

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables

THESE

Présentée par

BEDIA Asma

Pour obtenir le diplôme de
DOCTEUR EN PHYSIQUE
Spécialité : Physique énergétique et matériaux

Sur le thème

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOSTRUCTURES D'OXYDE DE ZINC (ZnO) POUR DES DISPOSITIFS A APPLICATIONS BIOMEDICALES

Soutenue publiquement le 09 /05 /2015, devant le Jury composé de

Président	CHABANE SARI Nasreddine	Professeur	U. Tlemcen
Directeur de Thèse	BENYOUCEF Boumediene	Professeur	U. Tlemcen
Co-directeur de Thèse	AILLERIE Michel	Professeur	U. Lorraine-Metz
Examineurs	MALOUFI Nabila	Professeur	U. Lorraine-Metz
	KADOUN Abdedaim	Professeur	U. Sidi Belabbes
	BENOUAZ Tayeb	Professeur	U. Tlemcen

Je remercie en premier lieu Allah tout puissant de m'avoir accordé la puissance, la volonté, la patience et, m'a permis de connaître des scientifiques ayant contribué à l'achèvement de mon travail et à mes parents, qui grâce à leur soutien financier et morale, j'ai réalisé mon rêve.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans différents laboratoires : Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences de Matériaux (LM&ESM), de la Faculté des Sciences à l'USTO-Oran, Laboratoire Matériaux Optiques Photoniques et Systèmes (LMOPS), Supelec, Université de Lorraine-Metz France, et laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), Université de Lorraine-Metz France.

Je tiens à remercier en tout premier lieu mon directeur de thèse, le professeur Benyoucef Boumediene de l'Université de Tlemcen. Il m'a accueilli au sein de son groupe de recherche et il m'a donné l'opportunité de me former aux méthodes de recherche en énergies renouvelables et je lui en suis grandement reconnaissante. Je suis désormais bien armée pour travailler dans le monde de la recherche des matériaux et des énergies renouvelables.

J'adresse de chaleureux remerciements à mon co-directeur de thèse, à Monsieur Aillerie Michel, professeur des Universités de Lorraine-Metz, qui, malgré ses nombreuses occupations, a accepté de prendre la direction de cette thèse en cours de route, transformant ainsi les difficultés rencontrées en une expérience enrichissante. Je le remercie pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.

Je désire grandement remercier madame Maloufi Nabila, professeur des Universités de Lorraine-Metz, pour m'avoir dirigé sur ce travail et pour m'avoir fait confiance tout au long de ces deux dernières années. Ses remarques pertinentes, son ouverture d'esprit, sa franchise, sa gentillesse sont autant d'éléments qui m'ont permis d'atteindre mes objectifs dans la recherche scientifique.

Je remercie tous les membres de mon jury de thèse, dont le professeur Benouaz Tayeb de l'Université de Tlemcen et le professeur Kadoun Abdedaim de l'Université de Sidi Belabbes pour avoir accepté d'être examinateurs. Je remercie particulièrement le professeur Chabane Sari Nasr-Eddine, de l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté d'être président de mon jury.

Je remercie Monsieur le professeur Hamzaoui Saad, Directeur du Laboratoire de microscopie électronique et sciences de matériaux (LM&ESM), de la Faculté des Sciences à l'USTO-Oran pour m'avoir accueilli au laboratoire. Je lui suis également reconnaissante pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, sa franchise et sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

Bien sûr, atteindre ces objectifs n'aurait pas été possible sans l'aide des membres du laboratoire LMOPS, Frédéric Genty, Sidi Ould Saad Hamady, Patrice Bourson, Samuel Margueron, Hadrien Chaynes, Jean-Claude Petit, Thomas Kauffmann et David Chapron à qui j'adresse mes remerciements. Je tiens également à remercier toute l'équipe du laboratoire LEM3, en particulier Olivier Perroud pour les mesures de DRX. J'adresse de sincères remerciements à l'équipe du laboratoire de LM&ESM en particulier à M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali.

Mes dernières pensées iront vers ma sœur et mes frères, et surtout à mes parents, qui m'ont permis de poursuivre mes études jusqu'à ce jour.

Mes remerciements vont également à mes collègues du laboratoire sans exception, et à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, par leurs conseils, leurs suggestions et par leurs encouragements, à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Remerciements

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Oxyde de zinc : Généralités	4
I.1 Propriétés du ZnO.....	5
I.1.1 Propriétés structurales.....	6
I.1.2 Structure électronique de bande.....	8
I.1.3 Propriétés optiques et luminescence.....	9
I.1.4 Propriétés électriques.....	10
I.1.5 Propriétés magnétiques.....	15
I.1.6 Défauts intrinsèques.....	11
I.2 Domaines d'applications du ZnO.....	13
I.2.1 LED/nanoLED/Laser.....	13
I.2.2 TCO (transparent conducting oxide)	14
I.2.3 Piézoélectricité.....	14
I.2.4 Capteurs de gaz.....	15
I.2.5 Spintronique.....	15
I.2.6 Biocapteur.....	15
I.3 Synthèse du ZnO en couche mince.....	16
Références.....	17
Chapitre II. Techniques Expérimentales : Elaboration et Caractérisation.....	21
II.1 Technique d'élaboration des nanostructures de d'oxyde de zinc (ZnO).....	21
II.2 Technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive " spray pyrolyse.....	23
II.2.1 Principe de la technique.....	23
II.2.2 Equipement de la technique.....	23
II.2.3 Procédure expérimentale.....	24
II.3 Méthodes de caractérisations.....	27
II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	27
II.3.2 Analyse par diffraction des rayons X.....	29
II.3.3 Spectroscopie Raman.....	33
II.3.4 Spectroscopie photoluminescence (PL)	35
II.3.5 Spectroscopie ultraviolet-visible- infrarouge (UV-VIS-IR)	37
II.3.6 Caractérisation électrique.....	40
Références.....	42
Chapitre III. Propriétés physiques de nano-pyramides ZnO.....	44
III.1. Préparation des échantillons.....	45

III.2 Propriétés morphologique et chimique.....	46
III.2.1 Analyse MEB.....	46
III.2.2 Analyse EDX.....	48
III.3 Propriétés structurales.....	49
III.3.1 Diffraction des rayons X.....	49
III.3.2 Figures de pôles.....	51
III.3.3 Spectroscopie Raman.....	52
III.4 Propriétés optiques.....	55
III.4.1 Spectrophotométrie UV-VIS-IR.....	55
III.4.2 Photoluminescence PL.....	61
III.5 Propriétés électriques.....	62
Références.....	65
Chapitre IV. Effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques du ZnO.....	68
IV.1 Effet de l'épaisseur sur la Transmission, la réflexion et l'absorbance.....	68
IV.2 Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.....	70
IV. 3 Dispersion de l'indice de réfraction.....	72
IV. 4 Détermination des constantes diélectriques.....	73
Références.....	75
Chapitre V. Elaboration et caractérisation des couches minces du ZnO dopé Cu.....	76
V.1 État de l'art : dopage p du ZnO par substitution.....	76
V.2 Préparation des échantillons.....	80
V.3 Propriétés morphologiques.....	81
V.4 Propriétés structurales.....	82
V.4.1 Diffraction des rayons X.....	82
V.4.2 Spectroscopie Raman.....	84
V.5 Propriétés optiques.....	86
V.5.1 Spectrophotométrie UV-VIS-IR.....	86
V.5.2 Photoluminescence PL.....	90
Références.....	96
Conclusion générale.....	100
Annexe	
Publications	
Communications	
Résumé	

Introduction générale

À l'heure actuelle, des recherches intenses ont été relancées sur l'étude de l'oxyde de zinc (ZnO), en raison de sa disponibilité à la surface de la Terre, son non-toxicité et de sa propriété fondamentale attractive. Le ZnO est un semiconducteur II-VI, présente une structure hexagonale Wurtzite stable dans des conditions ambiantes. Le ZnO se présente comme un excellent émetteur de lumière dans l'Ultra-Violet (UV), notamment grâce à sa grande valeur d'énergie de bande interdite (3.37 eV à température ambiante).

Le ZnO possède d'excellentes propriétés électriques, catalytiques et optiques, qui lui confèrent un potentiel d'exploitation dans de nombreux domaines d'applications en optoélectronique y compris photodétecteurs [1], les diodes électroluminescentes (DEL), dispositifs laser [2] et comme contacts électriques transparents pour les applications en photovoltaïque. En outre, les couches minces du ZnO sont largement utilisées comme capteurs de gaz en raison de leur bonne propriété de détection et rentable par la voie de synthèse [3].

Récemment, les nanostructures de l'oxyde de zinc ont attiré de nombreuses attentions dans l'application des biomédicales avec de nombreux avantages, y compris la non-toxicité, la compatibilité biologique, la stabilité chimique, le taux de transfert d'électrons rapides, la préparation facile et le point isoélectrique (IEP) élevé [4,5]. Le point isoélectrique du ZnO est de l'ordre de 9.5 [6], ce qui lui permet d'immobiliser les biomolécules de faibles IEP (protéines, ADN...) par adsorption électrostatique dans des solutions tampons appropriées [7,8] et, donc il est adapté pour les appareils intégrant sur ou dans le corps humain. Le ZnO présente une propriété piézoélectrique générant l'électricité par le mouvement des surfaces organisées tels que le mouvement du corps, l'étirement musculaire, les vibrations (comme acoustique / d'ondes

ultrasonores) et l'énergie d'écoulement du sang, d'où il est utilisé comme des nanocapteurs piézoélectrique [9]. D'autres possibilités sont aussi offertes par le dopage du ZnO par les matériaux de transition tels que Mn, Fe, Co, Ni, Cu dans l'électronique du spin.

On retrouve ainsi du ZnO sous diverses formes, massif ou nanostructures tels que les nanofils, les nanobelts, les nanotiges et les nanowalls... peuvent être synthétisés sur différents substrats [10]. Il existe de nombreuses méthodes de synthèse des nanostructures du ZnO tels que la méthode sol gel, la méthode chimique humide, le dépôt chimique et physique en phase vapeur, la méthode vapeur-liquide-solide, la pulvérisation cathodique et le spray pyrolyse... [11-14].

Ce travail de thèse a pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension du matériau ZnO et en particulier de ces propriétés optiques et électriques dans le but de l'application dans le domaine biomédical. Les différentes caractérisations qui ont été réalisées ont eu pour but de mieux appréhender les différents phénomènes physiques à l'œuvre dans le matériau principalement pour mieux comprendre et peut être maîtrisé le dopage de type p. Ce travail est organisé de la manière suivante:

Le chapitre 1 est consacré aux descriptions des propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde de zinc, où une recherche bibliographique touchant les principales propriétés de l'oxyde de zinc a été apportée.

Le deuxième chapitre est entièrement consacré à la technique de croissance et aux différentes techniques de caractérisations structurales et physiques de nos échantillons. Nous y décrirons la technique de synthèse "spray pyrolyse". Les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales et physiques comme la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman, la photoluminescence (PL), la spectrophotométrie UV-VIS-IR et l'effet Hall y seront abordés.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons à la synthèse des nanostructures d'oxyde de zinc sur substrat de verre par la technique spray pyrolyse. Les résultats de leurs caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques y seront présentés.

Le quatrième chapitre traite l'effet de l'épaisseur de la couche sur les propriétés optiques des couches minces du ZnO étudiées par l'absorption et la transmittance optique.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des couches minces du ZnO dopé avec Cu. Pour cela, des différentes séries des échantillons ont été réalisées avec des différentes concentrations du cuivre ainsi que les résultats obtenus des caractérisations structurales, morphologiques et optiques y seront discutés.

Chapitre I. Oxyde de zinc : Généralités

Ce premier chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de zinc. Dans une première partie, nous nous intéressons à un état de l'art de ses principales propriétés telles que sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques, ses caractéristiques électriques et optiques. Puis nous poursuivons en présentant les domaines des applications de l'oxyde de zinc. Enfin nous terminons ce chapitre par la synthèse du ZnO en couche mince

Oxyde de Zinc « ZnO » Bref historique

L'oxyde de zinc (ZnO), se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. C'est un semiconducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stoechiométrie. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain. Les principales applications de l'oxyde de zinc sont encore aujourd'hui situées dans les domaines de l'industrie du pneu (36%), des céramiques (26%), et chimique (fabrication de stéarates, phosphates) (20%), dans l'alimentation animale (12%) et dans la peinture (3%). Les 3% restant sont employés dans les domaines de l'électronique (bobine ferrite, résistors variables ou varistors), pour le bout des allumettes et l'industrie pharmaceutique.

Dès les années 1920, le ZnO était également utilisé en tant que transducteur dans les récepteurs des premières radios sans fil (effet piézoélectrique). Le ZnO a été

étudié de manière importante depuis le début des années 1950 avant d'être relativement délaissé dans les années 1970. La renaissance du ZnO a eu lieu à partir de 1995 lors de l'obtention des émissions laser UV dans des couches minces du ZnO à température ambiante [15] et elle a également été poussée par l'intérêt technologique pour ses couches minces et ses nanostructures. Dans le domaine de l'optoélectronique, le ZnO est vu comme un concurrent direct du GaN, matériau avec lequel il partage de nombreuses propriétés tant structurales qu'électroniques. A l'heure actuelle, l'intérêt sur l'obtention des couches minces et des nanostructures du ZnO a augmenté comme le montre le nombre des articles scientifiques publiés ces dernières années (Figure I.1).

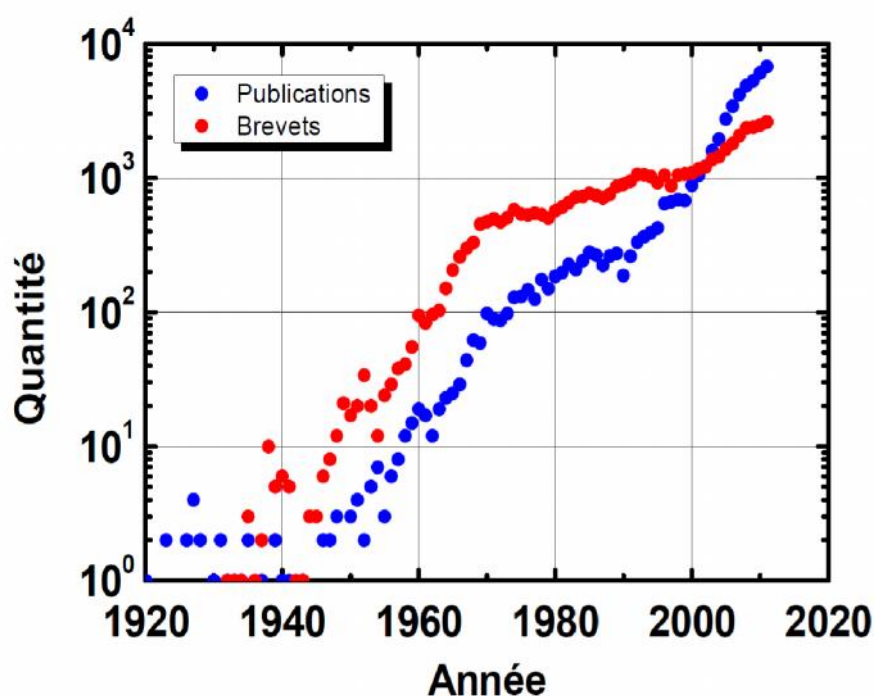


Figure I.1 Évolution du nombre de publications (bleu) et de brevets (rouge) par année et depuis 1920 jusqu'à 2011. Données concernant les publications obtenues à partir du moteur de recherche « Scopus » et pour les brevets à partir de la base de données « Orbit » [16].

I.1 Propriétés du ZnO

Dans ce paragraphe nous allons nous atteler à décrire succinctement les différentes propriétés connues du ZnO, que ce soit d'un point de vue cristallographique, électrique ou bien encore optique. H. Morkoç et U. Ozgur , C.

Jagadish et S. J. Pearton, ainsi que C. Klingshirn *et al.*, ont publié un état de l'art exhaustif des propriétés du ZnO dans un article de revue [17-19] ainsi que dans deux ouvrages [20, 21] dont nous rappelons ici quelques unes des plus importantes.

I.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. L'oxyde de zinc peut se présenter sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale B4, cubique de Zinc blende B3 ou la structure cubique de sel gemme métastable B1 (Rocksalt, même structure que le chlorure de sodium) qui se forme à haute pression (10-15 GPa).

A température et pression ambiante, le ZnO cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace $P6_3mc$. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction [0002] appelé également l'axe c. Les paramètres de la maille élémentaire sont $a = 0.32496$ nm, $c = 0.52042$ nm et $\beta = 120^\circ$ [19], avec un rapport de $c/a=1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1.633$) (Figure I.2) [17]. Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 .

