

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



Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la Matière

Mémoire

Présenté par

BOUZEKRI Mohamed Amine

Pour obtenir le diplôme de

Master

Spécialité: Energie Solaire

Sujet :

*EFFET DU TAUX DE DOPAGE DU MANGANESE SUR LES
PROPRIETES MICROSTRUCTURALES ET OPTIQUE DU ZNO DEPOSE
PAR SPRAY PYROLYSE ULTRASONIQUE POUR SON UTILISATION
COMME FENETRE POUR LES CELLULES SOLAIRES*

Soutenue le Juin 2012

Devant le jury:

| | | |
|-----------------|------------|-------------------------|
| Mr. A. Bouazza | Professeur | Président |
| Mr. B. Benrabah | M.C.A | Examineur |
| Mr. A. Kadari | M.C. B | Examineur |
| Mr. R. Baghdad | M.C.A | Directeur de Mémoire |
| Mr. M. Bousmaha | M.A.B | Co-Directeur de Mémoire |

SOMMAIRE

| | |
|-------------------|---|
| Introduction..... | 1 |
|-------------------|---|

Chapitre I

L'Oxyde de Zinc sous toutes les coutures

| | |
|---|----|
| I-1- Structure cristalline..... | 5 |
| I-2- Propriétés physiques et chimiques..... | 7 |
| I-3- Structure de bande d'énergie..... | 8 |
| I-4- Dynamique du réseau cristallin..... | 10 |
| I-5- Propriétés électriques..... | 11 |
| I-6- Propriétés optiques..... | 14 |
| I-7- Des dopants pour le ZnO | 16 |
| Références..... | 19 |

Chapitre II

Synthèse des couches minces et nanostructures de l'oxyde de zinc

| | |
|--|----|
| II-1-Dépôt physique en phase vapeur (PVD)..... | 24 |
| II-1-1- Evaporation thermique..... | 24 |
| II-1-2- Pulvérisation cathodique réactive (sputtering)..... | 25 |
| II-1-3- Dépôt par ablation laser pulsé (PLD)..... | 27 |
| II-1-4- Dépôt par déviation angulaires (GLAD Glancing Angle Deposition)..... | 28 |
| II-2- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)..... | 29 |
| II-2-1- Dépôt par solution chimique (SBC: Solution Based Chemistry)..... | 30 |
| II-3- spray pyrolyse ultrasonique..... | 33 |
| Références..... | 49 |

Chapitre III

Techniques de caractérisation

| | |
|---------------------------------------|----|
| I- PROFILOMETRIE | 53 |
| II- LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE | 54 |
| III- SPECTROSCOPIE RAMAN | 56 |
| III- TRANSMISSION OPTIQUE | 62 |
| Références..... | 69 |

Chapitre VI

Résultats et Discussions

| | |
|--|----|
| Introduction | 74 |
| I- Résultats de Profilométrie..... | 75 |
| III-1- Résultats de la spectroscopie de diffusion Raman..... | 76 |
| III-2- Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR)..... | 83 |
| III-3- Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis..... | 85 |
| Références..... | 90 |
| <u>Conclusion</u> | 92 |

INTRODUCTION

*"Mais le vice n'a point pour mère la science,
Et la vertu n'est pas fille de l'ignorance"*
Agrippa d'Aubigné, les Tragiques

Introduction

Les nanomatériaux de semi-conducteurs font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, ces dernières années pour des fins technologiques en raison de leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique et l'optoélectronique [1].

L'un des semi-conducteurs les plus convoités est l'oxyde de zinc. Comme la plupart des autres composés semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique. Son utilisation c'est ensuite limitée aux domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. L'étude de ce matériau a réapparu depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives tels que ; les progrès réalisés en matière de techniques de synthèses et d'épitaxies de films minces et les premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p. Ainsi, la révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour les applications optoélectroniques suite à ces multiples avantages comme la grande conductivité thermique, la haute résistivité et la forte diffusion et absorption des rayonnements ultraviolets. C'est également un matériau très répandu sur terre, sa non toxicité fait de lui un produit facilement utilisable sans la moindre nuisance ou risque biologique.

Pour aller plus loin dans ce type d'application (diode UV notamment), il est nécessaire de disposer de matériaux émettant dans l'UV de la façon la plus stable possible. De ce point de vue, l'oxyde de zinc est un matériau très prometteur. Ces propriétés fondamentales attrayantes (forte luminescence UV, grande énergie de liaison de l'exciton) sont cependant largement dégradées à cause des défauts présents dans le matériau réel. Dans le cas de ZnO, ces défauts entraînent une baisse de rendement de l'émission UV à travers une émission visible et une grande difficulté à maîtriser les propriétés de transport du matériau, particulièrement en ce qui concerne le dopage de type p. Ces défauts peuvent être ponctuels ou étendus, et situés dans le volume du matériau ou en surface. Le rapport entre le nombre de défauts en volume et le nombre de défauts en surface dépend logiquement de la taille des structures. On s'attend ainsi à ce que les défauts de surface prennent une importance considérable dans les nanostructures en général et plus particulièrement dans les nanoparticules, qui sont de petites billes nanométriques présentant un rapport surface/volume colossal.

Introduction

Les défauts présents à la surface des nanostructures, et donc leur influence sur les propriétés optiques et électroniques, sont très dépendants de la qualité de la surface. Bien que cette surface soit difficilement maîtrisable à l'échelle atomique, on peut tout de même chercher à en améliorer autant que faire se peut la qualité grâce à des méthodes de synthèse appropriées. L'influence d'une surface de qualité sur les propriétés optiques et électroniques de ZnO est à ce jour peu connue. Or, les nanostructures de ZnO prenant une importance croissante dans la réalisation de dispositifs opto-électroniques, une connaissance précise des défauts propres à la nanostructuration est essentielle.

Pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant un important effort de recherche a été entrepris ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, capteur à gaz transducteurs optoélectronique. L'oxyde de Zinc préparé en couche mince joui de plusieurs caractéristiques (transparence, large conductivité, stabilité chimique, facilité d'élaboration etc...) ce qui fait de ce matériau un sérieux candidat pour ces applications. Par conséquent, l'oxyde de zinc polycristallin, déposé sous forme de couches minces, est largement étudié [2-4].

L'oxyde de zinc est un composé semi conducteur transparent de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n. Les propriétés notables de ZnO son sa largeur directe (3.27 eV) à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tel que ZnSe (20 meV) et GaN (25 meV). La non-toxicité et l'abondance de ZnO sur la terre font de lui un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces. Ce matériau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et de la photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications dans différents domaines scientifiques et industriels tels que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, détecteurs à gaz, électrodes transparentes conductrices, varistors.

Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau de base. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout il se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés optoélectroniques [5-7].

Introduction

L'objectif de notre étude porte surtout sur l'optimisation des conditions de dépôt et la mise au point de la technique dite spray pyrolyse ultrasonique ainsi que la préparation de couches minces de ZnO dopé par du Manganèse.

Notre mémoire s'articulera autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre comprend les résultats d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des propriétés du ZnO sous toutes ses formes : massif, couches minces, et nanomatériaux.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'élaboration des couches minces ZnO.

Le troisième chapitre est dédié à la description succincte des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous présentons les résultats d'analyse la composition et étude des propriétés structurales et optiques des échantillons élaborés.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale sur les résultats d'analyse expérimentale obtenus.

Introduction

Références:

- [1] M.A. Kastner, Phys. Today 46-1, 24 (1993).
- [2] D.Royer et E Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides, ed. Masson, Tomel, (1999).
- [3] J. A. Thornto. J. vac. Sci. Technol, Vol4 (6), p. 3059(1986).
- [4] S.Dengyuan et al, Solar Energy Materials & Solar Celles 73, pp1- 20(2002).
- [5] D.G. Baik, S. M. Cho, Thin Solid Films, Vol 354, 227(1999).
- [6] P.M. Martin, M. S. Good, Thin Solid Films, 379, pp.253-258(2000).
- [7] L.X. Shao et al, Journal of Physics and Chemistry of solids, 64 (2003)1505-1509.

CHAPITRE I

"Les hommes ont une pente merveilleuse à s'imaginer qu'ils amuseront les autres par les mêmes moyens par lesquels ils sentent qu'ils peuvent être eux-mêmes amusés".

Paul de Gondi, cardinal de Retz, Mémoires

L'Oxyde de Zinc sous toutes les coutures

Dans ce chapitre, nous présentons un résumé des principales propriétés de l'oxyde de zinc ZnO, incluant ainsi, la structure cristalline, les caractéristiques électroniques et optiques. Les techniques de synthèse et élaboration de films minces et nanostructures de ZnO. Aussi nous présenterons quelques applications potentielles du ZnO.

I-1- Structure cristalline:

Théoriquement, ZnO a quatre structures cristallines: cubique zinc blende, sel gemme, cubique caesium chlorhydrique et la structure wurtzite (type B4). Par ailleurs, la structure wurtzite est la phase la plus stable et commune sous les conditions atmosphériques normales (T° ambiante, P =atmosphérique...). La figure I-1, représente la structure sel gemme et zinc blende du ZnO.

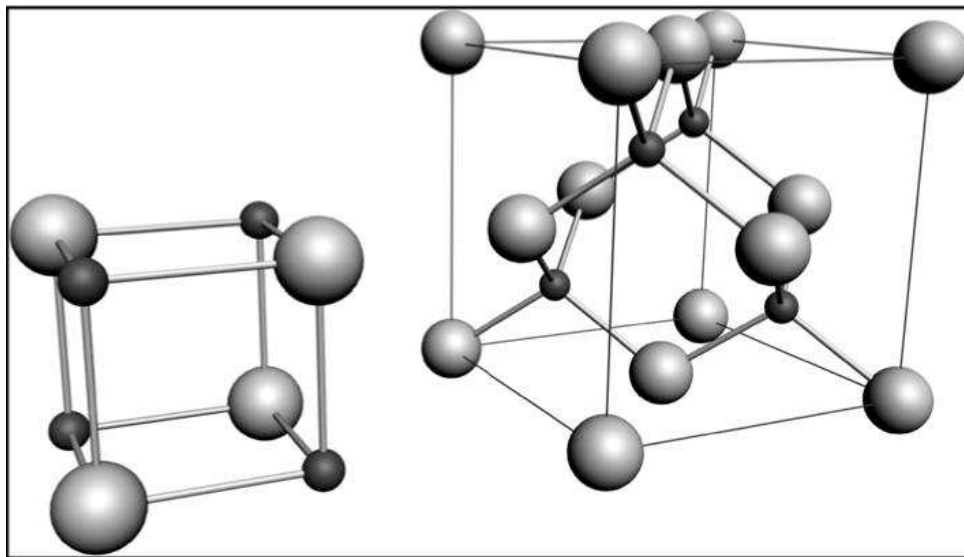


Figure I-1: Structure cristalline de ZnO, Sel gemme à gauche et zinc blende à droite. Les atomes d'oxygène sont présentés par les sphères blanches et les noir ceux du zinc [1].

ZnO sous la structure zinc blende croit seulement sur des structures cubiques [2-4]. La structure sel gemme est une phase métastable à haute pression qui se forme à ~10 GPa, et elle peut être stable par une croissance par épitaxie [5]. L'existence de la structure cubique caesium chlorhydrique du ZnO, a été indiquée seulement par des calculs théorique et à très hautes températures [6].

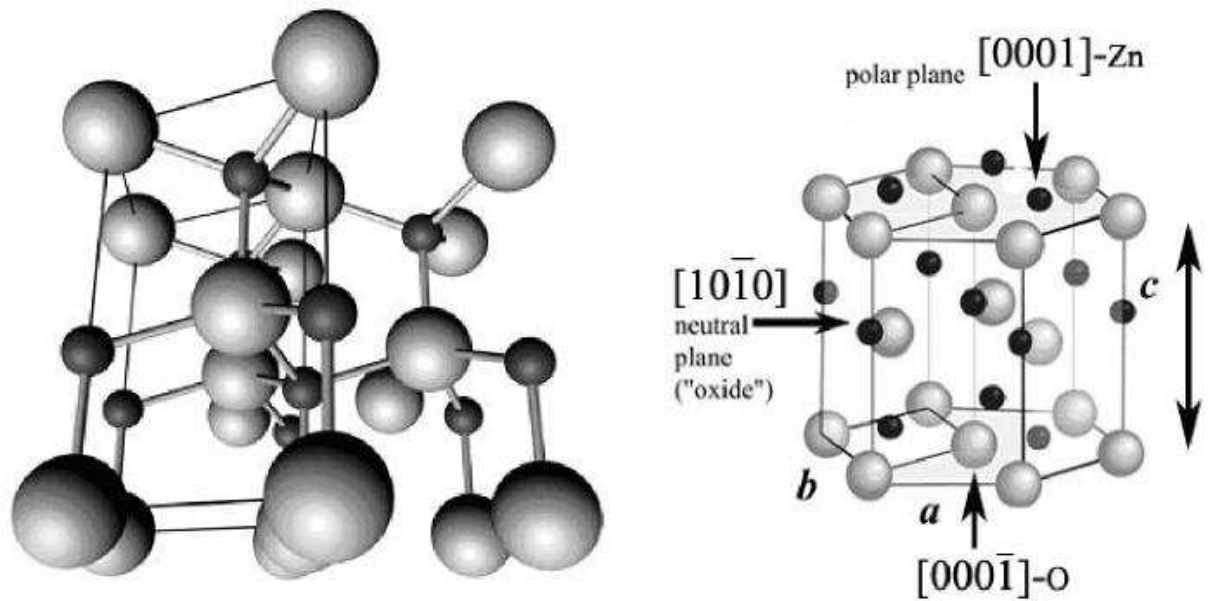


Figure I-2: La structure cristalline wurtzite du ZnO en représentation 3-D.

La structure wurtzite du ZnO est sous forme d'un réseau hexagonale, appartenant au groupe d'espace P63mc, pratiquement c'est comme si deux sub-réseaux de Zn^{2+} HCP et de O^{2-} HCP interconnectés. Les ions de Zn sont entourés *tétrahédriquement* par des ions d'oxygène et vice versa (figure I-2). Les paramètres de mailles sont $a = 0.32495 \text{ nm}$ et $c = 0.52069 \text{ nm}$ [7]. Expérimentalement, pour la structure wurtzite du ZnO, les valeurs réels de c/a et u sont déterminés dans la gamme de **1.593-1.6035** et **0.3817-0.3856**, respectivement [8]. La liaison Zn-O est à caractère ionique très stable et forte. Par ailleurs, la coordination tétraédrique est communément indiquée par une liaison covalente sp^3 , ainsi l'oxyde de zinc est classé comme étant covalent et ionique [1]. Un bon nombre de propriétés du ZnO, résultent de cette coordination tétraédrique, comme la polarisation spontanée, la piézoélectricité, puisqu'une symétrie polaire apparaît grâce à cette coordination le long de l'axe hexagonale. Aussi, cette coordination est un facteur clé de la croissance cristalline du ZnO.

La structure wurtzite du ZnO, présente comme terminaisons quatre faces: Le Zn polaire se termine par la face (0001) et l'O se termine par la face $(00\bar{0}0)$ (orientation suivant l'axe c); pour le Zn non polaire les faces (1120) (axe a) et (1010), contiennent un nombre égale d'atomes de Zn et O. Les faces polaires sont

connues par leurs différentes propriétés chimiques et physiques. Le plan (0001) est basale, et la face avec des terminaisons d'oxygène possède une structure électronique différente des trois autres faces ou plans [9]. Les faces/plans polaires et les surfaces (1010) sont plus stables que ceux (1120); ces derniers sont plus rugueux. Ces caractéristiques jouent un rôle important dans le processus de croissance des nanostructures de ZnO.

I-2- Propriétés physiques et chimiques:

| Property | Value |
|---|---|
| Molecular Formula | ZnO |
| Molecular Weight: | 81.37 |
| Appearance: | white or yellow-white |
| Odour: | Odourless |
| Crystal System at 300K | Wurtziite |
| Space Group | P6 ₃ mc |
| Lattice constant | a = 0.32495 nm, c=0.52069 nm |
| Sublimation point | 1975 ± 25°C |
| Solubility | 0.16 mg/100 mL (30 °C) |
| Hardness | 4 moh |
| Dielectric constants | $\epsilon_{11}^s = 8.55$, $\epsilon_{33}^s = 10.20 \times 10^{-11} F / m$ |
| Density | $5.665 \times 10^3 \text{ kg / m}^3$ |
| Thermal expansion coefficient | $\alpha_{11}=4.0$, $\alpha_{33}=2.1 (\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ |
| Thermal conductivity | 0.6, 1-1.2 |
| Energy gap | 3.37 eV |
| Intrinsic carrier concentration | $< 10^6 / \text{cm}^3$ |
| Exciton binding energy(at room temperature) | 60 mV |
| Electron effective mass | 0.24 |
| Electron Hall mobility at 300 K for low n-type conductivity | $200 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ |
| Hole effective mass | 0.59 |
| Hole Hall mobility at 300 K for low p-type conductivity | $5.50 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ |
| Optical transparency | 0.4-2.5 μm |
| Refractive index | $n_0=1.9985$, $n_c=2.0147 (\lambda=6328 \text{ \AA})$ |
| Electro-optic constant | $r_{33}=2.6$, $r_{13}=1.4 (\times 10^{-12} \text{ m/V}, \lambda=6328 \text{ \AA})$ |

Tableau I-1: Résumé des principales valeurs des propriétés physiques et chimiques du ZnO.

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K, sa densité est de 5675 Kg.m^{-3} , son enthalpie de formation est de $6.5 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$ et son module de cisaillement est égal à 44 GPa. Les principales valeurs des propriétés physiques et chimiques sont résumés sur le tableau I-1.

I-3- Structure de bande d'énergie:

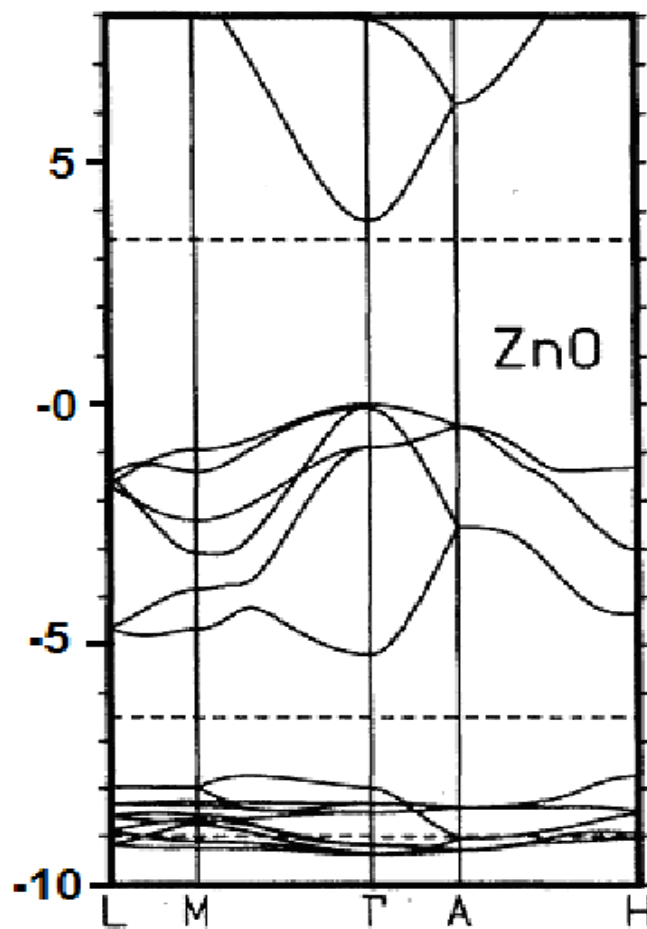


Figure I-3: Structure de bande par la méthode LDA de la structure de bande de la structure wurtzite du ZnO [10].

Plusieurs groupes de recherches ont calculé la structure de bande du composé ZnO [10-16]. La (LDA) approximation de la densité locale standard tend à sous-estimer le gap par $\sim 3 \text{ eV}$ et cela est due au manque intervenant dans la modélisation de la contribution des électrons du niveau Zn 3d. Par ailleurs, par l'introduction de la correction self-interaction atomique des pseudos potentiels (SIC-PP), on tient compte de la contribution des électrons Zn 3d. Sur la figure I-3, nous montrons la structure de

bande de ZnO d'après [10]. La structure de bande est représentée le long des lignes de hautes symétries de la zone de Brillouin dans le système hexagonal. Nous remarquons que le maxima de la bande de valence et le plus bas du minima de la bande de conduction au point Γ ($k=0$), indiquant que le ZnO est un semiconducteur à gap direct. L'énergie de la bande interdite (gap) déduite de ces calculs est de 3.77 eV [10], qui est en corrélation raisonnable avec les résultats expérimentaux avec la valeur du gap de l'ordre de 3.4 eV. Les avantages associés à ce large bande interdite est l'utilisation du ZnO comme matériau dans des champs électriques intenses, coupe circuit... [17].

La structure électronique de la surface de la structure wurtzite du ZnO est aussi étudiée. Ivanov et Pollmann ont utilisé la méthode empirique des liaisons faibles "tight-binding" (ETBM) pour déterminer l'Hamiltonien des états du solide: La méthode de diffraction théorique est appliquée afin de déterminer la nature des états de surface [16]. Les résultats de calculs trouvés sont en bon accord avec ceux de l'expérience obtenue par la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy) et la spectroscopie de photoélectrons ultra violet (UPS). Ce qui suggère que la face Zn possède un caractère fortement covalent, provenant à partir des états Zn 4s-O 2p, par contre la face O est à caractère fortement ionique.

Expérimentalement, la bande de valence du ZnO s'éclate en trois états de bandes, A, B et C par l'éclatement spin-orbite et le champ cristallin. La figure I-3 illustre schématiquement l'éclatement. Les sous-bandes A et C possèdent la symétrie Γ_7 , et la sous bande B est de symétrie Γ_9 [18]. La bande interdite a une dépendance vis-à-vis de la température au dessus de 300°K, exprimée par la relation:

$$E_g(T) = E_g(T=0) \frac{5.05 \times 10^{-4} T^2}{900 - T} \quad (\text{I-1})$$

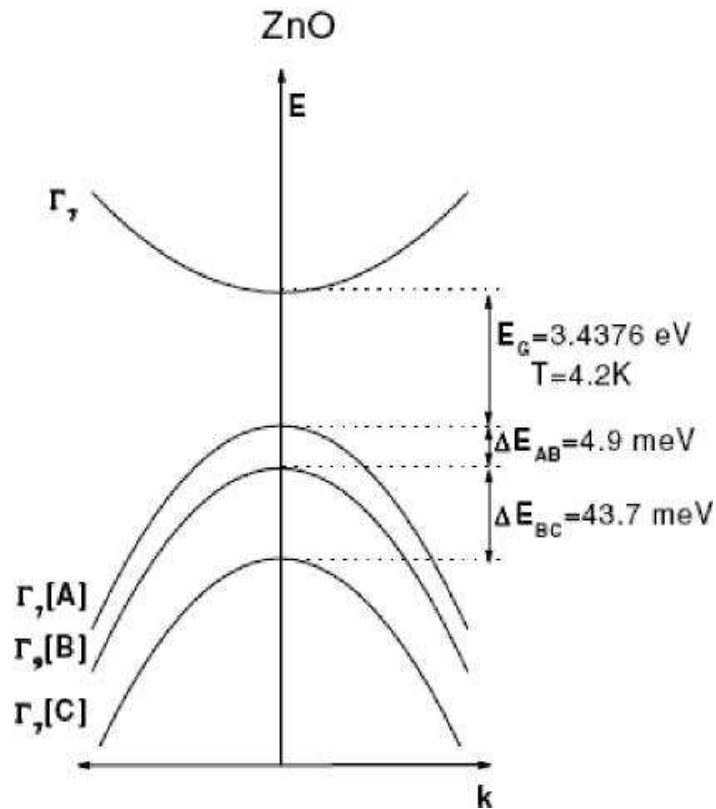


Figure I-3: Représentation schématique du champ cristallin et l'éclatement spin-orbite de la bande de valence du ZnO en 3 sous bandes A, B et C à 4.2°K [18].

I-4- Dynamique du réseau cristallin:

Dans la structure cristalline wurtzite du ZnO, nous avons 4 atomes par cellule élémentaire donnant naissance à 12 modes de vibrations de réseau (phonons) et les branches résultantes sont comme suite: 1 longitudinal acoustique (LA), 2 transverses acoustique (TA), 3 longitudinales-acoustic (LO) et 6 transverse optique (TO). Les branches A₁ et E₂ sont actives en Raman et en infrarouge, par ailleurs les 2 branches E₂ qui sont non-polaire sont uniquement actives en Raman. Le mode E₂(Low) est associé aux vibration du sub-réseau des atomes Zn, et le mode E₂(high) est associé uniquement aux atomes d'oxygène.

La branche B₁ est inactive. Ces modes de vibrations sont important pour comprendre les propriétés thermiques, optiques et électriques du cristal. Les bandes résultantes de ces modes de phonons peuvent être détecté à basses températures à partir des mesures de photoluminescence (PL) [20,21]. Les modes des phonons du

ZnO on été très étudiés et modelés [17]. Le Tableau I-2 donne une liste des valeurs expérimentales des modes de phonons connus à 300°K [18].

| Modes des phonons | Valeur (cm ⁻¹) |
|---------------------|----------------------------|
| E2 (low) | 101 |
| E2 (high) | 437 |
| TO(A ₁) | 380 |
| LO(A ₁) | 574 |
| TO(E ₁) | 591 |

Tableau I-2: Principaux modes des phonons de la structure Wurtzite du ZnO à 300°K déterminés expérimentalement [18].

