horst, thèse de doctorat intitulée: « The characterization of bulk as-grown and annealed ZnO by Hall effect », Université de Pretoria, Afrique de sud (2007), Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, journal of applied physics 98 (2005) 041301., S. Tüzemen, E. Gür, Optical Materials 30 (2007) 292–310..

[24] S. Yamauchi, Y. Goto, and T. Hariu, J. Cryst. Growth, 260, 1 (2004)

[25] la T. Ohshima, T. Ikegami, K. Ebihara, J. Aasmussen and R. Thareja, Thin Solid Films 435, 49 (2003)

[26] A. V. Singh, R. M. Mehra, A. Wakahara and A. Yoshida, J. Appl. Phys., 93, 396 (2003)

[27] T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, J. Cryst. Growth, 214-215, 552 (2000).

[28] K. K. Kim, H. S. Kim, D. K. Hwang, J. H. Lim, and S. Park, Appl. Phys. Lett., 83, 63 (2003)

F. K. Shan, B. I. Kim, G. X. Liu, Z. F. Liu, J. Y. Sohn, W. J. Lee, B. C. Shin, and Y. S. Yu, J. Appl. Phys., 95, 4772 (2004)

[29] Z. Z. Ye, Z. G. Fei, J. G. Lu, Z. H. Zhang, L. -P. Zhu, B. H. Zhao and

J. Y. Huang, J. Cryst. Growth 265, (2004) . [K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hungre and S. Niki, Appl. Phys. Lett., 79, 4139 (2001)

[30] k.Nakahara ,H. Takasu,P.fons,A.Yamada,K.Iwata,K.Matsubara,R.Hunger,and S.Niki,j.cryst.Growth137-239,503(2002).

[31] H.F. Yu and W.H. Liao, Int. J. Heat and Mass Transfer, 41(8-9) (1998) 993.

Elaboration et caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc

Dans ce chapitre on s'intéresse aux méthodes de préparation et les techniques des caractérisations des couches minces qui s'ont utilisées pour étudier les différentes propriétés des échantillons obtenus et nous présentons les détails de nos méthode spray pyrolyse ultrasonique, nous montrons aussi le protocole de notre travail.

II. Les Méthodes de dépôt des couches minces

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition), telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (Chemical Vapor Deposition).

Les méthodes physiques sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées dans l'industrie, car ces méthodes permettant d'obtenir de films de meilleure qualité et avec une vitesse de dépôt plus grande. Dans ce qui suit nous donnons le principe des techniques utilisées. [1]
La classification des méthodes et présentée sur le schéma de la figure suivante :

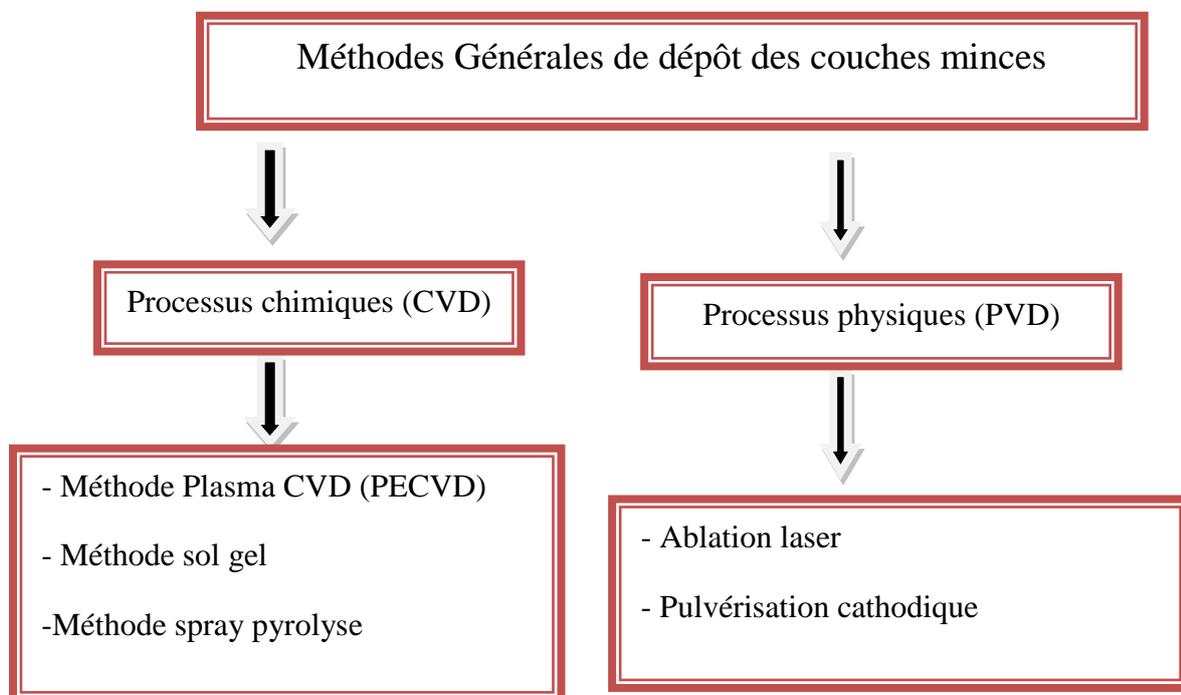


Figure II.1 : méthodes générale de dépôt de couches minces

II.1. Méthodes physiques :

II.1.1. L'ablation laser :

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [2]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [3.]. Matsubara et al. [4] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de ZnO. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures. Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [5].

Cependant, l'ablation laser a des limites en raison du manque de fiabilité du laser et de son coût élevé. Cela profite à d'autres techniques faciles à utiliser, que nous présenterons ci-dessous.

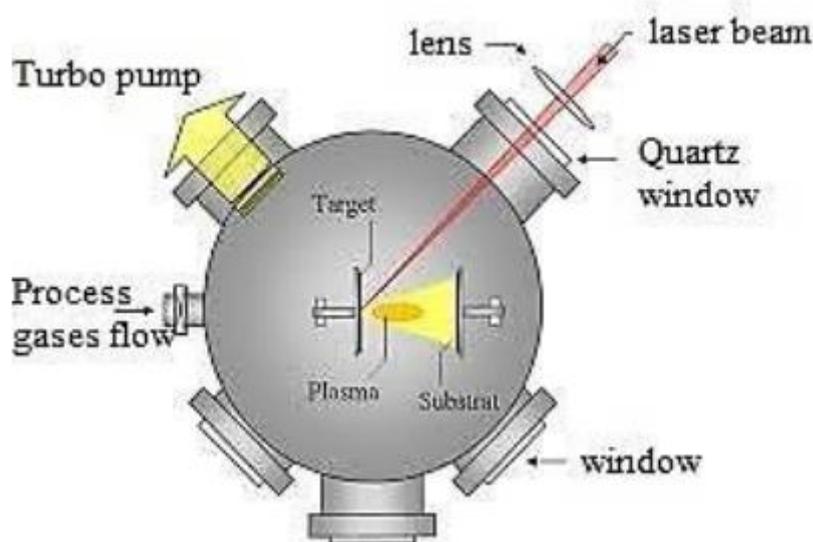


Figure II.2 Schéma de l'ablation laser.

II.1.2 Pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite. Cette technique permet le dépôt de tous types de matériaux, simples ou composés, réfractaires, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrats qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement (60-70°C)

La pulvérisation cathodique est un phénomène qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible solide produit à son bombardement par les atomes ionisés d'un gaz neutre.

Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique est présenté sur la figure II.3. Le transfert de ces atomes éjectés jusqu'au substrat où ils vont se déposer permet l'obtention d'une couche mince. Ce processus se déroule dans une enceinte à vide où l'on place la cible et le substrat [6], sous une pression de 10^{-3} à 10^{-1} torr selon les cas [7]. La cible est sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celles de la pièce à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidit (la cathode). Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible à une distance de quelques millimètres dont l'une forme le porte cible et l'autre forme le porte substrat qui est généralement maintenue à la masse. L'application d'une tension électrique variant de 500 à 5000 volts sur la cible, produit une décharge électrique qui ionise un gaz rare (qui est généralement Ar) Il se crée autour de la cathode, à cause de la faible mobilité des ions dû à la différence d'inertie, un espace sombre appelé gaine cathodique, où règne un champ électrique important qui accélère les ions vers la cathode.

Lorsque l'ion attiré par ce champ vient alors bombarder la cathode soit :

- ❖ Il peut être réfléchi (probablement il repart neutre)
- ❖ Il rencontre un électron et il devient neutre)
- ❖ Il peut causer l'éjection d'un électron. Ce phénomène est connu sous le nom d'émission d'électrons secondaires.
- ❖ Arracher un atome de la cible.
- ❖ Implantation ionique dans le réseau si l'ion est suffisamment énergétique.

Ces électrons qui sont les plus énergétiques dans le plasma sont responsables de l'ionisation des neutres, ils sont par conséquent vitaux pour le maintien du plasma.

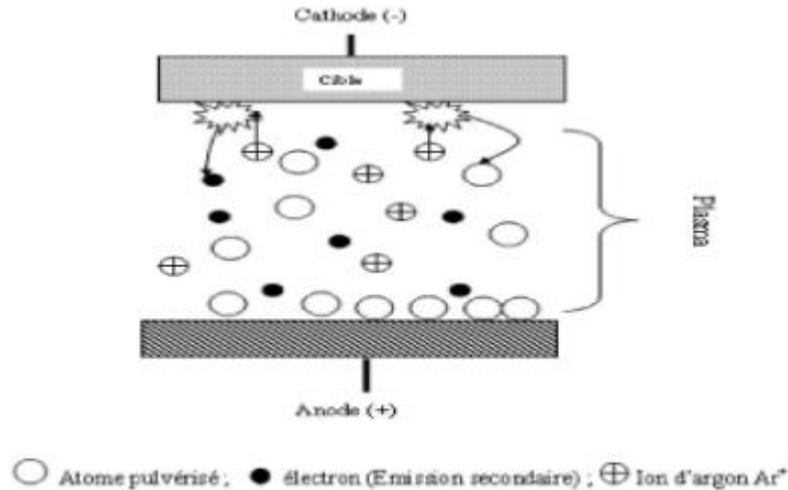


Figure II.3 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Dans la pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive et il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma où la nature de la cible [8] (conductrice ou isolante) : (Le procédé triode, Le procédé magnétron, La radio fréquence).