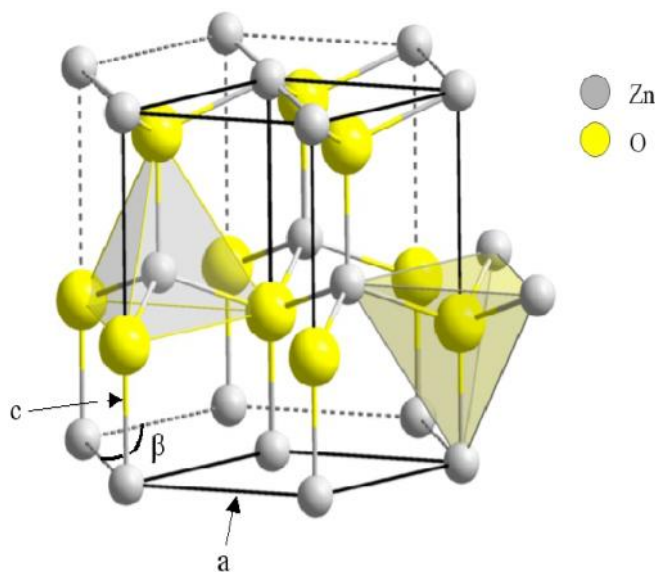


Figure I.2 Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O.

Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène (1.65 pour le Zinc et 3.44 pour l'oxygène). De plus la structure Wurtzite est non centro-symétrique. Le ZnO cristallisé sous cette forme a la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe c. La face zinc (Zn) est notée par convention (0001) ou (+c) tandis que la face oxygène (O) est notée (000-1) ou (-c). Cette structure polaire du ZnO, liée à sa structure Wurtzite, entraîne l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. Le ZnO possède ainsi une polarisation non nulle selon l'axe c, appelée polarisation spontanée, de valeur -0.05 C m^{-2} [22].

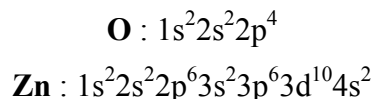
Réseau		Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille		a = 3.2499 Å c = 5.2060 Å c/a = 1.6019
Distance entre O²⁻ et Zn²⁺ ; les plus proche voisins		Suivant l'axe c d = 1.96 Å Pour les trois autres d = 1.98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre = 1.31 Å O neutre = 0.66 Å Zn ²⁺ = 0.60 Å O ²⁻ = 1.38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn ²⁺ = 0.70 Å O ²⁻ = 1.24 Å

Tableau I.1 Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.

Le tableau I.1 présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes du zinc et de l'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [23], laissant des espaces vides de rayon 0.95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes du zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [24].

I.1.2 Structure électronique de bande

Le ZnO est composé d'atomes de Zinc et d'Oxygène appartenant au II et VI groupes du tableau des éléments périodiques. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure I.3 représente la structure de bande du ZnO non dopé. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ .

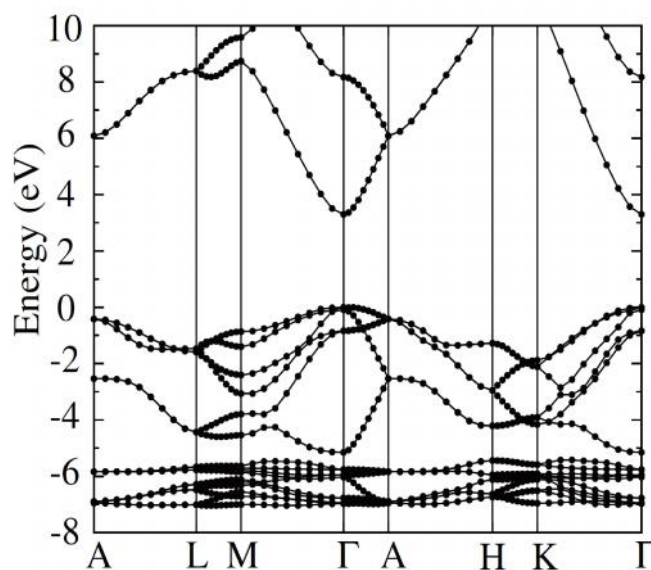


Figure I.3 Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [25]

La largeur de la bande interdite du ZnO sous la forme massive est de l'ordre de 3.37 eV [26]. Ce qui correspond à un seuil d'absorption proche à l'ultraviolet d'environ 380 nm. Cette caractéristique de ZnO est très importante en optique puisqu'un électron dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter en

émettant un photon UV. Une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ces deux particules sont liées par l'interaction de coulomb en formant une seule quasi-particule appelée l'exciton, d'une énergie estimée à 60 meV, cette énergie de liaison est supérieure à l'énergie thermique à 300 K qui est d'environ 25 meV, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement.

I.1.3 Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [27]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1.70 et 2.20 suivant les auteurs [28, 29]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [30, 31]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (*transparent conductive oxide*). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques du ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [32]. Fons *et al.* [33] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des couches du ZnO a été étudiée intensivement

en raison de son efficacité luminescente élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [34] et de plus, le ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

Les couches du ZnO peuvent être déposées par plusieurs techniques : épitaxie par jet moléculaire [35], pulvérisation magnétron [36], dépôt par ablation laser (PLD) [37]. Le but des recherches en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence. La plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation [38-40]. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte est provoquée par différents défauts intrinsèques dans le film du ZnO tels que les lacunes d'oxygène ou le zinc interstitiel [41, 42].

I.1.4 Propriétés électriques

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semiconducteur de type n. Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [43].

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une large gamme de 10^{-4} - 10^{12} Ω cm [44-47]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques. X.L. Xu et *al.* [44] et T.K. Subramanyam et *al.* [45] ont montré une évolution différente de la résistivité électrique du ZnO en couches minces en fonction de la température du dépôt.

La résistivité électrique dépend du nombre des porteurs libres et de leur mobilité. Selon le mode de préparation, on peut obtenir des mobilités différentes. M. Bouderbala et *al.* [47] ont montré que la mobilité dépend de la température du recuit in-situ et de la taille des cristallites du ZnO. Lorsque la température augmente de 160 °C à 300 °C, la mobilité du ZnO passe environ de 10 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 22 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ alors que la taille des cristallites augmente de 145 nm à 275 nm. Au

delà de 300 °C, les auteurs constatent d'une part que la mobilité diminue de $22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et d'autre part que la taille des cristallites diminue de 275 nm à 270 nm.

I.1.5 Propriétés magnétiques

Les couches minces du ZnO dopé avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés “ Semi-conducteurs magnétiques dilués ” (DMS) [48]. En particulier, le but est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante.

Les principaux dopants susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques du ZnO sont les métaux de transitions. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice du ZnO avec des teneurs importantes (5% à 40 % suivant l'ion inséré) [49].

Par exemple, l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence [50].

I.1.6 Défauts intrinsèques

La fabrication des matériaux est un processus qui met en jeu une diversité des paramètres qui doivent être tous bien contrôlés pour aboutir à la synthèse des matériaux parfaits. En pratique, le contrôle de tous les paramètres est impossible, et par conséquent les défauts et les impuretés introduits de façon non intentionnelle doivent exister. Ces défauts ont un effet très important sur les propriétés des matériaux. Ils peuvent introduire des niveaux d'énergies supplémentaires dans la bande interdites, et peuvent aussi être donneurs ou accepteurs. La maîtrise du rôle des défauts et de leurs effets sur les propriétés du matériau est la clé de voûte de l'ingénierie des matériaux et reste toujours un champ d'études très vaste sur le plan théorique aussi bien que sur le plan expérimental.

Plusieurs travaux théoriques ont été effectués sur le calcul des niveaux d'énergie de différents défauts présents dans la structure de ZnO [51, 52]. Ils peuvent être classés en trois catégories :

- Les lacunes, lorsqu'un atome est éjecté de son site cristallin. Il existe ainsi la lacune d'oxygène (V_O) et la lacune de zinc (V_{Zn}).
- Les interstitiels, quand un atome occupe un site différent de celui attribué originalement : interstitiel d'oxygène (O_i) et interstitiel de zinc (Zn_i).
- Les antisites, si un atome d'oxygène (ou Zinc) occupe l'emplacement d'un atome de Zinc (ou oxygène) : Zn_O et O_{Zn}

On peut retenir de manière générale, que les défauts ayant l'énergie de formation la plus basse (et donc les plus favorables), sous des conditions riches en zinc, sont tous de type donneur : lacune d'oxygène V_O , zinc interstitiel Zn_i et zinc en antisite d'oxygène Zn_O . A l'inverse, sous conditions riches d'oxygène, les défauts les plus favorables sont tous de type accepteur : lacune de zinc V_{Zn} , oxygène interstitiel O_i et oxygène en antisite de zinc O_{Zn} . Les différents défauts intrinsèques de la maille cristalline induisent des niveaux d'énergie donneurs et accepteurs dans la bande interdite (BI) sont illustrés dans la figure I.4.

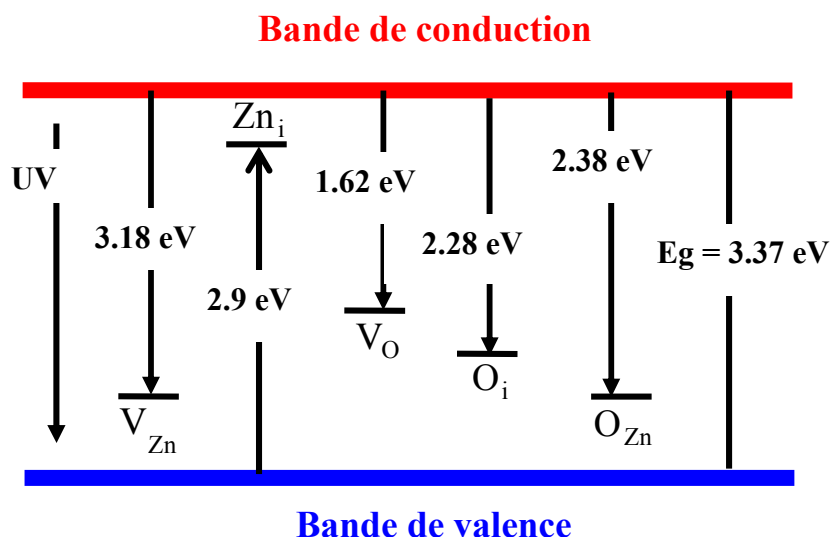


Figure I.4 Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts.

. Dans la structure hexagonale de type Wurtzite du ZnO, il existe deux types de défauts, les défauts profonds et peu profonds. Pour les défauts peu profonds, il y a ceux qui sont proches de la bande de conduction et ceux qui sont proches de la bande de valence et qui ont un effet sur les propriétés optoélectroniques du ZnO.

A température ambiante, les niveaux donneurs sont ionisés : $D \rightleftharpoons D^+ + e^-$. Il apparaît des électrons libres (e^-) dans la BC et des défauts (ou impuretés) ionisés (D^+) sur les niveaux donneurs. De même, à température ambiante, les électrons de la BV peuvent se fixer sur les niveaux accepteurs : $A \rightleftharpoons A^+ + h^+$. Ainsi, il apparaît des trous libres (h^+) dans la BV et des impuretés ionisées A^+ sur les niveaux accepteurs. Globalement, la concentration en défauts de type donneur est supérieure à la concentration en défauts de type accepteur. Ainsi, le ZnO est un semiconducteur de type n. Le dopage du ZnO peut être réalisé en injectant intentionnellement des impuretés. Les éléments du groupe III (B, Al, In, Ga) et / ou éléments du groupe IV (Pb, Sn) remplaçant le zinc ou un élément monovalent remplaçant l'oxygène et d'autres impuretés comme F, Cl et H sont utilisés comme des donneurs légers [19]. Le dopage de type p peut être effectué par les éléments du groupe IA ou VA en augmentant la concentration des défauts V_{Zn} , O_{Zn} par adsorption d'Oxygène.

I.2 Domaines d'applications du ZnO

Les domaines d'applications du ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses.

I.2.1 LED/nanoLED/Laser

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED), l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap de 367 nm qui se situe dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le spectre UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 meV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25 °C qui est de 20 meV, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la

lumière laser à partir des nanofils du ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser. La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tels que Mg permet de moduler la valeur du band-gap [53] et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de band-gap prédéfinies.

I.2.2 TCO (transparent conducting oxide)

Le domaine du photovoltaïque est aujourd'hui en pleine expansion. En effet, le problème préoccupant du réchauffement climatique combiné à la nécessité de diversifier les moyens de production d'énergie a poussé ces dernières années à l'amélioration des systèmes photovoltaïques. Comme nous l'avons vu précédemment ZnO possède un gap aux environs de 367 nm qui est donc situé dans le proche UV, ZnO est donc transparent dans le spectre visible. De plus, l'oxyde de zinc peut être dopé avec de forte concentration et on peut obtenir des conductivités électriques importantes de l'ordre de $10^{-4} \Omega \text{ cm}^{-1}$. Ces propriétés de transparence à la lumière visible et de bonne conductivité électrique sont très intéressantes pour les applications nécessitant des électrodes transparentes. L'oxyde de zinc est aussi envisagé comme matériau support dans les cellules solaires. En utilisant une surface nanostructurée de ZnO comme support, on peut envisager d'augmenter la surface effective de la cellule et d'en améliorer le rendement [54].

I.2.3 Piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux à se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse).

L'oxyde de zinc (ZnO) présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tout les semiconducteurs. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car les atomes d'oxygènes et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques, ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition du moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des

forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. La piézoélectricité du ZnO a été étudiée et a trouvé des différents domaines d'applications, entre autres, les dispositifs à onde acoustique [17] et les nanogénérateurs d'électricité [55].

I.2.4 Capteurs de gaz

La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semiconducteur dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité et la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. Des capteurs de gaz à base de l'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisées pour la détection du dioxyde d'azote (NO₂) [56], du monoxyde de carbone (CO) [57, 58].

I.2.5 Spintronique

Un autre domaine extrêmement intéressant pour le ZnO réside dans la possibilité de le doper par des éléments du groupe 3d. En effet, le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante [59]. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique. Ces applications couvrent presque tous les domaines tels que : l'informatique pour les mémoires magnétique du genre MRAM, la supraconductivité (les trains à sustentation magnétique), l'électronique (les transistors à effet de champs magnétique) et aussi bien la médecine (la détection des cellules cancéreuses dans le corps humain).

I.2.6 Biocapteur

Biocapteurs combinant un mécanisme de reconnaissance biologique avec une technique de transduction physique sont des capteurs moléculaires [60, 61]. Ils jouent un rôle important dans la vie humaine et le progrès de l'humanité. Enzymes avec une sensibilité élevée, une excellente sélectivité et caractéristiques à faible coût sont des

éléments très bonnes de détection. Avec les excellentes caractéristiques de la technologie électrochimique comme une faible limite de détection, temps de réponse rapide, une bonne stabilité, biocapteurs électrochimiques à base d'enzymes ont gagné le plus d'attention dans les dernières décennies [62].

En raison de sa biocompatibilité, non-toxicité, activités électrochimiques et des fonctions de communication électriques rapides, ZnO a montré de nouveaux avantages pour la fabrication de biocapteurs enzymatiques [63-65]. Plus important encore, ZnO avec un point isoélectrique élevé (IEP~9.5) est adapté pour l'adsorption des protéines à faible IEP tels que GOx (IEP~4.2) par interaction électrostatique [66]. Par conséquent, les structures du ZnO sont des matériaux prometteurs en application de biocapteurs. Parmi ces biocapteurs, les biocapteurs de glucose sont intensément étudiés en raison de leur importance clinique dans le traitement du diabète sucré [67].

I.3 Synthèse du ZnO en couche mince

De nombreuses méthodes de synthèse ont été mises au point pour la fabrication des systèmes basés sur l'oxyde de zinc. Chacune de ces méthodes possède ses avantages et ses inconvénients. La synthèse des couches minces du ZnO peut se faire par plusieurs méthodes chimiques ou physiques (voir chapitre II).

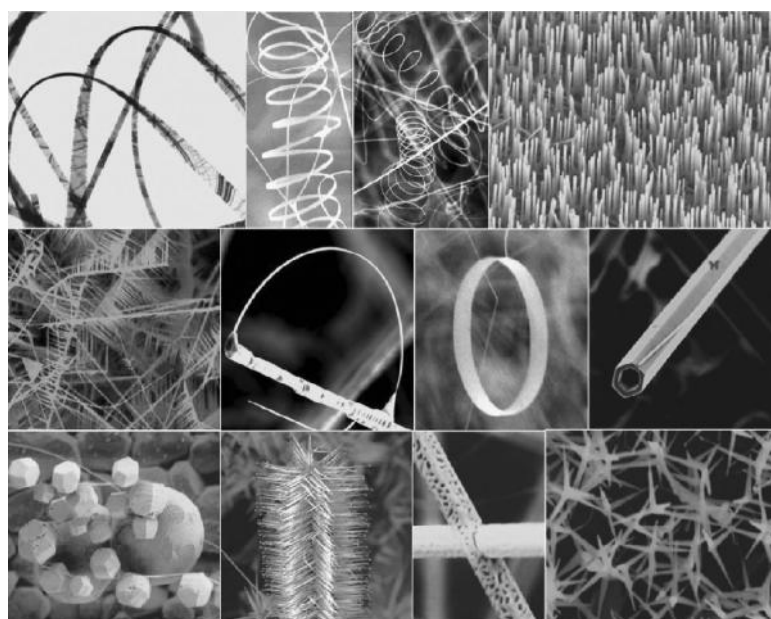


Figure I.5 Différentes formes de nanostructures du ZnO; nano-fils, nano-tubes , nano-punaise, nano-pointes , nano-hélices et nano-anneau [68] .