I-5- Propriétés électriques:

Les propriétés électriques du ZnO sont très souvent très difficiles à les quantifier et cela est dû aux variances des échantillons élaborés. La concentration des porteurs varie beaucoup avec la qualité des films, mais souvent elle est de l'ordre de 10¹⁵/cm³. Les résultats très connues du ZnO type n est ~10²⁰ électrons/cm³ et le type p est ~10¹⁹ trous/cm³. Par ailleurs, les niveaux élevés de la conductivité type p restent à vérifier expérimentalement [22]. L'énergie des excitons du ZnO est de 60 meV à 300°K, et elle est une des raisons principales de son grand intérêt pour les applications dans des dispositifs optoélectroniques à température ambiante. La masse effective des électrons est égale à 0.24m₀, et masse effective des trous est d'une valeur de 0.59m₀. La mobilité (Hall mobility) des électrons à 300°K pour une conductivité basse type n est μ=200cm²/V.s, et pour une conductivité basse type p est de 5-50cm²/V.s [23]. La grande mobilité des électrons de l'oxyde de zinc le met en position avantageuse parmi les matériaux à large gap comme le TiO₂, pour des applications comme les applications photoélectrochimiques, les cellules solaires (DSSC)....

Juste après croissance l'oxyde de zinc est souvent à caractère n. Souvent on attribue cela au donneur dominant qui est les lacunes (ou vides) du à l'absence des atomes d'oxygène (V_O), et à la position interstitielle du Zn (Zn_I), à partir des conditions de croissance riche en atomes de zinc. Par ailleurs, Kohan et al [24] et Van de Walle [25] ont lancé un challenge en 2000 à partir des différents aspects du ZnO. Kohan a démontré théoriquement que pour V_O et Zn_I ont de grandes énergies de formation dans le ZnO de type n, et ni V_O ni Zn_I peuvent exister en quantités mesurables. D'un autre coté, aussi il a été indiqué que V_O et Zn_I sont des donneurs profonds, alors même si l'un ou l'autre soit présent, son énergie est très grande pour produire des électrons libres. D'autre analyses théoriques suggèrent que Zn_I est un donneur peu profond [26,27], et ils ont été démontré expérimentalement par irradiation par électrons [28], La haute énergie de formation de Zn_I mentionnée plus haut est limitée pour contribuer à la conductivité de type n.

Dans le même contexte, les résultats de Van de Walle's suggèrent que l'hydrogène (H) est un donneur dominant dans ZnO, surtout quand on expose le matériau durant sa croissance à un flux d'hydrogène, l'hydrogène (H) est facilement ionizable avec une faible énergie de formation et il est donneur pour le ZnO. Cette proposition théorique a été testée en élaborant de l'oxyde de zinc par la technique SCVT (seeded chemical vapour transport), et les résultats ont confirmé que l'hydrogène existe bien sous forme de donneur peu profond dans le SCVT ZnO, et il contribue significativement à la conductivité [29-31].

L'évidence et les faits mentionnés plus haut, suggère que les donneurs natives, V_O et Zn_I , ne jouent pas un rôle très significatif dans la conductivité de ZnO juste après dépôt. Par ailleurs, les travaux de Look [28], suggère que Zn_I contribuent à la conduction dans l'oxyde de zinc, mais sous forme de complexes, probablement Zn_I-N_O , au lieu des éléments isolants.

La plupart des nanostructures de ZnO sont sous forme d'un cristal singulier, possédant des propriétés électriques supérieures à ceux des films de ZnO polycristallins. Différentes techniques ont été développés afin d'accéder à ce but, incluant les transistors à effet de champ (FET) avec un nanofil individuel de ZnO [32-35] et l'utilisant la microscopie à force atomique (AFM) conductive [33]. Ces

études démontrent que les nanofils de ZnO déposés par la technique (CVD) montrent une mobilité d'effet de champ d'électrons aussi grande que $80 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ [35]. Par contraste, $7 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ est déjà été vue comme grande pour des transistors en films minces de ZnO [36]. Si l'effet des états de surface est éliminé du transport électronique, la mobilité des électrons de $1000 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ pourra être obtenue [35], qui est très supérieure de celle rapportée du ZnO massif à 300°K ($205 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$) [17].

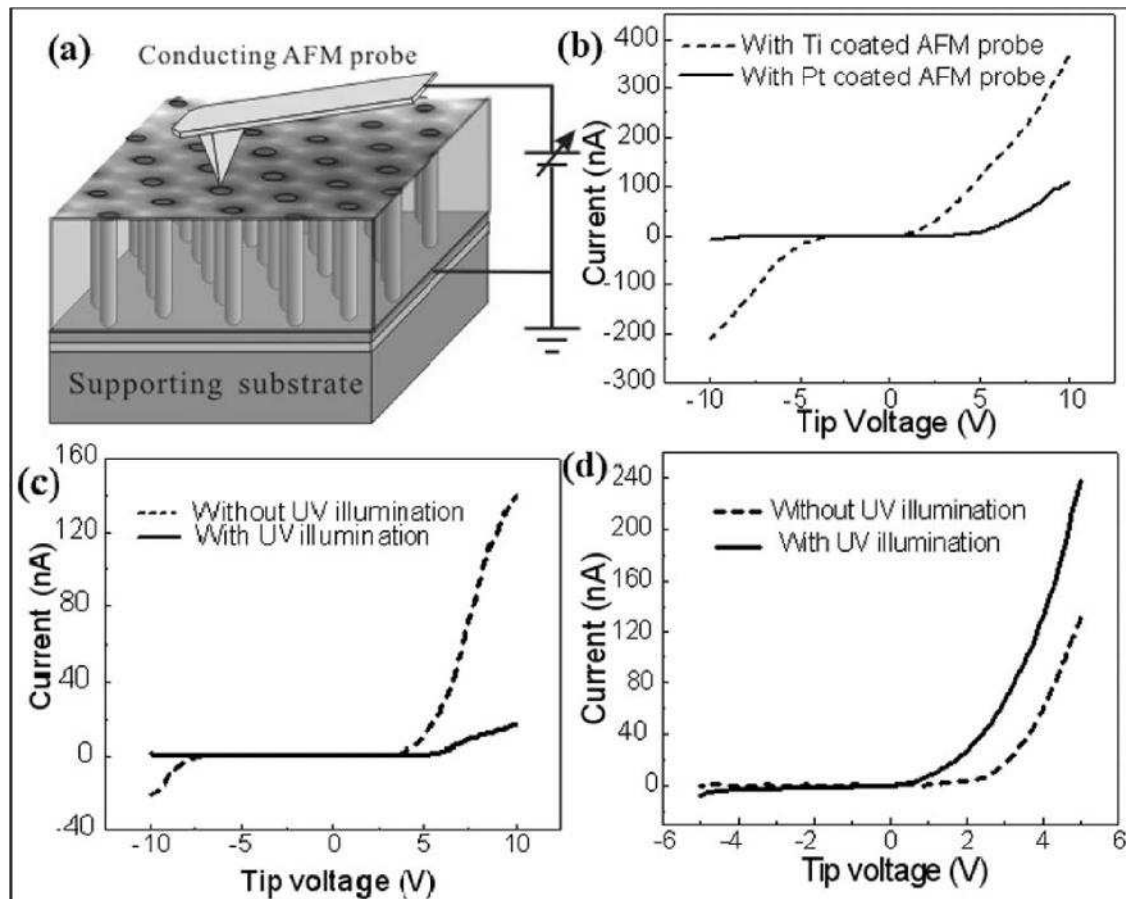


Figure I-4: Sémantisation de l'utilisation de la sonde AFM pour mesurer un nanofil individuel de ZnO [33].

La grande mobilité du nanofil (nanowire) de ZnO, le rend très attractive pour les chercheurs dans le développement du domaine DSSC. La figure I-4, illustre comment on mesure les propriétés électriques d'un nanofil par une sonde AFM.

I-6- Propriétés optiques:

Les propriétés optiques fondamentales du ZnO, comme l'indice de réfraction et les constantes diélectriques, ont été déterminés par bon nombres d'études antérieures [37,38]. Les mesures sont effectuées en utilisant l'ellipsometrie. Les valeurs déterminées des constantes diélectriques du ZnO sont résumés dans le tableau I-3 [38], et l'indice de réfraction de ZnO sous la structure wurtzite est $m_0=2.008$ et $n_e=2.029$ [39].

| | | Film | Bulk |
|-------------------|-----------------|------|------|
| ϵ_0 | $E \perp c$ | 7.46 | 7.77 |
| | $E \parallel c$ | 8.59 | 8.91 |
| ϵ_∞ | $E \perp c$ | 3.70 | 3.60 |
| | $E \parallel c$ | 3.78 | 3.66 |

Tableau I-3: Valeurs des constantes diélectriques statique (ϵ_0) et à haute fréquence (ϵ_∞).

Le travail de Meyer et al, nous donne un traitement très claire et une analyse du spectre des émissions excitoniques obtenu pour le ZnO massif, ZnO type n, et certains défauts rapportés dans les caractéristiques spectrales, comme l'émission des paire donneurs-accépteurs (DAP) [19].

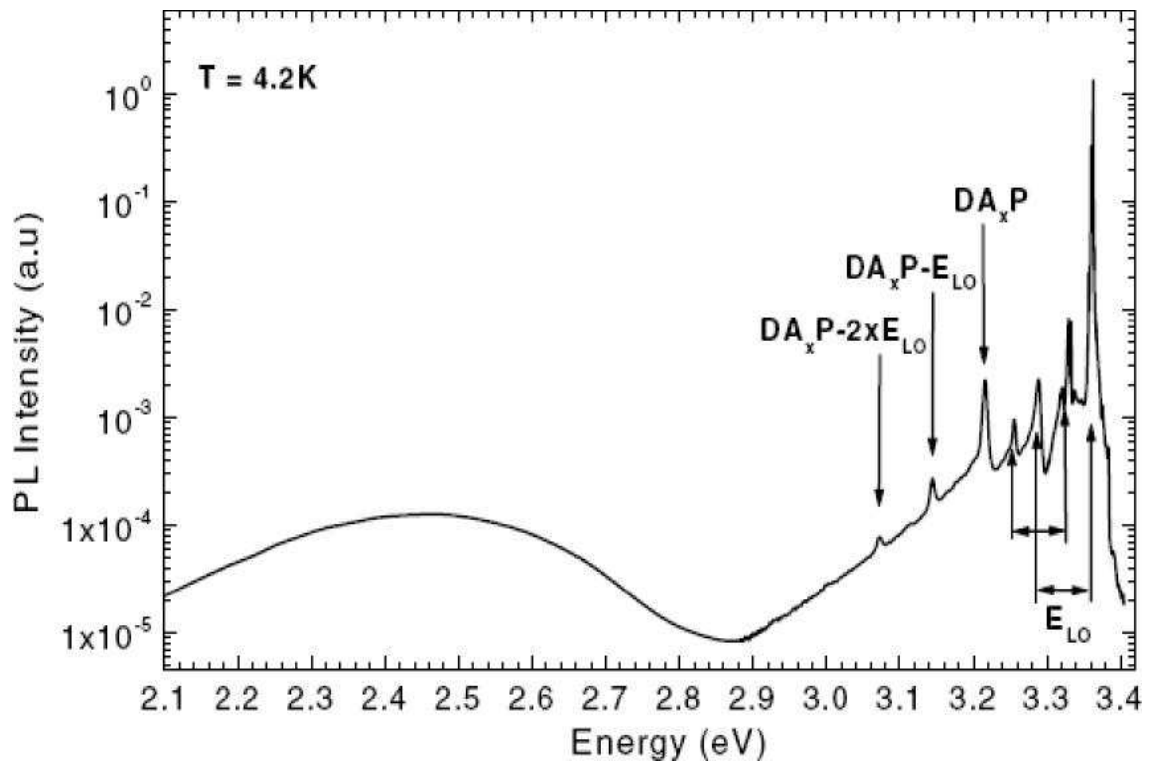


Figure I-5: Spectre de photoluminescence du ZnO massif de type n (excitations He-Cd) montrant les paires donneurs-accepteurs [19].

La figure I-5, montre un spectre typique de photoluminescence du ZnO type n mesuré à 4.2°K. Les émissions excitoniques, DAP et les émissions de la bande verte étendue sont clairement représenté. Les émissions excitoniques sont les transitions optiques intrinsèques qui prennent place entre les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence. Les excitons sont classés en deux catégories, ceux qui sont libres et ceux liés. Les DAP et les émissions de la bande verte étendue sont des caractéristique extrinsèques des défauts et dopants, qui souvent créent des états électroniques discrets dans la bande interdite, et ainsi ils influencent l'absorption optique et les processus d'émission [17]. L'émission de la bande verte étendue est défaut étendu de ~1.9 à ~2.8 eV, et elle est aussi une caractéristique du ZnO. L'origine de la luminescence n'est pas totalement comprise aujourd'hui et dans le passé cette luminescence était attribuée aux différentes variétés d'impuretés et défauts [20, 40-44]. Parmi les différents mécanismes proposés afin d'expliquer la luminescence dans le visible, les vides laissés par l'oxygène ont été largement considérés comme le candidat le plus probable pour expliquer cette luminescence [20, 29, 31, 45,46].

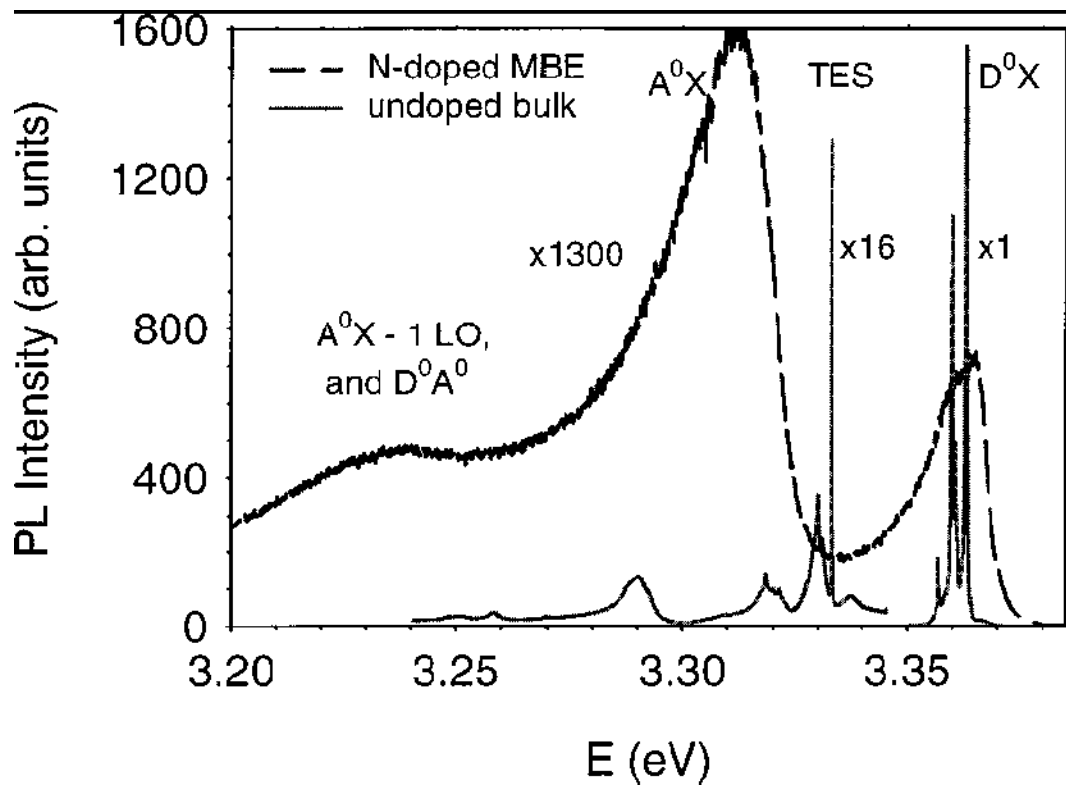


Figure I-6: Spectre PL à 2°K de deux échantillons de ZnO, un non dopé et l'autre dopé n, élaborés par MBE [20].

La figure I-6 montre une comparaison de spectres PL entre un échantillon ZnO non dopé et un autre dopé N obtenus par (MBE) reporté par D.C. Look [20]. On démontre que le dopage n change significativement le spectre PL du ZnO. Le pic à 3.315 eV relié au site d'accepteurs (A^0X) est augmenté par le dopage.

I-7- Des dopants pour le ZnO:

Comme tous les matériaux semi-conducteurs, les propriétés électriques, optiques et magnétiques du ZnO, peuvent être modifiées par une grande variété d'éléments dopants. Par exemple, les éléments de transition magnétique telle que le Mn, Co inférant un comportement DMS (semi-conducteur magnétique dilué) pour son application en spintronique [47-51], qui est une nouvelle voie d'investigation. Comme le majeur intérêt du ZnO était concentré sur les propriétés optiques et électriques, les dopants ont été introduits en accord avec leurs effets sur les propriétés optoélectroniques.

I-7-1- Les dopants donneurs:

Les éléments du groupe III tel que Al, Ga et In sont de bons dopants pour le ZnO, et chacun peut produire une concentration de porteur de charge de l'ordre de $> 10^{20} /\text{cm}^3$ [52,53], et ce type de ZnO dopé est parmi les matériaux transparents ayant une très grande conductivité actuellement.

Les éléments du groupe VII, F, Cl, Br et I sont aussi des dopants donneurs en se substituant aux atomes d'oxygène. Il a été rapporté que le dopage par le fluor F peut accroître la conductivité du ZnO par les techniques de pulvérisation chimique (chemical spray techniques) [54,55].

I-7-2- Les dopants accepteurs:

Théoriquement, les éléments du groupe I, Li et Na, sont de *bons* accepteurs pour le ZnO quand ils occupent les sites de Zn, mais il est souvent indiqué que le dopage par le Li produit toujours du ZnO semi-isolant (SI) [56]. Cela est due au Li interstitiel Li_i a une énergie de formation que Li_{Zn} dans le ZnO type n, et Li_i est un donneur. Donc, un échantillon avec une concentration élevée de Li peut avoir un problème de self compensation, se plaçant entre Li_{Zn} et Li_i , donnant un niveau de Fermi tout près du milieu du gap, et produisant ainsi un matériau semi-isolant. Le même problème se pose pour le Na

Les éléments du groupe V, N, P, As et Sb, sont importants pour la réalisation du ZnO type p. L'azote N peut être un bon accepteur, puisque sa structure électronique du cœur et son rayon ionique, sont similaire à ceux de l'oxygène O et il se substitue facilement aux atomes O.

La concentration de N mesurée sur plusieurs échantillons de ZnO dopé par les atomes N est de l'ordre de $10^{20} /\text{cm}^3$, principalement comme accepteur sur les sites de l'atome O, mais la concentration active en accepteurs est plus petite de

l'ordre de $\sim 10^{15}$ à $\sim 10^{17}$ /cm³. Cela parce que la plupart des atomes N sont passivés principalement par l'hydrogène [39,57-63].

Quoique ça semble difficile pour élaborer du ZnO de type p à travers le dopage par les atomes N. Il serait très prometteur de produire de bons matériaux de type p en utilisant d'autres éléments du groupe V tel que P, As et Sb avec différents mécanismes. En utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), Limpijumngong et al trouvent qu'un complexe, AsZn-2VZn, a une faible énergie de formation pour agir comme des accepteurs dans la structure hôte de ZnO [64]. D'autres études trouvent aussi que du As implanté tend à prendre la place des atomes de Zn [65].

D'autres recherches concernent les métaux de transitions qui peuvent donner des ions monovalents, sont en cours afin de les inclure comme accepteurs pour le ZnO. L'argent Ag est un potentiel candidat s'il peut être incorporé dans les sites substitutionnelles de Zn. Par expérience, le dopage par Ag n'a pas de problème de self-compensation comme il est décrit précédemment pour le groupe I, à partir de quoi Ag⁺ a un rayon plus large que celui de son hôte Zn²⁺. Par ailleurs, Fan et Freer suggèrent que Ag peut agir comme un dopant amphotérique, existant simultanément sur les sites substitutionnelles de Zn et sur les sites interstitiels, dans leurs travaux rapportés sur le dopage du ZnO par Ag pour des applications comme varistors [66]. En plus, Kanai reporte que Ag se comporte comme un accepteur avec un niveau profond ~ 0.23 eV au dessous de la bande de conduction [67].

Comparativement avec le dopage des films de ZnO, le dopage effective et contrôlable des nano structure de ZnO par dépôt en phase vapeur ou par solution chimique sont très loin des applications pratiques, surtout que ce n'est pas facile pour les atomes dopants d'être incorporé dans le réseau du ZnO et cela à cause du principe du minimum d'énergie [68-70]. L'implantation ionique est vue comme une méthode effective pour le dopage des nano structure du ZnO, par contre les ions énergétiques peuvent réduire la qualité du cristal et induit de larges défauts [71].

Références:

- [1]- Coleman, V.A., C. Jagadish, J. Chennupati, and P. Stephen, Thin Films and Nanostructures. 2006, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 1-20.
- [2]- Kim, S.-K., S.-Y. Jeong, and C.-R. Cho, Applied Physics Letters, 2003. 82(4): p. 562-564.
- [3]- Kogure, T. and Y. Bando, Journal of Electron Microscopy, 1998. 47(2): p. 135-141.
- [4]- Ashrafi, A.B.M.A., A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, et al., Applied Physics Letters, 2000. 76(5): p. 550-552.
- [5]- Bates, C.H., W.B. White, and R. Roy, Science, 1962. 137(3534): p. 993.
- [6]- Jaffe, J.E., J.A. Snyder, Z. Lin, and A.C. Hess, Physical Review B, 2000. 62(3): p. 1660.
- [7]- Lide, D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics. 82 ed. 2001/2, LLC: CRC Press. 4-134.
- [8]- Brown, H.E., Zinc Oxide Rediscovered. 1957, New York: The New Jersey Zinc company.
- [9]- Dulub, O., L.A. Boatner, and U. Diebold, Surface Science, 2002. 519(3): p. 201-217.
- [10]- Vogel, D., P. Krüger, and J. Pollmann, Physical Review B, 1995. 52(20): p. R14316.
- [11]- Jaffe, J.E., J.A. Snyder, Z. Lin, and A.C. Hess, Physical Review B, 2000. 62(3): p. 1660.
- [12]- Usuda, M., N. Hamada, T. Kotani, and M. van Schilfgaarde, Physical Review B, 2002. 66(12): p. 125101.
- [13]- Chelikowsky, J.R., Solid State Communications, 1977. 22(6): p. 351-354.
- [14]- Rossler, U., Physical Review, 1969. 184(3): p. 733-738.
- [15]- Bloom, S. and I. Ortenburger, Physica Status Solidi (B) Basic Research, 1973. 58(2): p. 561-566.
- [16]- Ivanov, I. and J. Pollmann, Physical Review B, 1981. 24(12): p. 7275-7296.
- [17]- Ozgur, U., Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, et al., Journal of Applied Physics, 2005. 98(4): p. 041301-103.
- [18]- Meyer, B.K., H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, et al., physica status solidi (b), 2004. 241(2): p. 231-260.

- [19]- Meyer, B.K., H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, et al. *physica status solidi (b)*, 2004. 241(2): p. 231-260.
- [20]- Look, D.C., D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, et al. *Applied Physics Letters*, 2002. 81(10): p. 1830-1832.
- [21]- Kang, H.S., B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, et al. *Applied Physics Letters*, 2006. 88(20).
- [22]- D. C. Look, B.C.Y.I.A.S.J.P., *physica status solidi (a)*, 2004. 201(10): p. 2203-2212.
- [23]- Adachi, S., *Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors*. 2005, Chichester, England: John Wiley & Sons. 387.
- [24]- Kohan, A.F., G. Ceder, D. Morgan, and C.G. Van de Walle, *Physical Review B*, 2000. 61(22): p. 15019.
- [25]- Van de Walle, C.G., *Physical Review Letters*, 2000. 85(5): p. 1012.
- [26]- Oba, F., S.R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, et al. *Journal of Applied Physics*, 2001. 90(2): p. 824-828.
- [27]- Zhang, S.B., S.H. Wei, and A. Zunger, *Physical Review B*, 2001. 63(7): p. 075205.
- [28]- Look, D.C., J.W. Hemsky, and J.R. Sizelove, *Physical Review Letters*, 1999. 82(12): p. 2552.
- [29]- Strzemechny, Y.M., H.L. Mosbacker, D.C. Look, D.C. Reynolds, et al., *Applied Physics Letters*, 2004. 84(14): p. 2545-2547.
- [30]- Nickel, N.H. and K. Fleischer, *Physical Review Letters*, 2003. 90(19): p. 197402.
- [31]- Ip, K., M.E. Overberg, Y.W. Heo, D.P. Norton, et al. *Applied Physics Letters*, 2003. 82(3): p. 385-387.
- [32]- Liao, Z.M., K.J. Liu, J.M. Zhang, J. Xu, et al. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 2007. **367**(3): p. 207-210.
- [33]- Fan, Z. and J.G. Lu, *Applied Physics Letters*, 2005. 86(3): p. 1-3.
- [34]- Heo, Y.W., L.C. Tien, D.P. Norton, B.S. Kang, et al., *Applied Physics Letters*, 2004. 85(11): p. 2002-2004.
- [35]- Park, W.I., J.S. Kim, G.C. Yi, M.H. Bae, et al., *Applied Physics Letters*, 2004. 85(21): p. 5052-5054.
- [36]- Nishii, J., F.M. Hussain, S. Takagi, T. Aita, et al., *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 2003. 42(4 A).
- [37]- Sun, X.W. and H.S. Kwok, *Journal of Applied Physics*, 1999. 86(1): p. 408-411.
- [38]- Ashkenov, N., B.N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, et al., *Journal of*

Applied Physics, 2003. 93(1): p. 126-133.

[39]- Pearton, S.J., D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, et al., Progress in Materials Science, 2005. 50(3): p. 293-340.

[40]- Fu, Z.X., C.X. Guo, B.X. Lin, and G.H. Liao, Chinese Physics Letters, 1998. 15(6): p. 457-459.

[41]- Lin, B., Z. Fu, and Y. Jia, Applied Physics Letters, 2001. 79(7): p. 943-945.

[42]- Lin, B., Z. Fu, Y. Jia, and G. Liao, Journal of the Electrochemical Society, 2001. 148(3).

[43]- Look, D.C., Materials Science and Engineering B, 2001. 80(1-3): p. 383-387.