II.2. méthodes Chimiques :

II.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur :

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (Figure II.4), ou “Chemical Vapour Deposition” (CVD), consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé [9]. La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés, et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800°C-1000°C. Les techniques de synthèse CVD les plus utilisées sont :

- ❖ le dépôt par décomposition des composés organométalliques (MO-CVD). Les précurseurs métallo-organiques sont des composants pour lesquels un atome d'un élément (Zn, Al, Ga, Si, As, ...) est lié à un ou plusieurs atomes

de carbone d'un groupe hydrocarbone organique. Ces précurseurs se décomposent en général à une température peu élevée, c'est-à-dire inférieure à 500°C.

- ❖ Le dépôt à basse pression LP-CVD “Low-Pressure Chemical Vapour Deposition”.
- ❖ La photo- CVD .
- ❖ Et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO .
- ❖ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (ou PECVD, pour Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition en anglais) est un procédé utilisé pour déposer des couches minces sur un substrat à partir d'un état gazeux (vapeur).

Des réactions chimiques se déroulent au cours du processus après la formation d'un plasma à partir des gaz du réacteur. Le plasma est généralement créé à partir de ce gaz par une décharge électrique pouvant être générée à partir de sources radio-fréquences (13,56 MHz), micro-ondes (2,45 GHz) ou par une décharge électrique continue entre deux électrodes.

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation des films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

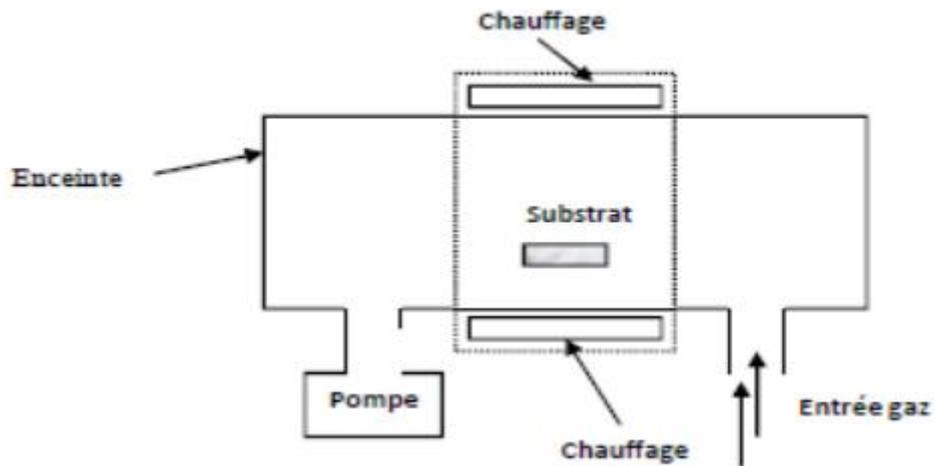


Figure II.4 : schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD

II.2.2. Dépôt par sol–gel :

Ce procédé est généralement utilisé pour fabriquer par voie chimique, des couches minces d'oxyde métalliques ou des verres, par exemple l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain). On doit disposer d'une solution (SOL) en suspension stable à partir des précurseurs chimiques, qui peut être obtenue par un mélange de deux autres solutions stables. Le SOL est ensuite mélangé à un solvant pour constituer le GEL. Le substrat est placé sur le plateau d'une centrifugeuse, au fond d'une cuve contenant le 'SOL +GEL'. Les SOLS évoluent au cours de l'étape de gélification et donne naissance à un réseau solide qui se forme sur le substrat. Le solvant est évacué par centrifugation. La manipulation peut être répétée plusieurs fois après séchage et recuit pour réaliser des multicouches [10]

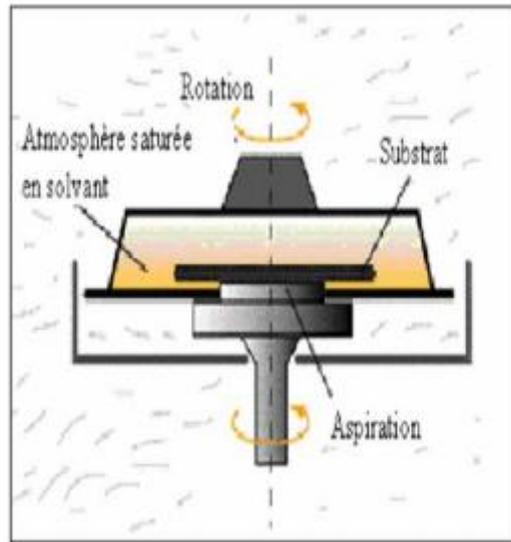


Figure II.5 : Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.

II.2.3 le procédé Spray ultrasonique :

Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. Aux différences d'autres techniques de dépôt de films, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches minces de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés par cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [11], et dans la production des piles solaires [12].

II.2.3.1. Principe général du procédé spray :

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat, et un régulateur de température. La figure II.6 présente le schéma de principe de cette technique.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse:

- Jet d'air: le liquide est exposé à un jet d'air [13],
- Ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine de la solution [14],
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [15].

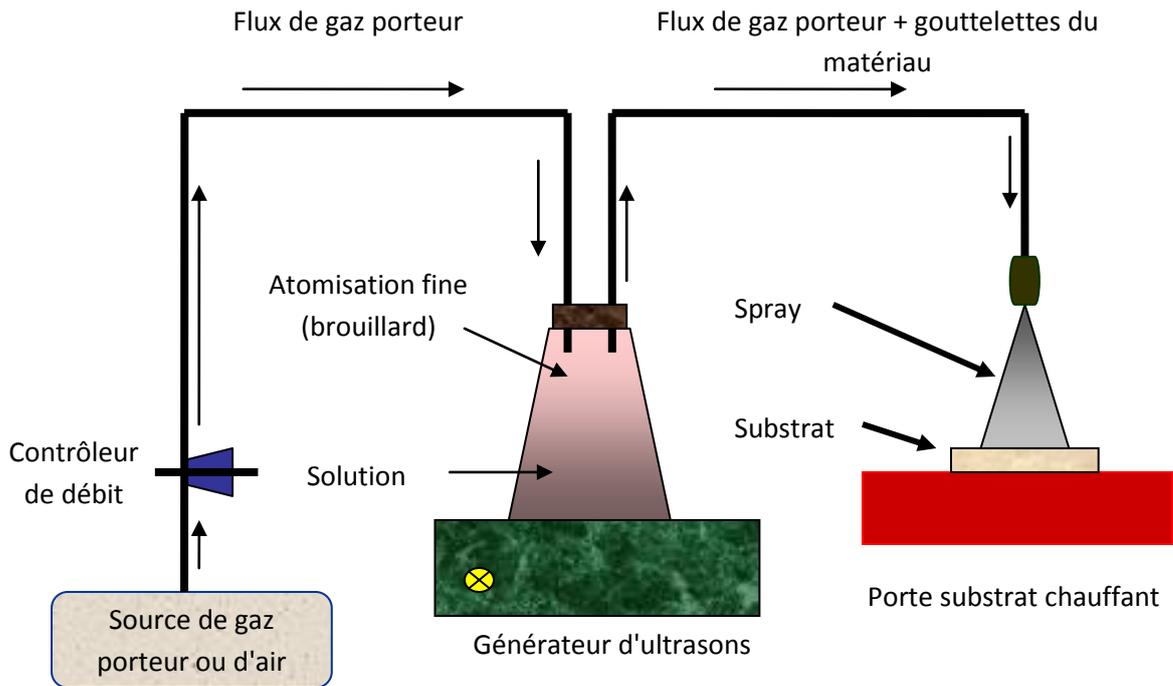


Figure II.6 : Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [16], L'expérience peut être réalisée à l'air [17].

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

I.2.3.1.a Solutions de départ (source) :

La composition de la solution finale est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [18]. L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant.

Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir de la solution homogène, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [19]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque mole/litre. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des particules fluides éjectées.

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat, Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [20].

II.2.3.1.b Génération des gouttelettes (transport) :

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produite par les atomiseurs [21].

Concernant, par exemples : pneumatique (l'air est le gaz vecteur) [22], ultrasonique [23], par gravitation [24].

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de compression d'un gaz.

La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer, tel que O_2 pour ZnO. Cependant, pour la plupart des semi-conducteurs composés, de l'azote N_2 ou un gaz inerte est employé pour éviter les réactions

chimiques, entre les matériaux composés et /ou le dissolvant, qui mèneraient à l'addition des impuretés.

Dans certains cas, afin d'empêcher l'oxydation des matériaux, un mélange binaire de N_2 et H_2 est employé en tant que gaz porteur [19].

II.2.3.1.c : Réaction chimique sur le substrat (dépôt) :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200- 600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [25].

On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche.

II.2.3.2 : Principe du procédé Spray ultrasonique :

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par un générateur à ultrasons de 40 KHz. Il permet la transformation de la solution au niveau du nozzle en un jet de gouttelettes très fines de 40 μ m de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats qui sont chauffé, à une température, comprise entre 250 et 350°C, qui permet l'activation de la réaction chimique. A cette température, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (Oxyde de Zinc) qui se dépose sur le substrat.