La synthèse de nanostructures basées sur l'oxyde de zinc est également un domaine en ébullition. En effet, lorsque l'on diminue suffisamment la taille des objets, on observe des modifications importantes des propriétés qu'elles soient mécaniques, optiques ou électroniques. De plus, l'intérêt grandissant des industriels pour la miniaturisation des systèmes notamment dans le domaine de la microélectronique (pour les microprocesseurs par exemple) nécessite des études approfondies sur les effets de taille dans les systèmes à taille réduite. Les études sur la synthèse de nanostructures à base du ZnO sont très nombreuses et la variété de structures obtenues pour le ZnO est grande comme on peut le voir sur la figure I.5. Ces structures peuvent être obtenues par voie physique grâce à de différentes méthodes de synthèse, mais aussi par la voie chimique. Cette dernière méthode présente un intérêt important du fait de la quantité de matière produite et du coût relativement peu élevé des matériaux nécessaires à ce type de synthèse. Dans ce travail, nous avons utilisé la pulvérisation chimique réactive " spray pyrolyse " pour préparer les échantillons à étudier. Nous décrirons cette méthode en détail dans le chapitre suivant.

Références

- [1] C. Klingshirn, ZnO: Material, physics and applications. *Chemphyschem* 8 (6) (2007) 782-803.
- [2] S. Brochen, thèse doctorat, « propriétés électriques du zno monocristallin » Université de Grenoble, 2012.
- [3] Ü. Özgür, Y. Alivov, C Liu, A Teke, M. Reshchikov, S Dogan, V Avrutin, S. Cho et H Morkoc. *Journal of Applied Physics* 98.4 (2005) 041301.
- [4] C. Klingshirn. *physica status solidi (b)* 244.9 (2007) 3027–3073.
- [5] H. Morkoç et Ü. Özgür. Wiley-VCH, 2009 (cf. p. 23, 155).
- [6] C. Jagadish et S. J. Pearton. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures : processing, properties and applications*. Elsevier, (2006) 15, 23, 43.
- [7] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta et A. Baldereschi. *Physical Review B* 50.15 (1994) 10715–10721.
- [8] A. R. H. Preston, B. J. Ruck, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, A. Schleife, F. Fuchs, F. Bechstedt, J. Chai, et S. M. Durbin, *Physical Review B*, 78(15) (2008) 155114-4.
- [9] J. Joussot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [10] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [11] Janotti A, Van de Walle CG. *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*. *Rep Prog Phys* 72 (2009) 126501.
- [12] D.C. Look, *Mater. Sci. Eng. B* 80 (2001) 383.
- [13] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [14] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165.
- [15] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [16] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.

- [17] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys, 31 (1998) 71.
- [18] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Ph Res., B169 (2000) 59.
- [19] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth 627.
- [20] B. Lin, Z Fu, Y. Jia, App. Phys. Lett., 79 (2001) 943.
- [21] Y. Chen, D.M. Bagnall, H.J. Koh, K.T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao. J. App. Phys., 84 (1998) 3912.
- [22] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, Optical Materails, 26 (2004) 23.
- [23] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, Thin soild films, 366 (2000) 107.
- [24] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Se Solid State Commun., 103 (1997) 459.
- [25] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wang, and J. B. Ketterson, App. Phys. Lett., 75 (1999)
- [26] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, Chin. Phys. Lett., 16 (1999) 146.
- [27] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voiget, App. Phys. Lett., 68 (1996) 403
- [28] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, J. Lumin., 54 (1992) 35.
- [29] A. Moustaghfir, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de l'Université Blaise Pascal (2006) 15.
- [30] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, Mater. Sci. Semicon. Proc. 4 (2001) 617-620.
- [31] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Opt. Mat. 13 (1999) 239-247.
- [32] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Maily, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, Thin Solid Films 473 (2005) 49-53.
- [33] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, Thin Solid Films 517 (2009) 1572-1576.
- [34] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, Superlattices and Microstructures. Vol. 42 (2007) 246–250.
- [35] Y. Zheng, J.C. Bouilliard, D. Demaille, Y. Bernard, J.F. Petroff, J. Cryst. Growth 274 (2005) 156.

- [36] M. Ivill, D.P. Norton, A.F. Hebard and J. Kelly, Abs. 969, 204th Meeting, The Electrochemical Society, Inc (2003).
- [37] T. Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, *Science*, 287 (2000) 1019.
- [38] Z. L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter* 16, (2004) 829.
- [39] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, *Applied Physics Letters*, 72 (1998) 2466.
- [40] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Compte- Rendu Chimie*, 9 (2006) 717.
- [41] WANG, Z. L. *Advanced Functional Materials* 18.22, (2008) 3553–3567.
- [42] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, 17 (2006) 4995.
- [43] Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 15 (2003) 432.
- [44] M. Lahmani, C. Brechignac, P. Houdy, *Les nanosciences-2. Nanomatériaux et nanochimies*, ed. Echelles. Paris, (2006).
- [45] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* 79(7) (2001) 943.
- [46] C.R. Lowe, *Biosensors, Trends in Biotechnology* 2 (1984) 59–65.
- [47] B. Cornell, V. Braach-Maksvytis, L. King, A biosensor that uses ion-channelswitches, *Nature* 387 (1997) 580–583.
- [48] M.M. Rahman, A.J. Saleh Ahammad, J. Jin, S.J. Ahn, J. Lee, A comprehensive review of glucose biosensors based on nanostructured metal-oxides, *Sensors(Basel, Switzerland)* 10 (2010) 4855–4886.
- [49] X.L. Zhu, I. Yuri, X. Gan, I. Suzuki, G.X. Li. *Biosensors and Bioelectronics* 22, (2007) 1600–1604.
- [50] Singh, S.P., Arya, S.K., Pandey, P., Malhotra, B.D., Saha, S., Sreenivas, K., Gupta, V., *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 63901–63903.
- [51] J.F. Zang, C.M. Li, X.Q. Cui, J.X. Wang, X.W. Sun, H. Dong, C.Q. Sun. *Electroanalysis*, 19 (2007) 1008–1014.
- [52] Y.L. Zhai, S.Y. Zhai, G.F. Chen, K. Zhang, Q.L. Yue, L. Wang, J.F. Liu, J.B. Jia, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 656 (2011) 198–205.
- [53] S. Saha, S.K. Arya, S.P. Singh, K. Sreenivas, B.D. Malhotra, V. Gupta. *Biosens. Bioelectron.* 24 (2009) 2040-2045.
- [54] Z. L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter.* 16, R829 (2004).

Chapitre II. Techniques Expérimentales : Elaboration et Caractérisation.

Ce chapitre décrit la technique d'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées pour réaliser le travail de thèse. La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour la fabrication des nanostructures de l'oxyde de zinc (ZnO) en l'occurrence la technique de spray pyrolyse. Cette méthode présente l'avantage d'être simple, peu coûteuse et peut être mise en œuvre à grande surface. La deuxième partie traite les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour analyser la morphologie, la structure, les propriétés optiques et électriques des nanostructures de d'oxyde de zinc (ZnO).

II.1 Technique d'élaboration des nanostructures de d'oxyde de zinc (ZnO).

La réalisation des couches minces et les nanostructures du ZnO haute qualité nécessitant la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères: la nature du matériau à déposer, la vitesse du dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées, les contraintes imposées par le substrat (dégazage sous vide, température maximale,...etc.), la stoechiométrie désirée, la qualité cristalline et la densité des dépôts, l'adhérence du dépôt sur le substrat enfin, la reproductibilité et le coût de la réalisation.

Il existe de nombreuses techniques de synthèse des nanostructures du ZnO qui sont divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (*Eng. Physical Vapor Deposition*), l'ablation laser, l'épitaxie par jet moléculaire "MBE"[1-5] et la pulvérisation Cathodique "*Sputtering*"[6, 7]. Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution. La figure II.1 résume le classement de toutes ces méthodes. Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (*Chemical Vapor Deposition CVD*) [8, 9] et l'épitaxie à couche atomique (*Atomic Layer Epitaxy ALE*) [10], tandis que les méthodes du spray pyrolyse [11, 12], du sol-gel [13], emploient des solutions comme précurseurs.

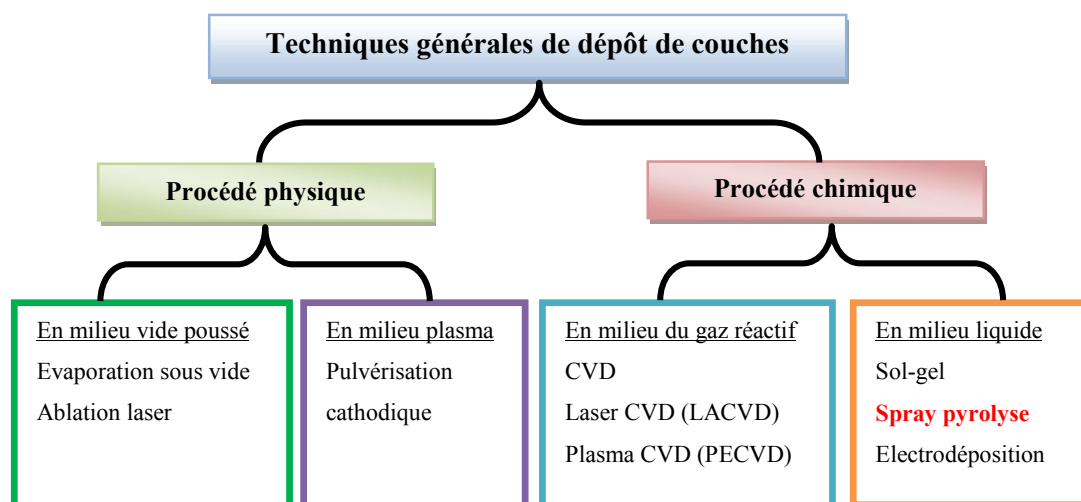


Figure II.1 des différentes techniques des dépôts du ZnO : dépôt physique et dépôt chimique.

Dans cette étude, nous avons retenu une méthode par voie chimique qui est le spray pyrolyse. Le choix de cette méthode d'élaboration repose sur les raisons suivantes :

- c'est une méthode attractive pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface.
- C'est une technique simple et peut coûteuse.
- C'est une méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules solaires : L'aspect rugueux des couches obtenues par cette méthode permet de piéger la lumière.

II.2 Technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive " spray pyrolyse "

II.2.1 Principe de la technique

La figure II.2 représente le principe de la technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive " spray pyrolyse ". Il consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé. Les petites gouttelettes de la solution pulvérisée sont générées par un générateur d'aérosol (atomiseur) sous la pression d'un gaz (Air comprimé, azote, argon). La température du substrat est un paramètre important qui assure l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche du composé désiré (le ZnO). L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps du dépôt. Par conséquent, cette technique peut être étendue à l'échelle industrielle.

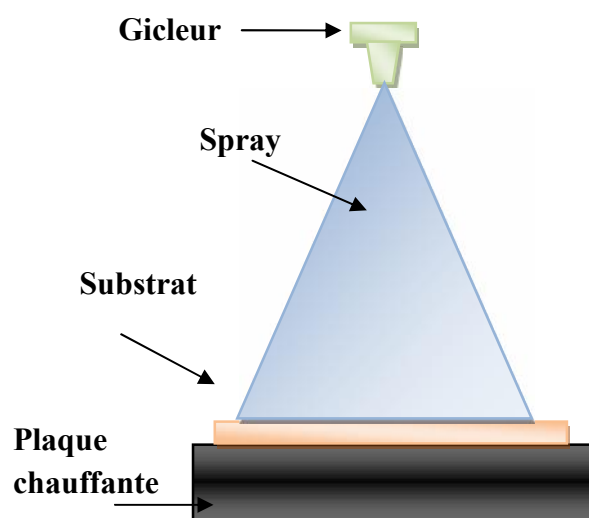


Figure II.2 Principe de la technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive " spray pyrolyse ".

II.2.2 Equipement de la technique

L'équipement de la technique spray utilisé dans le cadre de notre travail est schématisé sur la figure II.3. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur (ou pulvérisateur ou gicleur), d'un réchauffeur du substrat, d'un contrôleur

de la température et d'un générateur de pression. Ce système est placé sous une hotte de façon à minimiser au maximum la fuite des gaz pouvant se dégager pendant les dépôts.

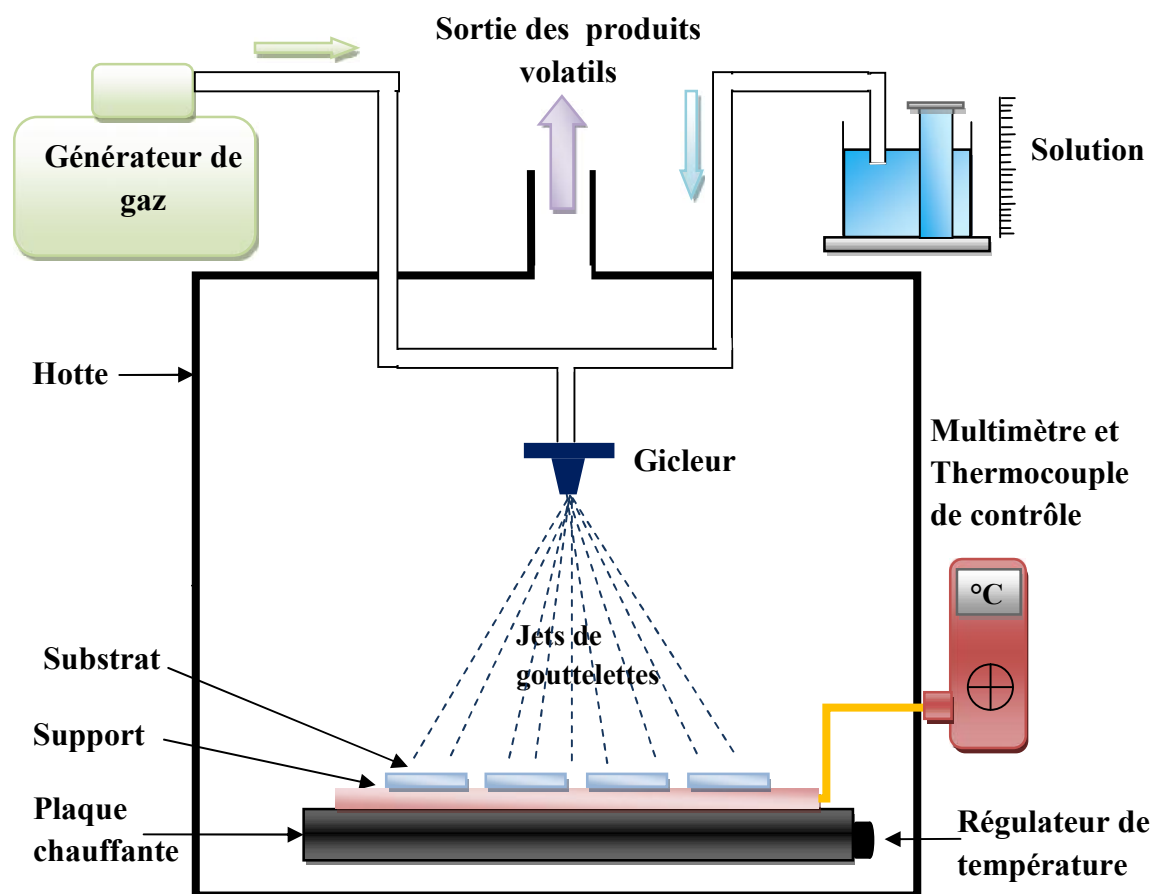


Figure II.3 Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse.

Cette technique a été montée au Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences de Matériaux (LM&ESM), de la Faculté des Sciences à l'USTO-Oran. Les principaux aspects de ce système sont:

Pulvérisateur (ou Gicleur) : Le pulvérisateur est un atomiseur pneumatique en lucite qui est une matière en plastique résistante aux attaques chimiques provoquées par les solutions utilisées. Le gicleur comprend deux canaux, l'un pour la solution et l'autre pour le gaz (air, azote, ...), qui se joignent à l'extrémité inférieure du gicleur, assurant ainsi la pulvérisation de la solution sur les substrats. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance du bec au substrat.

Système de chauffage : constitué d'une plaque portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique. Elle est munie d'un système de régulation qui minimise les différences de température à l'équilibre provoquées par la solution pulvérisée et le flux du gaz porteur ayant le rôle de chauffer le substrat jusqu'à la température de formation du composé.