[44]- Ryu, Y.R., S. Zhu, D.C. Look, J.M. Wrobel, et al., Journal of Crystal Growth, 2000. 216(1-4): p. 330-334.

[45]- Choi, W.S., E.J. Kim, S.G. Seong, Y.S. Kim, et al., Vacuum, 2009. 83(5): p. 878-882.

[46]- Gao, W., Z.W. Li, R. Harikisun, and S.S. Chang, Materials Letters, 2003. 57(8): p. 1435-1440.

[47]- Peng, H., H.J. Xiang, S.-H. Wei, S.-S. Li, et al., Physical Review Letters, 2009. 102(1): p. 017201.

[48]- Maensiri, S., J. Sreesongmuang, C. Thomas, and J. Klinkaewnarong, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006. 301(2): p. 422-432.

[49]- Maensiri, S., P. Laokul, and S. Phokha, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006. 305(2): p. 381-387.

[50]- Yuhas, B.D., S. Fakra, M.A. Marcus, and P. Yang, Nano Letters, 2007. 7(4): p. 905-909.

[51]- Clavel, G., M.G. Willinger, D. Zitoun, and N. Pinna, Advanced Functional Materials, 2007. 17(16): p. 3159-3169.

[52]- Makino, T., Y. Segawa, S. Yoshida, A. Tsukazaki, et al., Applied Physics Letters, 2004. 85(5): p. 759-761.

[53]- Kim, K.-K., S. Niki, J.-Y. Oh, J.-O. Song, et al., Journal of Applied Physics, 2005. 97(6): p. 066103-3.

[54]- Ratheesh Kumar, P.M., C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, F. Singh, et al., Materials Science and Engineering B, 2005. 117(3): p. 307- 312.

[55]- Guillén-Santiago, A., M.d.l.L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, et al., physica status solidi (a), 2004. 201(5): p. 952-959.

[56]- Wang, X.S., Z.C. Wu, J.F. Webb, and Z.G. Liu, Applied Physics A: Materials Science and Processing, 2003. 77(3-4): p. 561- 565.

[57]- Wang, J., G. Du, B. Zhao, X. Yang, et al., Journal of Crystal Growth, 2003.

255(3-4): p. 293-297.

[58]- Yuan, G., Z. Ye, Q. Qian, L. Zhu, et al, Journal of Crystal Growth. 2005. p. 451-457.

[59]- Baltazar, P., V. Lara, G. Córdoba, and R. Arroyo, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2006. 37(2): p. 129-133.

[60]- Cong, G.W., W.Q. Peng, H.Y. Wei, X.X. Han, et al., Applied Physics Letters, 2006. 88(6): p. 062110-3.

[61]- Coutts, T.J., X. Li, T.M. Barnes, B.M. Keyes, et al., Thin Films and Nanostructures. 2006, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 43-83.

[62]-Jung, E.S., H.S. Kim, H.K. Cho, and J.H. Kim, Superlattices and Microstructures, 2007. 42(1-6): p. 62-67.

[63]- Wang, J., E. Elamurugu, V. Sallet, F. Jomard, et al., Applied Surface Science, 2008. 254(22): p. 7178-7182.

[64]- Limpijumnong, S., S.B. Zhang, S.-H. Wei, and C.H. Park, Physical Review Letters, 2004. 92(15): p. 155504.

[65]- Wahl, U., E. Rita, J.G. Correia, A.C. Marques, et al., Physical Review Letters, 2005. 95(21): p. 215503-4.

[66]- Fan, J. and R. Freer, Journal of Applied Physics, 1995. 77(9): p. 4795-4800.

[67]- Kanai, Y., Jpn.J.Appl.Phys, 1991. 30: p. 2021.

[68]- Yong-Seok, C., K. Jang-Won, H. Dae-Kue, and P. Seong-Ju, IEEE Transactions on Electron Devices, 2010. 57(1): p. 26-41.

[69]- Xiang, B., P. Wang, X. Zhang, S.A. Dayeh, et al., Nano Letters, 2006. 7(2): p. 323-328.

[70]- Cui, J.B. and U.J. Gibson, Applied Physics Letters, 2005. 87(13): p. 133108-3.

[71]- Audren, A., A. Hallén, M.K. Linnarsson, and G. Possnert, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010. 268(11-12): p. 1842-1846.

CHAPITRE II

*"Si c'est possible, c'est fait; si c'est impossible ,
cela se fera"*

Charles Alexandre de Calonne

Synthèse des couches minces et nanostructures de l'oxyde de zinc

Les couches minces ainsi que les nanostructures d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase vapeur ou en phase liquide, et par des procédés physiques ou chimiques. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD ». Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel.

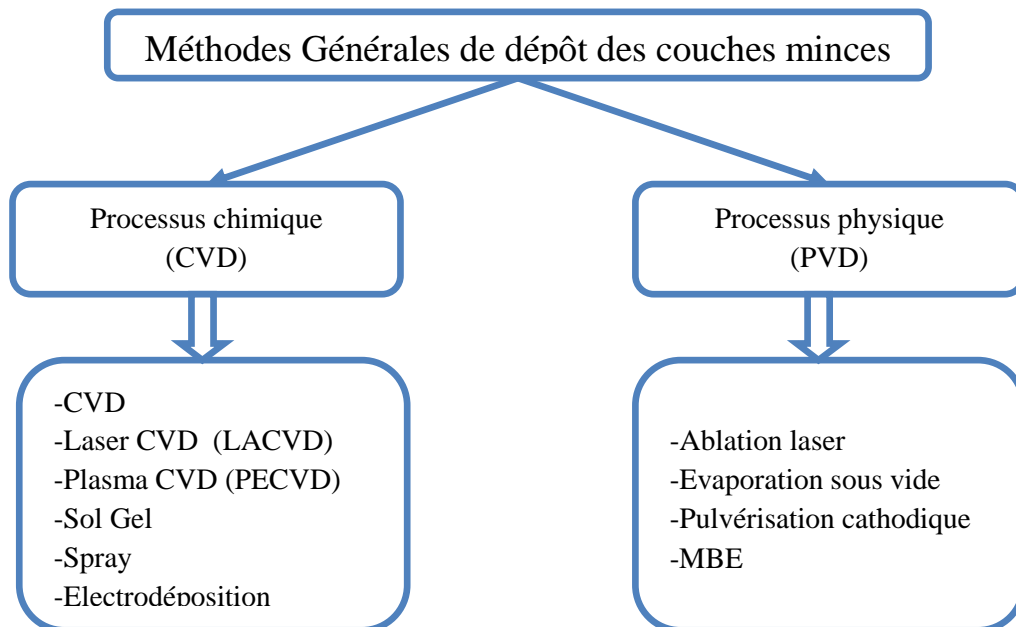


Figure II-1 : Méthodes générales de dépôt des couches minces

II-1- Dépôt physique en phase vapeur (PVD):

Les méthodes PVD consistent à libérer de la matière à partir d'une source et par la suite elle est transférée au substrat. Ça s'explique par la solidification de la vapeur sur la surface du substrat, sans l'intervention d'aucune réaction chimique. Si une réaction chimique intervient avec la vapeur, et/ou avec le dépôt sur la surface du substrat, nous avons donc un dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les trois plus importantes méthodes (PVD) de dépôt du ZnO utilisées dans les laboratoires sont, l'évaporation thermique, (PLD) dépôt par laser pulsé et la pulvérisation d'une cible (sputtering).

II-1-1- Evaporation thermique:

L'évaporation thermique suit essentiellement le mécanisme vapeur solide (V-S). Souvent la poudre de ZnO pure est placée dans une enceinte vide, où un vide poussé est mis dans la gamme entre 10^{-2} à 10^{-9} Torr. La poudre de ZnO est chauffée par une source de chaleur jusqu'au point de son évaporation. Le ZnO vaporisé vient se déposer sur les surfaces des substrats plus froids que la source. En faisant varier la température des substrats, la pression et l'atmosphère ambiante dans l'enceinte, nous pouvons produire des films minces de ZnO ainsi qu'une variété de nanostructures (Figure II-1).

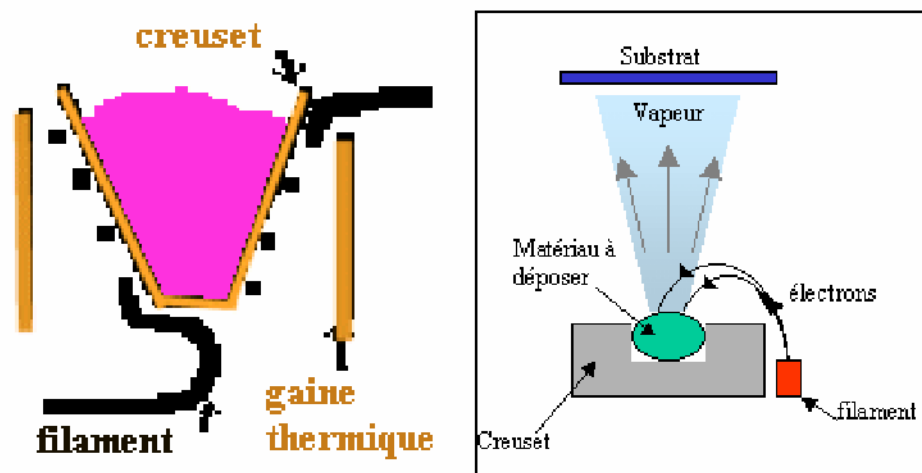


Figure II-1 : Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons.

Un faisceau d'électrons, radiofréquence (RF) inductive et chauffage par une résistance sont généralement utilisés comme sources d'évaporation. La chaleur d'évaporation des sources

comme le faisceau d'électrons et la RF inductive, est localisée sur le matériau source et ils sont souvent utilisés pour produire des films de ZnO bien orientés [1, 2,3]. Le chauffage par une résistance n'est pas localisé et elle est souvent utilisée dans les fours. Comme exemple un four sous forme de tube est bien approprié pour la création d'un gradient de température spécifique sur sa longueur, qui est très intéressant pour l'élaboration de nanostructures [4-7]. Une variété de nanostructures de ZnO comme les nanorubans (nanobelts), nanocages, nanoanneaux (nanorings) et nanhélices (nanohelix) ont été synthétisés par le groupe de Wang, en utilisant cette méthode [8]. Par ailleurs, une grande énergie est fournie pour le chauffage ($>1000^{\circ}\text{C}$) et le dopage est difficile à concevoir par cette méthode.

II-1-2- Pulvérisation cathodique réactive (sputtering):

La pulvérisation cathodique réactive est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes très énergétiques, neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. La figure II-2, représente le schéma de principe du sputtering.

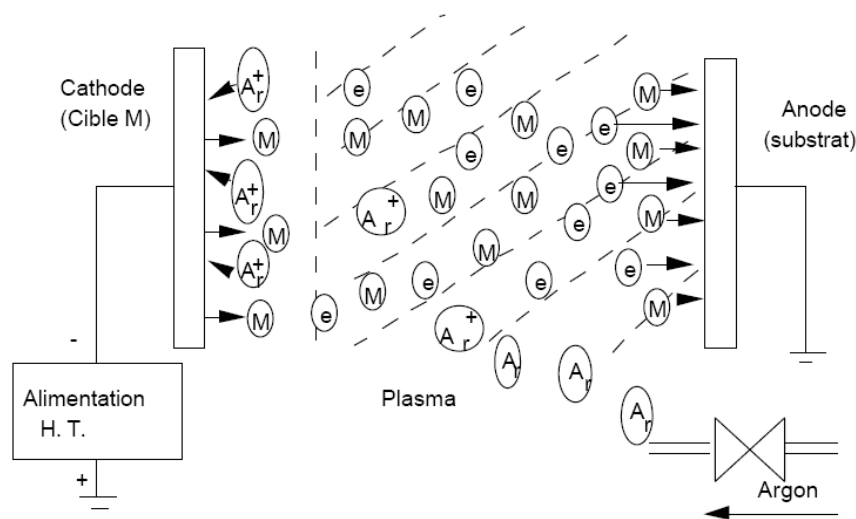


Figure II-2: Schéma de principe de la technique de pulvérisation cathodique réactive "Sputtering"

Le système moderne de pulvérisation cathodique, utilise une configuration à magnétron (systèmes d'aimants), où un champ magnétique très fort est appliqué afin de concentrer le plasma près de la cible afin d'accroître la vitesse de dépôt.

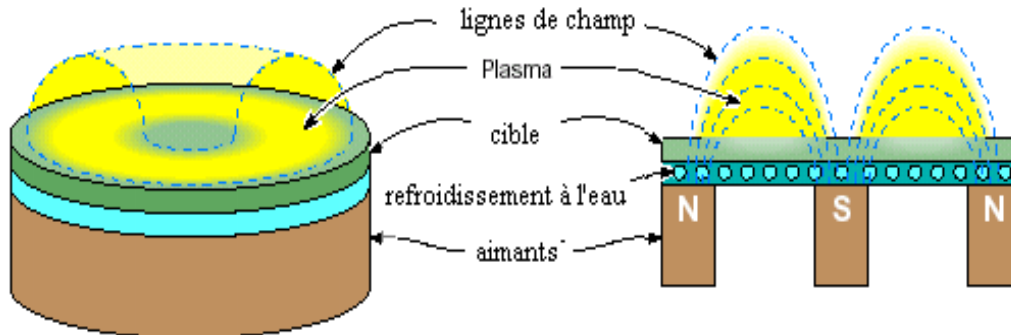


Figure II-3 : Représentation schématique d'une cathode magnétron.

Un certain niveau de vide est requis pour le système de pulvérisation cathodique. Appliqué au ZnO, une pression résiduelle au niveau de 10^{-6} Torr et à une pression de travail des gaz de l'ordre de 10^{-3} Torr, sont suffisant pour activer le dépôt. Durant le dépôt, après l'évacuation des gaz indésirables, un gaz inerte, ordinairement de l'argon Ar est introduit dans l'enceinte. Un courant continu (DC) ou une tension radiofréquence (RF) est utilisée afin d'ioniser le gaz inerte (ici l'Ar) et ainsi produire un plasma chargé. Les ions sont accélérés vers la surface de la cible, et en la bombardant les atomes de la cible sont éjectés et viennent se condensés sur les substrats afin de former les films. Dans certains cas on utilise une tension (bias voltage) appliquée au substrat afin d'assister le dépôt et ainsi augmenter les propriétés d'adhésion de la couche mince au substrat. Le substrat peut être chauffé afin d'obtenir une bonne cristallisation des films obtenus.

Normalement la pulvérisation cathodique (DC sputtering) est utilisée pour les cibles conductrices, parce qu'il y aura accumulation de charges positives sur la cible par contre l'utilisation d'une tension radiofréquence RF peut résoudre ce problème. L'oxyde de zinc est un semiconducteur, et on peut utiliser les deux types de pulvérisation DC ou RF. Souvent la pulvérisation cathodique réactive est souvent utilisée pour produire des couches minces de ZnO à température ambiante. RF sputtering produit des films de ZnO de type n de bonnes qualités, par ailleurs, du ZnO isolant est obtenu par DC sputtering. Par cette technique le dopage est possible en introduisant dans l'enceinte, lors du dépôt des gaz contenant les éléments dopants ou par le mixage de matériau pour son utilisation comme cible [8].

II-1-3- Dépôt par ablation laser pulsé (PLD):

L'ablation laser pulsé (PLD) est une technique très connue pour élaborer des matériaux en couches minces et nanostructures. Cette technique demande un vide très poussé. Un avantage considérable de cette technique est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés dans un gaz inerte ou réactif pour certains dépôts spécifiques. Le processus d'ablation laser est plus complexe, puisqu'il se forme localement une 'plume' de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide.

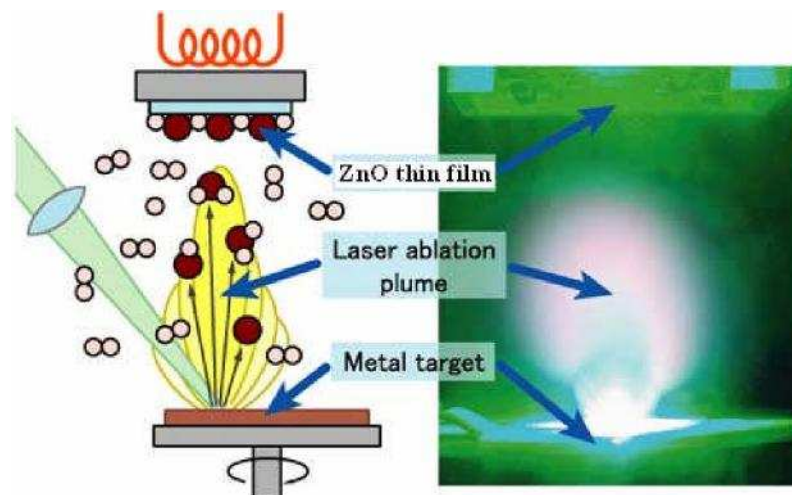


Figure II-4: Représentation schématique Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé.

A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm² pour les lasers de type UV. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut

être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [10-13].

De l'oxyde de zinc cristallin épitaxié de bonne qualité que celui obtenu par MBE a pu être obtenu par cette technique [14]. Le dopage peut être facilement obtenu en utilisant des cibles contenant des compositions mixtes d'éléments, ainsi on pourra contrôler avec précision le dopage durant le dépôt [15-17]. Les nanostructures de ZnO comme les nanocolonnes (nanorods) peuvent être synthétisé par PLD [18].

II-1-4- Dépôt par déviation angulaires (GLAD Glancing Angle Deposition):

Cette méthode a été principalement développée par Brett et al [20-25]. Elle peut être accomplis en utilisant les méthodes PVD, comme la sputtering, l'évaporation thermique et la PLD afin de produire de nanostructures. Si on prend comme exemple la pulvérisation cathodique, son principal principe est que le substrat soit incliné pour avoir un angle par rapport à la cible, et la distance substrat-cible ainsi que la pression du vide sont réglés de façon que la distance substrat-cible soit inférieure de celle du parcours moyen des atomes du gaz. La plupart des atomes provenant de la cible ne s'entrouchoquent pas avec ceux du gaz avant d'atteindre le substrat, donc tous les atomes ont le même angle d'incidence avec le substrat. Dans ce cas, juste après le commencement du dépôt, les premiers atomes déposés créent une ombre masquant ainsi l'air pour les autres atomes incidents. Aucun dépôt ne peut s'effectuer dans cette région ombrée résultant par la croissance de nanostructures isolées. La figure II-5, illustre le mécanisme de croissance par la méthode GLAD [19].

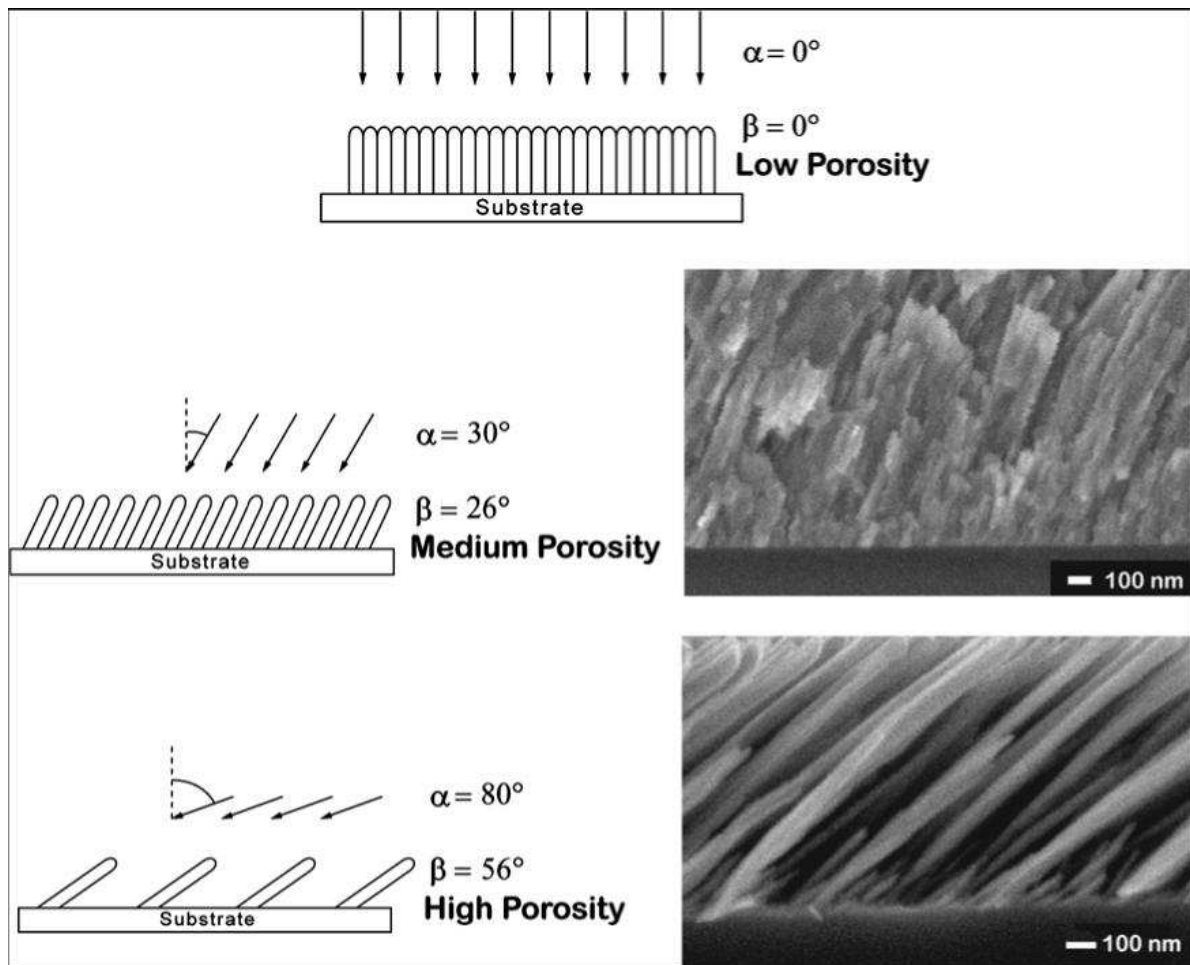


Figure II-4: Le mécanisme de croissance de nanostructures par GLAD[19].

II-2- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD):

La CVD inclut les réactions chimiques entre la source du matériau vaporisé et les sources de gaz, avec la surface de dépôt. Les produits de ces réactions se condensent durant la formation du matériau solide à l'intérieur du réacteur où la pression et le flux de gaz est contrôlés. Les plus connues des CVD pour élaboré du ZnO sont la CVD thermique, la CVD à basse pression (LPCVD), (PECVD), la CVD laser (LCVD), la CVD métal-organique (MOCVD), MBE, et la (ALD), classées par leurs différences dans le contrôle du niveau du vide, la source de chauffage et les gaz réactives...etc.

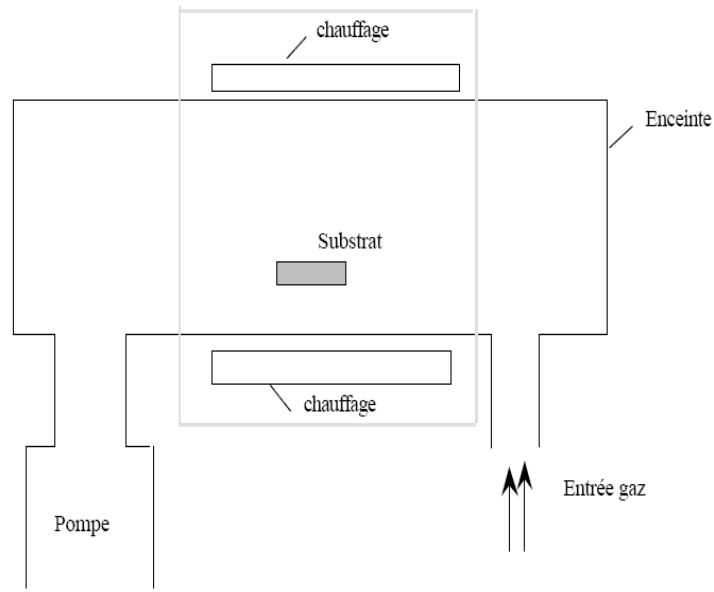


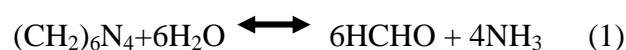
Figure II-5 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.

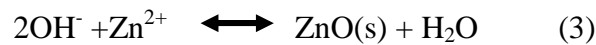
II-2-1- Dépôt par solution chimique (SBC: Solution Based Chemistry):

Comparer aux approches de la phase vapeur, les méthodes de croissance en utilisant les solutions chimiques ont l'avantage de s'opérer à des températures de croissances basses (60-300°C), et la simplicité d'élaboration de quelques nanostructures. Les processus en solutions chimiques sont des processus en équilibre thermodynamique, et ainsi le contrôle précis du processus de croissance, d'impuretés, de dopage sont des problèmes majeurs.

II-1-6-a- Dépôt par bain chimique (CBD: Chemical Bath Deposition):

CBD est lié aux techniques qui produisent une structure solide en l'immergent tout en contrôlant la cinétique du solide, normalement sans changer l'état d'oxydation du métal [26]. Les Nanocolonnes en ZnO peuvent être élaboré par CBD à une température basse de 60°C [27]. Les germes de ZnO initient l'orientation de la croissance des nanofils (nanowires). La solution utilisée contient $\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2$ et hexaméthyltetramine (HMT), La valeur PH peut varier de 5 à 12. Les principales réactions mises en jeux dans ce processus sont:





La vitesse de déposition est principalement dominée par la vitesse de décomposition du HMT (réaction 1), qui dépend énormément de la température. Par conséquent, par l'ajustement de la température, les nanostructures de ZnO peuvent être obtenues avec différentes caractéristiques. La réaction normale de la température est dans la gamme 60°C à 200°C [28]. Les nanostructures de ZnO comme les nanocolonnes [29,30], nanofils [28], nanoplaquette [31,32], et les nanosphères [33], peuvent être obtenues en faisant varier la température, la valeur du pH, le type du sel de Zn, les réactifs de base et les additives. Par ailleurs, les nanostructures de ZnO produites par cette méthode n'ont pas une bonne adhérence au substrat.