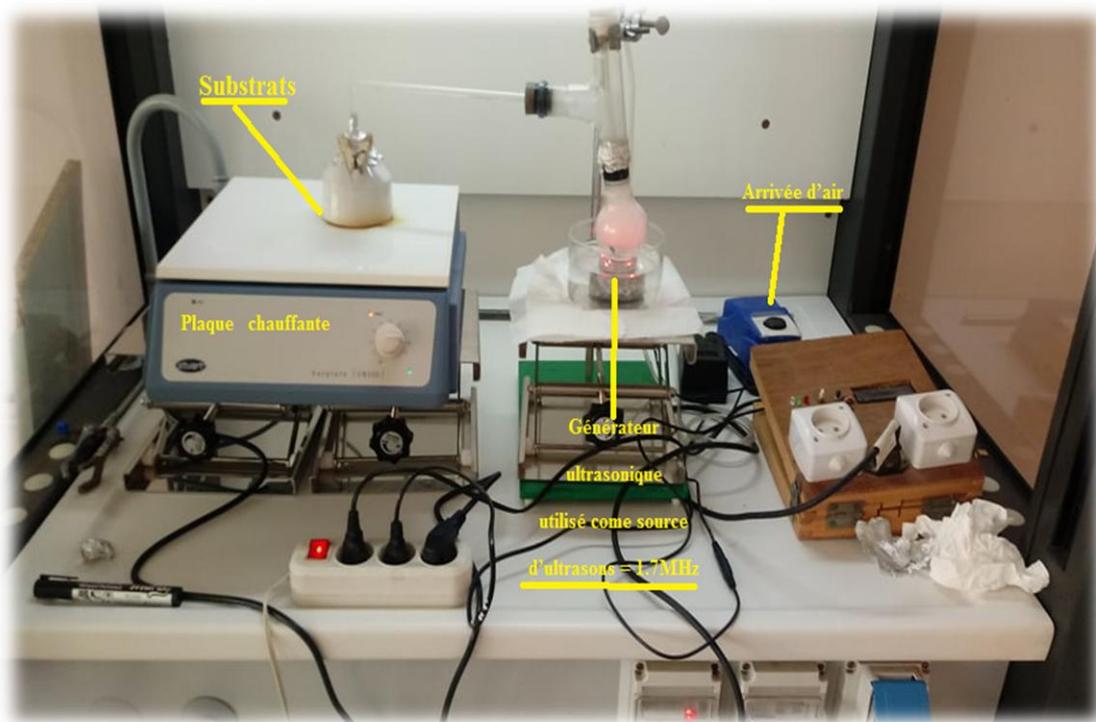


Figure II.7 : image de la technique spray pyrolyse ultrasonique.

Le principe du dispositif est le suivant : lorsque la solution arrive à l'extrémité du bec, elle est arrachée de ce dernier et sprayer par le gaz porteur en de très fines gouttelettes. Ces dernières forment un cône dont l'angle d'ouverture dépend de la pression du gaz. Le diamètre des gouttelettes dépend de la pression du gaz ainsi que de la vitesse d'écoulement de la solution. Pour cela ces deux paramètres doivent être ajustés d'une manière à avoir de très fines gouttelettes pour qu'elles puissent s'évaporer rapidement lorsqu'elles atteignent le substrat chauffé. La hauteur du dispositif par rapport au substrat doit être ajustée de telle sorte que la base du cône formé par les gouttelettes recouvre entièrement le substrat comme le montre dans la figure II.7.

II.2.3.3 : les avantages de la technique de spray ultrasonique

- ❖ ¾ Faibles coûts du matériel utilisé
- ❖ ¾ Possibilité de dépôt de grande surface

II.2.3.4 : les Inconvénients de la technique de spray ultrasonique

- ❖ ¾ Le matériau doit être soluble
- ❖ ¾ Structures multicouches difficiles à réaliser (problème de solvant)
- ❖ ¾ Effets de bord (épaisseur plus importante sur les bords du substrat)
- ❖ ¾ Stockage (dégradation et altération).

II.3. Préparation de nos échantillons :

Dans notre travail, nous avons préparé les couches minces à base de zinc codopé par l'azote et manganèse par la technique spray Pyrolyse ultrasonique.

II.3.1 substrats utilisés:

Dans cette technique, deux types de substrats différents ont été utilisés, le verre et le Silicium poli unilatéral (100).

- ❖ Des substrats de verre ont été utilisés pour la caractérisation optique et mesures électriques. sélection de verre Le substrat de dépôt est adopté en raison du bon accord sur la dilatation thermique Servi avec ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière réduire les contraintes dans l'interface couche substrat, pour sa transparence qui bien adapté pour la visualisation de films en visuel et aussi pour des raisons économiques.
- ❖ Les substrats de silicium ont été utilisés pour les caractérisations en spectroscopie infrarouge.

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de la propriété du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante par conséquent il faut éliminer toute trace de poussière et de graisse et s'assurer que la surface du substrat ne comporte pas de défauts (planéité, rayures). Ces conditions sont indispensables pour avoir une bonne adhérence et uniformité du dépôt sur le substrat.

Avant le nettoyage, les substrats de verre et de silicium sont découpés sous forme de rectangles aux dimensions indiquées sur la figure II.8

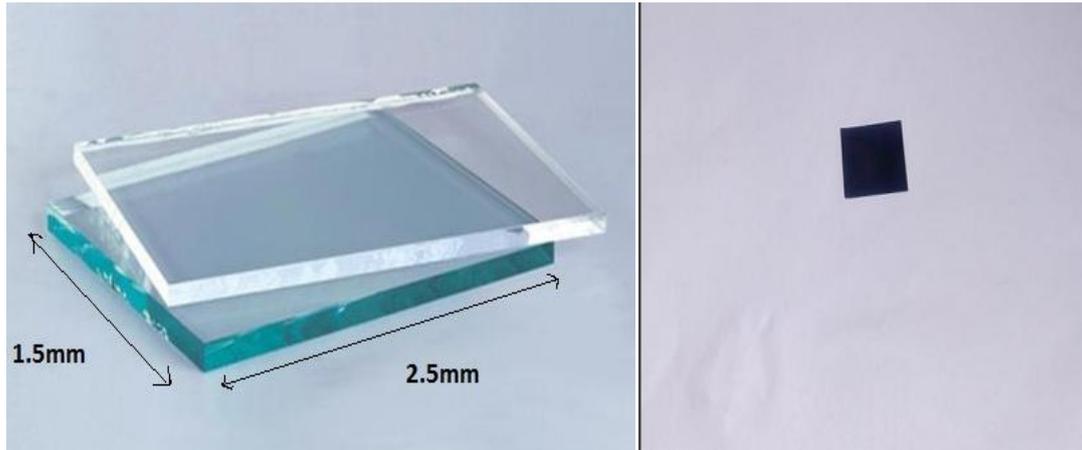


Figure II.8 : Image des dimensions des substrats de verre et silicium utilisées

Puis nous procédons au processus de nettoyage, selon les étapes suivantes:

- ❖ Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain de trichloréthylène (rinçage à l'eau distillé 5minutes).
- ❖ Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'acétone (rinçage à l'eau distillé 5minutes).
- ❖ Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'éthanol (rinçage à l'eau distillé 5minutes).
- ❖ Séchage avec de l'air chaud et du papier Josephson.

II.3.2 Préparation de la solution:

Dans un premier temps, Le précurseur c'est l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) et l'azote et l'acétate de manganèse sont fournis comme codopage, chaque composant est pesé séparément dans un appareil de pesage sensible selon nos besoins.

Ces éléments sont placés en proportions variables dans des éprouvettes et 50 ml de méthanol y sont ajoutés, afin de faciliter la dissolution de ce mélange.

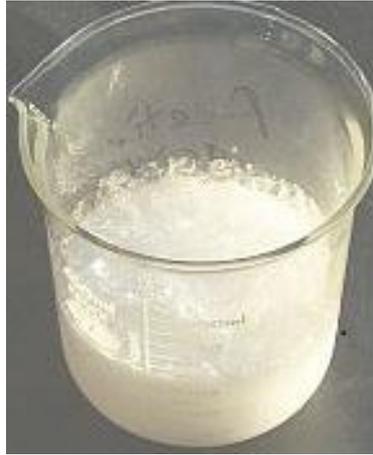


Figure II.9 : Acétate de zinc: (Apparence : solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique).

La formule moléculaire : $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Formule Wt.219.50. Etat physique: Solide. Masse moléculaire: 209.38 (g/mole). Densité : 1.735 g/ml à 20°C. Point de fusion: 237°C.

II.3.2 .a. Les dopants: nous avons utilisé;

- ❖ Ammonium d'azote ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$).
- ❖ Acétate de manganèse ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Les solutions de départ ont été préparés en utilisant la masse équivalente de 0.3 Mol/L d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dissous dans du méthanol et comme source de dopage l'acétate de manganèse ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et l'ammonium d'azote ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Nous avons fixé le taux de dopage à

$C_N = [\text{N}]/[\text{Zn}] = 21 \text{ at\%}$ et nous avons fait varier le taux de dopage en manganèse comme suite : $C_{Mn} = [\text{Mn}]/[\text{Zn}] = 0, 1, 3, 5, 7, 7 \text{ at\%}$. La température du substrat a été fixée à 350°C; la solution est pulvérisée par intermittence pendant 10 secondes, avec un temps de repos de 2 minutes d'intervalle et le temps total de dépôt a été fixé à 5 minutes; La distance entre le nebulizer et le substrat a été fixée à une distance de 5.5 cm. Le flux de l'air a été maintenu à une valeur de $1.26 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ et la fréquence de l'ultrason est de 1.7 MHz.

II.3.2 .b. Réactions chimiques sur le substrat :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [26]. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures relativement élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées (gouttelettes) arrivant sur des substrats chauffés (figure II.10).