Thermocouple de contrôle : Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un thermomètre (AMPROBE 38XR-A) permettant la lecture directe de la température. Il nous est également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.

Générateur du gaz: permet de transformer la solution au niveau du gicleur jusqu'au substrat. La conduite du gaz à deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer.

II.2.3 Procédure expérimentale

Avant de procéder au dépôt, un travail préliminaire de préparation et d'optimisation de chaque élément du système a été mené.

II.2.3.1 Choix du substrat du dépôt

La réalisation des couches d'oxyde de zinc sera effectuée sur des substrats en verre (*BIROSLIDE*), le choix du verre comme substrat du dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [14], $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [15], de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons économiques, on peut espérer améliorer les couches (meilleure adhérence, bonne structure et une meilleure activité piézoélectrique) avec des substrats monocristallins. D'autre part les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique.

II.2.3.2 Préparation des substrats

Le dépôt du ZnO s'effectuera sur des substrats de verre de 1.33 mm d'épaisseur environ et présentent une résistivité de $10^{13} \Omega \text{ cm}$. Les substrats sont découpés par un stylo à pointe en diamant de surface carrée de $(25 \times 25 \text{ mm}^2)$. La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et son uniformité (épaisseur constante). Ces substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage avec détergent.
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Puis les substrats sont passés au bain ultrason de type Branson Yamato 3200 (Figure II.1) suivi respectivement par 15 min dans l'eau distillée, 20 min dans l'acétone et 15 min dans l'éthanol.
- Rinçage avec l'eau distillée.
- Et enfin, séchage avec un jet d'azote.



Figure II.4 Dispositif à ultrason de type Branson Yamato 3200.

II.2.3.3 Préparation des solutions

La composition de la solution est déterminée par les réactifs dissouts dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stoechiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives.

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans notre étude nous avons utilisé l'acétate de zinc ($[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ matériau Merck, 99.5%) comme précurseur qui dissout dans le méthanol (CH_3OH).

II.2.3.4 Température du dépôt

La technique de spray pyrolyse est parmi les méthodes chimiques qui exigent des températures élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées arrivant sur des substrats chauffés et converti en oxyde de zinc par la formation des produits intermédiaires. Dans notre travail nous avons choisi les températures 350 °C et 400 °C pour l'obtention d'oxyde de zinc.

II.3 Méthodes de caractérisations

Après le dépôt des couches minces, différentes caractérisations structurales et physiques sont nécessaires. Les différentes techniques ont été systématiquement employées comme la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman et afin de contrôler la qualité des couches, d'autres techniques optiques et électriques comme la spectroscopie photoluminescence (PL), la spectroscopie UV-VIS-IR et l'effet Hall.

II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution, allant de 0,4 nm à 10 nm et dépassant largement celle de la microscopie optique. Elle peut aussi donner des informations sur le mode de croissance de la couche. Elle est basée sur l'analyse des interactions entre les électrons et la matière.

La microscopie électronique à balayage consiste à mettre un échantillon sous vide, puis à le bombarder avec un faisceau d'électrons. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes (poire de diffusion, Figure II.5) comme la production des RX, la diffusion élastique et la diffusion inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons [16]. A coté de ces

phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Augers, secondaires et rétrodiffusés.

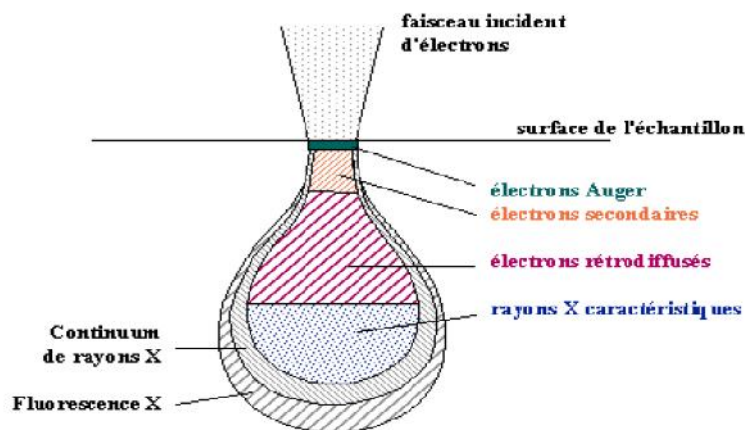


Figure II.5 poire de diffusion

Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétrodiffusé' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires donc ils vont contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie [17]. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique.

La qualité des images ainsi obtenues dépend grandement de l'échantillon analysé. L'échantillon doit être propre, plat et conduire l'électricité pour évacuer les électrons. Si le matériau est isolant (matériau biologique, polymère, oxydes, etc.), les électrons générés par le faisceau ne sont pas évacués et s'accumulent à la surface de l'échantillon. Cela se traduit par une image entièrement brillante et claire. Dans ce cas pour obtenir une bonne image, il est nécessaire au préalable d'effectuer une métallisation.



Figure II.6 MEB ZEISS Supra 40. ; (LEM3) -Université de Lorraine & Saulcy.

Dans ce travail, les images ont été obtenues à partir d'un microscope électronique à balayage, à source à effet de champ (FESEM) au laboratoire LEM3, Université Lorraine, Metz, France. L'appareil utilisé est de marque ZEISS Supra 40 représenté dans la figure II.6. Il permet d'atteindre des grossissements de x12 à x900 000 et d'obtenir, à une tension optimale, une résolution proche du nm (1.3 nm à 15 kV; 2.1 nm à 1 kV). La tension d'accélération utilisée est comprise entre 0.1 à 30 kV, et la distance du travail est comprise entre 5 et 10 mm. Cet appareil est couplé à un spectromètre d'analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX), qui permet l'analyse élémentaire des échantillons (analyse semi-quantitative).

II.3.2 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode privilégiée pour caractériser les films. Facile à mettre en œuvre et non destructive, elle peut s'utiliser de façons routinières pour la plupart des composés cristallisés. Elle permet de déterminer la nature, les paramètres ainsi que les orientations des phases présentes dans les films.

L'identification des phases cristallines par diffraction rayons X est rendue possible grâce à la périodicité de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondantes aux distances entre les plans d'empilement. Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est-à-dire que la

différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier (Figure II.7).

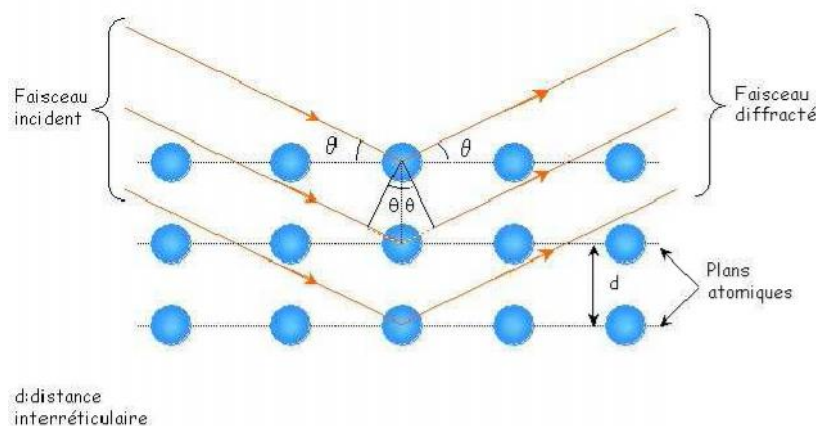


Figure II.7 Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.

Si l'on connaît la longueur d'onde λ du faisceau des rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle θ l'équidistance d et ainsi identifier la nature du cristal. Cette distance nommée d_{hkl} , est donnée par la loi de Bragg où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

avec :

n : Ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

d : distance entre deux plans réticulaires.

θ : angle d'incidence des rayons X.

Avec un diffractomètre classique, l'analyse des films est limitée au paramètre hors du plan. Pour réaliser des analyses plus approfondies, comme par exemple l'orientation du film par rapport au substrat dans le plan d'épitaxie, d'autres directions cristallographiques doivent être étudiées. Pour cela, nous devons utiliser le diffractomètre quatre cercles disposant de quatre degrés de liberté (angle : ω , 2θ , φ , ψ) couvrant ainsi toutes les directions de l'espace. Ces différents degrés de liberté sont représentés sur la figure II.8.

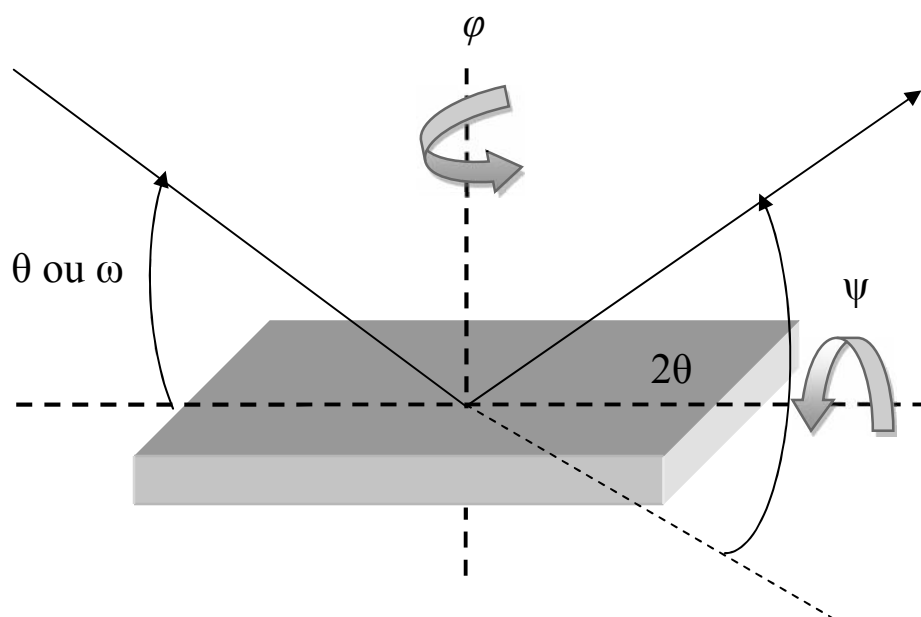


Figure II.8 Diffractomètre 4 cercles.

Le balayage en φ analyse l'orientation épitaxiale dans le plan d'une couche texturée. Pour cela, une raie de diffraction asymétrique du film est sélectionnée et l'échantillon est tourné de 360° autour de l'axe φ . Le diffractogramme ainsi obtenu révèle la symétrie de l'échantillon suivant le nombre et la position de chaque pic de diffraction. Par exemple, pour un cristal hexagonal, la présence de 6 pics avec un intervalle de 60° implique une bonne texturisation de notre échantillon dans les 3 directions. Grâce à ψ et φ chaque plan de l'échantillon peut ainsi être mis en position de diffraction. Le diffractogramme en ψ analyse donc des plans de diffraction par rapport à l'axe hors du plan. Il suffit pour cela de positionner notre couche dans les conditions suivant ψ et φ , puis de faire l'échantillon autour de la position ψ .

L'ensemble des spectres de diffraction a été établi à l'aide d'un goniomètre 4 cercles (four-circle Bruker D8 Advanced diffractometer) de marque INEL, CPS120 (Figure II.9). Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode cuivre Cu K α plan (foyer ponctuel) de longueur d'onde $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$. La translation de l'échantillon sur lui-même a permis d'augmenter la statistique du comptage.



Figure II.9 Goniomètre INEL utilisé ; (LEM3) -Université de Lorraine & Saulcy.

Pour les mesures de texture, θ et 2θ sont fixés à l'angle de Bragg de la raie de diffraction retenue. Les mesures sont réalisées par pas de 5° en azimut et 125° en déclinaison (les angles de déclinaison varient de 0 à 80°) avec intégration du signal reçu lors de la rotation azimuthale. Les figures de pôles mesurées sont $(10\bar{1}0)$, (0002) , $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}0)$ et $(10\bar{1}3)$. Ces figures sont ensuite corrigées du bruit de fond, de la défocalisation puis, normalisées. Les fonctions de distribution d'orientation cristallographique sont ensuite déterminées à l'aide d'un logiciel d'analyse MTEX [18]. Cette expérimentation a été réalisée au laboratoire (LEM3) -Université de Lorraine & Saulcy.

Le principe de la mesure des contraintes par DRX est basé sur le fait que les macrocontraintes modifient le paramètre de maille et provoquent ainsi un déplacement des raies de diffraction. La loi de Hooke établit une relation de proportionnalité entre la déformation ε et la contrainte résiduelle σ à travers d'un tenseur d'élasticité C en utilisant la relation [19, 20]:

$$\sigma_{film}^{XRD} = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} - c_{12})}{2c_{13}} \times \varepsilon_{zz} \quad (II.2)$$

$$\varepsilon_{zz} (\%) = \frac{c_{film} - c_0}{c_0} \times 100 \quad (II.3)$$

avec c_{ij} sont les coefficients d'élasticité expérimentaux pour le ZnO monocristallin ($c_{13} = 104.2$ GPa, $c_{33} = 213.8$ GPa, $c_{11} = 208.8$ GPa et $c_{12} = 119.7$ GPa [19, 20]). c_{film} et c_0 sont respectivement les paramètres de maille du film du ZnO élaboré et du ZnO sous forme massif ($c_0 = 0.5206$ nm [21]). Le signe de la valeur de σ montre le type de la contrainte soit une contrainte compressive ($\sigma < 0$) ou bien une contrainte tractive ($\sigma > 0$) suivant l'orientation de la croissance de la couche (axe c).

II.3.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman comme méthode d'analyse présente plusieurs avantages. C'est une méthode non destructrice qui permet de caractériser l'ordre à courte moyenne ou grande distance. Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues et de natures différentes : identification des phases ou des composés chimiques, la caractérisation des matériaux, la détermination de la structure moléculaire, l'étude des systèmes amorphes et cristallins. Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit d'une méthode spectroscopique dotée d'une bonne résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation des composés ou des phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégale. Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des couches très minces pour lesquelles les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser). Cette technique va donc être un complément des analyses de diffraction par des rayons X qui ne peuvent détecter que des phases cristallines.

La spectroscopie Raman consiste en l'observation du rayonnement diffusé par effet Raman par un matériau. L'effet Raman est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière prédit en 1923 par Skemal et observé par Raman en 1928 [22]. Lorsqu'on éclaire un échantillon avec une lumière monochromatique de fréquence ω_0 , une partie de cette lumière est diffusée par cet échantillon. Si on analyse cette dernière à l'aide d'un spectromètre (Figure II.10), on remarquera, des deux côtés de la raie de la diffusion Rayleigh à ω_0 , des raies de diffusion Raman de très faibles intensités (raies Stokes du côté des basses fréquences et anti-Stokes du côté des hautes fréquences).

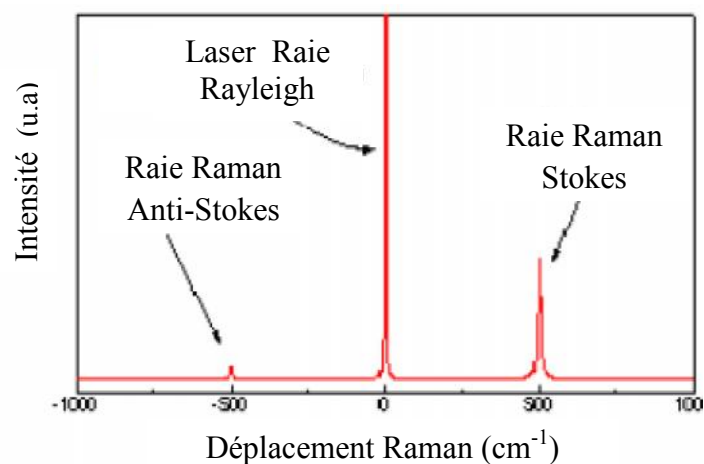


Figure II .10 spectre de diffusion Raman : raie Rayleigh centrée à 0 cm^{-1} et raies Raman Stokes à 500 cm^{-1} et Anti-stokes à -500 cm^{-1} .

La modulation de la polarisabilité des molécules constituant l'échantillon est à l'origine de la diffusion Raman. Cette modulation est due à leurs mouvements de vibration ou de rotation induits par l'agitation thermique.

L'analyse des écarts énergétiques entre le rayonnement incident et le rayonnement diffusé par effet Raman permet de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié. En effet, la spectroscopie Raman est utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques. Le positionnement des raies Raman (la position relative des raies Raman et Rayleigh) ne dépend pas de la fréquence du rayonnement incident mais uniquement de la substance étudiée. Cependant l'effet Raman dépend de la polarisation de la lumière incidente et de l'orientation des cristaux du matériau étudié.

Cette méthode est de plus en plus utilisée dans la caractérisation des semiconducteurs car elle est sensible à la structure cristalline. Par exemple, différentes orientations cristallines donnent de légers décalages Raman. De plus, certaines orientations d'un cristal peuvent être déterminées étant donné que les phonons optiques transverses peuvent être réactivés par les dommages et les imperfections structurales.