II-1-6-b- Dépôt par l'électrochimie (ECD):

L'oxyde de zinc est déposé cathodiquement à partir d'une solution aqueuse de sel de Zn et en présence d'oxygène dissous. Les nanocolonnes (nanorods), nanotubes [34] et les films nanoporeux [35] peuvent être synthétisés avec succès par l'ECD. Les films poreux de ZnO sont très utilisés intensivement pour des applications DSSC. Pour produire des films poreux de ZnO par ECD, le contrôle des réactifs peut créer la porosité désirée [36].

II-1-6-c- Synthèse par voie sol-gel:

Les couches minces de ZnO [37-41], nanocristaux [42], nanocolonnes [43] avec des orientations cristallographiques préférées peuvent être synthétisées en utilisant la méthode sol-gel. "Sol" se réfère à une suspension colloïdale. Le terme sol-gel correspond à l'abréviation solution-gélification. Brièvement, un Sol est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer le Sol, par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé Gel. Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce.

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

a. Le spin-coating ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

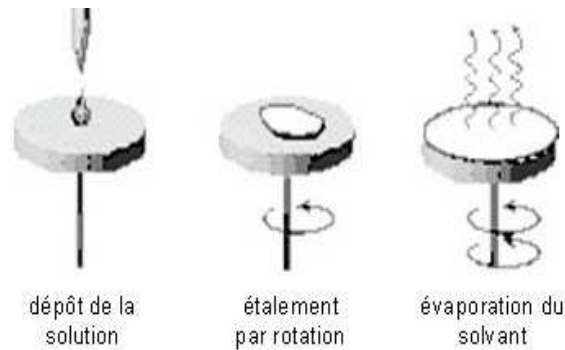


Figure I-6 : Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par spin-coating

b. Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

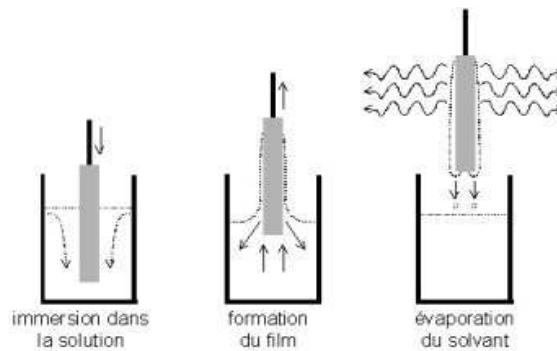


Figure I-7 : Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par dip-coating

La technique choisie pour notre travail

Le spray pyrolyse ultrasonique

II-3- spray pyrolyse 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 produit chimique 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 [44], et dans la production des piles solaires [45].

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-8, 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 [46],
- Ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine [47],
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [48].

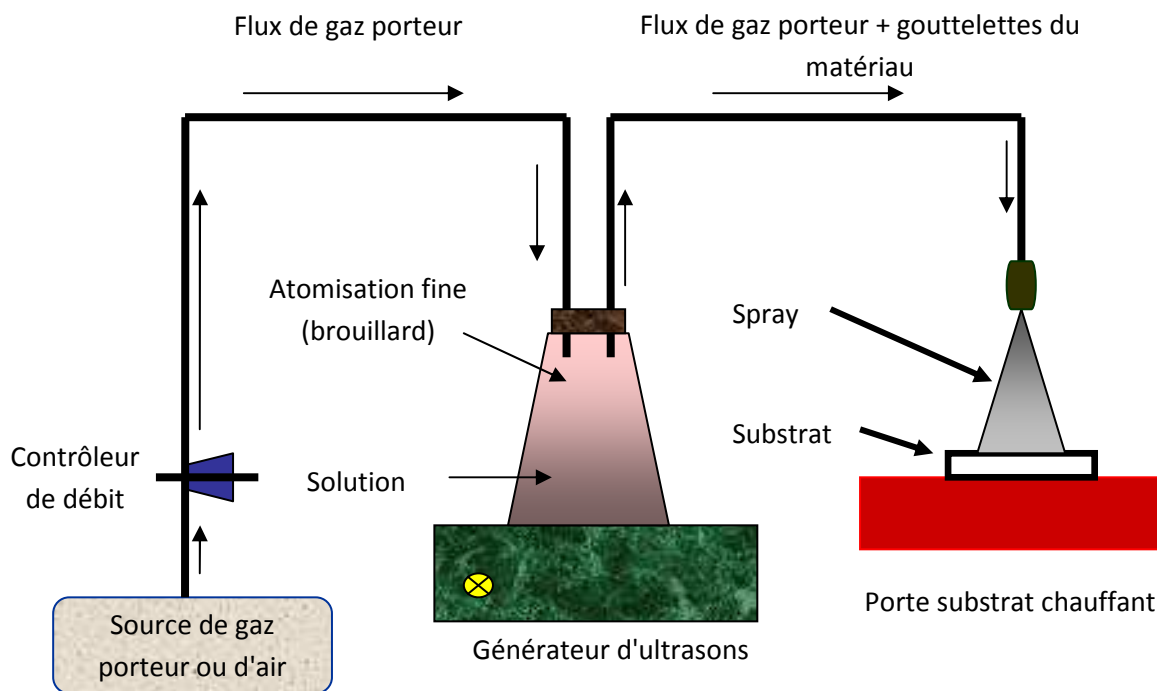


Figure II-8 : Schéma simplifié du banc de dépôt de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.

II-3-1- Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces:

Le dépôt des couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température du substrat...etc. En conséquence, le film se compose habituellement de recouvrement de disques du sel de métal étant convertis en oxydes sur le substrat chauffé.

Cette section présente l'influence des principaux paramètres du spray pyrolyse sur les propriétés des couches déposées.

a- Influence de la température du substrat:

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers sont : la génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de la gouttelette et sa propagation sur le substrat et la décomposition du précurseur. La température du dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la

température de surface est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée (cracked structure) à une structure poreuse. En effet, beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse.

Les propriétés des couches déposées peuvent être variés et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat. Par exemple, les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxyde de zinc sont influencées par la variation de la température du substrat [49]. Les couches déposées à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc à une température de substrat de 490°C, ont présentées la plus faible résistivité électrique due à l'amélioration de leur cristallinité. Cependant les couches déposées à 420°C ont montré la plus haute transmission (90-95%) dans le visible. Ce qui est expliqué par la diminution de l'épaisseur des couches et à l'augmentation de l'homogénéité de la structure.

Mirzapur et al [50] ont étudié la variation des propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'indium dopé au fluor en fonction de la température de dépôt, la concentration du dépens, le flux d'air et l'épaisseur du film. Ils ont trouvé que la température du substrat a une influence remarquable sur la structure des couches et que le degré de la croissance préférentielle suivant l'orientation (400) augmente avec l'épaisseur de la couche.

Des couches d'oxyde d'yttrium dopé à l'oxyde de terbium, ont été déposées par la technique de spray pyrolyse électrostatique [51]. La morphologie de surface a été modifiée en variant les paramètres de dépôt et la composition de la solution. L'augmentation de la température du substrat a conduit à un changement de la structure d'une structure dense à une structure hautement poreuse.

b- Influence de la solution du précurseur:

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur. Chen et al [52], ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur. La

structure du film TiO_2 déposé, changeait d'une structure avec fissures en une structure réticulaire sans fissures après l'introduction de l'acide acétique dans la solution du précurseur. Le changement de la morphologie a été attribué à la modification de la chimie de la solution du précurseur.

Des électrodes de SnO_2 transparentes ont été déposées par spray pyrolyse en utilisant la tétra-n-butyltin (iv) comme précurseur [53]. Le rendement de dépôt et la cristallinité déposés à 340°C ont été améliorés en ajoutant le H_2O_2 à la solution alcoolique du précurseur. Les auteurs ont proposé deux explications par cet effet. La première explication est que le H_2O_2 se décompose facilement sur un substrat pour produire une atmosphère de l'oxygène, qui favorise l'oxydation du tétra-n-butyltin et réduit les résiduels dans le film. La seconde était que H_2O_2 et la tétra-n-butyltin forment des complexes de peroxyde d'étain avec des liaisons atomiques directes entre l'étain et l'oxygène dans la solution du précurseur. La deuxième explication est plus raisonnable, parce que dans le spray pyrolyse il y a habituellement assez d'oxygène en air pour l'oxydation des sels.

Des films de SnO_2 et $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ont été préparé en utilisant le spray pyrolyse électrostatique [54,55]. Ces films ont été employés dans les détecteurs à hydrogène de type Taguchi. La taille des grains dans ces films poreux était dans la gamme de 1 à $10\mu\text{m}$. On a observé que la taille des grains augmente avec une concentration plus élevée du précurseur dans le solvant d'éthanol.

Caillaud et al [56] ont étudié l'influence du pH de la solution sur le dépôt des couches minces par spray . Ils ont trouvé que le taux de croissance dépend du pH. Le taux était seulement significatif $3.5 \leq \text{pH} \leq 4.3$. Dans cette gamme de pH des précurseurs vaporisés sont les complexes d'acétate de zinc. La formation des sels basiques, des composés d'adsorption, ou des précipités a ralenti la croissance au pH élevé. Au faible pH, la quantité d'acétate de zinc et le taux de croissance diminue jusqu'à ce qu'aucun dépôt ne se produise.

Des couches minces de SnO_2 pour des applications de détecteurs de gaz ont été également préparées par spray pyrolyse en utilisant des solutions de précurseur l'une organique et l'autre inorganique [57]. Des couches lisses mais pas très uniforme ont été obtenus en utilisant une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ dans l'eau. D'autre part, les couches déposées à partir d'une solution de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{SnCl}_2$ dans l'ethylacetate présentent un caractère uniforme mais avec des surfaces relativement rugueuses. Des propriétés électriques appropriées ont été mesurées sur les films obtenus à partir de la solution organique. La sensibilité dépend de la température de

dépôt et du type de la solution du précurseur utilisé. Les meilleurs résultats ont été réalisés par le spray de la solution du précurseur organique sur un substrat chauffé à environ 300°C.

Il a été aussi trouvé que les couches obtenues par spray d'une solution d'un composé hydraté présentent un taux de dépôt et une résistivité meilleure par comparaison à celles obtenues par spray d'une solution d'un composé non hydraté [58]. Cette différence a été expliquée par le fait que les gouttelettes venant d'un composé hydraté nécessitent plus d'énergie thermique pour qu'elles se décomposent et former ainsi le matériau en question. Par conséquent les auteurs ont conclu que la présence des molécules d'eau influe sur la cinétique de la réaction.

Kim et al [59], ont étudié l'influence des additifs sur les propriétés des films de MgO déposés par spray pyrolyse électrostatique. Un grand nombre de particules séparées ont été observées sur la surface des films de MgO quand le tétrahydrofurane pur (THF) a été employé comme solvant. Cependant, des films MgO lisses sans particules ont été déposés en ajoutant l'alcool butylique ou l'alcool d'octyl au THF. Les auteurs proposent que les alcools empêchent efficacement la nucléation du MgO résultants de la vaporisation des gouttelettes.

c- Modèles de dépôt par spray pyrolyse:

Seulement des modèles très simples du mécanisme de dépôt par spray ont été développés jusqu'à maintenant. Il y a trop de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de films par spray pyrolyse. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution du précurseur, de transport et l'évaporation de gouttelettes, la diffusion sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel de ce précurseur. La bonne compréhension de ces processus aidera à améliorer la qualité des films.

Le dépôt de couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales: atomisation de la solution du précurseur, transport de l'aérosol résultant, et la décomposition du précurseur sur le substrat.

- atomisation de la solution du précurseur:

L'atomisation des liquides a été étudiée pour plusieurs années. La clé est de comprendre la base du processus d'atomisation de l'atomiseur utilisé. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est le plus adapté pour telle application et de quelle façon la

performance de l'atomiseur est affecté par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires. Les atomiseurs à jet d'air, ultrasonique et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

Nombreuses études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides. Rizkalla et Lefebvre ont examiné l'influence des propriétés des liquides sur les caractéristiques du spray utilisant un atomiseur à jet d'air [60]. Lampkin a présenté des résultats concernant l'utilisation de l'atomiseur à jet d'air dans une installation de spray pyrolyse [61]. Une théorie de l'atomisation ultrasonique a été publiée [62]. Ganán-Calvo et al ont étudié l'atomisation électrostatique des liquides et ils ont déduits des lois pour la taille de gouttelettes à partir d'un modèle théorique du transport de charge [63,64].

Comparée à d'autres techniques, la technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt de couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [65]. L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny [66]. Grace et Marijnissen ont publié une revue sur ce type d'atomisation [67]. Selon les paramètres du spray, des divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de taille des gouttelettes. Cloope et al, ont proposé une classification de ces modes [68]. Le jet conique et multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par spray. En mode de jet conique, le liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique (cône de Taylor). Ce cône est prolongé à son apex par un jet permanent de très faible diamètre. Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et mono dispersées. L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant ainsi un mode multi-jets où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée (voir la figure II-9).

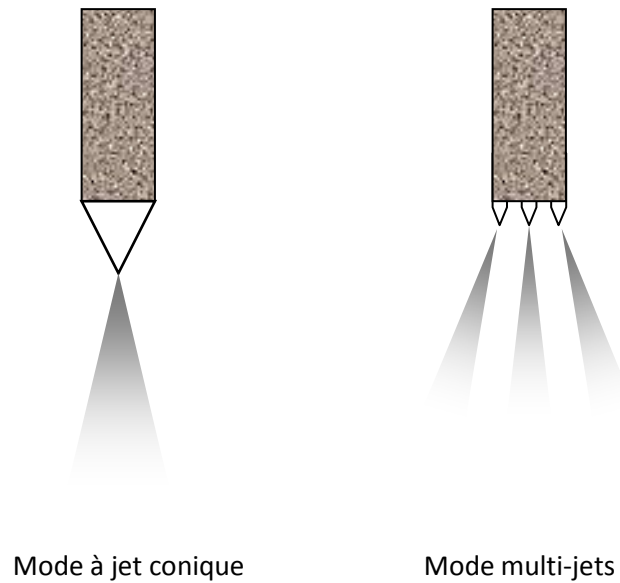


Figure II-9 : Schéma du mode de jet conique et de multi-jets

- **Transport d'aérosol:**

Les gouttelettes sont transportées dans l'aérosol et éventuellement évaporées. Pendant le transport, il est important qu'autant de gouttelettes soient transportées au substrat sans former de poudre ou de particules de sel sur sa surface. Sears et al, ont étudié le mécanisme de croissance de films de SnO₂ [69]. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de films a été proposé. Ce modèle tient en compte des forces de gravitation, électrique, thermophorétique et forces de Stockes. La force thermophorétique pousse les gouttelettes loin de la surface chaude, parce que les molécules du gaz du côté plus chaud de la gouttelette rebondissent avec une énergie cinétique plus élevée que ceux du côté plus frais. Par exemple, à une température de substrat de 350°C et à un gradient thermique de 500°C/cm, la force thermophorétique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de 2µm de diamètre. Les forces thermophorétiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non-électrostatique. Cependant, la plupart des aérosols contiennent beaucoup de gouttelettes dont le diamètre est sensiblement plus grand que 2µm. Ce modèle a surestimé le rôle des forces thermophorétiques. En plus, on a conclu que le film se dépose à partir de la vapeur de gouttelettes passant très près du substrat chaud en quelque sorte comme le dépôt chimique en phase vapeur. Les gouttelettes sur le substrat, qui heurtent le substrat forment un dépôt poudreux. Cependant, les auteurs ont négligé la propagation des gouttelettes sur le substrat, qui contribue d'une manière significative à la croissance du film. Dans le procédé

spray pyrolyse, il est souhaitable que la plupart des gouttelettes heurtent le substrat et s'étalent. La figure II-10, présente des images de ce dépôt sur l'un de nos échantillons.

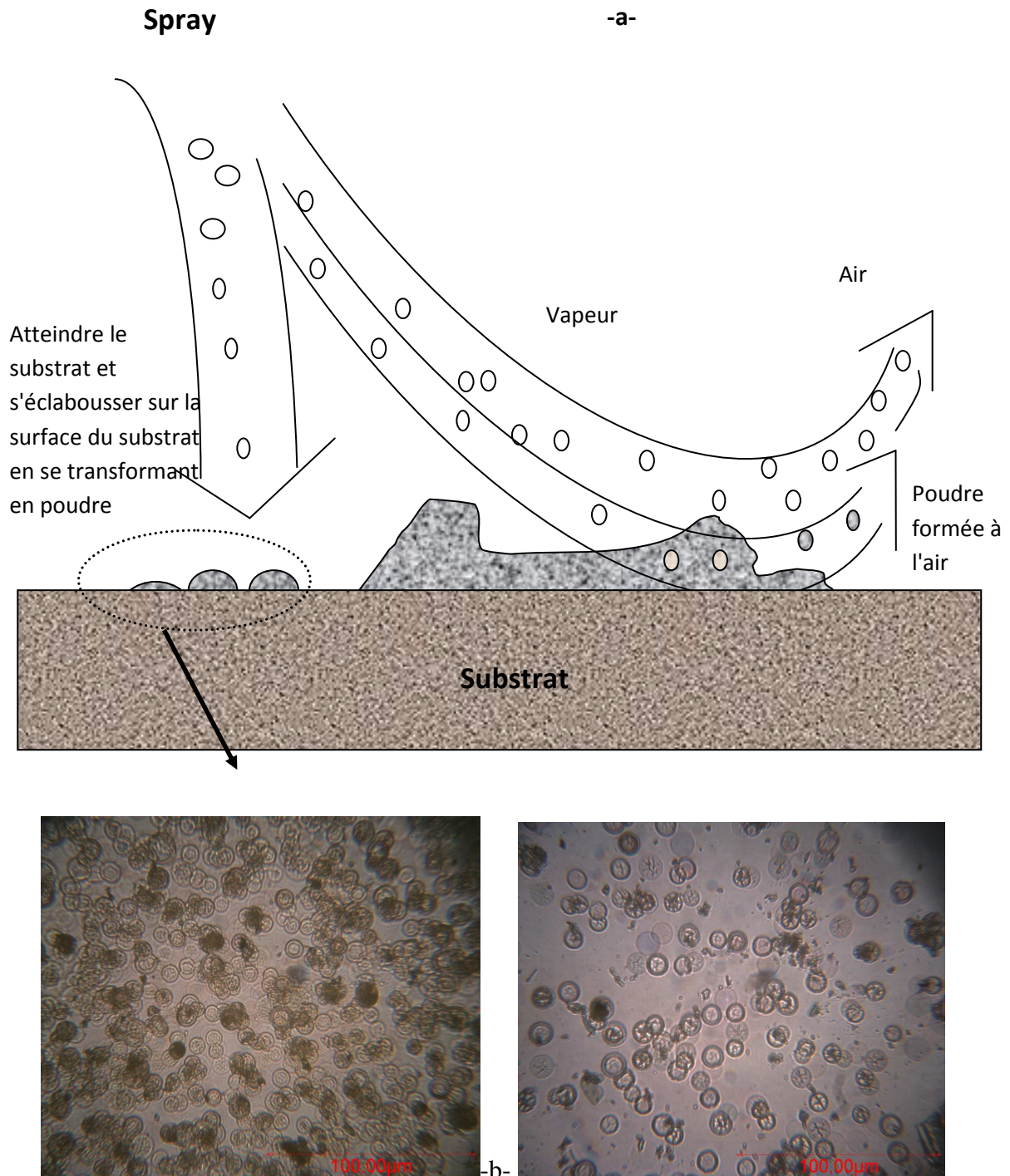


Figure II-10 : Schéma du transport de l'aérosol (a). Dépôt des gouttelettes formant un résidu poudreux sur l'un de nos échantillons ZnO:Mn.

Seifert a décrit le procédé de transport dans le spray pyrolyse par effet corona. Dans ce dernier les gouttelettes entrent dans une décharge de corona et sont transportées dans un champ électrique au substrat [70]. Les forces suivantes ont été prises en compte: les forces de gravitation, Stokes, thermophorétique, électrique et diélectrique. Les calculs ont montré que seulement, les gouttelettes avec un rayon plus de $5\mu\text{m}$ contribueront à la formation des films à la température de substrat de 430°C . Cette valeur dépend de la composition de la solution appliquées et la température de dépôt. Le solvant est vaporisé dans les plus petites gouttelettes qui mèneront par conséquent à la formation de poudre. Cependant, les auteurs n'ont pas considéré la formation de particules creuses pendant le transport de l'aérosol. Les gouttelettes d'aérosol connaissent une évaporation du solvant pendant le transport au substrat. Ceci mène à une réduction de la taille de la gouttelette et au développement d'un gradient de concentration dans la gouttelette. Le précurseur se précipite sur la surface de la gouttelette, quand la concentration à la surface dépasse la limite de la solubilité. La précipitation se produit en raison de l'évaporation rapide du solvant et la diffusion lente du soluté. Ceci a pour conséquence, la formation d'une croûte poreuse qui conduit plus tard à la formation de poudres poreuse, qui sont indésirables parce qu'elles augmentent la rugosité du film.

Yu et Liao ont développé un modèle décrivant l'évaporation des gouttelettes de l'aérosol avant la formation d'une croûte solide [71]. Le transfert de masse, du moment, de la température en dehors et autour de la gouttelette aussi bien que les effets de précipitation du précurseur ont été pris en considération. Les interactions entre les gouttelettes ont été ignorées. Des augmentations rapides de températures des gouttelettes ont été observées au début de l'évaporation et au moment où la précipitation du précurseur sur la surface de la gouttelette commence. Cette augmentation de la température est due à la chaleur émise lors de la précipitation. Au début de ce processus, le taux d'évaporation atteint très rapidement son maximum, puis il diminue jusqu'à ce que la précipitation ait lieu. Ce taux augmente une nouvelle fois simultanément avec la température de la gouttelette quand la précipitation commence. L'augmentation de la température du gaz provoque un gradient de concentration brusque à l'intérieur de la gouttelette. Les effets de l'humidité du gaz ambiant sont avérés insignifiants. Lenggoro et al, ont étudié la production de poudre par spray pyrolyse en utilisant un réacteur d'aérosol à écoulement laminaire à gradient de température [72]. Ils ont présenté des résultats de calculs concernant le taux d'évaporation et le changement de la concentration du précurseur dans les gouttelettes. Les résultats de la simulation numérique

étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les simulations ont indiqué que les particules solides peuvent être formées quand:

- la température du réacteur est basse et constante.
- Distribuée d'une façon non homogène, quand la concentration de la solution du précurseur est élevée et le débit du gaz porteur est bas.

Des particules creuses sont formées quand les gouttelettes sont grandes et la concentration du nombre de gouttelettes est faible. De plus, les petites gouttelettes produisent des particules pleines parce que la distance de diffusion du soluté est courte, ce qui mène à une distribution plus uniforme de la concentration dans la gouttelette. L'augmentation du nombre de gouttelettes a pour conséquence une plus grande concentration de la vapeur du solvant dans le gaz porteur. Par conséquent, le taux d'évaporation diminue et la précipitation est retardée. C'est pourquoi, une augmentation du nombre de gouttelettes diminue la probabilité des particules creuses.

Oh et Kim ont étudié le comportement d'une gouttelette évaporée dans un domaine non isotherme [73]. Une solution alcoolique du tetraethoxyde de titane a été pulvérisée par un nubiliseur ultrasonique. L'azote a été employé en tant que gaz porteur. Les profils d'écoulement et de température du gaz porteur ont été calculés, ensuite le mouvement et l'évaporation des gouttelettes ont été numériquement simulés. Des mesures du rendement de dépôt et de la distribution d'épaisseur du film ont été comparées aux trajectoires calculées des particules. Les comparaisons ont prouvé que le rendement de dépôt et la surface revêtue augmentent avec la quantité de la solution pulvérisée et le débit du gaz porteur, mais diminuent avec la distance bec-substrat.

- **Décomposition du précurseur::**

Plusieurs processus se produisent simultanément quand une gouttelette frappe la surface du substrat: évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition du sel. Beaucoup de modèles existent pour expliquer la décomposition d'un précurseur. La plupart des auteurs proposent que seulement un procédé du genre CVD donne des films de qualité par spray pyrolyse.

Viguie et Spitz ont proposé les processus suivants qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [74]. Dans le régime de la plus basse température (processus A) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (figure II-11). A température élevée (processus B) le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la gouttelette et les précipités secs arrivent sur le substrat, où la décomposition se produit. Encore à températures élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant d'atteindre les substrats. Alors les précipités fondent et se vaporisent sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD. A température plus élevée (processus D), le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, et par conséquent les particules solides pleines sont formées après la réaction chimique dans la phase vapeur.

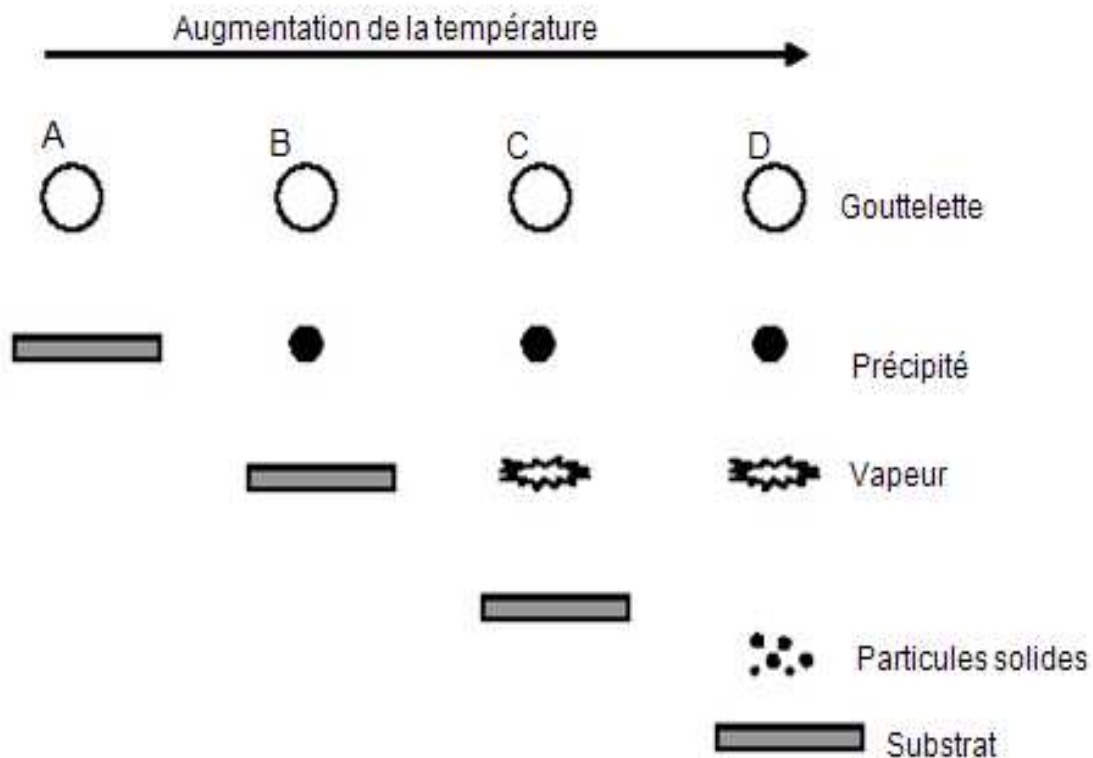


Figure II-11 : Schéma des différents processus de décomposition du précurseur.