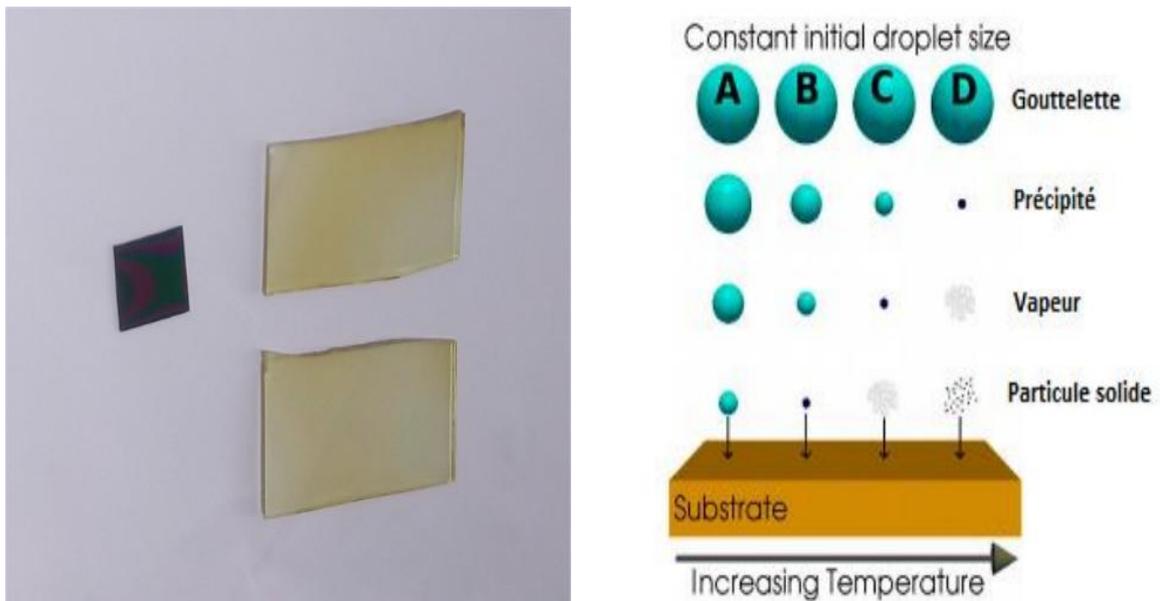


Figure II.10: Décomposition des solutions utilisées (gouttelettes) en arrivant sur des substrats chauffés et image du exemple (ZnO :N 21% Mn 3%)

II.4. Les techniques de caractérisations :

II.4.1 Profilometrie :

Pour mesurer l'épaisseur des caisses déposées, on cache une partie de substrat pendant le dépôt pour créer une différence de chemin entre le substrat et la couche pour Les mesures. la différence de chemin résultante correspond à l'épaisseur de la couche. Payer pour mesurer cela, nous utilisons une technique qui nous permet de balayer entre deux points l'échantillon est fixé par une sonde incrustée de diamant au contact. Lors de l'enregistrement des modifications de la hauteur des bords, le fichier. Peut être obtenu prendre en compte l'échantillon dans le plan vertical. Ainsi, lorsqu'une marche est générée sur le substrat recouvert d'une fine couche, c'est-à-dire lorsqu'il y a une transition soudaine dessus entre une zone du substrat exposé et une zone recouverte de film.enregistrement de profil ensuite, le piéton peut évaluer l'épaisseur de la couche (voir Figure. II.11).

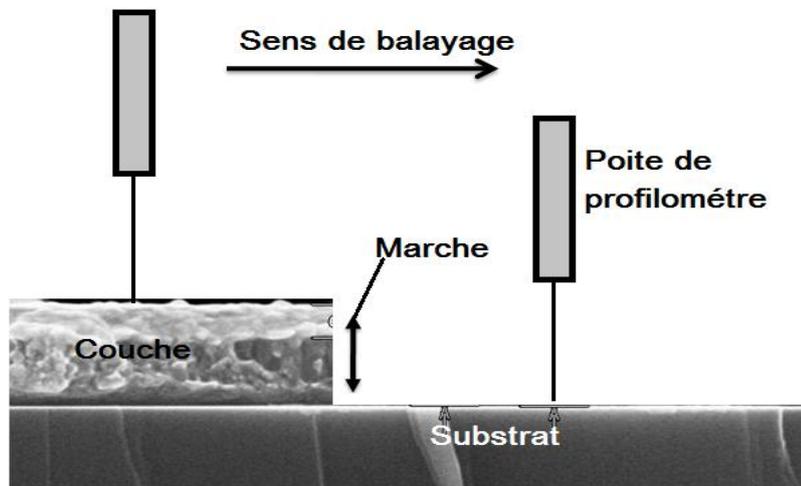


Figure. II.11 : Schéma d'une mesure d'épaisseur

II.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un Rayons infrarouges du matériau analysé. Il peut détecter les vibrations Caractéristiques des liaisons et analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériaux. Lorsque la longueur d'onde fournie par le faisceau lumineux est proche de l'énergie de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on va enregistrer une Diminution de l'intensité du réflexe ou transmis.

La portée infrarouge est comprise entre 4000cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au champ de l'énergie vibratoire des particules. Toutes les vibrations ne conduisent pas à L'absorption, cela va aussi dépendre de la géométrie de la molécule et notamment de celle-ci Cohérence : ainsi, pour une substance particulière, la composition chimique et la structure Faites correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et on mesure les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption. (Voir le schéma de principe sur la figure II.12).

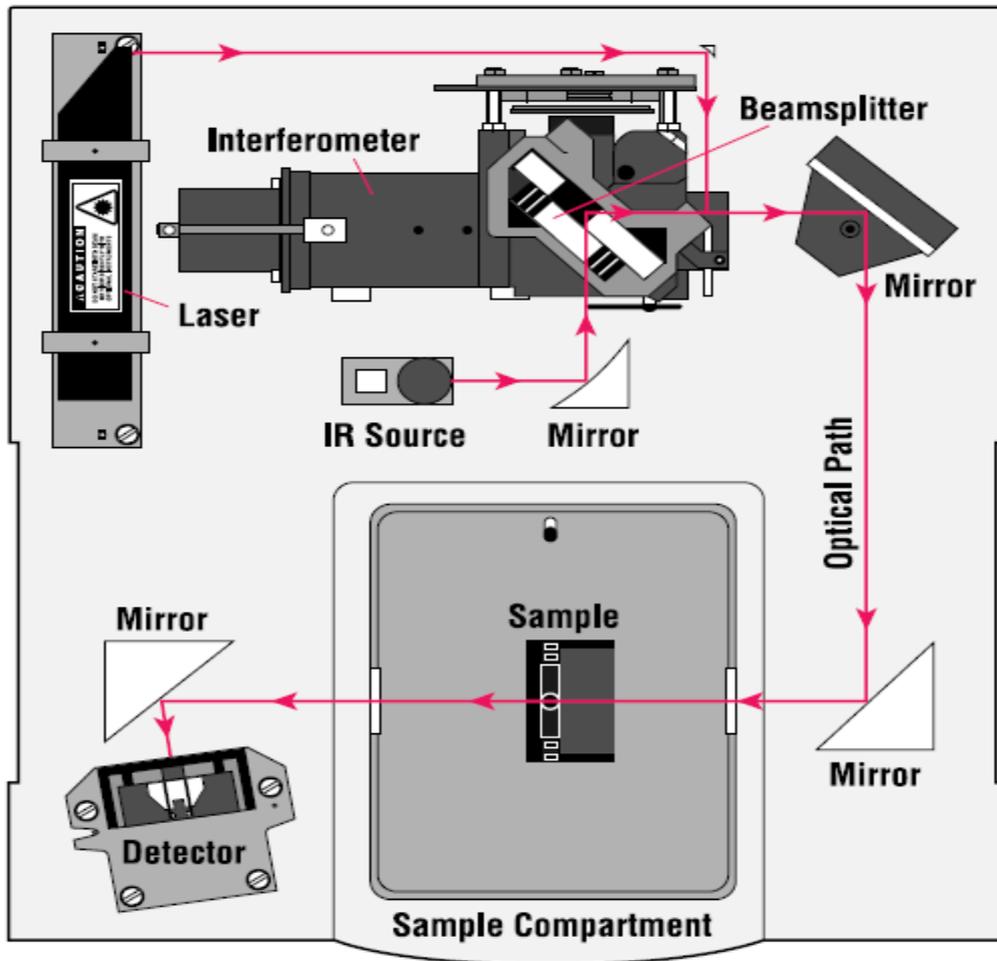


Figure II.12: schéma de principe de spectroscopie d'absorption infrarouge[27].

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- ❖ Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- ❖ Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- ❖ Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $<10\mu\text{m}$), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).

- ❖ Poudres (dispersée dans une pastille de kbr) : montage en transmission
Cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 Å d'épaisseur, la spectroscopie FTIR conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

II.4.3.Spectrophotométrie UV-Visible-NIR

L'exploitation des propriétés spécifiques des couches minces est devenue L'avancée technologique la plus importante. Il nécessite la maîtrise de ce type de technologie Caractérisation approfondie à toutes les étapes du processus. Spectroscopie d'absorption Les optiques de la gamme UV-Visible-NIR sont la technologie la plus utilisée Analyser les propriétés optiques des couches minces. Spectrophotométrie La transmittance permet de déterminer l'épaisseur et la dispersion des LED en plus de Gap optique du film précipité [28, 29].

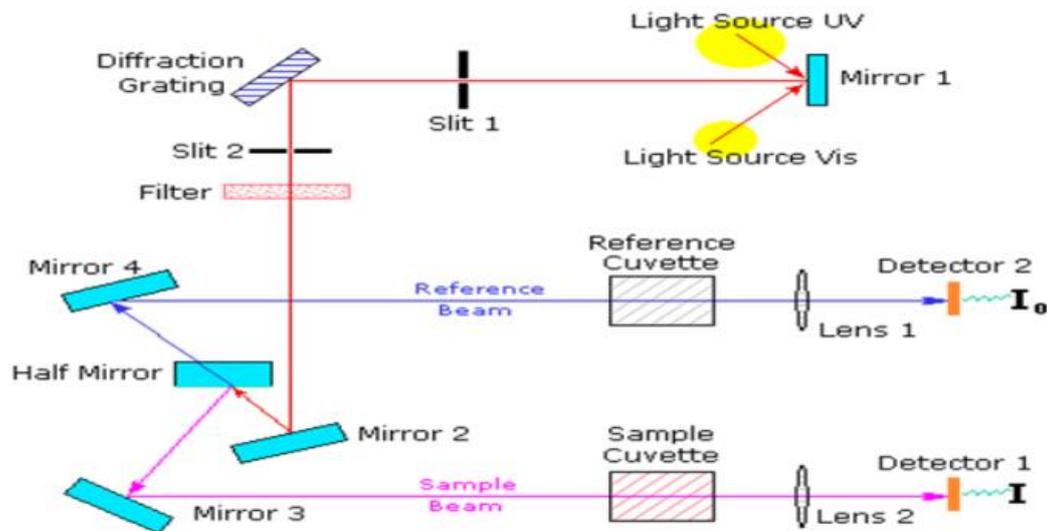


Figure II.13 : schéma de principe de la spectrophotométrie UV-VISIBLE-NIR.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons

absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Des modèles théoriques ont été proposés et améliorés pour s'approcher le plus possible des spectres mesurés. Le modèle le plus connu est sans doute celui de Swanepoel [28, 30]. La base de tous ces travaux est la transmission d'une onde électromagnétique à travers un système optique multicouche. Selon la technique de dépôt le film peut croître sur un côté du substrat (spray-pyrolyse, pulvérisation cathodique etc.) Ou sur les deux côtés du substrat (Bain chimique, 'dip coating' etc.). Dans chacun des cas, le spectre de transmission sera modélisé différemment.