Figure II.11 Spectroscopie Raman; (LMOPS) -Université de Lorraine & Supélec.

Dans notre étude, une spectroscopie micro-Raman ARAMIS (Figure II.11) a été utilisée. L'excitation a été réalisée grâce à un laser vert 532 nm : DPSS (diode pumped solid-state). Les mesures ont généralement été effectuées avec un objectif de grossissement x50 et sans filtre. Dans ces conditions, la puissance délivrée sur l'échantillon est d'environ 50 mW. Afin de mettre une meilleure résolution en profondeur, la valeur utilisée pour le trou confocal était de 100 μ .

II.3.4 Spectroscopie photoluminescence (PL)

C'est une méthode d'analyse non destructive qui sert à examiner la structure électronique des matériaux semiconducteurs et isolants. Son principe de fonctionnement est simple : on excite les électrons du milieu étudié à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière (Figure II.12). En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant. La photoluminescence est un outil servant à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés.

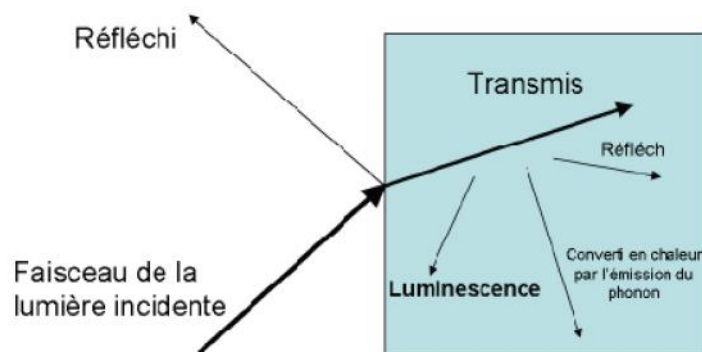


Figure II.12 Principe de la photoluminescence

La photoluminescence se produit quand un électron, dans un état excité, revient à l'état initial par l'émission d'un photon dont l'énergie correspond à la différence entre les énergies de l'état excité et de l'état initial. Le processus peut être direct ou indirect selon l'énergie de la bande interdite.

La spectroscopie par photoluminescence peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite puisque la transition la plus usuelle dans les semi-conducteurs se fait entre les bandes de valence et de conduction. Comme les signaux de photoluminescence proviennent de la recombinaison des excitons (paire électrons-trous), alors les énergies des pics des excitons libres de photoluminescence (les émissions) sont plus faible que, l'énergie de la bande interdite. Les excitons de défaut lié (defect-bound excitons) possèdent également une faible énergie d'émission. En effet, si les excitons sont liés par un niveau profond créé par un défaut localisé, on peut alors observer une émission d'un niveau créé au milieu de la bande interdite. La photoluminescence est très sensible aux états des niveaux profonds [23].

Les mesures ont été faites au laboratoire LMOPS de l'Université de Lorraine & Supélec, France. Le spectre de la photoluminescence a été mesuré dans la bande spectrale 300-1000 nm et dans la température ambiante. La longueur d'onde d'excitation utilisée a été de 325 nm (laser UV). Cette énergie est légèrement supérieure à l'énergie du gap du ZnO.

II.3.5 Spectroscopie ultraviolet-visible-Infrarouge (UV-VIS-IR)

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-VIS-IR) repose sur le même principe que celui de la spectroscopie de photoluminescence (PL). Elle est employée pour mesurer le spectre d'absorption de la lumière par l'échantillon dans le domaine d'Ultraviolet-Visible-Infrarouge (UV-VIS-IR). Cette technique permet de sonder les transitions d'excitations ; à l'inverse de la spectroscopie de la photoluminescence (PL) qui dévoile les transitions de désexcitation radiative permises des différents états excités jusqu'à l'état; ceci fait la complémentarité de ces deux techniques.

Nos échantillons ont été également analysés par spectroscopie UV-VIS-NIR, au même laboratoire de (LMOPS) - *Université de Lorraine & Supélec*. Le spectromètre utilisé est un Lamda 900 de Perkin Elmer (Figure II.13), il permet de mesurer des spectres d'absorbance (A) et de transmission (T) sur une large gamme spectrale 300 nm jusqu'à 2500 nm.



Figure II.13 Spectroscopie UV-VIS-IR « Lamda 900 de Perkin Elmer » ; (LMOPS) - *Université de Lorraine & Supélec*.

Ces mesures spectroscopiques nous a permis de déterminer les paramètres optiques du matériau tel que l'épaisseur du matériau, l'indice de réfraction optique, l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach.

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part est lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche; il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minimums et des maximums en fonction de la longueur d'onde. La figure II.14 illustre un spectre de transmission d'une couche du ZnO et ses enveloppes maximales et minimales. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maximums consécutifs, et T_{Max1} et T_{Max2} , les transmissions respectives, T_{min} la

transmission du minimum qui se trouve entre les deux; l'épaisseur de la couche est déterminée en utilisant la méthode de Swanepoel [24-26] suivant la relation:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II.4})$$

n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 ; les indices n_1 et n_2 sont déterminées par les relations :

$$n_{1,2} = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - n_s^2)}} \quad (\text{II.5})$$

où ;

$$N = 2n_s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (\text{II.6})$$

n_s est l'indice de réfraction du substrat de verre. Pour calculer n , il faut obtenir les valeurs de T_{\max} et T_{\min} à différentes longueurs d'onde λ .

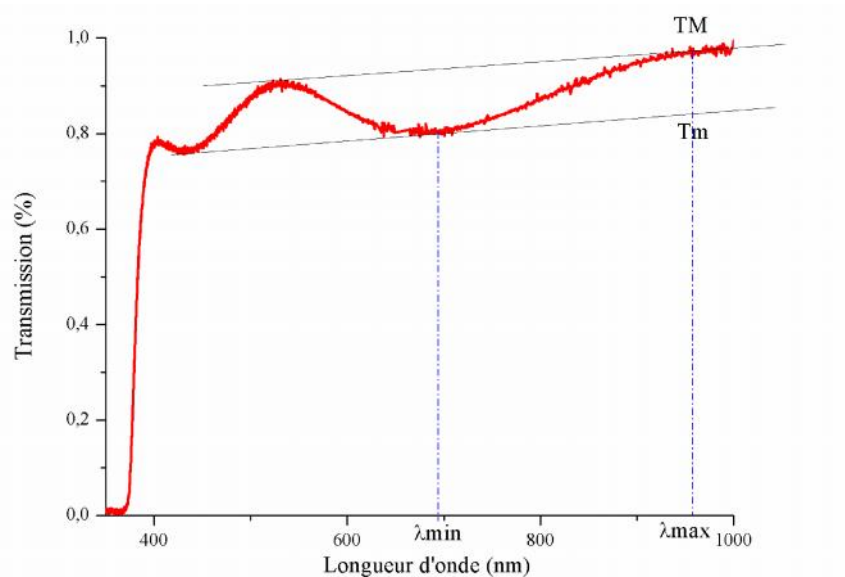


Figure II.14 Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO et ses enveloppes maximales et minimales

L'absorption fondamentale, qui correspond à l'excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la nature et la valeur de la bande interdite d'un semiconducteur. La théorie développée pour les transitions optiques dans les semiconducteurs, le coefficient d'absorption ($\alpha = 2.3026 A/ d$) est une fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ et de la bande interdite E_g donné par la loi Tauc [27, 28]:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (II.7)$$

où h est la constante de Planck, ν est exprimé par c/λ , et B est une constante.

Pour déterminer E_g , il faut donc tracer $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ et l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe détermine la valeur de l'énergie de gap E_g . Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-VIS-IR.

Lorsque dans un matériau se produisent des variations des distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas des réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (Figure II.15). Lorsque le désordre devient trop important (avec l'apparition des impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter. Nous définirons alors la notion du paramètre d'Urbach (E_U) qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

D'après la loi d'Urbach [29], le coefficient d'absorption (α) varie exponentiellement selon la formule :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad \text{avec} \quad E_U = \left[\frac{d \ln \alpha}{d h\nu}\right]^{-1} \quad (II.9)$$

où E_U est appelé l'énergie d'Urbach. En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$, on peut accéder à la valeur d'Urbach E_U .

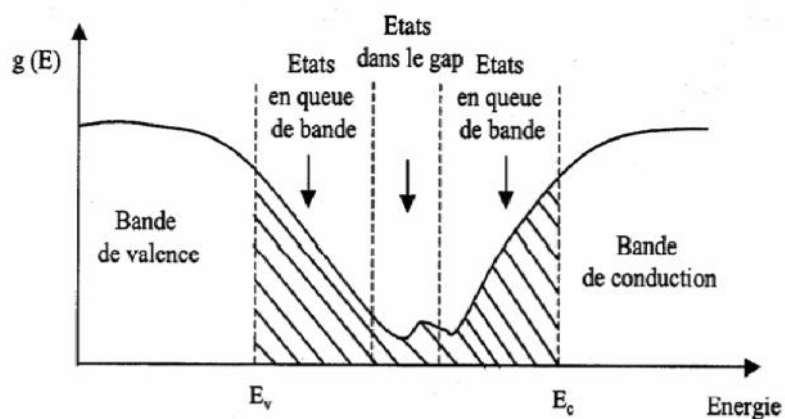


Figure II.15 Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [30] : Empiètement des queues dans les bandes.

La spectrophotométrie est une méthode utilisée aussi pour caractériser les propriétés optiques linéaires (l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k) des couches minces par la mesure de leur transmission et réflexion optique.

II.3.6 Caractérisation électrique

Les propriétés électriques telles que la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration des porteurs de charges volumiques n , ont été déterminées par des mesures d'Effet Hall à LMOPS -Université de Lorraine & Supélec.

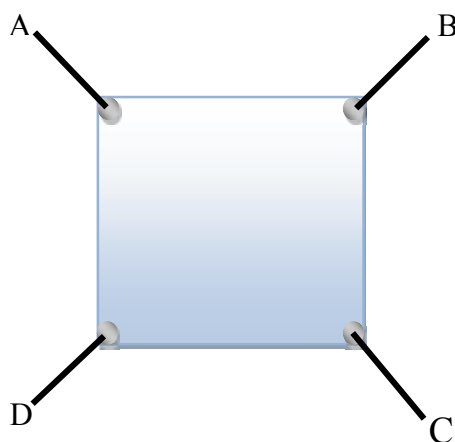


Figure II.15 Configuration d'une mesure Van Der Paw et Effet Hall.

Le schéma de la figure II.15 permet à la fois de faire des mesures électriques selon la technique Van der Paw [31-34] et des mesures sous l'influence d'un champ magnétique pour les mesures par l'effet Hall. Un contact métallique ohmique (Indium) est déposé aux quatre coins de l'échantillon, et impérativement au bord de ce dernier. Notons que ce dernier doit lui-même avoir la forme d'un carré. Un courant est appliqué entre deux contacts consécutifs et la tension mesurée entre les deux autres telles que la figure II.15 le montre. Les mesures sont répétées entre les différentes bornes. Les valeurs de la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration des porteurs de charges volumiques n , sont déduite de ces mesures.

Références

- [1] D. C. Oh, T. Suzuki, J. J. Kim, H. Makino, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 032909.
- [2] Y. Chen, D. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K.-t. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M. Shen et T. Goto. Journal of Crystal Growth 181.1–2 (1997) 165–169.
- [3] Y. Chen, D. M Bagnall, H.-j. Koh, K.-t. Park, K. Hiraga, Z. Zhu et T. Yao. Journal of Applied Physics 84.7 (1998) 3912–3918.
- [4] Ü. Özgür, Y I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. Journal of Applied Physics, 98 (2005) 1-103,
- [5] P Fons, K Iwata, S Niki, A Yamada et K Matsubara. Journal of Crystal Growth 201–202.0 (1999) 627–632.
- [6] Y. Segawa, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma, Z. K Tang, P. Yu et G. K. L Wong. en. physica status solidi (b) 202.2 (2001) 669–672.
- [7] D.K. Hwang, S.-H. Kang, J.-H. Lim, E.-J. Yang, J.-Y. Oh, J.-H. Yang, S.-J. Park, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 222101.
- [8] G. Galli et J. E Coker. Applied Physics Letters 16.11 (1970), 439–441.
- [9] S. K Tiku, C. K Lau et K. M Lakin. Applied Physics Letters 36.4 (1980) 318–320.
- [10] D. C. Oh, T. Suzuki, J. J. Kim, H. Makino, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 032909.
- [11] J. De. Merchant, M. Cocivera, Chem. Mater. 7 (1995) 1742
- [13] Z. B. Shao, C. Y. Wang, S.D. Geng, X.D. Sun, S.J. Geng, J. Mater. Process. Technol. 178 (2006) 247.
- [14] B.L. Zhu, X.H. Sun, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li; X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Liu, Vacuum 82 (2008) 495-500.
- [15] J.H. Jou, M.Y. Han, J. Appl. Phys. 71 (1992) 4333-4336.
- [16] E. Viccario, « pratique de la microscopie électronique à balayage », les éditions de physique, A1 (1985).
- [17] S. Massy, thèse de doctorat, Université de limoges (2004).
- [18] R. Hielscher, H. Schaeben, J. Crystallogr. 41 (2008) 1024–1037.
- [19] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen, X. Wang, J. Cryst. Growth 220 (2000) 254-262.

- [20] E.S. Tüzemen, S. Eker, H. Kavak, R. Esen, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6195-6200.
- [21] JCPDS Card No. 36-1451 (ZnO hexagonal).
- [22] D.A. "Long, *The Raman effect : a unified treatment of the theory of scattering by molecules*", John Wiley and Sons Ltd. Chichester (2002).
- [23] G.D. Gilliland, *Photoluminescence Spectroscopy of crystalline semiconductors, Material Science and Engineering R : Reports*, Elsevier Science S.A. (1997)
- [24] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 17 (1984) 896-903.
- [25] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214-1222.
- [26] J C Manificier, J Gasiot, J P Fillard. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 9 (1976) 1002.
- [27] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [28] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* 15 (1966) 627-637.
- [29] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [30] B. Mebarki, Thèse Université de Toulouse, 1997.
- [31] L. J. Van Der Pauw. *Philips Res. Rep* 13.1 (1958) 44.
- [32] C. G. Van de Walle. *Physica B : Condensed Matter* 308-310 (2001) 899-903.
- [33] G. Vincent, D. Bois et P. Pinard. *Journal of Applied Physics* 46.12 (1975) 5173.
- [34] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell et W. C. Harsch. *Solid state communications* 105.6 (1998), 399-401.

Chapitre III. Propriétés physiques des nanopyramides du ZnO.

Les nanostructures du ZnO prennent une importance croissante dans la réalisation des dispositifs optoélectroniques. Plusieurs études portant sur différents types de nanostructures du ZnO exotiques comme les nanofils, les nanotubes, les nanorubans, les nanotetrapodes, les nanoroses des sables, les nanohélices, nanopyramides, etc...Parmi ces multiples nanostructures du ZnO existantes, nous nous intéresserons plus particulièrement dans ce chapitre aux nanopyramides. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans le journal « *Optical Materials* » [1].

Peu de travaux sont réalisés sur la croissance des pyramides du ZnO dans la littérature [1, 3]. La synthèse des hybrides des nanopyramides Au-ZnO a été étudiée par Herring et *al.* [4] et Li et *al.* [5] pour améliorer la performance de la conversion de l'énergie solaire et de la photocatalyse. En outre, Tian et *al.* [14] ont étudié la fabrication des pyramides du ZnO hexagonales sur des substrats de silicium Si (100) par la technique d'évaporation thermique à ~ 467 °C et la croissance par voie électrochimique des pyramides du ZnO hexagonales a été reporté par Samanta et *al.* [2]. Ces auteurs soulignent l'intérêt des pyramides du ZnO hexagonales qui devraient être intéressantes pour les dispositifs optoélectroniques appropriés tels que des émetteurs de champ, des sondes microscopie à force atomique (AFM), des dispositifs optoélectroniques pour le diagnostic médical. Bacaksiz et *al.* [6] ont étudié les propriétés structurales et optiques des pyramides du ZnO hexagonales synthétisées par spray pyrolyse sur un substrat de quartz. Ils ont trouvé de mauvaises propriétés optiques de ces couches, y compris un faible facteur de transmission d'environ 25% en raison d'une forte absorption dans la région visible et une bande interdite varie de 3.15 à 3.20 eV.

Malgré le grand nombre de publications sur le ZnO, celles-ci ont été rarement étudiées de manière approfondie sur les propriétés physiques des couches minces du ZnO nanopyramidales. Dans cette étude, nous présentons, une étude approfondie sur les couches minces du ZnO nanopyramidales synthétisées par la technique spray pyrolyse sur des substrats en verre en utilisant un ensemble complet des techniques de caractérisation pour analyser les propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons élaborés.