Les auteurs proposent que les processus A et D mènent aux films rugueux et non adhérents. Des films adhérents ont été obtenus par CVD à de basses températures (processus C). Cependant, les processus A ou B permettent la formation de films adhérents de haute qualité aussi. D'ailleurs, le processus C peut rarement se produire dans la plupart des dépôts

par spray pyrolyse, parce que soit que la température de dépôt est si basse pour la vaporisation d'un précurseur soit que le sel du précurseur se décompose sans fusion ni vaporisation.

Chen et al, ont étudié les corrélations entre la morphologie des films et les paramètres de dépôt [48]. Les films ont été déposés en utilisant le procédé spray à jet conique. Il a été conclu que la morphologie du film déposé par ESD est déterminée par la taille de gouttelettes. La température du dépôt, le taux de gouttelettes, qui s'étale sur le substrat et la chimie de la solution. La température de substrat a été indiquée comme le paramètre le plus important. La concentration de la solution a une faible influence sur la morphologie du film.

Souvent le mécanisme de CVD est assumé pour la formation de films denses. Cependant, la formation des films à partir des nitrates non-volatiles, les basses températures de dépôt et les taches sur la surface des films conduisent à un procédé CVD. Matzusaki et al, ont préparé des films de YSZ (yttria-stabilised zirconia oxide) en utilisant de l'octylates de zirconium et l'octylates de l'yttrium volatiles comme précurseur à des températures de substrat exceptionnellement élevées de 600 à 750°C [75]. Deux réactions possibles pour la croissance de films ont été considérées, à savoir l'arrivée des précurseurs à la surface du substrat dans un état liquide ensuite ils se pyrolysent, ou les gouttelettes se transforment en vapeurs et forment le film par procédé CVD. Afin de choisir le mécanisme de croissance, le taux d'yttrium dans le film a été mesuré par la fluorescence X. Le même taux d'yttrium dans la solution de précurseur et dans le film déposé a été mesuré. En outre aucune dépendance de la température du taux d'yttrium dans le film n'a été observée. Ces deux faits sont en contradiction avec un mécanisme CVD. Les pressions de vapeur des octylates d'yttrium et de zirconium sont différentes, et donc des taux différents d'yttrium sont prévus dans le film et dans la solution. Puisque la pression de vapeur change avec la température, également une dépendance de la température du taux d'yttrium dans le film est prévue. Comme ce n'était pas le cas, ils ont proposé un mécanisme de dépôt sans caractère CVD.

Préparation de nos échantillons

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés optiques et structurales des dépôts par spray pyrolyse ultrasonique d'échantillons d'oxyde de zinc dopés au manganèse.

- Substrats utilisés:

Nos échantillons ont été déposés sur deux genres de substrats différents, le verre et le silicium polis une face (100).

- Les substrats de verre ont été utilisés pour les caractérisations optique, spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X et les mesures électriques. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le 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 à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques.
- Les substrats de silicium ont été utilisés pour les caractérisations en spectroscopie d'absorption infrarouge, spectroscopie de diffusion Raman.

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.

Les substrats sont nettoyés par bains d'ultrason, selon les étapes suivantes:

- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain de trichloéthylène (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 du papier Josephson.

- **Préparation de la solution:**

Les précurseurs (par exemple, acétates, nitrate ou chlorures de métauxets.) sont dissous dans le méthanol selon le rapport molaire désiré.

Dans ce travail, nous avons utilisé l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$), comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0.3M). En plus de la couche mince ZnO non dopée, nous avons préparé une série de couches minces dopées en Manganèse. Les conditions de préparations des couches sont présentées dans le tableau II. L'objectif de ce travail est l'étude optique et structurale de ces dépôts par spray pyrolyse ultrasonique élaborées au laboratoire de Génie Physique. Pour plus de détail, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.

- **Acétate de zinc:**



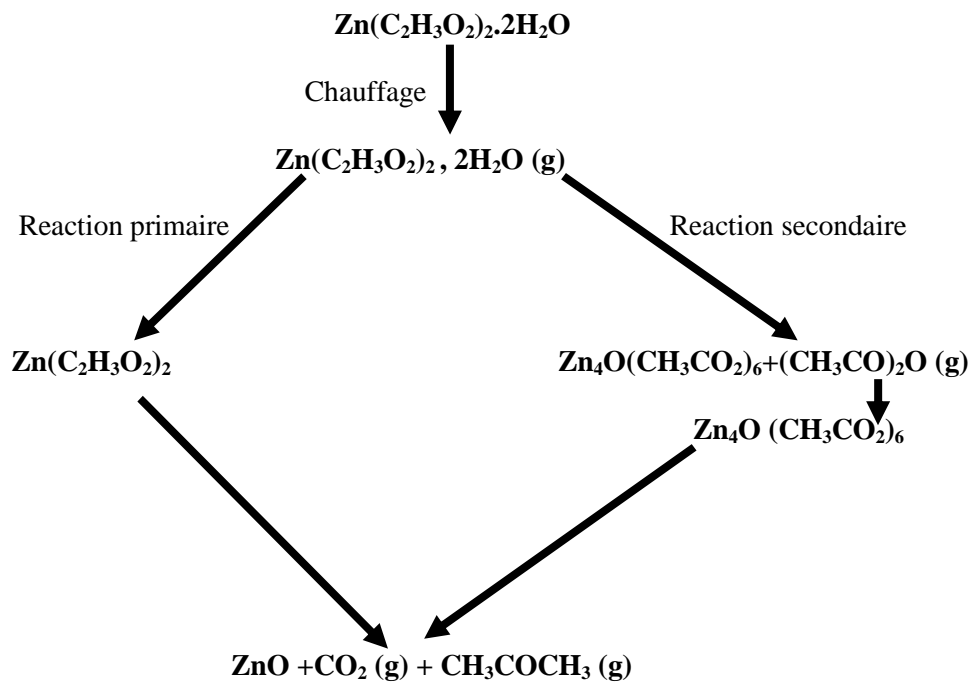
Apparence : solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique.

La formule moléculaire : $Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$. 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.

Les dopants: nous avons utilisé l'acétate de manganèse tétra hydraté ($C_4H_6O_4Mn.4H_2O$) pour nos couches dopées au Manganèse.

- Réactions chimiques sur le substrat :

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (250-500°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. La décomposition thermique d'un composé volatil qui est dans notre cas l'acétate de zinc dihydrate produisant le ZnO, se fait selon la réaction suivante:



| Echantillons (ZnO : Mn) | T°dépôt (°C) | Concentration (M/L) | Dopage (%) | Temps de dépôt (minutes) |
|----------------------------|-----------------|------------------------|---------------|--------------------------------|
| 1 | 350 | 0,3 | 0 | 120 |
| 2 | // | 0,3 | 1 | // |
| 3 | // | 0,3 | 3 | // |
| 4 | // | 0,3 | 5 | // |
| 5 | // | 0,3 | 7 | // |
| 6 | // | 0,3 | 9 | // |
| 7 | // | 0,3 | 11 | // |
| 8 | // | 0,3 | 13 | // |

Tableau II : Echantillons de ZnO : Mn

Références:

- [1]- Choi, W.S., E.J. Kim, S.G. Seong, Y.S. Kim, et al., Vacuum, 2009. 83(5): p. 878-882.
- [2]- Subrahmanyam, A. and U.K. Barik, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. 66(5): p. 817-822.
- [3]- Sahu, D.R., S.-Y. Lin, and J.-L. Huang, Applied Surface Science, 2007. 253(11): p. 4886-4890.
- [4]- Gao, P. and Z.L. Wang, J. Phys. Chem. B, 2002. 106(49): p. 12653-12658.
- [5]- Wu, J.M., H.C. Shih, W.T. Wu, Y.K. Tseng, et al., Journal of Crystal Growth, 2005. 281(2-4): p. 384-390.
- [6]- Greyson, E.C., Y. Babayan, and T.W. Odom, Advanced Materials, 2004. 16(15 SPEC. ISS.): p. 1348-1352.
- [7]- Song, J.H., X.D. Wang, E. Riedo, and Z.L. Wang, J. Phys. Chem. B, 2005. 109(20): p. 9869-9872.
- [8]- Wang, Z.L., J. Chennupati, and P. Stephen, Thin Films and Nanostructures. 2006, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 339-370.
- [9]- Gao, W. and Z. Li, ZnO Ceramics International, 2004. 30(7): p. 1155-1159.
- [10]- Hu, W.S., Z.G. Liu, J. Sun, S.N. Zhu, et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997. 58(6): p. 853-857.
- [11]- D. Dijkamp, Y.H. Min Lee, W.L. Mc, Appl. Phys. Lett. 51, 619 (1987).
- [12]- M. Suzuki, T. Makino, Y. Yamada, Appl. Phys. Lett, 76, 1389 (1998).
- [13]- D. Bchisey, G.K. Hubler, Pulsed laser Deposition of Thin films, Wiley (1994).
- [14]- Nakamura, T., H. Minoura, and H. Muto, Thin Solid Films, 2002. 405: p. 109-116.
- [15]- Ohshima, T., T. Ikegami, K. Ebihara, J. Asmussen, et al., Thin Solid Films, 2003. 435(1-2): p. 49-55.
- [16]- Zhao, J.-L., X.-M. Li, J.-M. Bian, W.-D. Yu, et al., Journal of Crystal Growth, 2005. 276(3-4): p. 507-512.
- [17]- Kim, G.H., B.D. Ahn, D.L. Kim, K.H. Jung, et al. in Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2007.
- [18]- Sun, Y., G.M. Fuge, and M.N.R. Ashfold, Chemical Physics Letters, 2004. 396(1-3): p. 21-26.
- [19]- Robbie, K., J.C. Sit, and M.J. Brett, Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1998. 16(3): p. 1115-1122.
- [20]- Robbie, K., L.J. Friedrich, S.K. Dew, T. Smy, et al., Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 1995. 13(3): p. 1032-1035.
- [21]- Kennedy, S.R., M.J. Brett, O. Toader, and S. John, Nano Letters, 2002. 2(1): p. 59- 62.

- [22]- Tait, R.N., T. Smy, and M.J. Brett, Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films. *Thin Solid Films*, 1993. 226(2): p. 196-201.
- [23]- Hawkeye, M.M. and M.J. Brett, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 2007. 25(5): p. 1317-1335.
- [24]- Sit, J.C., D. Vick, K. Robbie, and M.J. Brett, *Journal of Materials Research*, 1999. 14(4): p. 1197-1199.
- [25]- Dick, B., M.J. Brett, T.J. Smy, M.R. Freeman, et al., *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 2000. 18(4 II): p. 1838- 1844.
- [26]-Niesen, T.P. and M.R. De Guire, *Journal of Electroceramics*, 2001. 6(3): p. 169-207.
- [27]- Vayssieres, L., K. Keis, S.E. Lindquist, and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, 2001. 105(17): p. 3350-3352.
- [28]- Greene, L.E., B.D. Yuhas, M. Law, D. Zitoun, et al., *Inorg. Chem.*, 2006. 45(19): p. 7535-7543.
- [29]- Lin, C.-C., H.-P. Chen, and S.-Y. Chen, *Chemical Physics Letters*, 2005. 404(1-3): p. 30-34.
- [30]- Yan, X., Z. Li, R. Chen, and W. Gao, *Crystal Growth and Design*, 2008. 8(7): p. 2406-2410.
- [31]- Cheng, J.P., Z.M. Liao, D. Shi, F. Liu, et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 480(2): p. 741-746.
- [32]- Cao, X., H. Zeng, M. Wang, X. Xu, et al., *Journal of Physical Chemistry C*, 2008. 112(14): p. 5267-5270.
- [33]- Kuo, C.L., T.J. Kuo, and M.H. Huang, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109(43): p. 20115-20121.
- [34]- Elias, J., R. Tena-Zaera, G.Y. Wang, and C. Lévy-Clément, *Chemistry of Materials*, 2008. 20(21): p. 6633-6637.
- [35]- Xi, Y.Y., Y.F. Hsu, A.B. Djurisic, and W.K. Chan, *Journal of The Electrochemical Society*, 2008. 155(9): p. D595-D598.
- [36]- Ju, M., Q. Li, J. Gu, R. Xu, et al., *Materials Letters*, 2010. 64(5): p. 643-645.
- [37]- Zhang, Y., B. Lin, X. Sun, and Z. Fu, *Applied Physics Letters*, 2005. 86(13): p.1-3.
- [38]- Hong, C.-S., H.-H. Park, J. Moon, and H.-H. Park, *Thin Solid Films*, 2006. 515(3): p. 957-960.
- [39]- Zhang, Y., Z. Zhang, B. Lin, Z. Fu, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109(41): p. 19200-19203.
- [40]- Shaoqiang, C., Z. Jian, F. Xiao, W. Xiaohua, et al., *Applied Surface Science*, 2005. 241(3-4): p. 384-391.
- [41]- Paul, G.K. and S.K. Sen, *Materials Letters*, 2002. 57(3): p. 742-746.
- [42]- Jáuregui-Rosas, S., O. Perales Pérez, W. Jia, O. Vásquez, et al. *Research Society Symposium Proceedings*. 2009.

- [43]- Ahn, S.E., J.L. Soo, H. Kim, S. Kim, et al., Applied Physics Letters, 2004. 84(24): p. 5022- 5024.
- [44]- J.M.Mochel , US Patent 2, 564 (1951) p.707.
- [45]- J.E.Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 143 (1964) p84.
- [46]- A.R.Belkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, et al, Philips Journal of Research, 50 (3-4) (1996) p365.
- [47]- S.P.S.Arya and H.E. Hitermman, Thin solid film 193(1-2) (1990) p841.
- [48]- C.H. Chen, E.M. Kleder et al, J. Mater. Chem, 6(5) (1996) p765.
- [49]- H.H. Afify, S.A. Nasser and S.E. Demian, J.Mater.Sci: Materials in Electronics, 2(3) (1991) p152.
- [50]- S. Mirzapur, S.M. Rozati, M.G. Takwale, B.R. Marathe, and V.G. Bhide, J.Mater.Sci., 29(3) (1994) p700.
- [51]- N.H.J. Stelzer and J. Schounman, J. Mater. Synth. Process., 4(6) (1996) p 429.
- [52]- C.H. Chen, E.M. Kleder and J. . Schounman, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) p1439.
- [53]- M. Okuya, S. Kaneko, K. Hiroshima, I.Yagi et al, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) p2099.
- [54]- H.Gourari, M. Lumbrearas, R. Van Landschoot and J. Schounman, Sensors and Actuators B, 47(1-3) (1998) p189.
- [55]- H.Gourari, M. Lumbrearas, R. Van Landschoot and J. Schounman, Sensors and Actuators B, 58(1-3) (1999) p365.
- [56]- F. Caillaud, A. Smith, and J.F. Baumard, J. American. Ceram. Soc, 76(4) (1993) p998.
- [57]- H. Pink, L. Treitinger, and L. Vite, Jpn. J. Appl. Phys, 19(3) (1980) p513.
- [58]- V. Vasu and A. Subrahmanyam, Thin Solid Films, 193(1-2) (1990) p973.
- [59]- S.Kim, K.H.Choi, J.H.Eun, H.J.Kim and C.S. Hwang , Thin Solid Films, 377 (2000) p694.
- [60]- A.A.Rizkalla and A.H. Lefebvre, J.Eng.Power, 97(2) (1975) p173.
- [61]- C.M. Lampkin, Prog. Cryst. Growth. Charct. Mater, 1(4) (1979) p405.
- [62]- R. Rajan and A.B. Pandit, Ultrasonics, 39(4) (2001) p235.
- [63]- A.M.Ganan-Calvo, J.Davila and A. Barrero J. Aerosol Sci , 28(2) (1997) p249.
- [64]- C. Pantano, A.M.Ganan-Calvo and A. Barrero J. Aerosol Sci , 25(6) (1994) p1065.
- [65]- F.R.S Rayleigh, Phil. Mag, 3(2) (1882) p184.
- [66]- J. Zeleny, Phys. Rev, 3(2) (1914) p69.
- [67]- J.M. Grace and J.C.M. Marijnissen, J. Aerosol Sci , 25(6) (1994) p1005.
- [68]- M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, J. Electrostatics, 25(2) (1990) p165.
- [69]- W.M.Sears and M.A.Gee, Thin Solid Films, 165(1) (1988) p265.

[70]- W. Siefert, Thin Solids Films, 120(4) (1984) p267.

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

[72]- I.W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M.M. Lunden, and K. Okuyuma , J. Mater. Res, 15(3) (2000) p733.

[73]- E.K. Oh and S.G. Kim, J. Aerosol Sci , 27(8) (1996) p1143.

[74]- J.C. Viguie and J. Spitz, J. Electrochem.Soc, 122(4) (1975) p585.

[75]- Y. Matsuzaki, M. Hishinuma and I. Yasuda, Thin Solid Films, 340(1-2) (1999) p72.

CHAPITRE III

"La pataphysique est la science des solutions imaginaires, qui accorde symboliquement aux linéaments les propriétés des objets décrits par leur virtualité".

Alfred Jarry

Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées pour les différentes caractérisations des couches élaborées.

I- PROFILOMETRIE :

La profilométrie est une technique simple qui permet d'obtenir assez rapidement l'épaisseur des couches, même pour des épaisseurs de quelques nanomètres.

Le principe de la profilométrie est simple. Un cylindre métallique dont l'extrémité est formée d'un cône ou d'un pyramidion de diamant est amené à la surface d'un échantillon. L'altitude 0 est alors relevée. Alors, l'échantillon posé sur un plateau motorisé, se déplace. La pointe diamant qui reste toujours en contact avec la surface de l'échantillon oscille en fonction de la topologie de la couche.

La figure III-1 représente le schéma de principe d'une mesure d'épaisseur. On a réalisé une marche sur la surface de l'échantillon, avant la mesure, qui permet à la pointe diamant de toucher le substrat. La hauteur de la marche est égale donc à l'épaisseur de la couche.

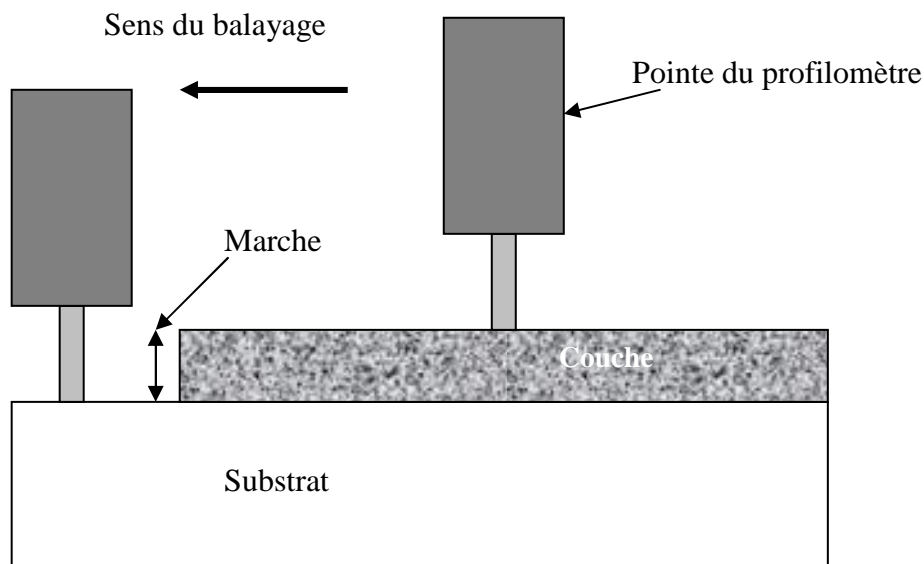


Figure III-1 : Schéma d'une mesure d'épaisseur.

II- LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les atomes et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

Sous l'effet d'analyse du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont vibrer à des fréquences caractéristiques de chaque groupement moléculaire.

Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectrophotomètres mesurent les modes de vibrations en nombres d'onde (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

1- Traitement des spectres infrarouge :

Les mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier : Brucker Vector 33 sur une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} (voir le schéma de principe sur la figure III-2).

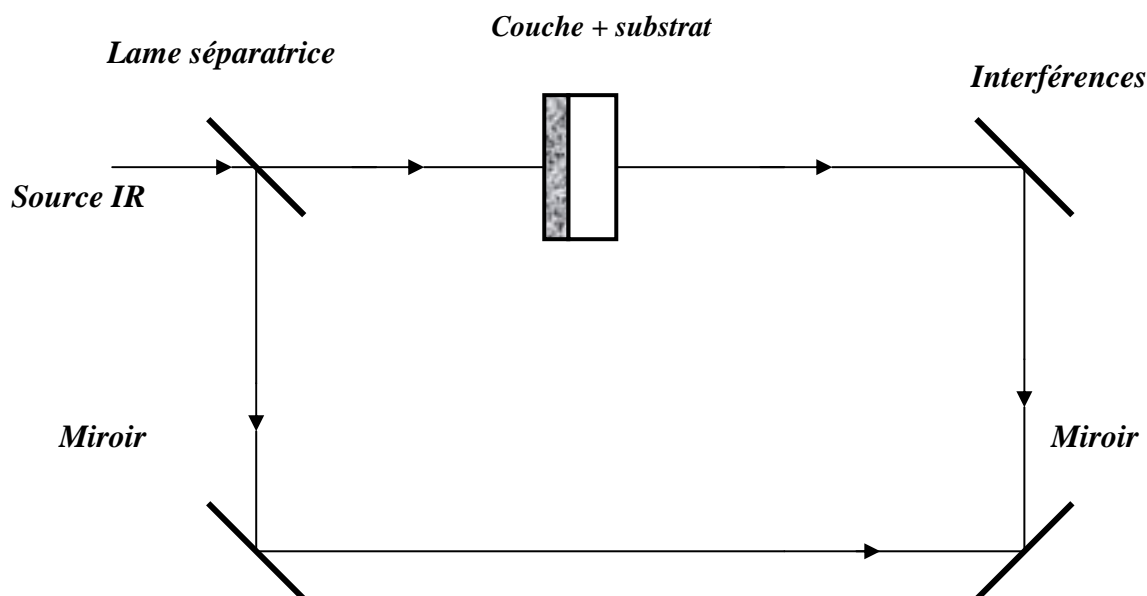


Figure III-2 : Schéma de principe du dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge.

Dans le cas des faibles absorptions, la transmission mesurée s'écrit sous la forme d'un produit d'un terme représentant l'absorption de la couche par un terme (T_0) :

$$T_{mes} = T_0 e^{-\alpha d}$$

Où T_0 est de la forme :

$$T_0 = \frac{1}{A + B \cos\left(\frac{4\pi nd}{\lambda}\right)} ; \text{correspondant à } \alpha = 0$$

Et où A et B représentent respectivement la valeur moyenne et l'amplitude des oscillations et ne dépendent que des indices du substrat et de la couche. Ces oscillations sont dues à des franges d'interférences résultant des réflexions internes multiples à l'intérieur du substrat, mais également des réflexions à l'interface substrat/film. Du spectre de transmission infrarouge de la couche (voir un exemple sur la figure III-3), on peut donc extraire le coefficient d'absorption α :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right), \text{ d étant l'épaisseur de la couche,}$$

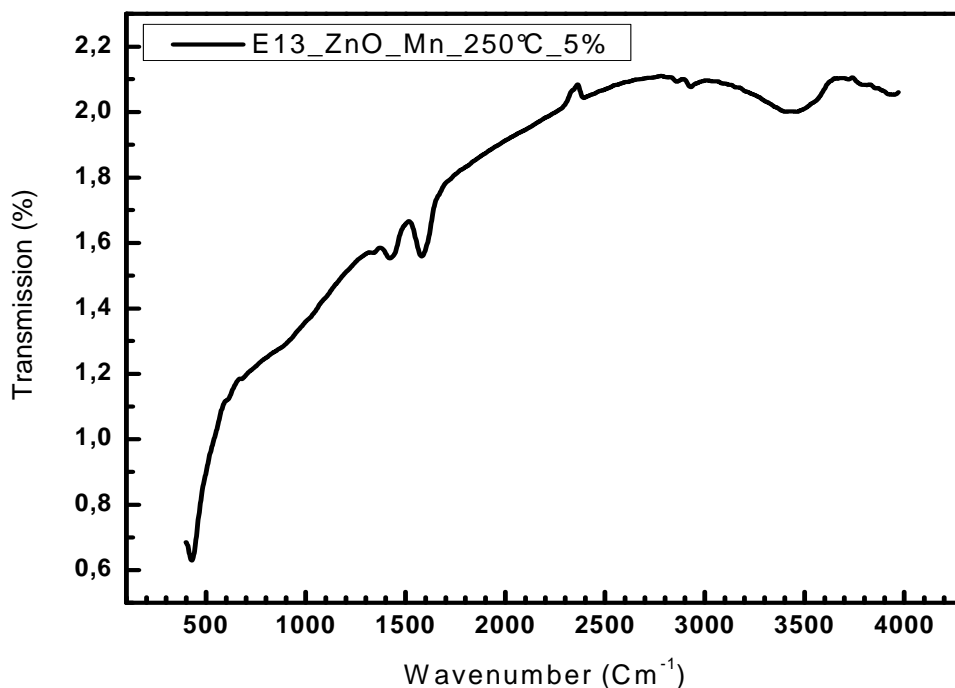


Figure III-3: Spectre typique de transmission infrarouge mesuré sur un de nos échantillons.