II.4.4 point chaud (type des porteurs) :

Détermination du type du semi-conducteur par la technique du point chaud Cette technique (voir la figure II-14), consiste à déterminer le type du semi-conducteur [31]. Elle est rapide fiable et efficace pour déterminer le type de sa conductivité. Il suffit simplement d'appliquer une source de chaleur (fer à souder dans notre cas) et de relier les semi-conducteurs à un milliampèremètre. Le fer à souder va jouer le rôle d'une source de chaleur pour l'une des électrodes du milliampèremètre qui va indiquer une valeur positive ou négative; ce qui permet d'en déduire le type des porteurs majoritaires (sens positif (type n), sens négatif (type p)). L'application du point chaud (hot probe) donne de l'énergie aux électrons du semi-conducteur ; ce qui va créer des paires électrons-trous localement et la concentration des porteurs minoritaires augmente. Ces derniers diffusent sous l'effet du gradient de leur concentration, qui est due à l'application d'un gradient de température allant de la pointe chauffée vers l'autre pointe qui donne naissance à un courant électrique, ce dernier est bouclé à travers le milliampèremètre. Le courant dû à la diffusion des porteurs minoritaires est négligé devant celui dû aux porteurs majoritaires. Le courant de diffusion qui en résulte est :

Si les porteurs majoritaires sont des électrons : $J_n = q D_n \nabla n(x,y,z)$

Si les porteurs majoritaires sont des trous : $J_p = - q D_p \nabla p(x,y,z)$

Lorsque les trous diffusent loin de la pointe chaude ils suivent le sens du courant dans le semi-conducteur, donc c'est la point froide qui fournit les charges positives au

Milliampèremètre. Contrairement si les électrons diffusent loin de le point chaud ils remontent le sens du courant dans le semi-conducteur, c'est la pointe froide qui fournit les charges négatives. Ceci explique le sens de la déviation du milliampèremètre et le signe négatif dans l'équation de la diffusion des trous [32].

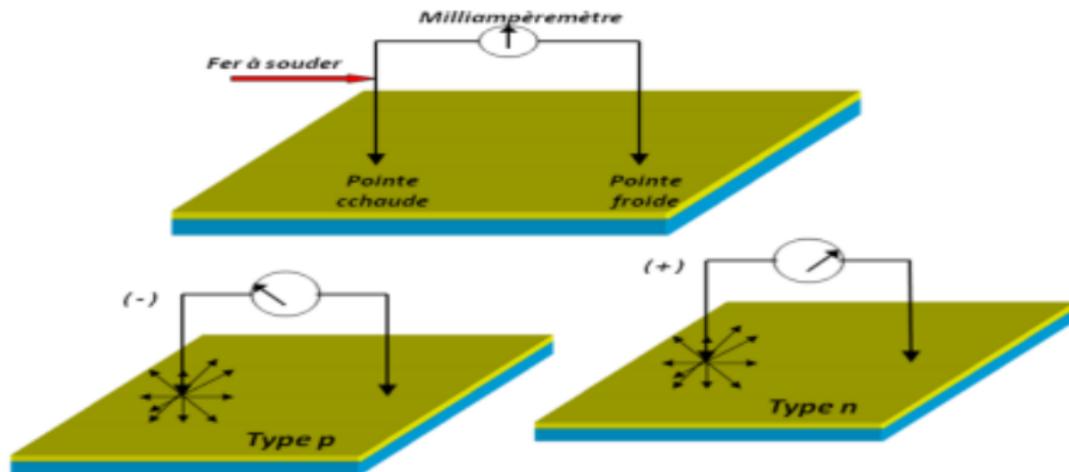


Figure II.14: Le principe de la technique dite « la point chaud »

Référence :

- [1] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides - Brasov, 2003.
- [2] S.S. Kim, B.-T. Lee, Thin Solid Films, 446 (2004) 307
- [3] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada , K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, Thin Solid Films, 431-432 (2003) 369
- [4] E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim and S.Y. Lee. App. Surf. Sci., 196 (2002) 474.
- [5] R.F.Belt, J.Ings, G.Dierck, Appl. Phys. Lett.56, 1 805 (1 990)
- [6] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002)
- [7] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; (2003)
- [8] Marty et S. Andrieu Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, Volume 6, novembre 1996.
- [9] H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapour Deposition (Norwich, NY Noyes Publications,1999).
- [10] C. JEFFEY BRINKER, G. W. SCHERER, 'Sol-Gel science, the Physics and chemistry of Sol-Gel processing' Ed. Academic Press, San Diego USA (1990)
- [11] J. M. Mochel , US Patent 2, 564 (1951) p.707.
- [12] J. E. Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 143 (1964) p84.
- [13] A. R. Belkenende, A. Bogaerts, J. J. Scholtz, Philips Journal of Research, 50 (3-4) (1996) p365.
- [14] S. P. S.Arya and H.E. Hitermman, Thin solid film 193(1-2) (1990) p841.
- [15] C. H. Chen, E.M. Kleder, J. Mater. Chem, 6 (5) (1996) p765.
- [16] M. S. AIDA. Cours post graduation (2005)
- [17] S. ZERKOUT, Thèse de doctorat, Université de Constantine], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [G. K. WEHNER, Phys.Rev. (1971) pp.690
- [18] C. BEDOUSSAT, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).
- [19] A. ZOZIME, thèse (Orsay/Villetaneuse, 1977) pp. 3.
- [20] G. K. WEHNER, Phys.Rev. (1971) pp.690
- [21] M. S. AIDA. Cours post graduation (2005)

- [22] VAN HEERDEN, R.S. KATIYAR l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersion Dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, *Materials Science and Engineering B*103(2003) 9-15
- [23] Y. RAMOS. J. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003)
- [24] G. K. WEHNER, *Phys.Rev.* (1971) pp.690
- [25] F-JOSEF HAUG, These of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich (2001).
- [26] B.Corea-Lozano, Ch. Comninellis, A. De battisti, *Journal of applied electrochemistry*, (1996) 83-89
- [27] <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> (accessed on 12th March 2016).
- [28] M. Maâche, "Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse" Université de Biskra, (2005)
- [29] G. Huertas, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithiu", Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006)
- [30] J. Abelson et G. de Rosny, *J. Phys (Paris)* 44, 993 (1983)
- [31] G. Golan, A. Axelevitch_, B. Gorenstein, V. Manevych. *Microelectronics Journal*, 37, 910–915 (2006)
- [32] F. Urbach, *Phys. Rev*, 92 (1953) 1324.

III.1 Introduction :

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés microstructurales et optoélectroniques des couches d'oxyde de zinc ZnO co-dopé azote et manganèse. Cette étude porte d'une part sur les propriétés vibrationnelles caractérisées par la spectroscopie : d'absorption infrarouge FTIR et d'autre part sur les propriétés optiques analysées par transmission et réflexion. Est aussi nous présenterons les résultats des mesures électriques par la technique point chaud.

III.2 Résultats et discussion :**III.2.1 Résultats des mesures électriques par le point chaud :**

Nous avons utilisé la technique du point chaud (hot-probe method) qui détermine rapidement si un matériau semi-conducteur est de n (négative) ou type p (positifs) types [1].

Nous fixons la concentration du taux de dopage à l'azote à 21 at% qui est l'optimum pour le caractère type p de notre matériau ZnO. Après les mesure par la méthode du pointe chaude nous nous avons trouvé la présence Le caractère p du pour l'échantillon ZnO dope N à 21 at%.

III.2.2 Résultats de profilomètre :

Le tableau III-1, résume les résultats de mesures des épaisseurs par profilomètre. Les épaisseurs atteignent 1.04 μm sur les substrats de silicium et varient entre 0.2 à 0.473 μm Pour les substrats de verre. Cela est dû d'une part à la nature des substrats et d'autre part aux paramètres de dépôt tel que le gradient de température à la surface de la plaque chauffante et le débit du gaz porteur qui est l'air ambiant dans notre cas, et aussi la distance bec sprayeur-substrat.

$C_{\text{Codopage N,Mn}}$	T_s (°C)	C_{ZnO} (Mole/Litre)	Distance bec-substrat (cm)	Pression atmosphérique (Litre/min)	Epaisseurs		T_d (min)
					Substrat en Si (nm)	Substrat en verre (nm)	
ZnO pur	350	0,3	5,5	1,26	340	222.6	5
ZnON21%					625	320	
ZnONMn 1%					260	473.6	
ZnONMn 3%					850	456	
ZnONMn 5%					1040	350	
ZnONMn 7%					605	374	

Tableau III-1: Epaisseurs de nos films avec les conditions de dépôt

III.2.3 Résultats des mesures de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR:

Les figures III.1, représentent les spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de nos couches minces ZnO co-dopés N et Mn. Pour renseignement sur les modes de liaisons chimiques dans notre matériau nous avons utilisée la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR.

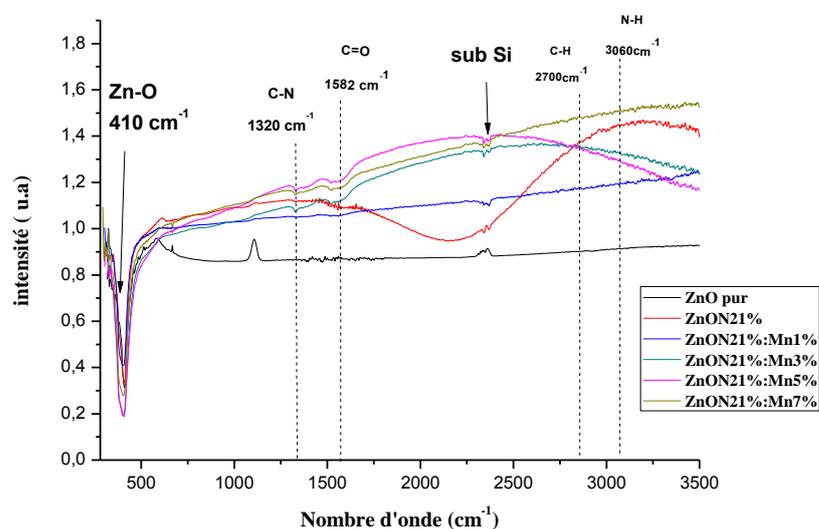


Figure III.1 : Les spectres FTIR de nos films ZnO:N:Mn.