III.1 Préparation des échantillons

Les couches minces du ZnO non dopé sont déposées sur des substrats en verre par la technique spray. Nous avons choisi la technique du dépôt spray pour les raisons suivantes : tout d'abord, elle est disponible au Laboratoire de microscopie électronique et sciences des matériaux (LM&ESM), de la Faculté des Sciences à l'USTO-Oran, et pour ses avantages présentés préalablement. L'appareil utilisé pour le dépôt des couches du ZnO a été décrit dans le chapitre précédent. Différents paramètres de préparation ont été optimisés sur le composant (échantillons) qu'on veut élaborer tel que le type du substrat, la concentration des dépôts, la température du substrat, la nature du précurseur, le débit de la solution, le débit de l'air, la distance substrat-gicleur et le temps du dépôt.

Le tableau (III.1) présente les différents paramètres optimisés cité ci-dessus pour la préparation de nos échantillons. Le paramètre le plus important dans la technique spray est la température du substrat. Vu son effet sur les propriétés structurales, optiques et électriques des échantillons, nous avons sélectionné pour notre étude une température de substrat de 350 °C. Pour la préparation d'un précurseur en solution 0.08M, l'acétate de zinc dihydraté a été dissoute ($[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, Merck, 99.5%) dans le Méthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, J.T. Baker, 99.9%). La solution préparée est mise en agitation pendant 10 min pour éviter la précipitation du précurseur et d'obtenir une solution limpide. Les substrats préparés sont déposés sur la plaque chauffante avec une température contrôlée. Un thermocouple est utilisé pour mesurer la température à la surface du substrat. Dès que la température est stabilisée à 350 °C, on commence le dépôt. La distance de la cible au substrat est fixée à 27 cm. Le cycle de spray consiste à pulvériser la solution pendant 30s et attendre 60s avant la pulvérisation suivante. Quand la solution pulvérisée arrive sur le

substrat chaud, le solvant s'évapore et l'acétate de zinc se décompose thermiquement pour former le ZnO.

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt
Technique	Spray
Précurseur	Zn (CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O
Substrat	Verre
Température	350 °C
Volume de la solution	60ml
Débit de la solution	1ml/2min
Débit de l'air	2 bar
Distance substrat-gicleur	27 cm

Tableau III.1: les conditions du dépôt.

III.2 Propriétés morphologiques et chimiques

III.2.1 Analyse MEB

La morphologie de la couche mince du ZnO, caractérisée par le MEB, permet l'étude de la microstructure et de la comparaison de la qualité et de la taille des nanocristaux. Un ensemble des images de la couche mince du ZnO nanopyramidales, déposé par la technique spray pyrolyse sur substrat de verre, réalisé de faible agrandissement jusqu'au grand agrandissement, est présenté dans la figure III.1.

La figure III.1(c) montre clairement des grains hexagonaux avec des surfaces très lisses dont leurs arrangements sont plus ou moins irréguliers et non-uniformes. La taille des ZnO nanopyramidales hexagonales sont dans la gamme de 50 nm à 150 nm est montrée dans la figure III.1(d). Certaines de ces nanopyramides semblent être orientées perpendiculairement à la surface et confirmées par la diffraction des rayons X (Figure III.5).

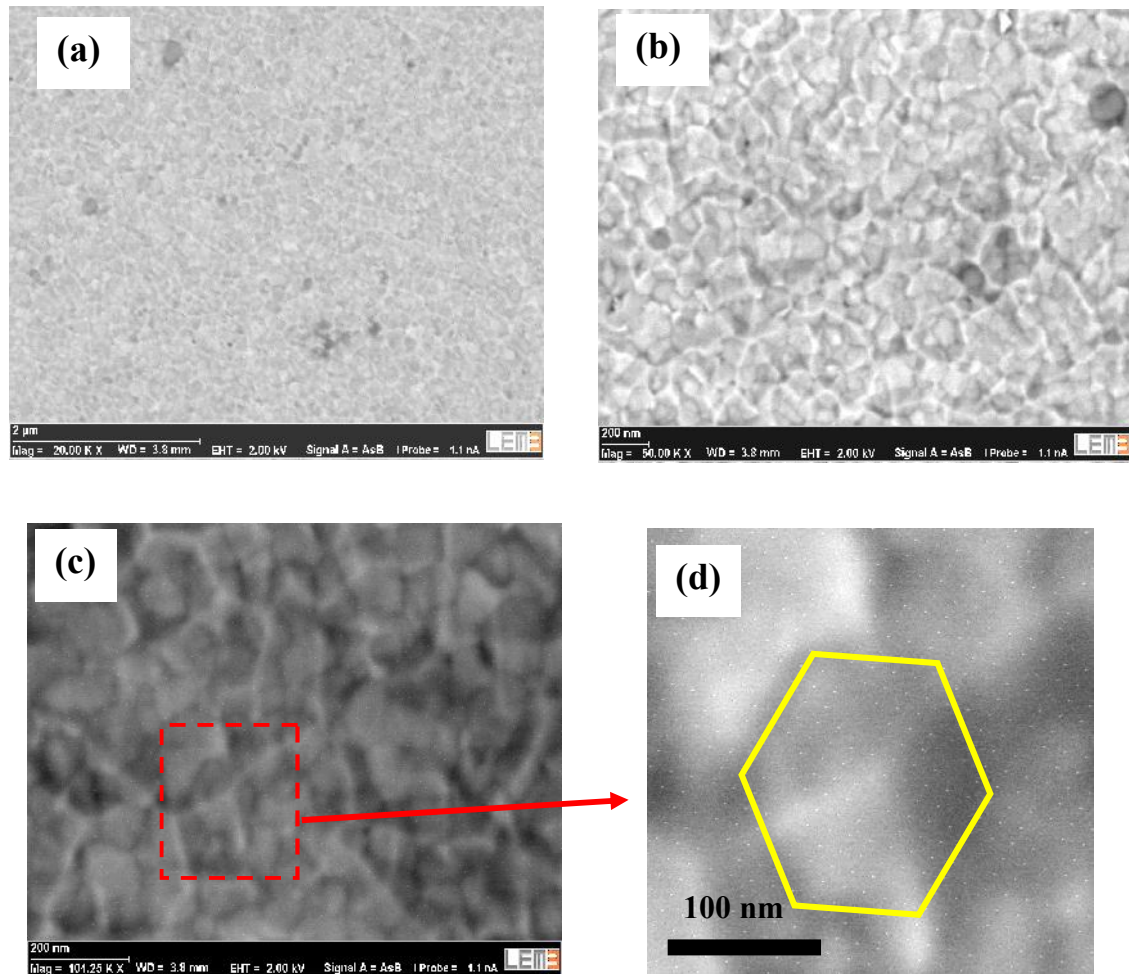


Figure III.1 Images MEB en vue de la surface de la couche mince du ZnO nanopyramidales avec des agrandissements: (a) x 20K, (b) x 50K, (c) x 104K, (d) x 200K.

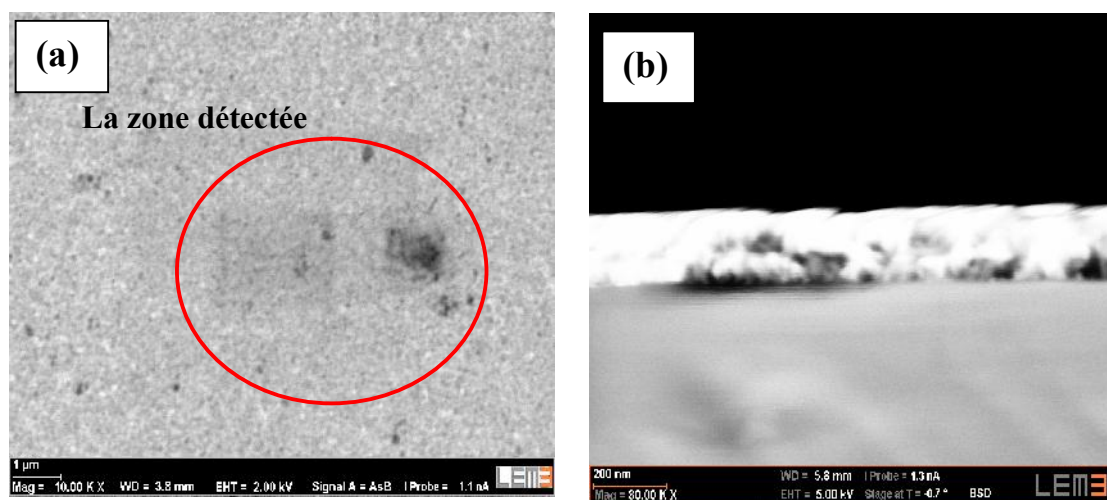


Figure III.2 (a) Image MEB de la Zone détectée, (b) image MEB en coupe transverse de la couche mince du ZnO nanopyramidales.

La figure III.2(a) présente la zone détectée de la couche qui est montrée par une tache noire. L'image MEB en coupe transverse effectuée pour la couche mince du ZnO nanopyramidales est illustrée dans la figure III.2(b) dont l'épaisseur estimée est de l'ordre 300 nm.

III.2.2 Analyse EDX

La composition chimique de la couche mince du ZnO nanopyramidales a été déterminée par l'analyse EDX. La Figure III.3 présente le spectre EDX obtenu pour cet échantillon. Les éléments identifiés dans la couche mince du ZnO sont le zinc et l'oxygène tandis que le silicium et le calcium proviennent du substrat de verre. L'analyse EDX ne révèle pas la présence des autres pics qui sont à l'origine des impuretés. Cela prouve que le ZnO nanopyramidales synthétisé est pur. A ne pas prendre en considération le pic du carbone présent dans l'air et le pic de l'aluminium, émanant de l'emballage des échantillons, qui sont visibles dans l'insert de la figure III.3.

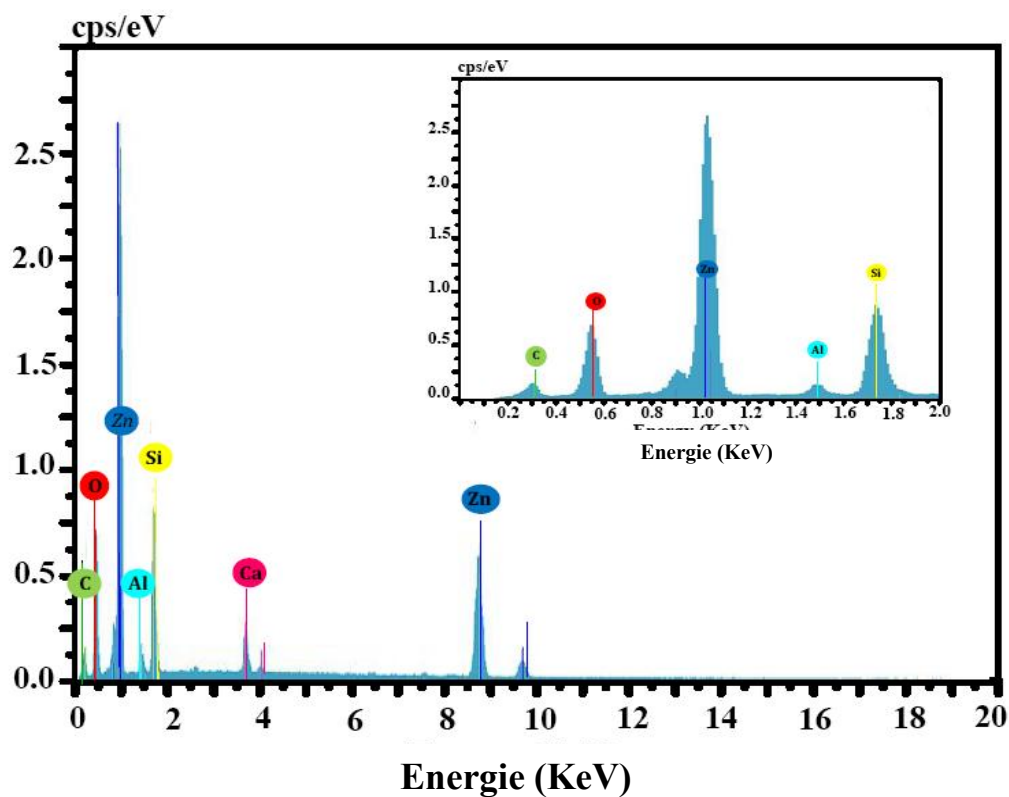


Figure III.3 Spectre EDX de la couche mince du ZnO nanopyramidales. L'insert présente le zoom des faibles énergies.

III.3 Propriétés structurales

III.3.1 Diffraction des rayons X

Cette analyse a pour but de préciser la structure des couches et de mesurer les paramètres de maille. La structure cristalline et l'orientation des couches minces du ZnO sont étudiées par la diffraction des rayons X (DRX) qui est présentée dans la figure III.4. On observe cinq pics de diffractions situés à $2\theta = 34.35^\circ$, 36.2° , 47.5° , 62.96° et 67.99° correspondant respectivement aux plans (0002), $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$, $(10\bar{1}3)$ et $(11\bar{2}2)$. Ces positions sont identiques à celles reportées sur la fiche JCPDS du ZnO (JCPDS 36-1451 card).

L'analyse par diffraction des rayons X, du ZnO non dopé élaboré, montre que la couche étudiée est polycristalline et, a conservé une structure hexagonale de type Wurtzite (JCPDS 36-1451 card). De plus, on n'observe aucun pic de diffractions supplémentaires relié à d'autres phases d'impuretés, ce qui indique que la couche synthétisée possède une haute qualité cristalline.

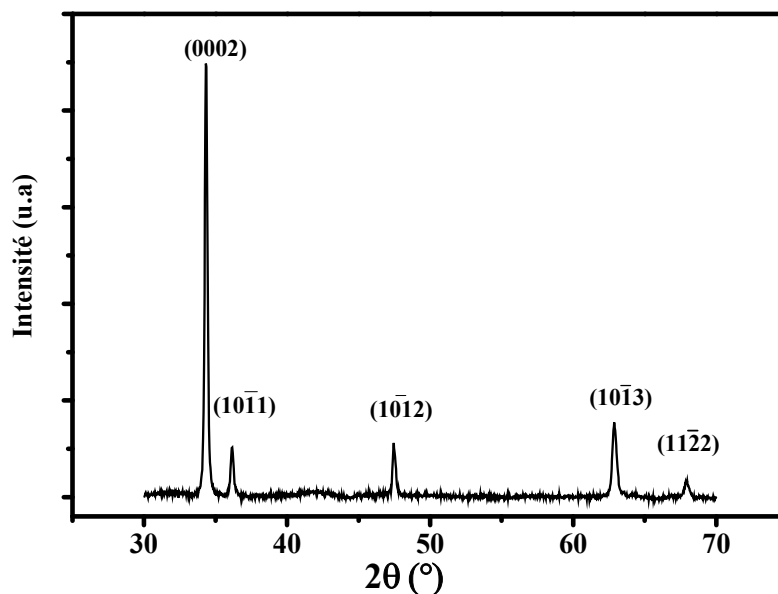


Figure III.4 Spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO nanopyramidales.

Comme présenté dans la figure III.4, on peut noter que le diffractogramme présente un pic principal situé autour de 34.35° . Ce pic met en évidence une orientation privilégiée de la croissance de la structure selon l'axe cristallographique c

(0002), c'est-à-dire une croissance qui est perpendiculaire au substrat. A noter que les autres pics correspondent aux autres plans diffractés dans la structure hexagonale. Cette orientation préférentielle, suivant la direction [0002], confirme l'observation générale donnée sur les couches du ZnO déposées par la technique spray pyrolyse [6].

D'après la littérature, la position du pic (0002) pour le ZnO en poudre est donnée par une valeur de 2θ égale à 34.42° comparativement à notre résultat qui est de 34.35° . En comparant à cette valeur, nous observons un décalage du pic (0002) par rapport à celles enregistrées pour nos échantillons. Cette différence peut s'expliquer par une contrainte subite par le ZnO dans les couches produites lors du dépôt [7].

Les paramètres de maille déterminés à l'aide du logiciel réalisé au laboratoire LEM3 sont : $a = 3.253 \pm 0.004 \text{ \AA}$ et $c = 5.218 \pm 0.021 \text{ \AA}$ et le rapport c/a égal à 1.604 ± 0.004 pour la couche mince du ZnO nanopyramidales. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs reportées sur la fiche JCPDS et semblent être meilleures avec les valeurs de la couche mince du ZnO élaborée par la technique spray pyrolyse reportées dans la littérature (tableau III.2).

a	c	c/a	Condition du dépôt	Réf
3.253	5.218	1.604	350°C/0.08M	Notre travail
3.226	5.159	1.599	460°C/0.1M	[8]
3.266	5.252	-	350°C/0.1M	[9]
3.2404	5.180	-	450°C/0.2M	[10]
3.2498	5.206	1.602	-	JCPDS 36-1451

Tableau III.2 Les paramètres de maille des couches minces du ZnO élaborées par la technique spray pyrolyse.