Le calcul du coefficient d'absorption α passe d'abord par la détermination de T_0 . La détermination de T_0 est très importante pour le calcul de α , car on peut faire des erreurs allant jusqu'à 30 % sur la valeur de α si T_0 n'est pas correctement déterminé [1]. Pour cela on repère sur le spectre une zone d'absorption. On sélectionne autour de cette zone les parties du spectre, ne correspondant à aucune absorption. Un ajustement mathématique se fait en utilisant le développement limité au troisième ordre de la fonction $T_0 = A_1 + A_2x + A_3x^2 + A_4x^3$. Une fois T_0 obtenue, appelée aussi ligne de base, on calcul alors le spectre d'absorption infrarouge.

III- SPECTROSCOPIE RAMAN :

1- Généralités :

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 [2], par **Raman** et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg [3] et Mandelstam [4] dans des travaux sur les solides. Raman en fut récompensé par le prix Nobel en 1930.



Sir Chandrasekhra Venkata RAMAN (1888-1970).

Cet effet consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon étudié et est lié aux vibrations des édifices atomiques constituant l'échantillon observé. La spectroscopie Raman constitue donc, avec la

spectroscopie infrarouge une des branches de la spectroscopie de vibration. Le développement pendant les années 1940 et 1950 de spectromètres infrarouge industriels, d'emploi facile et bien adaptés aux besoins analytiques, sonna le déclin des techniques Raman.

Les choses en étaient là vers 1960 lorsque l'apparition et le développement spectaculaire des sources de lumière laser apportèrent enfin l'outil idéalement adapté à l'excitation monochromatique qu'attendaient les rares partisans du Raman. Le laser fut le germe d'une véritable révolution des techniques de spectrométrie Raman qui s'est poursuivie et amplifiée par l'apport de multiples technologies et qui s'est traduite par la mise au point de spectromètres de hautes performances donnant accès à un vaste champ d'applications.

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive qui se satisfait d'échantillons de très petite taille et qui en outre peut être utilisée à distance par l'intermédiaire de fibres optiques. Par ailleurs, la gamme actuelle des rayonnements d'excitation permet le plus souvent de s'affranchir du problème de la fluorescence et il est possible de travailler sans préparation particulière de l'échantillon.

Cette technique est donc susceptible d'applications nombreuses, même dans des milieux peu accessibles (haute pression, température extrême, environnement toxique ou radioactif).

2- Effet Raman :

Lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique est loin de toute fréquence de vibration moléculaire, c'est le phénomène de diffusion, lié à la polarisabilité moléculaire, qui est prépondérant. Cette polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit \vec{P} sous l'effet du champ électrique \vec{E} , qui s'écrit sous la forme :

$$\vec{P} = \overset{=}{\alpha} \vec{E}$$

Où $\overset{=}{\alpha}$ est un tenseur de rang 2, représenté par une matrice d'ordre 3, symétrique:

$$\overset{=}{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Si le champ \vec{E} oscille à la fréquence ν :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$$

Et si la molécule vibre à la fréquence ν_V et que cette vibration de coordonnée normale Q fasse intervenir une variation d'un élément α_{ij} du tenseur $\overline{\alpha}$, nous pouvons écrire au 1^{er} ordre :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q$$

Avec $Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_V t)$

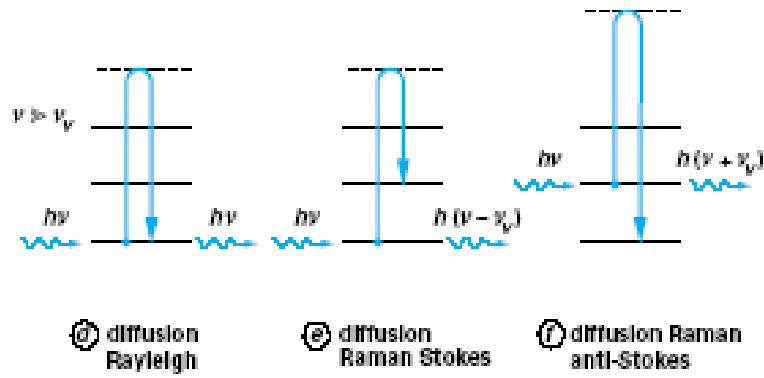
L'expression du champ électrique diffusé E_{diff} , proportionnel à P , comporte donc, outre un terme en $\cos(2\pi\nu t)$ qui correspond à une diffusion sans changement de fréquence et que l'on appelle **diffusion Rayleigh** ou diffusion élastique, un produit de deux fonctions sinusoïdales de fréquences différentes qui peut s'écrire sous forme d'une somme de deux termes :

$$E_{diff} \approx P = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_V)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_V)t]$$

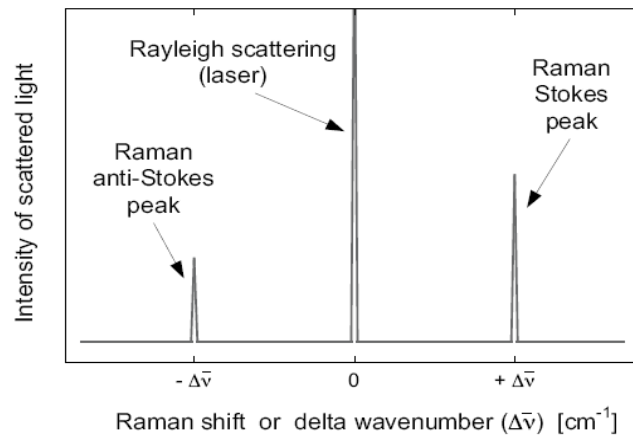
Ces deux termes indiquent un rayonnement diffusé inélastiquement aux fréquences $\nu + \nu_V$ et $\nu - \nu_V$. C'est cette diffusion que l'on appelle diffusion ou effet Raman respectivement anti-Stokes ou Stokes. Ce phénomène n'aura lieu que si la dérivée $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0$ est non nulle, c'est-à-dire uniquement pour les mouvements donnant lieu à une variation de la polarisabilité de la molécule.

En résumé :

L'effet Raman repose sur l'interaction d'une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ν_0 (laser) avec la matière (mouvement de vibration ou de rotation de molécules ou d'atomes dans un cristal). Les photons incidents interagissent avec le matériau à étudier. La majeure partie du faisceau incident est diffusée élastiquement sans changement d'énergie (diffusion Rayleigh), mais une très petite partie des photons du faisceau (typiquement 10^{-6} environ) est diffusée inélastiquement (diffusion Raman). La différence entre l'énergie avant et après interaction correspond à l'énergie de vibrations (faisant intervenir un phonon). Selon le cas où le phonon est émis ou absorbé, les photons diffusés ont alors une fréquence $\nu_0 - \Delta\nu$ (raie Stokes) ou $\nu_0 + \Delta\nu$ (raie anti-Stokes), figure III-4 :



(a)



(b)

Figure III-4 : Description schématique et simplifiée de l'effet Raman ;(a) interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle, (b) absorption de phonons (anti-Stokes), émission de phonons (Stokes), Raman (inélastique) bande de diffusion autour de la ligne de diffusion Rayleigh (élastique) ($\Delta\nu = \nu - \nu_v$).

D'un point de vue expérimental, le laser est une source de lumière d'excitation qui est idéale pour la spectroscopie Raman. Par ailleurs, le laser est une radiation monochromatique à une fréquence très stable afin de détecter la diffusion inélastique de la lumière. La position de la bande 'Raman' est indépendante de la longueur d'onde utilisée (exception faite pour la diffusion Raman résonante), tous les types de laser dont l'émission est autour de 400-800nm peuvent être utilisés [5].

3- Le spectre Raman :

Le spectre Raman est une représentation du déplacement de l'intensité ou bien la diffusion Raman est présentée comme une fonction du déplacement Raman exprimé par le déplacement du nombre d'onde (cm^{-1}). Le nombre d'onde, qui est inversement proportionnel à la longueur d'onde (λ), est pris comme unité de mesure pour le spectre Raman, puisqu'il est directement proportionnel à la fréquence de vibration.

Un phonon dans le silicium cristallin à la température ambiante a une fréquence typique de l'ordre de $\nu \approx 1.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [6]. Généralement les valeurs des fréquences sont divisées par la vitesse de la lumière dans le vide (c) exprimée en cm.s^{-1} . La quantité résultante est un nombre d'onde absolu (en unités de cm^{-1}), qui est défini par :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Le déplacement Raman ($\Delta\bar{\nu}$) correspondant à l'axe des x du spectre Raman est calculé comme suit :

$$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_{\text{laser}} - \bar{\nu}_{\text{Raman}} = \frac{10^7}{\lambda_{\text{laser}}(\text{nm})} - \frac{10^7}{\lambda_{\text{Raman}}(\text{nm})}$$

Où $\bar{\nu}_{\text{Raman}}$, correspond à la lumière diffusée qui est déterminé par le spectromètre Raman et $\bar{\nu}_{\text{laser}}$ est une constante connue et fixée ($\bar{\nu}_{\text{laser}} \approx 19450 \text{ cm}^{-1}$ pour la ligne 514 nm du laser Ar et $\bar{\nu}_{\text{laser}} \approx 15800 \text{ cm}^{-1}$ pour la ligne 633 nm du laser HeNe). La position de la bande dans le spectre Raman (qui est $\Delta\bar{\nu}$ et non pas $\bar{\nu}_{\text{Raman}}$) est cependant indépendante de l'excitation de la longueur d'onde utilisée.

4- Cas de l'oxyde de zinc ZnO:

L'oxyde de zinc ZnO appartient au groupe d'espace C_{6v}^4 . Les phonons optique au point Γ de la zone de Brillouin suivent la représentation irréductible [7]:

$$\Gamma_{\text{opt}} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$$

Où les modes A_1 et E_2 sont polaires et se décomposent en modes transverse optique (TO) et longitudinale optique (LO). Ces deux modes sont actifs en spectroscopie raman et infrarouge. Les modes nonpolaires E_2 sont actifs en spectroscopie raman qui se caractérise par deux fréquences E_2 (high) associé aux anions d'oxygène et E_2 (low) caractéristique des cations de Zn dans la matrice. Les modes B_1 ne sont pas actifs en raman [8,9]. La figure représente un spectre typique d'un de nos échantillons de ZnO:Mn et celui du substrat de verre et ceux du même échantillon déposé sur les substrats verre et silicium dans la gamme $200\text{-}505 \text{ cm}^{-1}$; étant donné que le pic à 520 cm^{-1} écrante les contributions de ZnO dans la gamme $505\text{-}540 \text{ cm}^{-1}$.

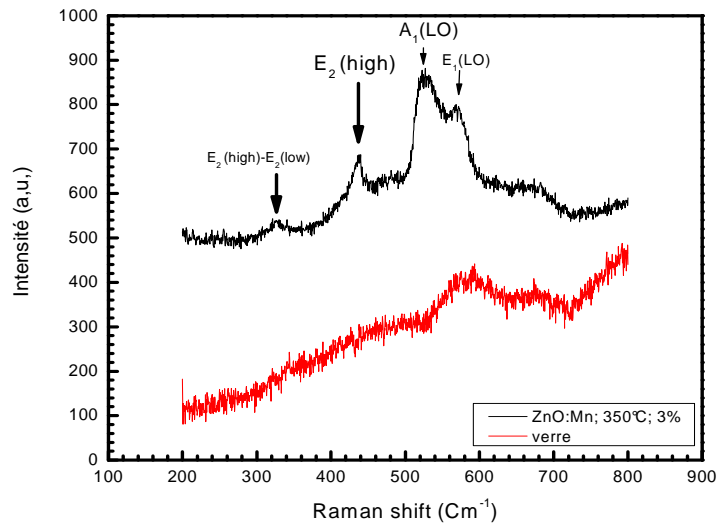


Figure III-5 : Spectre typique raman d'un échantillon ZnO:Mn, déposé à 350°C, $C_{Mn}=3\%$ et $T_s = 350^\circ\text{C}$.

III- TRANSMISSION OPTIQUE :

1- Transmission et constantes optiques :

L'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption α optique ainsi que l'épaisseur d d'une couche mince peuvent être déterminés à partir des mesures de transmission optique de la couche déposée sur un substrat transparent (ex : dans notre cas le quartz).

1-1- Principe de la méthode :

Les couches destinées aux mesures de transmission optique sont déposées sur un substrat de quartz. Les spectres de transmission sont enregistrés avec un spectrophotomètre 5E Variant à double faisceau permettant de parcourir une gamme spectrale allant de 180 nm à 3300 nm. L'appareil fonctionne en mode double faisceau : un faisceau de référence dans lequel est disposé un substrat de quartz nu et un faisceau échantillon. Le pourcentage de transmission de la couche est alors égal au rapport de la transmission mesurée en s'affranchissant de l'ensemble couche+substrat et de celle du substrat nu. Ainsi les spectres obtenus seront corrigés de l'absorption dans le substrat.

1-2- Traitement des spectres de transmission :

Pour traiter ces spectres, nous nous baserons sur les expressions de la transmission obtenues par Swanepoel [10]. La figure III-11 montre le spectre de transmission d'une couche de silicium déposée à 100°C à la pression de 3 Pa.

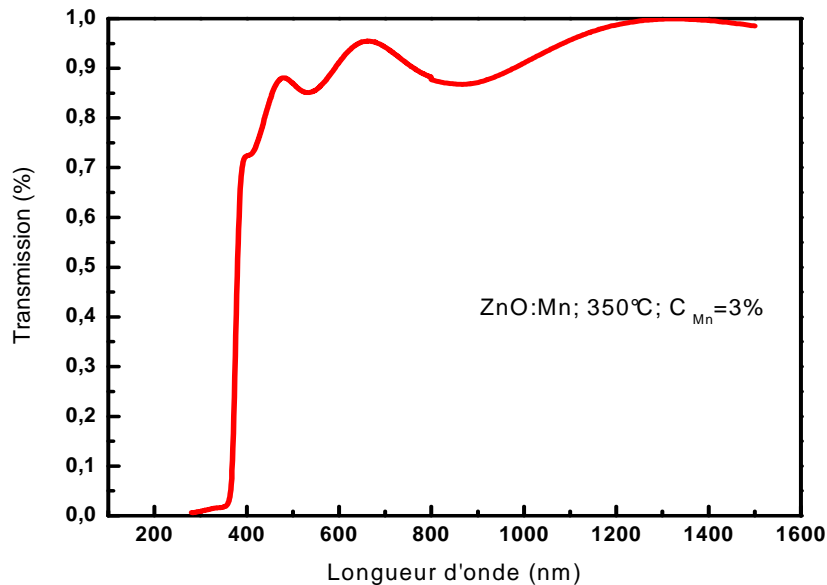


Figure III-6 : Spectre typique de transmission optique.

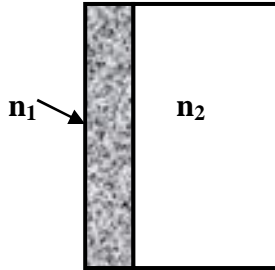
Sur ce spectre on distingue deux régions :

- i- Une région présentant des franges d'interférences où les extrema gardent des valeurs presque constantes (région de transparence) dont l'exploitation nous permet de déterminer à la fois l'indice de réfraction de la couche et son épaisseur.
- ii- Une région où l'absorption devient de plus en plus grande, ce qui se traduit par un amortissement progressif des franges d'interférences et une forte décroissance de la transmittance.

Dans notre cas, l'échantillon est assimilé à une couche mince semi transparente d'épaisseur d déposée sur un substrat épais transparent d'épaisseur D , l'ensemble étant baigné dans l'air. Sachant que les propriétés optiques d'un matériau homogène et isotrope sont entièrement décrites par son indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n + ik$ où n est l'indice de réfraction réel et k l'indice d'extinction, qui est relié au coefficient d'absorption optique par la relation $\alpha = 4\pi k / \lambda$. L'expression de la transmission du film dans la région de faible absorption s'écrit :

$$T_{film} = \frac{A' e^{-\alpha d}}{B - C \cos x \cdot e^{-\alpha d} + D e^{-2\alpha d}} \quad (III-1)$$

Où $A' = 8n_1^2(n_2^2 + 1)$, $B = (1 + n_1)^3(n_1 + n_2^2)$, $C = 2(1 - n_1^2)(n_2^2 - n_1^2)$,
 $D = (n_1 - 1)^3(n_1 - n_2^2)$ et $x = 4\pi n_1 d / \lambda$.



Système : **couche + substrat**

L'équation se réduit alors dans la région de plus forte absorption à :

$$T_{film} = \frac{A'}{B} e^{-\alpha d} \quad (III-2)$$

Cette dernière relation est valable à condition que l'indice d'extinction k_1 soit très faible devant l'indice de réfraction n_1 , ce qui est justifié pour nos couches dans le domaine spectral considéré. Grâce à ces deux expressions, on pourra traiter avec des approximations convenables la zone de la transparence et la zone de forte absorption des spectres obtenus.

Détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur :

Les extrema des franges d'interférences apparaissent à des longueurs d'onde telles que :

$$n_1 d = \frac{m\lambda}{2} \quad \text{Pour un maximum ;}$$

$$n_1 d = (2m + 1) \frac{\lambda}{4} \quad \text{Pour un minimum}$$

Où m représente l'ordre d'interférence. Pour déterminer l'ordre du premier maximum, on repère les positions de deux extrema successifs en supposant le produit $n_1 d$ sensiblement constant (la dispersion de l'indice étant faible dans cette zone). La différence est égale à

$$\frac{3\lambda_m}{2(\lambda_M - \lambda_m)} \quad (\text{avec } \lambda_M > \lambda_m)$$

nous permet de remonter à l'ordre m du maximum pris en

compte et de déterminer ainsi l'ordre de chacun des extrema du spectre. En reprenant

l'expression de la transmission établie pour la zone de transparence, on remarque que cette transmission oscille entre deux enveloppes correspondant aux extrema des franges d'interférences (obtenus lorsque $\cos x = \pm 1$). En prenant une valeur sur chacune de ces enveloppes pour une même longueur d'onde (notées T_M et T_m) il vient :

$$(n_1^2)^2 - n_1^2(1 + n_2^2 + \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M}\right)4n_2) + n_2^2 = 0 \quad (\text{III-3})$$

Il suffit de résoudre cette équation du second degré pour connaître l'indice de la couche.

On peut ainsi déterminer les valeurs de l'indice pour tous les extrema. En utilisant une méthode des moindres carrés, on peut alors ajuster les résultats expérimentaux à l'aide de la relation de dispersion :

$$n(\hbar\omega) = n_0 + n_1'(\hbar\omega - E_0) + n_2'(\hbar\omega - E_0)^2 \quad (\text{III-4})$$

Où E_0 est l'énergie correspondant à une longueur d'onde $\lambda_0 = 2\mu m$ (transmission correspondant à des réflexions multiples incohérentes dans le film) [10-35] :

$$T_\alpha = \frac{A'e^{-\alpha d}}{\left[(B - Ce^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d})(B + Ce^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d})\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{III-5})$$

Valeur qui sera ajustée sur celle déterminée expérimentalement en prenant la moyenne géométrique des enveloppes inférieure et supérieure des extrema :

$$T_\alpha = \sqrt{T_M T_m} \quad (\text{III-6})$$

Cet ajustement donne une nouvelle valeur de n_0 et on procède par itérations successives. Le produit $n_1 d$ devant rester constant, on impose ainsi aux paramètres n_1' et n_2' de varier dans le même sens que n_0 , et à l'épaisseur de varier dans le sens inverse :

$$\frac{n_0'}{n_0} = \frac{n_1'}{n_1} = \frac{n_2'}{n_2} = \frac{d_0}{d'} \quad (\text{III-7})$$

De cette manière, l'indice de la couche et son épaisseur, sont déterminés avec une précision avoisinant le pour cent. Nous avons vérifié que la valeur de l'épaisseur déterminée optiquement était en accord avec la valeur obtenue à l'aide d'un profilomètre.

Détermination du coefficient d'absorption optique α :

La transmission dans la zone de plus forte absorption est de la forme $Ke^{-\alpha d}$ où K dépend des indices de réfraction de la couche et du substrat. L'épaisseur de la couche et la dispersion de l'indice ont été déterminées lors de l'analyse de la zone de transparence. L'utilisation de l'extrapolation de l'indice dans la zone de plus forte absorption s'avère justifiée par le fait que la détermination du coefficient d'absorption est peu sensible à la valeur exacte de l'indice de réfraction. On calcul alors K et on détermine α à partir de l'expression :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{K}{T_{film}} \right) \quad (\text{III-8})$$

Nous avons utilisé le long de ce travail l'expression qui fait intervenir la transmission et la

réflexion:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right] \quad (\text{III-9})$$

Tauc et al [11], ont montré que dans la région de forte absorption, le coefficient d'absorption peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha(\hbar\omega) = C_{\equiv} |M|^2 \frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega} \quad (\text{III-10})$$

Où $|M|^2$ est le carré des éléments de matrice des transitions supposés constants.

La détermination du coefficient d'absorption optique nous permet de déduire le gap optique suivant deux définitions. La première consiste à déterminer la valeur de l'énergie E_{04} pour laquelle le coefficient d'absorption vaut 10^{-4} cm^{-1} . La deuxième définition consiste à déterminer le gap de Tauc en faisant l'extrapolation de la partie linéaire de $[\alpha(\omega)\hbar\omega]^{\frac{1}{2}}$ en fonction de $\hbar\omega$ jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies (voir figure III-7).

NB: $h\nu \text{ (eV)} = \frac{\hbar c}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda \text{ (Å)}}$

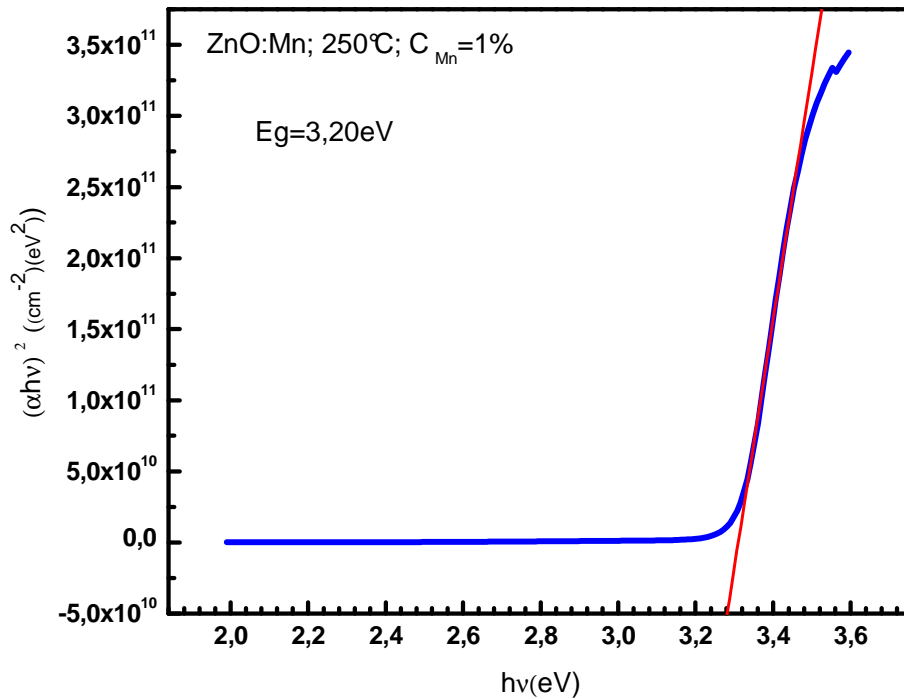


Figure III-7 : Méthode de détermination du gap optique.

Les mesures de réflexion se sont fait sous incidence quasi-normale (angle de 8°) à l'aide d'une configuration géométrique **V-W** dans le compartiment de mesure du spectrophotomètre. Afin de s'affranchir des propriétés spectrales des miroirs utilisés pour les mesures de réflexion, une ligne de base est établie en configuration **V**. La mesure se fait ensuite en configuration **W**, le trajet optique restant égal. Le faisceau est réfléchi deux fois (les pointes de base du **W**) : d'abord sur un miroir calibré et ensuite sur l'échantillon. La mesure donne donc $R_{\text{miroir}} \cdot R_{\text{échantillon}}$. Un dispositif identique en configuration incidente lors de la réflexion sur les miroirs à toute longueur d'onde du spectre (figure III-8).

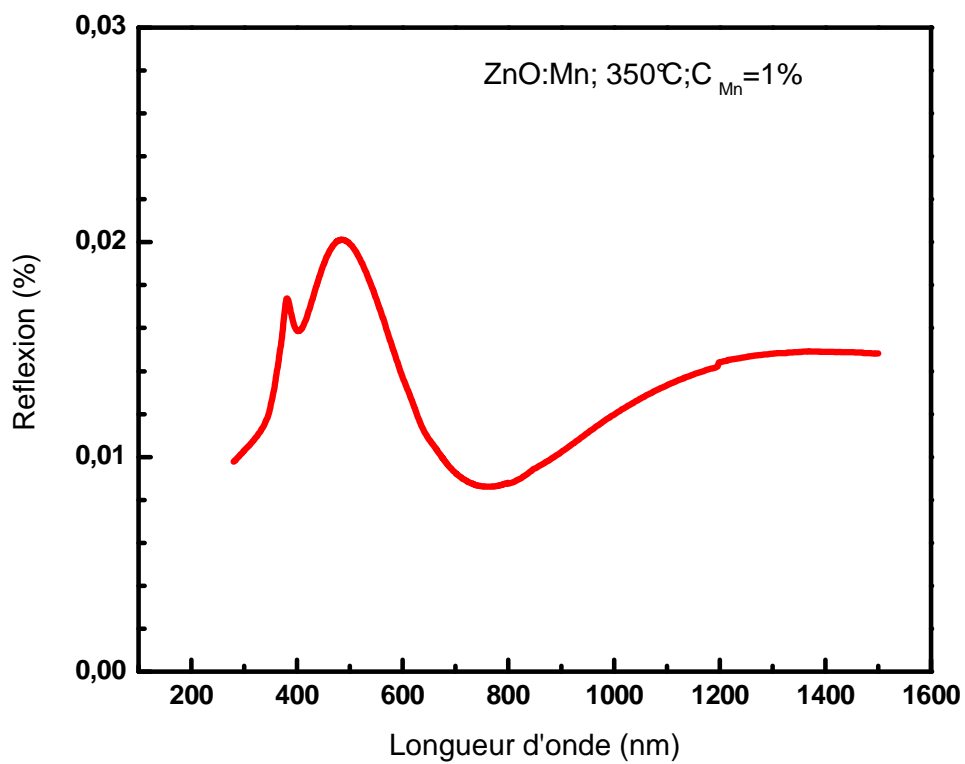


Figure III-8 : Spectre typique de réflexion.