Nous observons les bandes symétriques et asymétriques des groupes carboxyles (C=O) autour de 1400 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} [2], sont dues essentiellement aux produits chimiques utilisés dans la solution de départ comme les acétates.

Nous remarquons aussi sur la figure III.2, que sur tous nos spectres, la contribution des liaisons Zn-O et (Zn, Mn)- O apparaissent entre 400 et 410 cm^{-1} qui sont les modes optique des phonons actives en infrarouge ou le mode stretching de la liaison Zn-O qui est déplacé vers les basses fréquences par rapport à celui du ZnO purement cristallin [3]. Le déplacement en fréquences des bandes d'absorption est lié à la présence des atomes d'azote dans la matrice de ZnO. Nous suggérons que les films de ZnO: N-Mn ont un excès d'atomes d'azote qui se placent en positions interstitiels, qui impliquent évidemment la nature d'accepteurs causée par les atomes N et qui sont électriquement inactives dans les films co-dopés, quand le dopage au Mn fournit plus d'électrons. Afin d'avoir plus d'informations sur ces phénomènes ; nous avons déconvolué cette bande autour de 320–460 cm^{-1} en gaussiennes, le choix de la deconvolution en gaussiennes est dicté par le désordre structural et topologique introduit par le dopage dans nos films. Un exemple d'une deconvolution est présenté sur la figure III.2. Nous avons résumé sous-dessous les principaux résultats de ce fit sur le tableau III-2.

Cette bande d'absorption est naturellement liée au mode d'élongation (stretching) de la liaison Zn-O. probablement liée à la présence de l'azote dans la matrice hôte de ZnO. Nous suggérons que l'origine de ce comportement est la différence dans la constante de force et la différence en les masses de Zn (65.39 amu) et du Mn (54.93 amu) causée par la substitution des ions Zn^{2+} par ceux de Mn^{2+} dans le réseau de ZnO et la création des défauts liés aux atomes de l'oxygène, et/ou à l'azote qui viennent se placer dans les sites interstitiels[4].

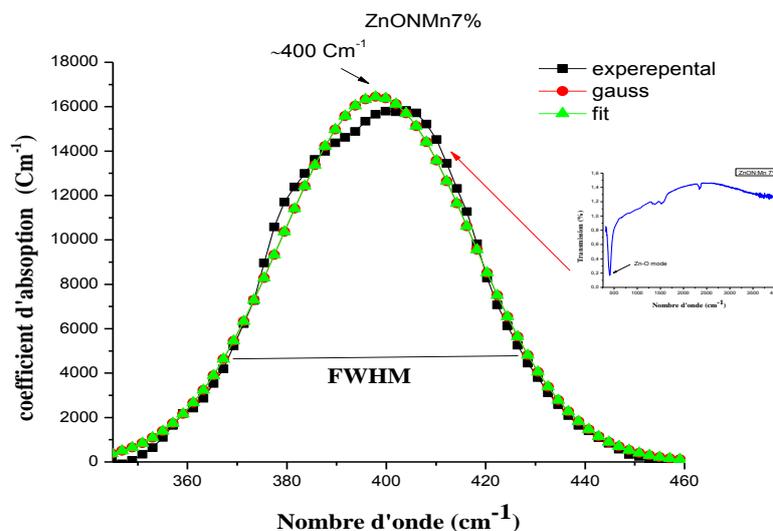


Figure III.2: La déconvolution de la bande d'absorption ($400-410\text{ cm}^{-1}$) du film ZnON:21 at% Mn 7 at% déposé à 350°C .

Conc de codopage N ,Mn (at%)	FWHM (cm^{-1})	position du pic Zn-O (cm^{-1})	Amplitude (cm^{-1})	int area (cm^{-1})
ZnOpur	26,32	408	30239,74	847370
ZnON21%	29,05	405	9391,22	289780
ZnONMn1%	36,03	400	14791,83	558010
ZnONMn3%	47,41	400	14471,24	726600
ZnONMn5%	41,36	401	9973,27	435760
ZnONMn7%	42,75	400	13830,21	623450

Tableau III-2 : Résumé des principaux résultats de la de convolution.

Nous constatons sur la figure III.3 que la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande autour ($\approx 400\text{ cm}^{-1}$), augmente avec l'augmentation du taux de dopage en Mn ; se qui suggère la présence des atomes de dopage du Mn dans la matrice hôte.

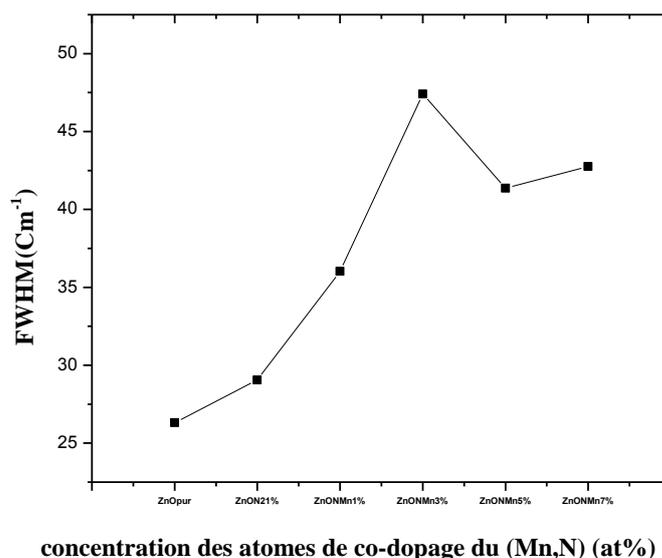


Figure III.3: La variation de la FWHM de la bande d'absorption Zn-O

La bande d'absorption à 2896 cm^{-1} est due au mode de vibration d'élongation de la liaison C-H [5]. La bande d'absorption autour de 3040 cm^{-1} est probablement reliée aux liaisons NO-H [6]. Les mêmes résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR trouvés dans la littérature représentent les mêmes caractéristiques que les notre, d'où nous pouvons dire que ces phénomènes sont liées aux dopants N et Mn [7, 8]. L'absence de la bande d'absorption autour de 3400 cm^{-1} qui est due au mode d'étirement (stretching) des liaisons O-H est quasi-absente, ainsi que la

contribution des liaisons O-H autour 2550 cm^{-1} qui sont généralement attribuées aux O-H des solvants impliqués dans les préparations de nos solutions et quelque peu de l'eau adsorbé après dépôt sont sur nos spectres FTIR. Par ailleurs l'absence de la bande de déformation de la liaison C=O autour de 1000 cm^{-1} , dues aux molécules de CO_2 de l'air ambiant sont aussi absents sur nos spectres FTIR ; cela indique la bonne qualité de nos dépôts [9,10].

III.2.4 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR:

La figure III .4, représente les spectres de transmission et de réflexion d'une couche mince de ZnO:N21%:Mn déposée avec un taux de 1 at% de Mn.

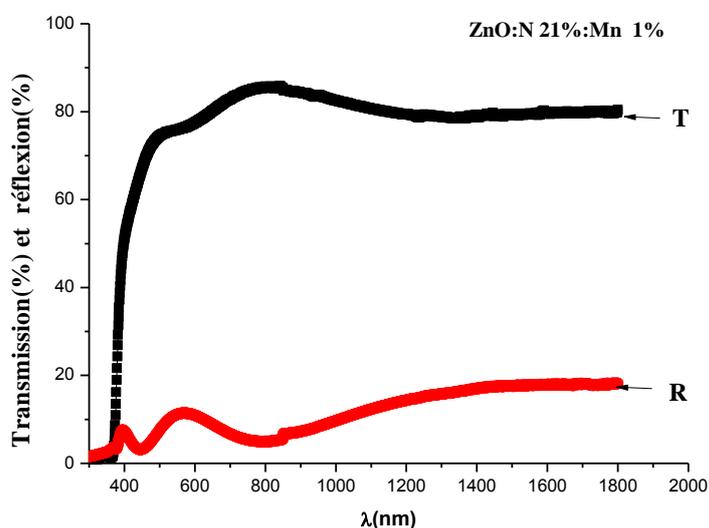


Figure III.4: Spectres typiques de Transmission et de réflexion optique(ZnO:N21%:Mn. 1 at%)

Nous notons sur la figure III.5, que tous les spectres de transmission de nos couches minces de ZnO:N21%:Mn avec les différents taux de dopage (1, 3, 5, 7 at%) de Mn, sont fortement transparentes avec une transmittance dépassant les 85 % dans le domaine visible. De la même manière, la réflectivité est inférieure à 15 % dans le visible, pour les mêmes films (la figure III.5, présente un spectre typique de réflexion). Cela indique la bonne transparence de nos films due à une faible diffusion de la lumière ou aux pertes d'absorption.

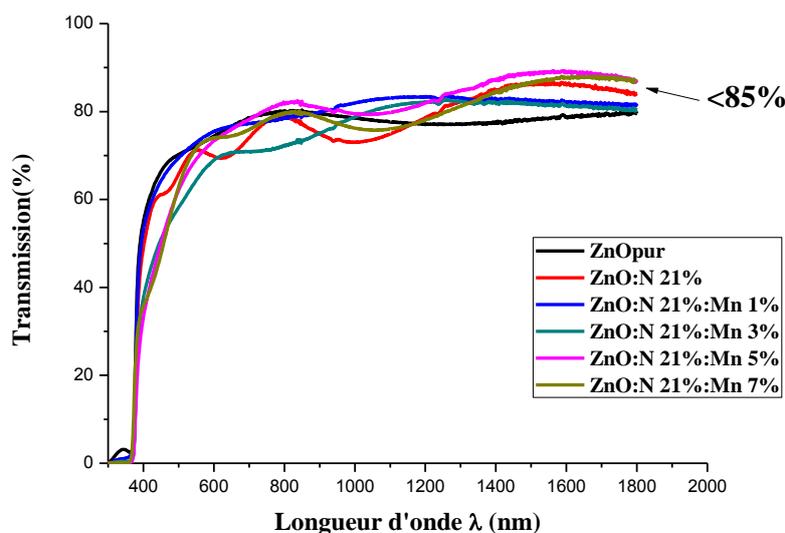


Figure III.5: Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO:N21%:Mn.