La valeur relevée du paramètre de maille « c » est 0.5218 nm légèrement supérieure à la valeur « c_0 » de 0.5206 nm pour le ZnO en poudre ; cette différence est due à une contrainte de traction selon l'axe c .

La contrainte résiduelle σ parallèle à la surface de la couche calculée à partir de l'équation (II.2) est égale à (-) 419.4 MPa. Les contraintes totales dans la couche comportent deux composantes : les contraintes intrinsèques introduites par divers paramètres tels que les impuretés et le désaccord de maille dans le cristal et, les

contraintes extrinsèques présentées par les différences entre les coefficients d'expansion thermique de la couche du ZnO ($\alpha_{\text{ZnO}} = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [11] et le substrat du verre ($\alpha_{\text{verre}} = 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [12]. Les contraintes extrinsèques dans une couche, normalement, existent si l'épaisseur de la couche est épaisse [13]. Dans ce travail, les couches minces du ZnO élaborés sont très minces impliquant des contraintes intrinsèques. En effet, la couche du ZnO présente une contrainte résiduelle σ de signe négatif mettant en évidence une contrainte de compression avec une valeur relativement faible ; ce qui confirme que la couche mince du ZnO nanopyramidales a un léger défaut de structure indiquant une forte cristallisation suivant l'axe c. Ces défauts créent un désordre de maille qui génère des contraintes intrinsèques dans la couche.

III.3.2 Figures de pôles

La figure III.5 montre les figures de pôles des rayons X de la couche mince du ZnO nanopyramidales. On peut observer une intensité maximale dans le centre de la figure de pôles (0002) correspondant à l'orientation préférentielle suivant l'axe c avec une désorientation des cristaux à l'intérieur d'un cône de 20° . Les anneaux correspondants des plans (hkl) apparaissent à 70° , 50° , 45° , 70° et 30° respectivement pour les plans $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}0)$ et $(10\bar{1}3)$ indiquant une orientation aléatoire dans le plan de l'échantillon autour de l'axe c.

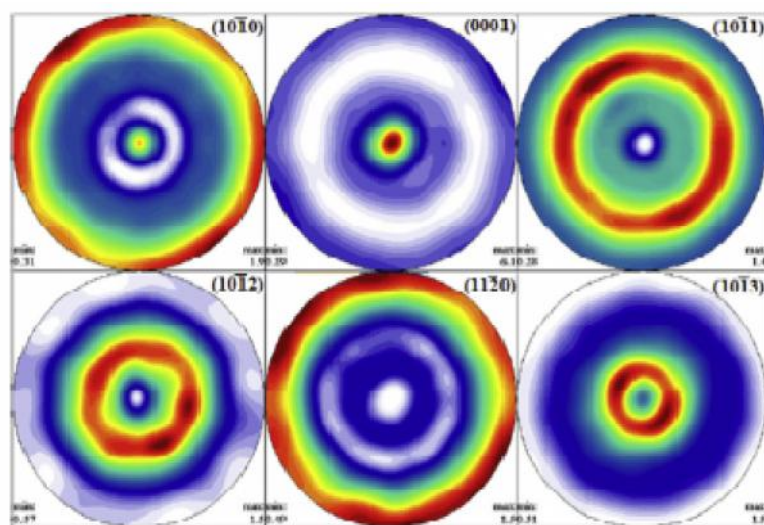


Figure III. 5 les figures de pôles de la couche mince du ZnO nanopyramides.

A partir des résultats expérimentaux, utilisant la fonction d'orientation, l'indice de texture calculé de la couche mince du ZnO nanopyrâmides est égal à 2.1 tout en sachant qu'une orientation aléatoire conduit à un indice de texture égal à 1.0.

III.3.3 Spectroscopie Raman

L'analyse structurale des couches du ZnO a été étudiée par diffraction des rayons X. Dans ce paragraphe, les propriétés structurales des couches du ZnO ont été approfondies par la spectroscopie Raman, dans des conditions expérimentales présentées dans le chapitre II. Les mesures de diffusion Raman sont très sensibles à la structure principale, ainsi que pour la concentration et la nature des défauts intrinsèques et extrinsèques du cristal [14]. Ainsi, la diffusion Raman est bien adaptée pour obtenir des informations sur la qualité de l'échantillon.

Le ZnO, étant dans la structure cristalline de Wurtzite, appartient au système hexagonal dans le groupe d'espace $C_{6v}^4(P6_3mc)$ [14]. Les phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin appartiennent à la représentation [15]:

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2E_2 + E_1 + 2B_1 \quad (\text{III.1})$$

La théorie des groupes présente des modes de vibration : A_1 et E_1 (modes de vibration du phonon optique transversal TO et longitudinal LO), $E_2(\text{low})$, $E_2(\text{High})$ et les deux modes B_1 ne sont pas actifs (silencieux) [16].

La figure III.6 (a) représente l'image de la couche mince du ZnO prise par la caméra CCD de la spectroscopie Raman. Les spectres du Raman du substrat de verre nu et de la couche mince du ZnO nanopyrâmides sur un substrat de verre à température ambiante, ont été superposés sur la figure III.6 (b). Le pic le plus large autour de 560 cm^{-1} lié au substrat est noté S sur la figure. Le spectre Raman de la couche mince du ZnO nanopyrâmides est obtenu après la normalisation des deux spectres du Raman de la figure III.6 (b), présenté dans la figure III.7. Sur le spectre de la figure III.7, deux pics intenses sont observés à 439.4 cm^{-1} correspondant à $E_2(\text{High})$ avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) environ de 7.4 cm^{-1} et à 99.3 cm^{-1} correspondant à $E_2(\text{Low})$ avec une FWHM environ de 3.1 cm^{-1} . Le mode $E_2(\text{High})$ est attribué à l'oxygène anionique tandis que le mode $E_2(\text{Low})$ est relatif au Zinc cationique [17].

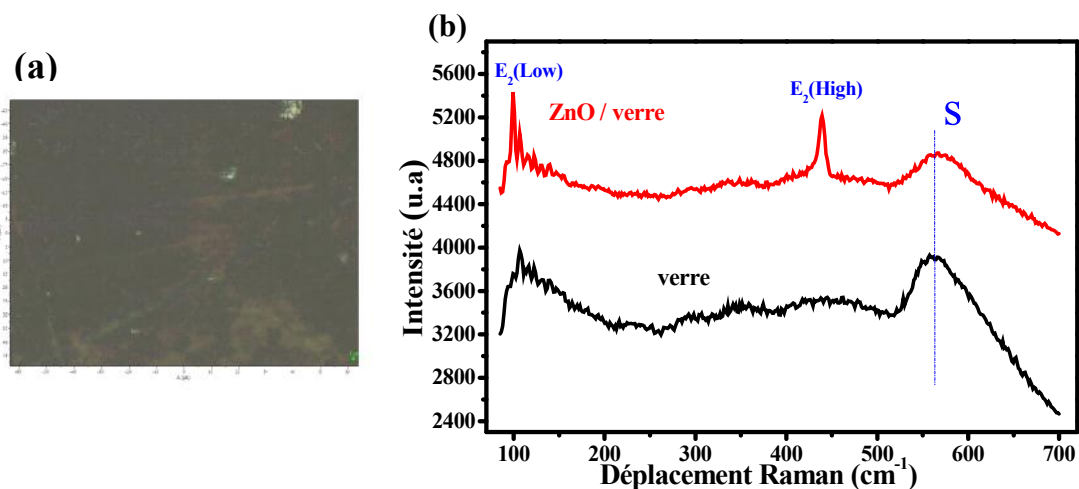


Figure III.6 (a) Image de la surface de la couche mince du ZnO nanopyramidales prise par caméra CCD de la spectroscopie Raman. (b) Les spectres du Raman du substrat de verre nu et de la couche mince du ZnO nanopyramidales sur un substrat de verre à température ambiante. Les phonons de premier ordre sont indiqués ainsi que ceux du substrat en verre (S).

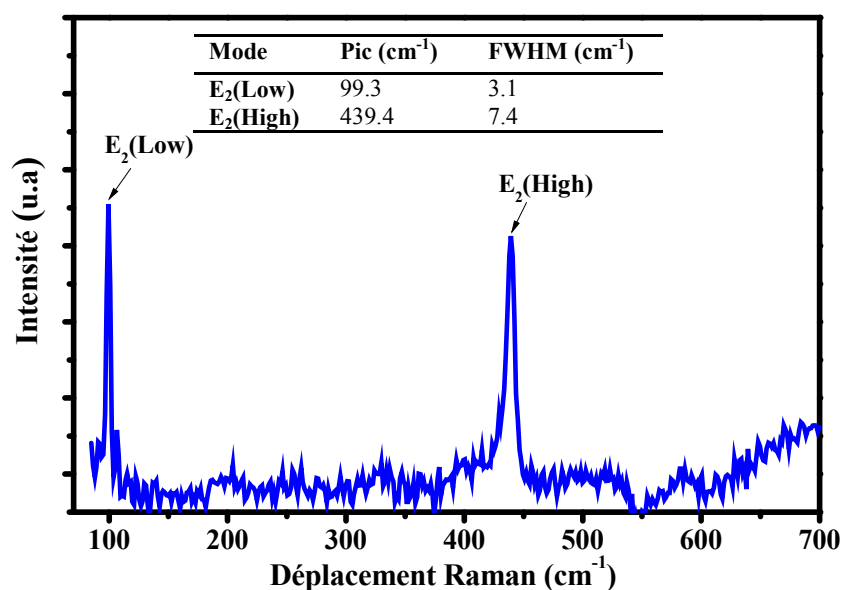


Figure III.7 Spectre Raman de la couche mince du ZnO nanopyramidales excité par une source de la lumière du laser à 532 nm. L'insert présente les positions et FWHM du mode E₂.

Dans la littérature [19], le mode E₂ dans le ZnO est directement lié à la qualité du cristal et plus précisément, il est mentionné qu'un des modes de E₂ fortes et intenses montre une haute qualité du cristal. Par ailleurs, le pic E₂(High) est très

sensible à la contrainte résiduelle intrinsèque du matériau [18, 19]. Si une contrainte de traction se produit dans la couche, le pic $E_2(\text{High})$ peut se déplacer à des fréquences inférieures à la valeur visée de 437 cm^{-1} , et dans le cas d'une contrainte de compression il se déplace vers des fréquences plus élevées.

La valeur expérimentale du mode du phonon comparée à ceux de la littérature montre que la nature des liaisons dans nos échantillons est différente de celle du ZnO massif. Le mode de vibration $E_2(\text{High})$ possède un déplacement Raman de 439.4 cm^{-1} . Cette énergie de vibration est plus élevée que la valeur attribuée à ce mode de vibration dans le cas du ZnO massif qui est de 437 cm^{-1} [19]. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de la déformation de la structure du ZnO. La principale raison étant la présence des contraintes résiduelles à l'intérieur du dépôt, contraintes qui sont dues aux conditions d'élaboration.

Descremps et *al.* [16] ont montré que l'évolution de la fréquence de vibration du mode E_2 (High) en fonction de la contrainte appliquée est linéaire, et que la relation reliant la contrainte σ et $\Delta\nu$ est :

$$\Delta\nu = -4.4x \sigma \quad (\text{III.2})$$

Avec $\Delta\nu$ est la différence de vibration du mode $E_2(\text{High})$ observée sous contrainte et sans contrainte, exprimée en cm^{-1} . σ est la contrainte mécanique exercée sur la couche mince du ZnO, elle est exprimée en GPa.

A partir de l'équation (III.2), la valeur de la contrainte calculée est égale à 545 MPa. Cette valeur de la contrainte est assez faible. Ce résultat est cohérent avec le résultat obtenu par diffraction des rayons X qui est présenté dans la section (III.3.1). Enfin, les forts pics des modes E_2 , indique la bonne qualité cristalline de la couche mince du ZnO nanopyramidales. Par ailleurs, le faible déplacement vers les hautes fréquences du pic $E_2(\text{High})$, interprété par une faible contrainte de compression, est associé à une bonne qualité cristalline de la couche mince et cela va se confirmer par les mesures optiques.

III.4 Propriétés optiques

III.4.1 Spectrophotométrie UV-VIS-IR

III.4.1.1 Transmission, Absorbance et Réflexion

Les mesures optiques de la couche mince du ZnO nanopyramidales ont été réalisées avec un spectrophotométrie UV-VIS-IR. Les spectres de transmission (T) et d'absorbance (A) de la couche mince du ZnO nanopyramidales déposée sur le substrat en verre ont été mesurés en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 300-2500 nm (soit en énergie : 4.133-0.496 eV) à la température ambiante et, sont présentés sur la figure III. 8.

La figure III.8 (a) montre que cette couche présente une large absorbance dans la région UV et une bonne transparence optique au-dessus de 400 nm, c.à.d dans la région du visible et dans la région IR. Dans la figure III.8 (b), la transmission est supérieure à 80% dans la région visible avec une valeur minimale dans la gamme de longueur d'onde 1300 et 1550 nm et une valeur maximale environ de 90% observée dans l'IR.

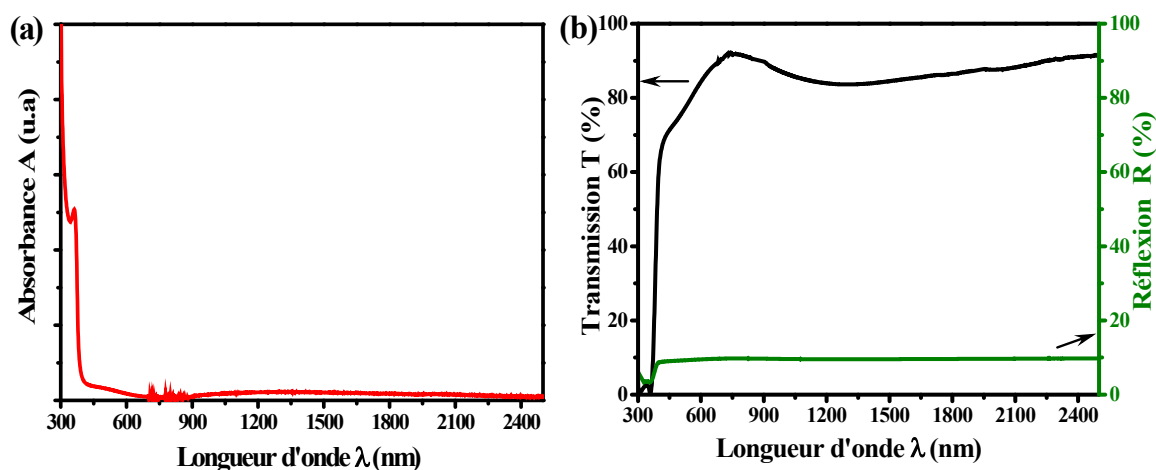


Figure III.8 (a) Spectre de l'absorbance (A) de la couche mince du ZnO nanopyramidales.

(b) Spectres de la transmission (T) et de la réflexion (R) de la couche mince du ZnO nanopyramidales.

Ce spectre de transmission confirme le phénomène observé sur les couches minces du ZnO élaborées par spray pyrolyse [20] et sol gel [21]. Cependant, cette valeur de transmission est élevée par rapport à celle présentée par Bacaksiz et *al.* [6] pour les couches du ZnO pyramidales.

La réflectivité (R) sur la surface du film est déterminée à partir du spectre de la transmission (T) et du spectre de l'absorbance (A), par l'expression suivante [22, 23],

$$T = (1 - R^2)e^{-A} \quad (\text{III.3})$$

La figure III.8 (b) présente le spectre de la réflexion (R) de la couche mince du ZnO nanopyramidales. Bien que la transmission atteigne un niveau assez élevé, elle est limitée par la réflexion de la surface de l'ordre de 10% dans la région VIS-IR. L'absence des franges d'interférence dans les spectres de transmission et de réflexion est liée aux mécanismes de diffusion par la faible taille des grains observée dans la couche du ZnO [24]. L'épaisseur de la couche mince du ZnO estimée à partir du spectre de transmission en utilisant la méthode Swanepoel (chapitre II) est égale à 300 nm qui est en bon accord avec la mesure MEB.