Références:

- [1]- M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, Phys. Rev **B 16**, 3556 (1977).
- [2]- G. Landsberg Zeitschr. 4. Physik **43**, 773. 1927: **45**, 442.1927.
- [3]- G. Landsberg et Mandelstam, 13 July 1928, Naturwik.
- [4]- C.V. Raman et K.S. Krishman, Nature **121/3048**, 501 (1928).
- [5]- W.H.Weber et R. Merlin, Raman scattering in materials science (Springer,2000). ISSN 0933-033X, ISBN 3-540-67223-0.
- [6]- S.M. Sze, Physics of semiconductors, 2nd ed. (John Wiley et Sons, 1981).ISBN 0-85226-846-7.
- [7]- H.M.Zhong, J.B.Wang, X.S.Chen, Z.F.Li, W.L.Xu and W.Lu, J.Appl.Phys.99 (2006) 103905
- [8]- N.O.Dantas, I.Damigo, F.Qu, J.F.R.Cunha, R.S.Silva, K.L.Miranda et al, J.Noncryst.Solids 354 (2008) 4827.
- [9]- R.Cusco, E.Alarcon-Liado, E.J.Ibanez, L.Artns, J. Jimenez, B.G.Wang, Phys.Rev.B 75 (2007) 165202
- [10]- J. Abelson et G. de Rosny, J. Phys (Paris) **44**, 993 (1983).
- [11]- R.Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » J. Phys. E : Sci. Instrum. : **16**, 1214 (1983).

CHAPITRE IV

"Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser, de proposer des idées neuves, et ensuite de les vérifier".

Pierre Gilles-De Gennes, Prix Nobel de Physique en 1991, (1932-2007)

Introduction :

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés microstructurales des couches d'oxyde de zinc ZnO dopé avec du Manganèse. Cette étude porte d'une part sur les propriétés vibrationnelles caractérisées par les spectroscopies IR et Raman, et, d'autre part, sur les propriétés optiques analysées par transmission et réflexion.

Sur le tableau IV, nous avons résumés les conditions de dépôt des échantillons préparés pour cette étude.

| Echantillons (ZnO : Mn) | T°dépôt (°C) | Concentration (M/L) | Dopage (at%) | Temps de dépôt (minutes) |
|------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|---|
| 1 | 350 | 0,3 | 0 | 120 |
| 2 | // | 0,3 | 1 | // |
| 3 | // | 0,3 | 3 | // |
| 4 | | 0,3 | 5 | |
| 5 | // | 0,3 | 7 | // |
| 6 | | 0,3 | 9 | |
| 7 | // | 0,3 | 11 | // |
| 8 | // | 0,3 | 13 | // |

P = Pression atmosphérique.

Tableau IV-1: résumé des conditions de dépôt de nos échantillons.

I- Résultats de profilométries:

Le tableau IV-2, résume les résultats de mesures des épaisseurs de nos échantillons ZnO dopés au manganèse. Les épaisseurs varient entre 0.7 à 1 μm . Nous remarquons que les épaisseurs ne varient pas avec le contenu en cobalt de dépôt et cela est dû principalement à la distance du bec ramenant l'aéro-solution et le substrat, ainsi que le gradient de température normal à la surface du substrat.

| Mn (at%) | Si(A°) | verre (A°) |
|-----------|----------------|----------------|
| 0 | 1630 | 8018.77 |
| 1 | 1493.0 | 4794.23 |
| 3 | 8019.7 | 4899.5 |
| 5 | 9045 | 7499 |
| 7 | 7000 | 5672.61 |
| 9 | 6131.66 | 4840.5 |
| 11 | 6713.33 | 8343.9 |
| 13 | 1694.14 | 5583 |

Tableau IV-2 : Epaisseurs de nos films déposés sur les substrats de verre et sur ceux du silicium.

II- Résultats de la spectroscopie de diffusion Raman:

La structure cristalline wurtzite du ZnO a le groupe d'espace C_{6v}^4 (P6₃mc). Les phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin appartiennent à la représentation:

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$$

Nous avons 4 atomes par cellule élémentaire donnant naissance à 12 modes de vibrations de réseau (phonons) et les branches résultants sont comme suite: 1 longitudinal acoustique (LA), 2 transverses acoustiques (TA), 3 longitudinales-acoustiques (LO) et 6 transverses optiques (TO). Les modes B_1 sont des modes inactifs, tandis que les modes A_1 et E_1 sont actifs au Raman tout comme les modes E_2 . Les modes E_2 non polaires ont deux fréquences E_2^{high} et E_2^{low} dont le mode basse fréquence est assimilé aux vibrations du sous réseau du zinc tandis que le mode E_2^{high} est relatif aux vibrations des oxygènes plus légers [1]. Les deux modes A_1 et E_2 sont polaires et se divise en des phonons optiques transverses (TO) et longitudinaux (LO). Il en résulte que six modes phonons de premier ordre qui sont actifs en spectroscopie Raman aux vibrations (voir tableau IV-1):

| Phonon optique | Premier ordre | Deuxième ordre |
|-----------------------------|-----------------------------------|------------------|
| | Nombre d'onde (cm ⁻¹) | |
| E₂ (low) | 102 | 208 |
| A₁ (TO) | 379 | 334 |
| E₁ (TO) | 410 | 540-670 |
| E₂ (high) | 439 | 986 |
| A₁ (LO) | 574 | 1050 |
| E₁ (LO) | 591 | 1084-1149 |

Tableau IV-3: Principaux modes des phonons de la structure Wurtzite du ZnO à 300°K déterminés expérimentalement [2].

Ces modes de vibrations sont importants pour comprendre les propriétés thermiques, optiques et électriques du cristal. Les bandes résultantes de ces modes de phonons peuvent être détecté à basses températures à partir des mesures de photoluminescence (PL) [2 ,3]. Les modes des phonons du ZnO on été très étudiés et modelés [4].

Nous avons présenté sur la figure IV-1, le spectre Raman d'un échantillon d'oxyde de zinc dopé au manganèse avec une concentration de 3 at% et à une température de dépôt de 350 °C.

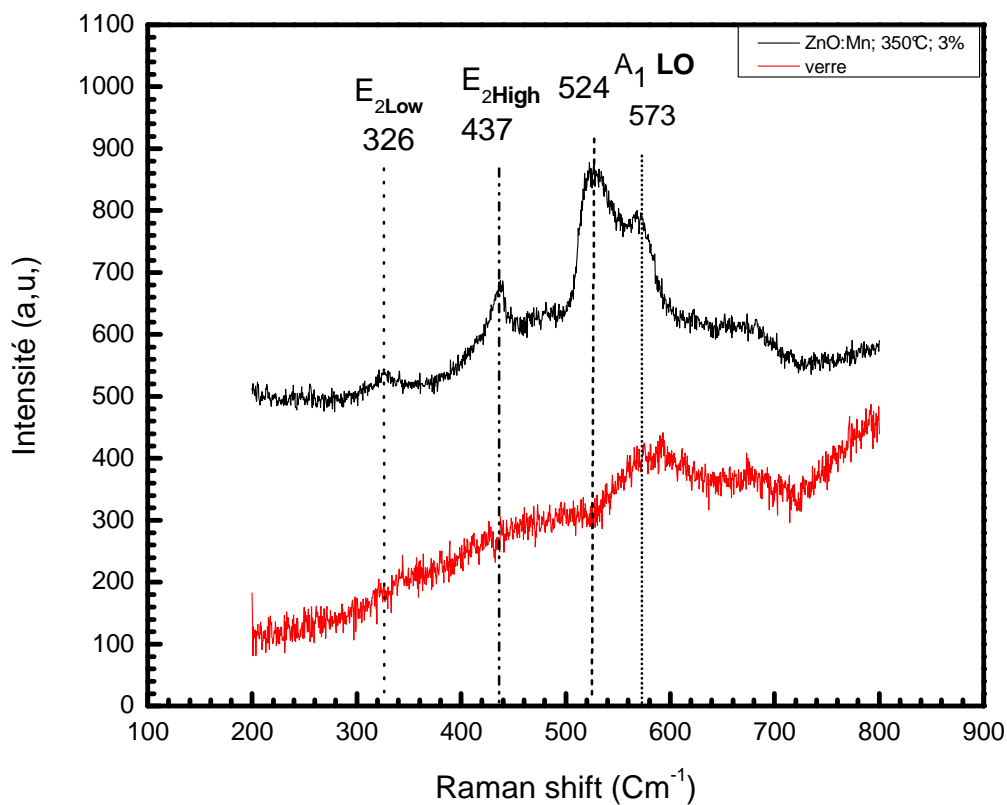


Figure IV-1: Spectre Raman typique d'un échantillon ZnO dopé au Mn avec une concentration égale à 3 at% et à $T_s=350^\circ\text{C}$.

Nous avons présentés sur la figure IV-2, les spectres Raman typique des substrats nus utilisés celui du verre ordinaire et celui du silicium monocristallin suivant la direction (100).

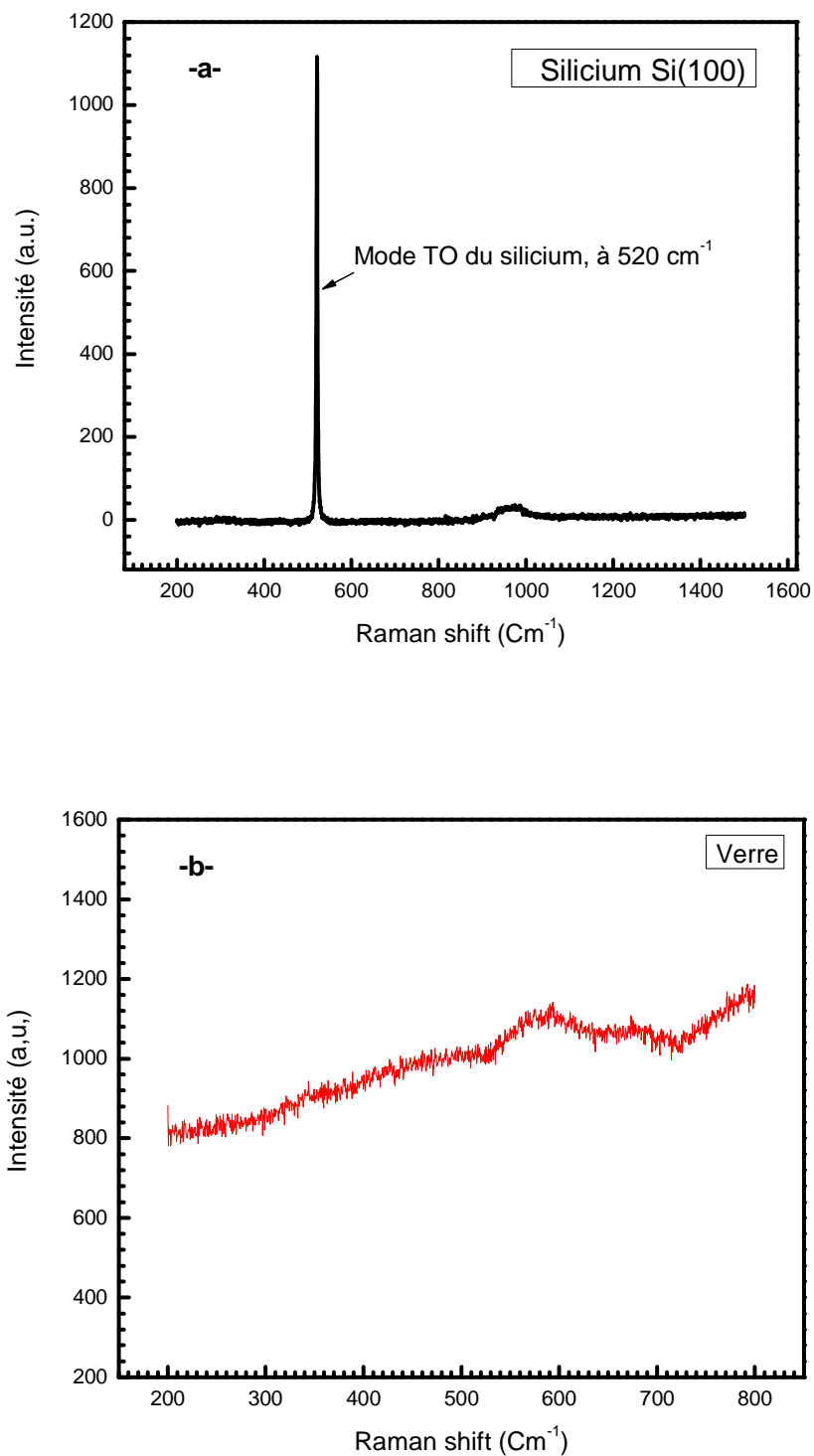


Figure IV-1: Spectres Raman des substrats nus su silicium (a) et du verre ordinaire (b).

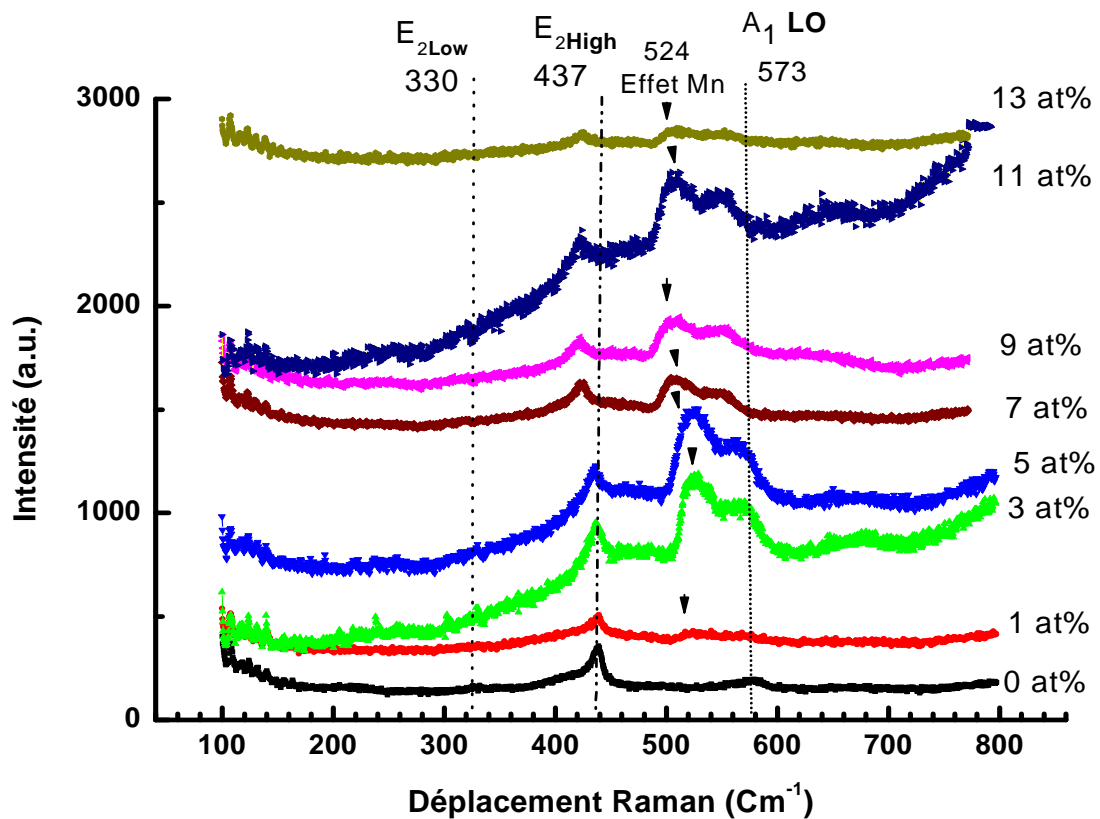


Figure IV-3: Spectres Raman de nos couches minces déposées sur un substrat de verre.

Nous avons présenté sur la figure IV-3, les spectres Raman de nos échantillons d'oxyde de zinc dopé au cobalt à une température de dépôt de 350 °C.

Nous remarquons clairement l'effet du taux de dopage au Manganèse sur les spectres de diffusion Raman de nos couches minces. La bande autour de 437 cm⁻¹ du mode à haute fréquence E₂ est toujours présente sur le spectre avec le dopage, cela indique que nous avons la structure cristalline wurtzite hexagonale [5,6] c'est-à-dire une bonne cristallinité. Le déplacement Raman autour de 304 cm⁻¹ est trois fois plus que celui du mode à basses fréquences des phonons E₂ du ZnO cristallin (101 cm⁻¹) [7]. Par ailleurs, certaines des bandes de MnO qui sont situées à 523, 574 et 647 cm⁻¹ [8], ceux de Mn₃O₄ à 317, 370 et 738 cm⁻¹ [8], et ceux de MnO₂ à 379, 491, 520, 631 et 738 cm⁻¹ [9], apparaissent sur le spectre Raman de notre échantillon, précisément celles autour de 523 et 574 cm⁻¹.

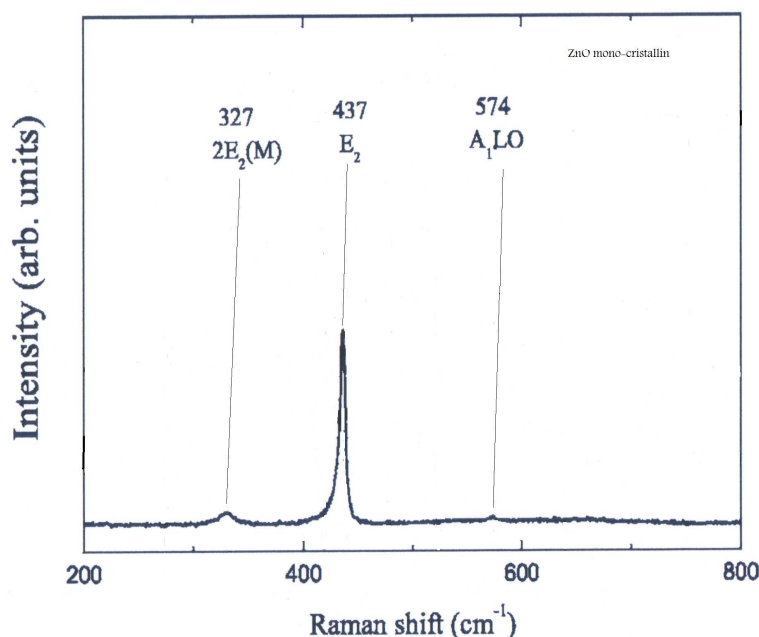


Figure IV-4: Spectre Raman du ZnO monocristallin (coté face c) excité par un laser $\lambda=488\text{nm}$ [10].

La figure IV-4, est représentée à titre de comparaison. Nous remarquons l'absence des pics $A_1(\text{TO})$ à 381 cm^{-1} et $E_1(\text{TO})$ à 407 cm^{-1} qui sont inactives cela confirme que nos couches sont du coté face c.

Le pic ou mode apparent autour de 524 cm^{-1} , indique la contribution du manganèse à la structure cristalline. En effet, cette contribution à 524 cm^{-1} a été détecté par d'autres groupes [7], pour le dopage du ZnO uniquement par du Mn ou le codopage; d'où il est raisonnable de corrélérer ce mode aux vibrations locales du Mn [10].

Nous remarquons sur les spectres Raman représentés sur la figure IV-3, que l'influence du dopage est remarquable sur les mêmes dépôts et sur les deux types de substrats (verre et silicium). Nous insisterons sur le mode E_2^{high} autour de 437 cm^{-1} , caractérisant la structure hexagonale wurtzite de la matrice hôte du ZnO pure. Nous remarquons qu'en augmentant le taux de dopage par du Mn, ce dernier dégrade la structure cristalline hôte est cela en se substituant aux atomes de Zn [11,12].

Dans les alliages semiconducteurs, les atomes substitutionnels non seulement induisent un désordre topologique mais aussi un désordre structural. Par ailleurs ces désordres résultent principalement par la brisure de la symétrie de translation impliquant la contribution des phonons ($q \neq 0$) au spectre Raman. En effet, dans un cristal idéal, à cause de la conservation du moment,

seulement les phonons du centre de la zone de Brillouin ($q=0$) peuvent être observés par la diffusion Raman. Comme le cristal devient alliage, les phonons peuvent être confinés dans l'espace suivant les fluctuations du potentiel créé par le désordre de l'alliage, qui donne naissance à la relaxation de la règle de sélection $q=0$ dans la diffusion Raman; d'où la longueur de corrélation spatiale des phonons dans les alliages devient limitée et ainsi conduit aux bandes larges et asymétriques des spectres Raman [13, 14].

Afin de vérifier nos hypothèses citées plus haut sur l'influence du taux de dopage sur la microstructure nous avons déconvolué en deux gaussiennes, la bande du spectre Raman entre 480 à 620 cm^{-1} ; le choix des gaussiennes est lié au désordre structural et topologique existant dans ce genre de dépôt. Un exemple de telle déconvolution est représenté sur la figure IV-5.

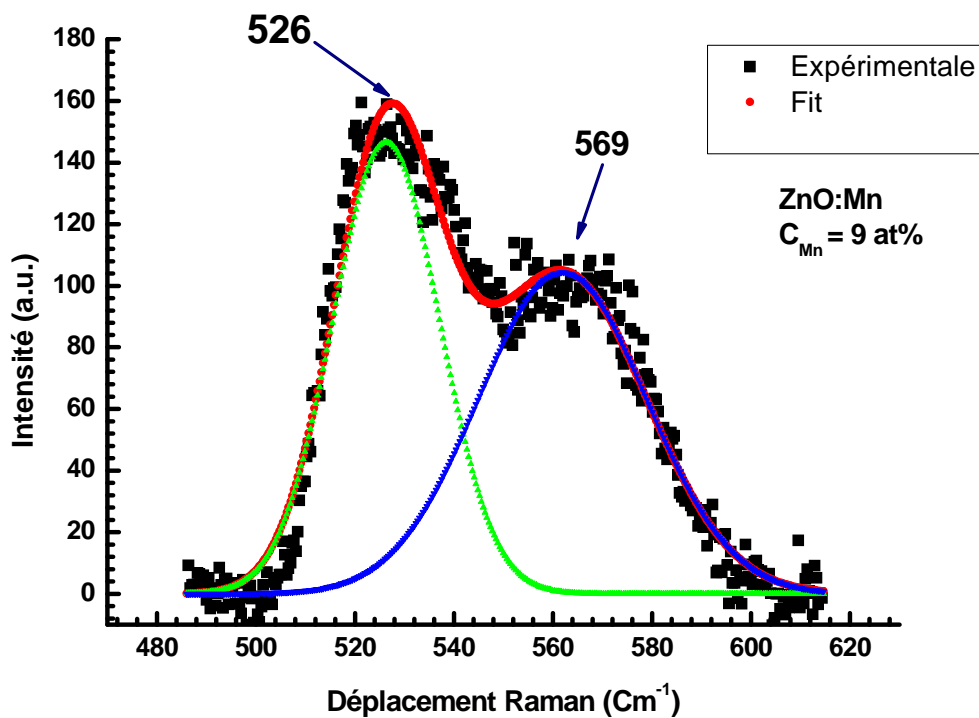


Figure IV-5: Exemple de déconvolution en deux gaussiennes de la bande s'étalant de 480 à 640 cm^{-1} .

Nous avons résumé les résultats de la déconvolution sur le tableau IV-4.

| C_{Mn}(at%) | Position (cm⁻¹) | FWHM (cm⁻¹) |
|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | --- | --- |
| | 573 | 41.10 |
| 1 | 527.72 | 22.02 |
| | 567.19 | 40.00 |
| 3 | 525.52 | 24.17 |
| | 561.62 | 44.93 |
| 5 | 524.30 | 28.00 |
| | 561.77 | 38.83 |
| 7 | 526.36 | 25.45 |
| | 562.00 | 40.04 |
| 9 | 526.69 | 25.66 |
| | 569.25 | 44.32 |
| 11 | 524.21 | 26.4 |
| | 563.10 | 42.89 |
| 13 | 526.35 | 24.86 |
| | 564.43 | 45.83 |

Tableau IV-4: Résumé des résultats de la déconvolution de nos échantillons.

Nous remarquons clairement l'influence du taux de dopage sur la microstructure de nos films. Nous notons le déplacement vers les petits nombres d'ondes des pics Raman de l'échantillon dopé avec un taux de Mn. Par ailleurs la largeur à mi-hauteur de contributions du manganèse et celle des modes phonons A_1 (LO) lié à structure hôte originelle du ZnO; diminuent avec l'augmentation de la concentration du manganèse; cela est lié à la croissance du désordre causé par la substitution des atomes de Zn par ceux du Mn.

III- Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR):

Les figures IV-6, représentent les spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de nos couches minces ZnO : Mn.