La région d'une grande transmittance, pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 400 à 800 nm rapportée par plusieurs auteurs [11-13], ce qui confère aux films de ZnO le caractère de couche mince transparente peuvent donc être utilisées comme fenêtres optiques pour les cellules solaires.

La présence des franges d'interférences est due à la faible rugosité (une surface de moins en moins rugueuse). Cette faible rugosité cause la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface.

La région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 400$ nm. Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.

Ces résultats montrent bien que les films d'oxyde zinc élaborés peuvent être utilisés dans le domaine optoélectronique comme des contacts transparents pour les cellules solaires.

Le coefficient d'absorption (α) est calculé en utilisant la relation suivante [14]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

Avec :

α : Le coefficient d'absorption

d : l'épaisseur de l'échantillon.

T : La transmission mesurée.

Le gap optique est estimé en utilisant l'expression de Tauc [15]:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^m$$

Où $m=1/2$ est attribué aux transitions directes.

A: constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$: l'énergie d'un photon.

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E=h\nu$, sachant que :

$$h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$$

La valeur de E_g est obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe vers l'axe des énergies. Un exemple de cette extrapolation est représenté sur l'inset de la figure III.6.

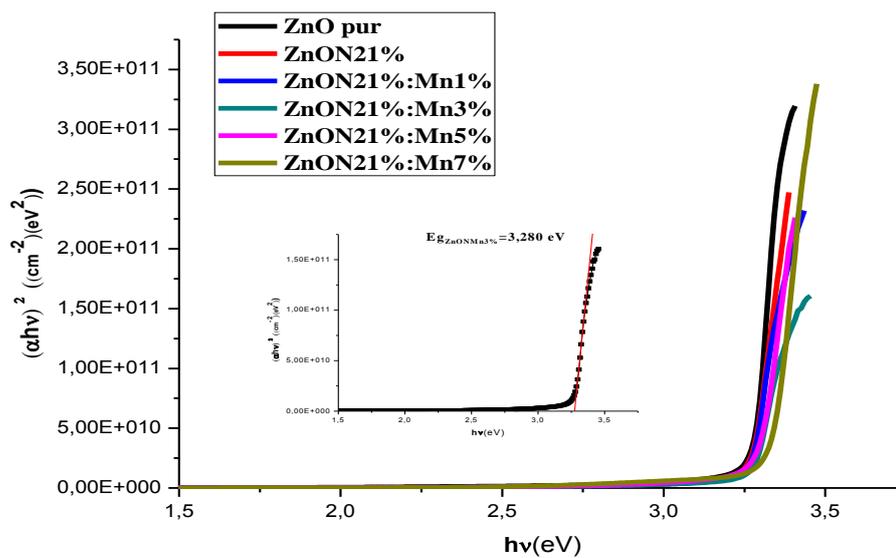


Figure III.6: La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ de nos films. (Inset: Tracé de l'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies).

Nous avons représenté sur le tableau III.3, les valeurs du gap optique E_g obtenues à partir des spectres de réflexion et de transmission.

Conc de codopage N ,Mn (at%)	Eg (eV)	Eu (meV)
ZnO pur	3,266	62,7
ZnON _{21%}	3,269	66,9
ZnON:Mn 1%	3,273	67
ZnON:Mn 3%	3,28	72,8
ZnON:Mn 5%	3,283	88,9
ZnON:Mn 7%	3,305	89,1

Tableau III.3 : Les valeurs du gap optique et l'énergie d'Urbach.

Nous remarquons une variation substantielle des valeurs du gap optique Eg de nos couches, sur le tableau III.3, aussi représentés sur la figure III.7, pour plus de clarté.

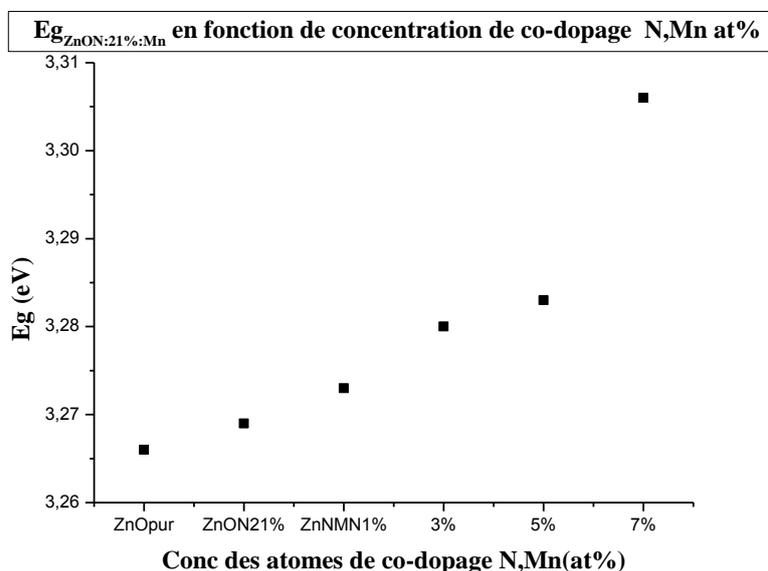


Figure III.7 : La variation du gap optique en fonction du taux de codopage N,Mn.

Les plus importantes variations du gap optique du ZnO cristallin cité par différents auteurs, sont : 3.1, 3.2 et 3.3 eV [16].

Nos valeurs du gap optique variant entre 3.26 à 3.30 eV, sont inférieures et pour certains de nos films proches de la valeur du gap optique du ZnO monocristallin (3.3 eV); ce qui est attribué à la transition donneur – bande de valence [17], suggérant la présence de dopants et des vacances (vides) laissés par les atomes du réseau primaire.

Le gap optique augmente avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charges. Ce déplacement vers le bleu ou le « Blue shift » qui est due à l'effet de

Burstein-Moss) [20, 21]. Le niveau de Fermi se déplace dans la bande de conduction de ce semiconducteur dégénéré faisant accroître la densité de charge qui apparaît avec l'augmentation de la largeur de la bande interdite [18, 19,22- 24].

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Ce comportement est représenté par un paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [25] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right)$$

La figure III.9 représente la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$, à partir de l'inverse de la pente de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ [26], en utilisant la relation suivante:

$$E_U = \left(\frac{d\ln(\alpha)}{h\nu}\right)^{-1}$$

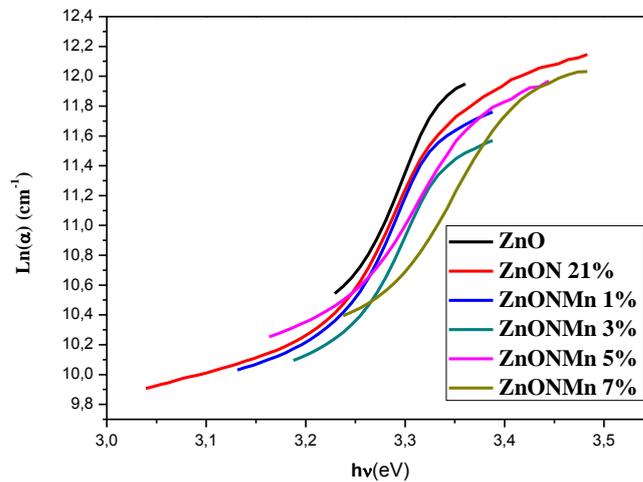


Figure III.8: La variation de (α) en fonction de l'énergie

La figure III.9 montre la variation de l'énergie d'Urbach E_U en fonction du contenu en Mn. Les valeurs E_U sont résumées dans le tableau III.3.

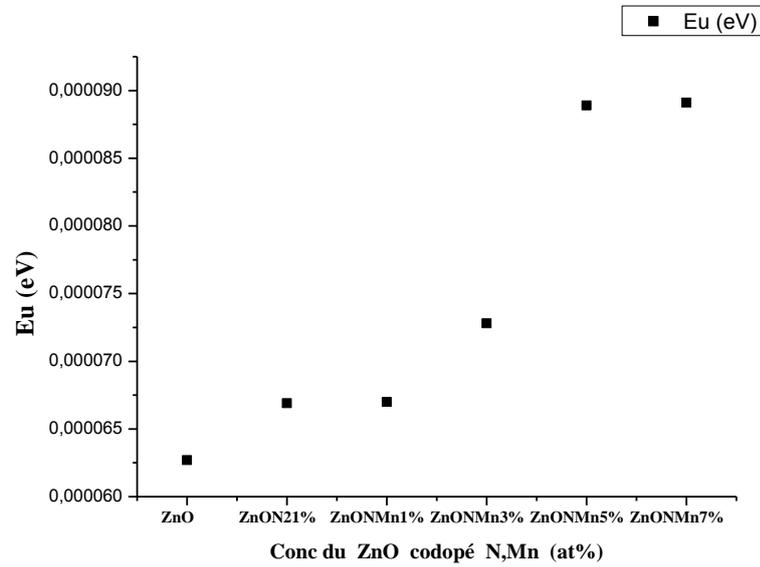


Figure III.9: La variation de l'énergie d'Urbach en fonction du contenu en Mn.

L'énergie d'Urbach augmente avec la variation du taux de dopage en Mn suggérant la croissance du désordre structural lié à l'incorporation du Mn et l'effet de l'azote dans nos films.