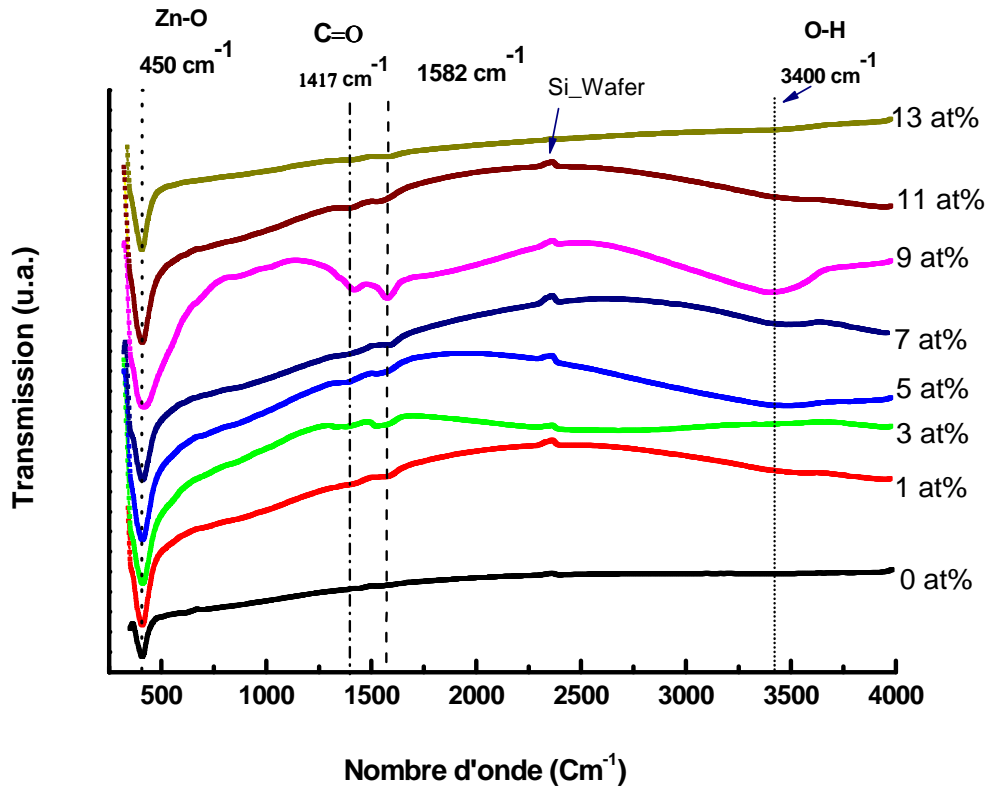


Figure IV-6: Spectres d'absorption infrarouge (FTIR) de nos films de ZnO : Mn déposé avec différents taux de dopage.

Nous avons présentés sur les figures IV-6, les signatures apparentes sur tout nos couches minces de ZnO:Mn, en absorption infrarouge. Deux bandes principales sont observées entre 1400 et 1650 cm^{-1} , correspondant aux modes d'étirement (stretching) symétriques et asymétrique des groupes carboxyle (C=O); un schéma de principe est représenté sur la voir figure IV-15.

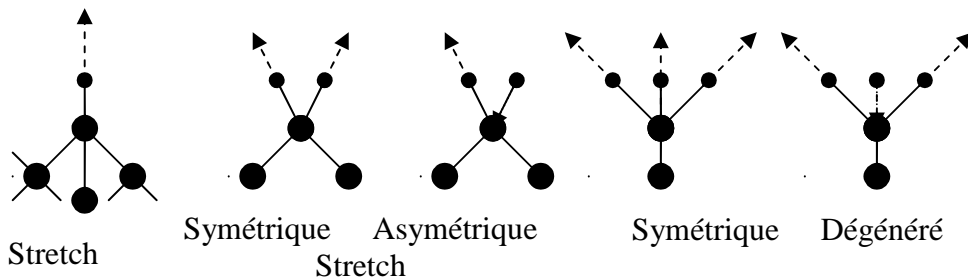


Figure IV-7: Schéma du mode d'étirement (stretching) le long de l'axe de la liaison entre deux atomes.

La bande d'absorption autour de 3400 cm^{-1} est due au mode d'étirement (stretching) des liaisons O-H, nous remarquons par contre la contribution des liaisons O-H autour 2550 cm^{-1} cela suggère que l'origine de ces O-H est due aux solvants impliqués dans les préparations de nos solutions et quelque peu de l'eau adsorbé après dépôt. La bande autour de 2900 cm^{-1} est principalement due au mode (stretching) des liaisons C-H (acétate). Par ailleurs l'absence de la bande entre 2300 et 2400 cm^{-1} indiquant l'existence de molécules CO_2 de l'air ambiant rapporté par d'autres groupes de recherche, est absente sur tous nos spectres FTIR; cela indique la qualité de nos dépôts [15,16]. Aussi la bande de déformation de la liaison C=O peut être observé autour de 1000 cm^{-1} . Sur tous nos spectres, la contribution des liaisons Zn-O et (Zn, Mn)- O apparaissent entre 450 et 500 cm^{-1} qui sont les modes optique des phonons actives en infrarouge [15, 17,18].

IV- Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis:

La figure IV-8, représente les spectres de transmission et de réflexion d'une couche mince de ZnO:Mn déposée à 350°C et au taux de 3 at% de Mn.

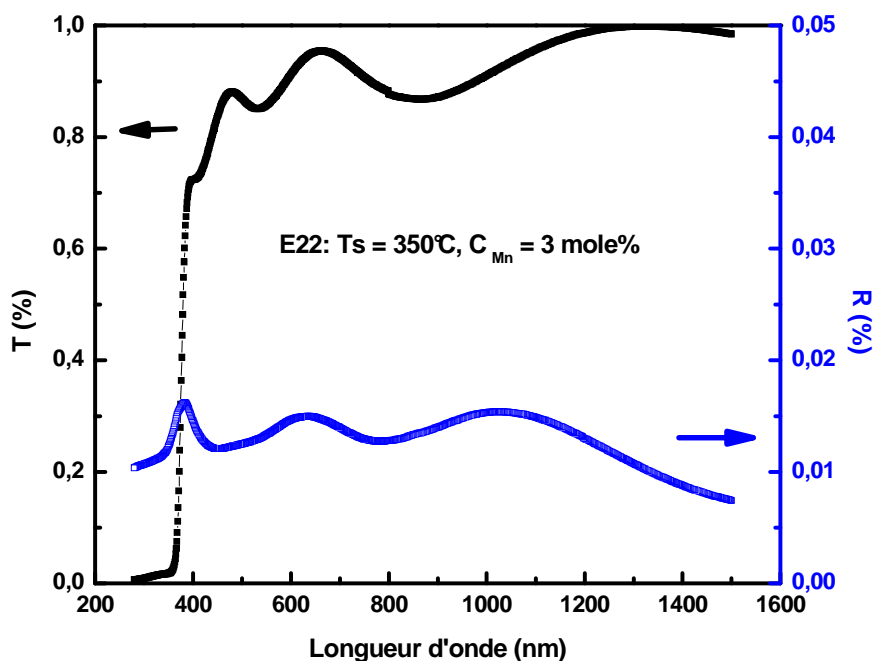


Figure IV-8: Spectres typiques de transmission et de réflexion optique.

Nous avons noté que tous les spectres de transmission de nos couches minces de ZnO:Mn avec les différents taux de dopage, sont fortement transparentes avec une transmittance dépassant les 90% dans le domaine visible. De la même manière, la réflectivité est inférieure à 10% dans le visible, pour les mêmes films. Cela indique la bonne qualité de nos films due à une faible diffusion de la lumière ou aux pertes d'absorption.

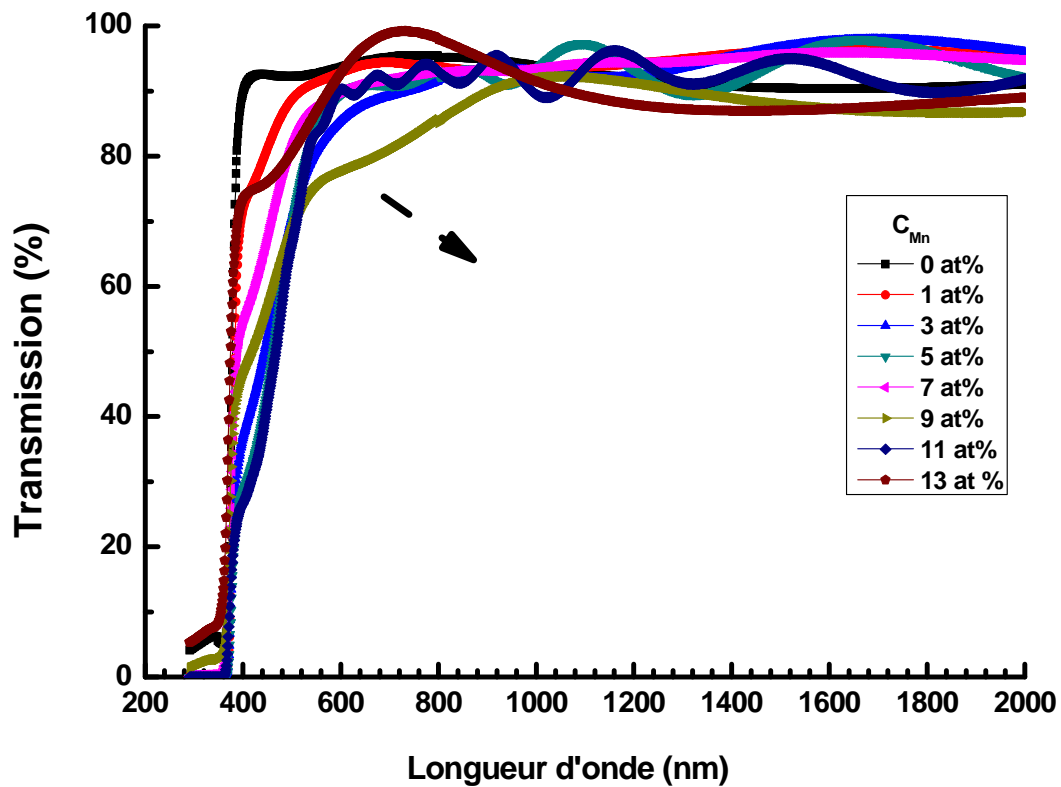


Figure IV-9: Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO : Mn, effet du taux de dopage.

Nous avons représenté sur la figure IV-9, les spectres de transmission optique de nos films de ZnO dopé au Mn en faisant varier le taux de dopage du Mn dans nos couches. Nous remarquons leur transparence dans la gamme spectrale du visible et le maximum de la transmittance diminue en faisant augmenter le taux de dopage. La décroissance de la transmittance est causée aussi par la diffusion des photons aux joints de grains qui sont due à la présence du manganèse. Cela a été aussi rapporté par d'autres auteurs [19]. Du 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 et cela en augmentant le taux de dopage. Ce qui est en corrélation avec le changement des valeurs du gap optique E_g . Le maximum de la transmittance diminue avec l'augmentation de la température du substrat dans la gamme spectrale de l'ultra-violet.

Près du bord d'absorption, α est exprimée par l'expression:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right]$$

Où d est l'épaisseur, R : la réflexion, T : la transmission.

Le gap optique est estimé en utilisant l'expression de Tauc [20]:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^m$$

Où $m=2$ est attribué aux transitions indirectes. 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 la figure IV-18.

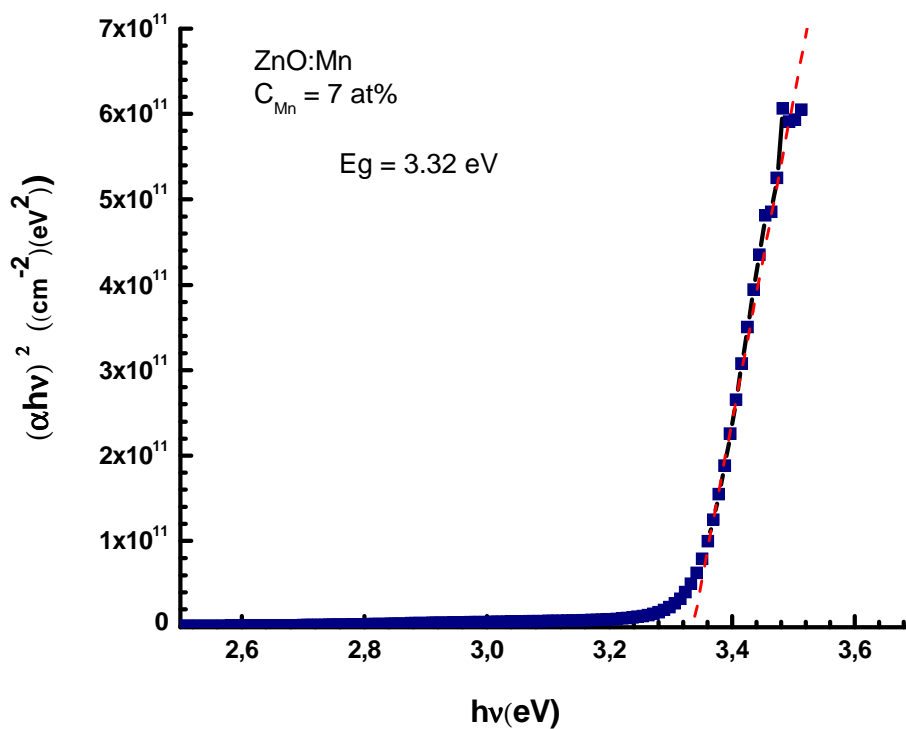


Figure IV-10: Exemple d'extrapolation de la partie linéaire vers l'axe des énergies pour l'obtention du gap optique.

Nous avons représenté sur le tableau IV-10, les valeurs du gap optique E_g obtenues à partir des spectres de réflexion et de transmission.

| C_{Mn} (at%) | Epaisseur (Å) | E_g (eV) |
|----------------|---------------|------------|
| 0 | 8018.77 | 3.28 |
| 1 | 4794.23 | 3.28 |
| 3 | 4899.5 | 3.30 |
| 5 | 7499 | 3.32 |
| 7 | 5672.61 | 3.32 |
| 9 | 4840.5 | 3.31 |
| 11 | 8343.9 | 3.36 |
| 13 | 5583 | 3.32 |

Tableau IV-10: Valeurs du gap optique de nos films minces de ZnO:Mn.

Nous remarquons une variation substantielle des valeurs du gap optique E_g de nos couches, représentés sur la figure IV-11, pour plus de clarté.

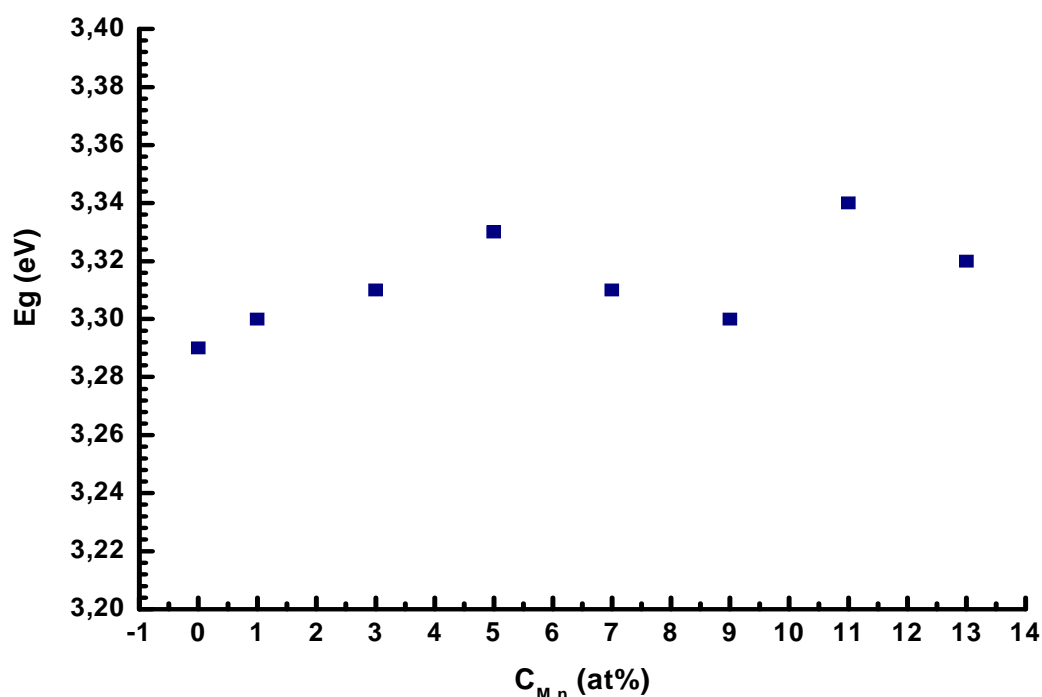


Figure IV-11: Variation du gap optique E_g avec le taux de dopage.

Les plus importantes variations du gap optique du ZnO cristallin cité par différents auteurs, sont : 3.1, 3.2 et 3.3 eV [21]. La variation des valeurs du gap de nos couches minces est due généralement aux contraintes induites lors du dépôt et l'effet marquant des dopants [22].

Nos valeurs du gap optique variant entre 3.2 à 3.3 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 [22], suggérant la présence de dopants et des

vacances (vides) laissés par les atomes du réseau primaire. L'augmentation du gap optique avec le taux de dopage C_{Mn} dans les systèmes Mn-ZnO a aussi été rapportée par Fukumara et al [23].

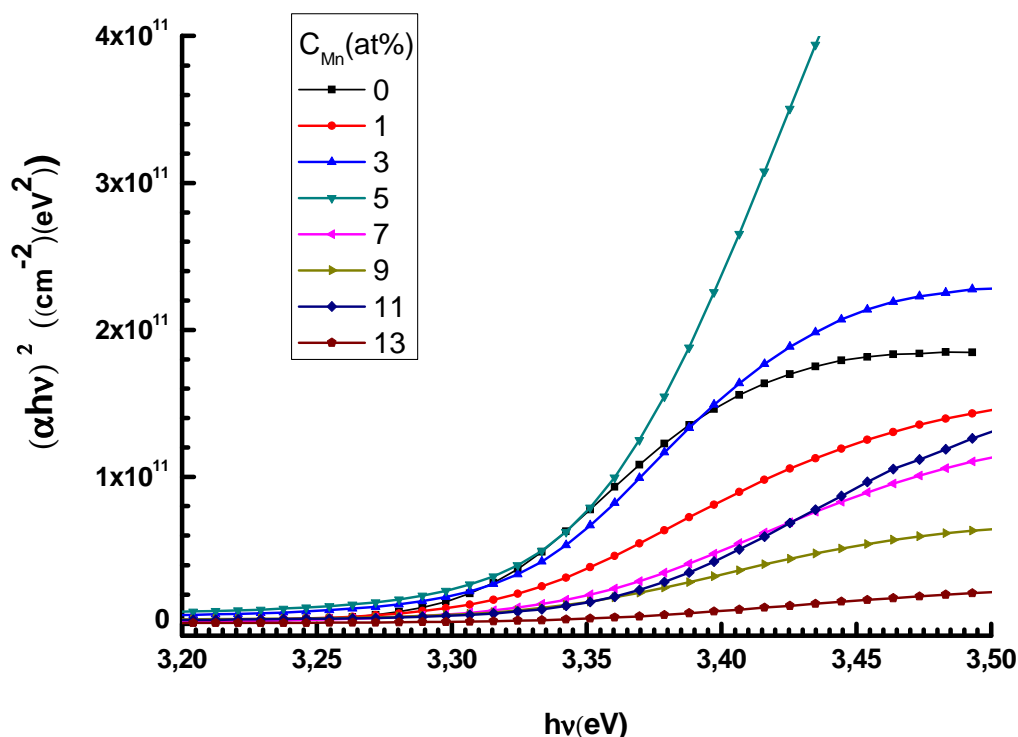


Figure IV-12: Effet du taux de dopage sur le gap calculé selon Tauc et al [29].

Le changement systématique de E_g avec C_{Mn} suggère une substitution uniforme des ions de Zn par ceux des ions de Mn dans le réseau [23,24] (voir la figure IV-12). Ce même phénomène peut aussi être interprété par l'interaction due à l'échange de spins entre la bande sp et les spins localisés des ions des métaux de transition [25,26]. En accord avec l'effet Burstein-Moss [27], le gap optique augmente avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charges et cela a été confirmé par les mesures électriques effectuées sur nos échantillons qui affirme le caractère très résistifs de nos couches.

Références:

- [1]- P.Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, F. Garoi , M. Filipescu, Appl. Surf. Science 256(2010) p1807-1811.
- [2]- Look, D.C., D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, et al., Applied Physics Letters, 2002. 81(10): p. 1830-1832.
- [3]- Kang, H.S., B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, et al., Applied Physics Letters, 2006. 88(20).
- [4]- Ozgur, U., Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, et al., Journal of Applied Physics, 2005. 98(4): p. 041301-103.
- [5]- J.B.Wang, G.J.Huang, X.L.Zhong, L.Z.Sun, Y.C.Zhou, and E.H.Liu, Appl.Phys.Lett, 88 (2006) 252502.
- [6]- C.X.Xu, X.W.Sun, X.H.Zhang et al, Nanotechnology. 15 (2004) p856.
- [7]- J.M.Calleja and M.Cardonna, Phys.Rev.B16 (1977) p3753.
- [8]- C.Julien, M.Massot, R.B.Hadjean, S.Franger, S.Bach and J.P.P.Ramos, Solid State Ionics, 159 (2003) p345.
- [9]- Y.Liu, Z.Liu and G.Wang, Appl.Phys.A:Mater.Sci.Process. 76 (2003) p1117.
- [10]- C.L.Du, Z.B.Gu, G.X.Cheng et al, J.Appl.Phys. 99 (2006) 123515.
- [11]- J.B.Wang, H.M.Zhong, Z.F.Li and Wei Lu, J.Appl.Phys. 97 (2005) 086105.
- [12]- M.F.Cerqueira, A.G.Rolo, T.Viseu et al , Phys.Status.Solidi C7, N°9 (2010) p2290-2293.
- [13]- L.Y.Lin, C.W.Chang, W.H.Chen et al, Phys.Rev.B69, (2004) 075204.
- [14]- P.Parayanthal and F.H.Pollak, Phys.Rev.Lett, 52 (1984) p1822.
- [15]- S. Senthilkumaar, K.Rajendran, S.Banerjee, T.K.Chini and V. Sengodan; Materials Science in Semiconductor Processing, 11 (2008) p6-12.
- [16]- J. Alaria, P.Turek, M.Bernard, M.Bouloudenine et al, Chem.Phys.Lett 337-41 (2005) p415.
- [17]- Ghulam Hussain, J.Chem.Soc.Pak, Vol 31, N°5 (2009) p718.
- [18]- W. B. Mi, H. L. Bai et al, J. Appl.Phys. 101 (2007) 023904.
- [20]- R.Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » J. Phys. E : Sci. Instrum. : **16**, 1214 (1983).
- [21]- 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.
- [22]- V.Srikant and D.R.Clarcke, J.Appl.Phys.83 (1998) p5447, and references therein.
- [24]- S. Ramachandran, A.Tiwari, J.Narayan and J.T.Prater, Appl.Phys.Lett. 87 (2005) 172502.

[25]- Y.R.Lee, A.K.Ramdas, R.L.Aggarwal, Phys.Rev.B38 (1988) p10600.

[26]- R.B.Bylsma, W.M.Becker, J.Kossut and U.Debska, Phys.Rev.B33 (1986) p8207.

[27]- H.T.Cao, Z.I.Pei, J.Gong, C.Sun, R.F.Huang, L.S.Wen, Surf.Coat.Technol. 184 (2004) p84.

Conclusion

"La raison se prononce dans un sens, l'événement solutionne dans l'autre, et l'homme continue gravement à tirer des conclusions et à émettre des pronostics".

Georges Courteline ; La Philosophie de Georges Courteline

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés de couches minces d'oxyde de zinc dopé au manganèse. Pour réaliser ces dépôts, nous avons montée et optimisé la technique dite: spray pyrolysis ultrasonique. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration.

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées : la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) complétée par la spectroscopie de diffusion Raman pour l'étude de la microstructure, la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques.

Les résultats des mesures de spectroscopie de diffusion Raman sont en bonne corrélation avec ceux de la DRX. Les spectres Raman présentent les principaux pics de la structures hexagonale wurtzite du ZnO: $E_2(\text{high})$ autour de 437cm^{-1} , $E_2(\text{low})$ autour de 328 cm^{-1} et $A_1(\text{LO})$ autour 574 cm^{-1} . La signature du manganèse apparaît très bien sur ces spectres Raman, représenté par le pic autour de 524 cm^{-1} . Nous avons remarqué aussi que l'augmentation du taux de dopage par le Mn conduit au désordre de la structure cristalline du ZnO et cela est indiqué par les valeurs de la largeur à mi hauteur des gaussiennes représentant les contributions des différents modes au spectre Raman.

Les mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR nous ont renseigné sur la présence de certaines contributions tels que le C=O, O-H, CO₂ et le C-H qui sont due principalement à la composition chimique de éléments précurseurs et solvants.

Les mesures optiques, transmission et réflexion, montrent que nos échantillons sont très transparents dans le visible dépassant les 90% en transmission; cela indique la bonne qualité de nos films due à une faible diffusion de la lumière ou aux pertes d'absorption. Le maximum de la transmittance diminue en faisant augmenter le taux de dopage. La décroissance de la transmittance est causée aussi par la diffusion des photons aux joints de grains qui sont due à la présence du manganèse.

Conclusion

Du 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 et cela en augmentant le taux de dopage. Ce qui est en corrélation avec le changement des valeurs du gap optique E_g .

Nos valeurs du gap optique variant entre 3.2 à 3.3 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, suggérant la présence de dopants et des vacances (vides) laissés par les atomes du réseau primaire. Le changement systématique de E_g avec C_{Mn} suggère une substitution uniforme des ions de Zn par ceux des ions de Mn dans le réseau.

Par ailleurs, nous avons démontré que l'influence du choix du substrat est très importante dans la croissance de nos films minces nanostructurés de ZnO.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la technique spray pyrolysis ultrasonique est une technique bien adaptée à l'élaboration de couches minces nanostructurés de ZnO dopées de *bonnes* qualités magnéto-optoélectroniques.