Références

- [1] G. Golan, A. Axelevitch, B. Gorenstein, V. Manevych. *Microelectronics Journal*, 37, 910–915 (2006).
- [2] S. Senthilkumaar, K.Rajendran, S.Banerjee, T.K.Chini and V. Sengodan; *Materials Science in Semiconductor Processing*, 11 (2008) 612.
- [3] R. Baghdad, B. Kharroubi, A. Abdiche, M. Bousmaha, M. Bousquet, A.Zeinert, M. El Marssi and K. Zellama. *Superlattices and Microstructures*, 52, 711–721 (2012).
- [4] K. Chebbah, R. Baghdad, A. Belfedal, A. Reggad, A. Zeinert, M. Clin and, K. Zellama. *nanoelectronics and optoelectronics*, Vol 14, PP. 47-57, 2019.
- [5] N.H. Nickel, K.Fleischer. *Phys.Rev. Lett*, 90 , 197402 (2003).
- [6] Yinzhu Zhang , Jianguo Lu , Lanlan Chen , Zhizhen Ye. *Solid State Commun*, 143, 562-565 (2007).
- [7] S. Mensiri, P. Laokul and V. Promark. *J. Cryst. Growth*, 289, 102-106 (2006).
- [8] S. Senthilkumaar, K. Rajendran, S. Banerjee, T. K. Chini and V. Sengodan. *Master. Sci. Semic. Proc.* 11, 6 (2008).
- [9] S. Senthilkumaar, K.Rajendran, S.Banerjee, T.K.Chini and V. Sengodan; *Materials Science in Semiconductor Processing*, 11 (2008) 612.
- [10] J. Alaria, P.Turek, M.Bernard, M.Bouloudenine et al, *Chem.Phys.Lett* 337-41 (2005) 415.
- [11] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *Journal of Luminescence* 54 (1992) 35.
- [12] X. L. Xu, S. P. Lau, J. S. Chen, Z. Sun, B. K. Tay, J. W. Chai, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 4 (2001) 617.
- [13] Xiaohong Yu, Changzhen Liu, Dawei Meng, Can Lu, Jie Liu, Huixia Li, Yongqian Wang, Junxia Wang, *Materials Letters*, 122 (2014) 234-236.
- [14] W. Miao, X. Li, Q. Zhang. *Thin solid Films*, 500, 70-75 (2006).
- [15] R.Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » *J. Phys. E : Sci. Instrum.*: 16, 1214 (1983).
- [16] N. Theodoropoulou, V.Misra, J.Philip, P.LeClair, G.P.Berera, J.S.Moodera, B.Satpati and T.Som, *J.Magn.Mater.* 300 (2006) p407.
- [17] V.Srikant and D.R.Clarcke, *J.Appl.Phys.* 83 (1998) p5447, and references therein.

- [18] M. Rajalakshmi and Akhilesh K. Arora. *Journal of Applied Physics*, **87**, 2445 (2000).
- [19] R. Ruppin and R. Englman. *Rep. Prog. Phys*, **33**, 149 (1970).
- [20] E. Burstein. *Phys. Rev*, **93** (1954) 632.
- [21] T.S. Moss. *Proc. Phys. Soc. Lond*, **B 67**,775 (1954).
- [22] Y.Yoo, T. Fukumura, Z. Jin, K. Hasegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow and H. Koinuma. *J. Appl. Phys*, **90**, 4246 (2001).
- [23] T.M. Hammad, J.K. Salem, R.G. Harrison. *Appl. Nanosci*, **3**, 133 (2013).
- [24] A. Fonoberov Vladimir and A. Balandin Alexander. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, **1**, 19–38 (2006).
- [25] Urbach, *Phys. Rev*, 92 (1953) 1324.
- [26] G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein. *Phys. Rev. Lett*, **47**, 1480–1483 (1981).

Conclusion générale

L'objectif de nos travaux c'est l'élaboration et la caractérisation des films minces de ZnO pure et ZnO co-dopés N-Mn par la méthode spray pyrolyse ultrasonique (USP).

Cette technique simple et peu coûteuse nous a permis de faire croître des couches minces avec un très bon contrôle des propriétés des éléments déposés.

Nous avons caractérisé les couches minces ZnO co-dopés N-Mn par des méthodes variées : la profilométrie pour déterminer l'épaisseur de nos films et la mesure électrique pour connaître le type de nos couches et pour l'étude de la composition de notre composé, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), et la spectroscopie UV-visible-NIR pour l'étude des propriétés optiques.

L'épaisseur de nos films varie entre **0.2** à **0.473** μm , Cela est dû d'une part à la nature des substrats et d'autre part aux conditions de dépôt.

Après les mesures électriques par la méthode du point chaud, nous nous sommes trouvés la présence le caractère p lorsque la concentration du taux de dopage à l'azote a été au 21 at%.

Les mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR nous ont renseigné sur la présence la contribution des liaisons Zn-O et (Zn, Mn)-O apparaissent entre 400 et 410 cm^{-1} qui sont les modes optique des phonons actives en infrarouge ou le mode stretching de la liaison Zn-O qui est déplacé vers les basses fréquences par rapport à celui du ZnO purement cristallin. Par ailleurs certaines contributions apparaissent sur les spectres FTIR ; tels que le C=O, O-H, CO₂ et le C-H qui sont due principalement à la composition chimique de éléments précurseurs et la nature des solvants.

Les mesures optiques, (la transmission et la réflexion), montrent que nos échantillons sont très transparents dans le visible dépassant les 85% en transmission; indiquant la nature originelle de nos films de ZnO, qui est due à une faible diffusion de la lumière ou aux faibles pertes d'absorption. Ces résultats montrent bien que les films d'oxyde zinc élaborés peuvent être utilisés dans le domaine optoélectronique comme des contacts transparents pour les cellules solaires.

Due à l'absorption fondamentale près du gap, la transmittance décroît rapidement avec la longueur d'onde tout en se rapprochant de la région ultraviolet; ce qui suggère que le bord d'absorption se déplace vers les petites longueurs d'ondes.

Conclusion générale

Le gap optique des couches minces de ZnO co-dopés N-Mn variant entre 3.26 à 3.30 eV, ce qui est attribué à la transition donneur – bande de valence, suggérant la présence de dopants et des vacances (vides) laissés par les atomes du réseau primaire.

Le gap optique augmente avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charges. Ce déplacement vers le bleu ou le « Blue shift » qui est due à l'effet de Burstein-Moss).

Les résultats de ces études nous permettrons de corrélés les propriétés optiques ces couches qui pourront ensuite, mis en profit pour les différentes applications de l'optoélectronique.

ملخص

هذه الدراسة بتحضير الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المشبعة بالازوت و المنغنيز (ZnO :N,Mn) باستعمال طريقة الانحلال الحراري بالرش بالموجات فوق الصوتية (USP)، حيث استخدمنا دعامتين أحدهما مصنوع من الزجاج والآخر من السيليكون (Si) ، اولا قمنا بدراسة الخصائص البصرية والكهربائية لهذه العينات بعد استخدام تقنية التوصيف وهي تقنية المسبار الساخن. ، والذي يحدد ما إذا كانت مادة أشباه الموصلات من النوع p أو n ، حيث حددنا النوع p عند أخذ تركيز المنشطات بنسبة 21٪ بالنيتروجين ، وحصلنا على سماكة أفلامنا بواسطة Profilometrie ، وبعد ذلك تم قياس طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء FTIR أبلغنا عن وجود نطاق امتصاص يبلغ حوالي 400 سم-1 مرتبط بميزة اهتزاز ZnO مما يؤكد بنية Wurtzite لـ ZnO. تُظهر القياسات الضوئية جميع الأفلام الرقيقة Mn/ZnO: N21 : الأفلام ذات معدلات المنشطات المختلفة (1 ، 3 ، 5 ، 7 في٪) يقدم المنجنيز 85٪ من الإرسال و 20٪ من الانعكاس في أفلامنا. تزداد طاقة فجوة النطاق البصري بين (3,26 - 3,3 eV) مع محتوى منشطات Mn بسبب تأثير (Burstein-Moss « Blue shift »).

الكلمات الرئيسية: ZnO؛ طريقة الانحلال الحراري بالرش بالموجات فوق الصوتية. مسبار درجات الحرارة الخواص البصرية؛ التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ، نطاق الطاقة المحظور على سبيل المثال ؛ أغشية رقيقة (ZnO: N ، Mn).

Résumé

Dans cette étude, nous préparons les couches minces de (N,Mn) ZnO codopé (ZnO : N,Mn) par la méthode de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique (USP), où nous avons utilisé deux supports, l'un en verre et l'autre en silicium. (Si), dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés optiques et électriques de ces échantillons après avoir utilisé la technique de caractérisation, la technique de la sonde chaude. , qui détermine si le matériau semi-conducteur était de type p ou n, où nous avons déterminé le type p en prenant la concentration de dopage à 21% par l'azote, et nous avons obtenu les épaisseurs de nos films par profilométrie, puis spectrométrie d'absorption infrarouge FTIR. nous a informés de la présence de la bande d'absorption autour de 400 cm⁻¹ liée au mode de vibration du ZnO affirmant la structure wurtzite du ZnO. Les mesures optiques montrent tous les films minces ZnO : N21% : Les films Mn avec différents taux de dopage (1, 3, 5 , 7 at%) les manganes percent 85% de transmission et 20% de réflexion dans nos films. L'énergie optique de la bande interdite Par exemple, augmente entre (3,26 – 3,3 eV) avec la teneur en dopage Mn en raison de l'effet Burstein-Moss « Blue shift ».

Mots clés : ZnO; méthode spray pyrolyse à ultrason; point chaud; propriétés optiques; spectroscopie infrarouge, bande d'énergie interdite Eg; films minces (ZnO: N,Mn) .

abstract

In this study, we prepare the thin films of (N,Mn) codoped ZnO (ZnO: N,Mn) by the method of ultrasonic spray pyrolysis (USP), where we used two supports, one made of glass and the another in silicon (Si), firstly, we studied the optical and electrical properties of these samples after using the technique of characterizations, the hot probe technique. , which determines if the semiconductor material was p or n type, where we determined the p type when taking the concentration of doping at 21% by nitrogen, and we obtained the thicknesses of our films by Profilometrie, after then FTIR infrared absorption spectrometry Measurements was informed us on the presence of the absorption band around 400 cm⁻¹ linked to the mod of vibration of ZnO affirming the wurtzite structure of ZnO. The optical measurements shows all thin films ZnO: N21%: Mn films with different doping rates (1, 3, 5 , 7 at%) manganes percent a 85% of transmission and 20% of reflexion in our films. The optical band gap energy Eg increases between (3,26 – 3,3 eV) with Mn-doping content due to the Burstein-Moss effect « Blue shift ».

Keywords: ZnO; Ultrasonic Spray Pyrolysis method; hot probe; optical properties; infrared spectroscopy, forbidden energy band Eg; thin films (ZnO: N, M).