III.4.1.2 Dispersion de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction, souvent noté n , est une grandeur sans dimension caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci ; il dépend de la longueur d'onde de mesure mais aussi des caractéristiques de l'environnement dans lequel se propage la lumière. L'indice de réfraction est une grandeur étant à la fois variable et liée aux propriétés optiques, cristallographiques ou encore diélectriques de la matière. L'indice de réfraction complexe est défini par:

$$\hat{n} = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (\text{II.4})$$

La partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe correspond au coefficient d'extinction. L'indice de réfraction d'une couche $n(\lambda)$, est obtenu par la résolution de l'équation de Fresnel [25, 26]

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (\text{III.5})$$

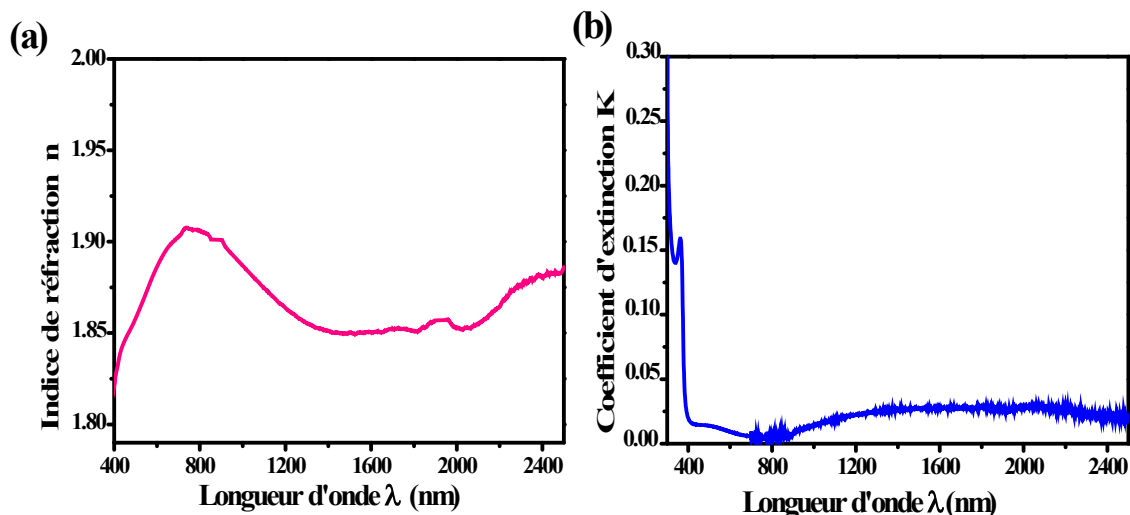


Figure III.9 (a) La dépendance de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour la couche mince du ZnO nanopyramidales. (b) La dépendance du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour la couche mince du ZnO nanopyramidales.

et k est le coefficient d'extinction qui peut être exprimé en fonction du coefficient d'absorption α [25] :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.6})$$

La figure III.9 présente le spectre de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ et le spectre du coefficient d'extinction $k(\lambda)$ pour la couche mince du ZnO nanopyramidales dans la gamme de la longueur d'onde 300-2500 nm. L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction changent en fonction de la longueur d'onde. Cette couche présente un indice de réfraction qui varie entre 1.82 à 1.91 et un coefficient d'extinction qui varie entre 0.24 à 0.04, quand la longueur d'onde varie dans la gamme 300 nm à 2500 nm.

Dans l'UV, la valeur de k élevée est liée à la forte absorption dans cette région alors que dans le visible la valeur de k chute jusqu'à une valeur minimale puis commence à augmenter légèrement dans l'IR ; ceci indique que les couches minces du ZnO sont transparentes dans le visible et l'infrarouge. La valeur de l'indice de réfraction est en très bon accord avec celle trouvée par Ashour et *al.* [27] pour les couches minces du ZnO préparées par la technique spray pyrolyse et légèrement faible à la valeur obtenue par Shan et *al.* pour les couches élaborées par la méthode

de PLD [28]. De plus, cette valeur est faible à celle du ZnO massif ($n = 2.0$) [29]. Cette différence peut être attribuée à la faible densité des couches étudiées.

III.4.1.3 Détermination des constantes diélectriques

La constante diélectrique ϵ appelée aussi la permittivité, décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique ; elle est liée à la polarisabilité électrique des molécules constituant le matériau. La constante diélectrique complexe est définie par [30, 31],

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \epsilon_2 &= 2nk\end{aligned}\quad (\text{III.7})$$

La partie réelle ϵ_1 et la partie imaginaire ϵ_2 sont reliées respectivement à l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k . La dépendance de ϵ_1 et la dépendance de ϵ_2 en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 300 à 2500 nm pour la couche mince du ZnO nanopyramidales, sont illustrées dans la figure III.10.

La partie réelle ϵ_1 augmente dans la gamme de longueur d'onde qui varie entre 300 nm et 800 nm et ensuite elle diminue légèrement.

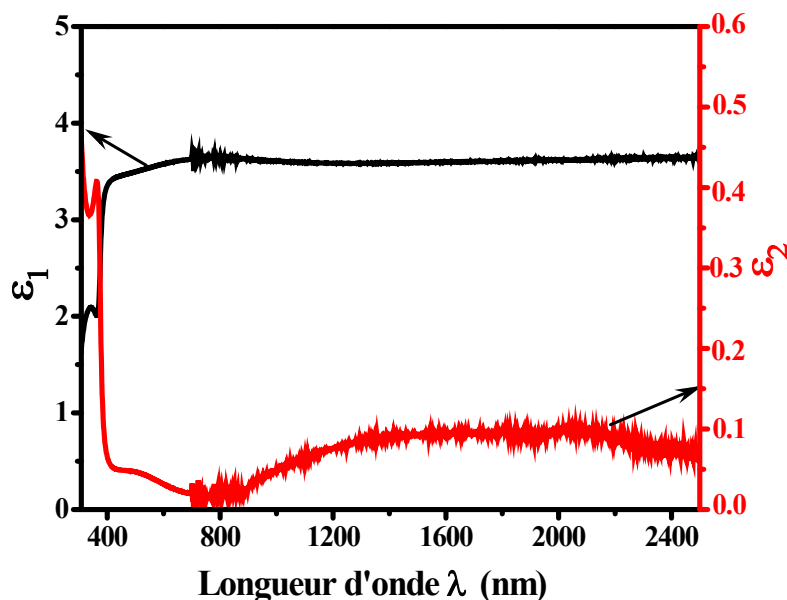


Figure III.10 La dépendance de la partie réelle ϵ_1 et la partie imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique en fonction de la longueur d'onde de la couche mince du ZnO nanopyramidales.

La partie imaginaire ε_2 augmente légèrement pour les faibles longueurs d'onde inférieure à 400 nm ($\lambda < 400$ nm) jusqu'à une valeur maximale dans 363 nm et elle chute jusqu'à une valeur minimale pour une longueur d'onde $\lambda = 730$ nm et après elle augmente légèrement en allant vers l'IR. Il est confirmé que la variation de ε_1 dépend principalement de l'indice de réfraction dû à la faible valeur de k^2 comparée avec la valeur de n^2 (1^{ère} relation de l'équation (III.7)), tandis que ε_2 est influée surtout par k (2^{ème} relation de l'équation (III.7)).

III.4.1.4 Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

La largeur de la bande interdite E_g de la couche mince du ZnO déposée sur substrat de verre par la technique spray pyrolyse a été déterminée à partir du spectre d'absorbance et en utilisant le modèle de Tauc (équation II.7). La figure III.11 représente la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$. L'énergie de gap E_g de la couche est déterminé à partir de l'extrapolation de la région linéaire avec l'axe $h\nu$ ($(\alpha h\nu)^2 = 0$). La valeur de E_g de la couche du ZnO nanopyramidales est égale à 3.273 eV. Cette valeur est inférieure à 0.09 eV par rapport à celle du ZnO sous la forme massive valant 3.37 eV [32].

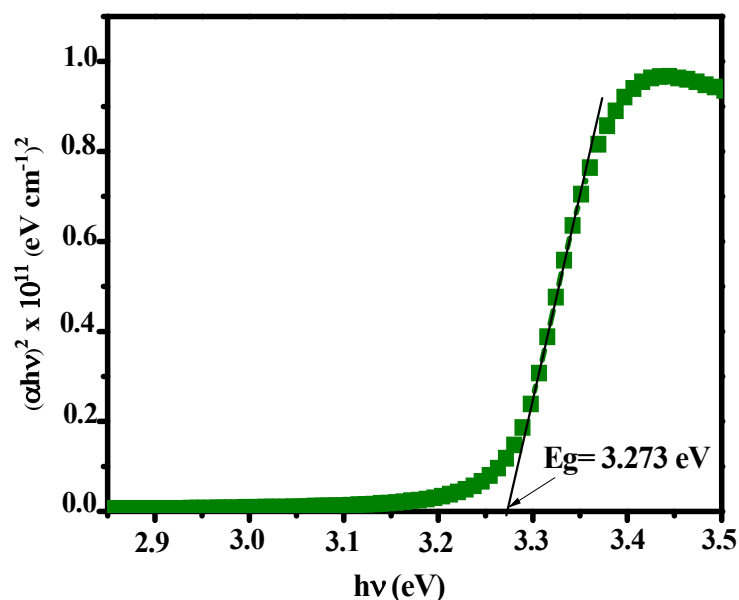


Figure III.11 La courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

Dans le tableau III.3, les propriétés optiques des couches minces du ZnO dépendent des conditions des préparations et de la méthode du dépôt utilisée. On observe que la valeur de l'énergie de gap E_g de notre échantillon est en bon arrangement avec celle obtenue dans les couches minces du ZnO préparés par différentes techniques du dépôt. La valeur de l'énergie de gap dépend de l'épaisseur de la couche, de la température, de la méthode de dépôt, de la taille des grains, de la morphologie et varie entre 3.15 et 3.44 eV. L'énergie de gap trouvé pour la couche du ZnO nanopyramidales est supérieur à celle trouvée par Bacaksiz et *al.*[6] ; mais elle est comparable avec celle trouvée par la technique CVD.

Méthode du dépôt	Température du dépôt	L'épaisseur (nm)	Transmission (%)	E_g (eV)	Ref
Spray pyrolyse	550-900°C	3000	25	3.15-3.20	[6]
	350	335	85	3.31	[33]
	420	210	98	3.31	[27]
Sputtering	200	-	80	3.1	[34]
	-	120	80	3.25	[35]
	200	-	93	3.33	[36]
CVD	320	460	85	3.28	[37]
	140	-	63	3.44	[38]
	500	-	100	3.44	[36]
Sol gel	400	-	87	3.24	[39]
	500	-	92	3.26	[40]
PLD	400	-	99.9	3.17	[41]
Electro-déposition	60	340	75	3.26	[42]

Tableau III.3 les propriétés optiques des couches minces du ZnO préparés par différentes techniques du dépôt.

La figure (III.12) montre la variation $\ln(\alpha)$ en fonction ($h\nu$). La valeur de l'énergie d'Urbach obtenue à partir de la pente de cette courbe est 82 meV et, elle est comparable à celles trouvées par d'autres auteurs (0.08-0.1 eV) [43, 44]. Srikant *et al.* [44] ont interprété l'énergie d'Urbach E_U comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite. Cette faible valeur

montre que la couche mince du ZnO possède un faible désordre structural, ce qui est confirmé déjà par les mesures de Raman et de DRX.

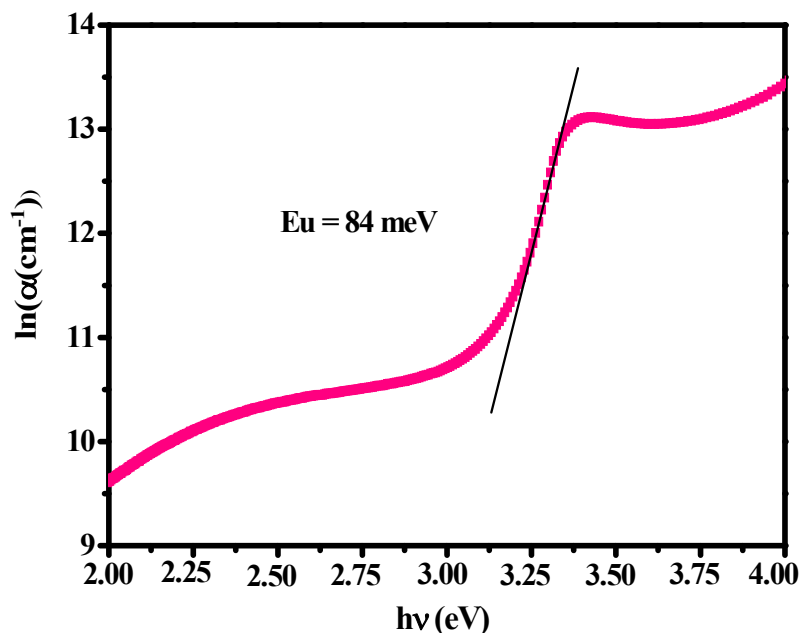


Figure III.12 Energie d'Urbach de la couche mince du ZnO nanopyramidales.

III.4.2 Photoluminescence PL

La figure III.13 montre un spectre de la photoluminescence PL de la couche mince du ZnO nanopyramidales, mesuré à la température ambiante. La déconvolution du spectre de photoluminescence par des fonctions Gaussiennes (fit Gaussien) permet l'identification des différents pics d'émissions qui composent ce spectre. Deux principales bandes d'émission sont observées dans le spectre de la photoluminescence.

Le pic de la plus grande énergie est situé à 3.237 ± 0.001 eV (383 nm), avec une largeur de la mi-hauteur environ 68 meV. Il est imputable à la transition radiative de l'exciton libre par recombinaison directe d'un électron de la bande de conduction (E_C), avec un trou situé à proximité du maximum de la bande de valence (E_V) [45] ; ceci correspond à l'émission UV. Ce pic est accompagné d'une bande d'émission verte, faible et large dans la région visible et, est centrée en 2.21 eV (561 nm) et reliée à l'émission des défauts dans le ZnO [45]. La valeur 3.237 eV correspond à l'énergie de gap et, elle est proche à la valeur estimée à partir du seuil d'absorption.

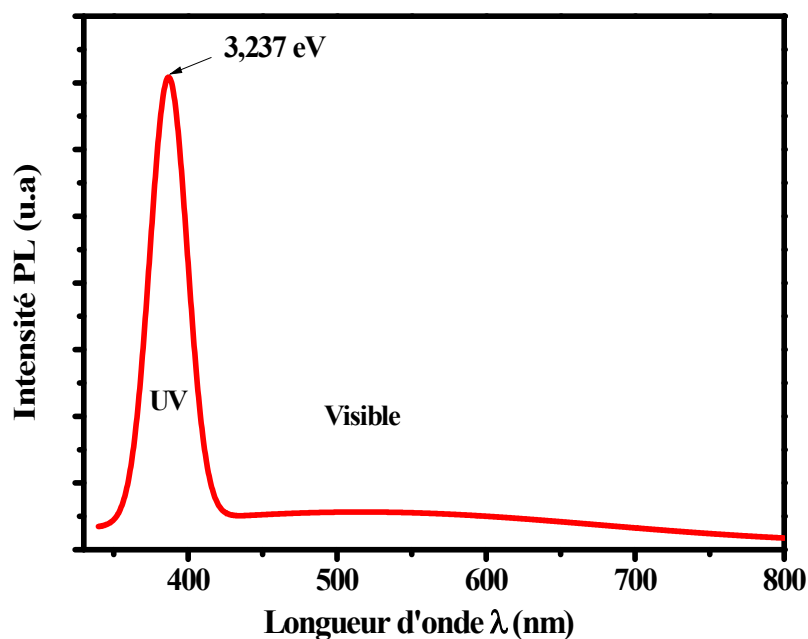


Figure III.13 Spectre de la photoluminescence PL de la couche mince du ZnO nanopyramidales.

La forte émission UV et la faible émission visible indiquent que la couche mince du ZnO nanopyramidales a une meilleure luminescence dans l'UV et peu de défauts. La détermination du rapport de l'émission (UV) et l'émission visible est une donnée cruciale pour obtenir des informations quant aux propriétés optiques des échantillons. Le rapport entre l'intensité de l'émission dans l'UV et l'intensité de l'émission dans le visible (I_{UV} / I_{VIS}) est supérieur à 20.

Par conséquent, cette observation affirme que la couche mince du ZnO nanopyramidales élaborée par la technique spray pyrolyse a une haute qualité cristalline avec une excellente propriété optique. Ce résultat est déjà confirmé par les mesures de diffusion Raman et le DRX.

III.5 Propriétés électriques

Puisque les couches minces du ZnO présentent un comportement semiconducteur, la détermination de leurs propriétés électriques est très importante pour faire une comparaison avec d'autres couches du ZnO élaborés par d'autres

techniques. L'utilisation de la méthode de pointe chaude montre que la couche du ZnO nanopyramidales présente une conductivité électrique naturelle de type n.

Les propriétés électriques de l'échantillon sont mesurées à la température ambiante en utilisant la méthode de Van Der Pauw [46]. Nous avons obtenu une valeur de la résistivité électrique ρ d'environ $17 \Omega \text{ cm}$, la mobilité de Hall égale à $8.49 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et une concentration de porteurs égale à $4.31 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Ces valeurs sont de l'ordre de celles rapportées dans la littérature [47].

Les couches du ZnO non dopée ne présentent pas généralement une conductivité électrique appréciable [48] et son comportement varie entre métallique et isolant. Luo et *al.* [35] ont montré que la résistivité du ZnO en couche très mince ($\approx 120 \text{ nm}$) préparée par la technique de pulvérisation cathodique « magnétrons Sputtering » sur un substrat de verre est de l'ordre de $3 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ et leur mobilité de Hall égale à $16.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Plusieurs travaux montrent que la résistivité électrique des couches très minces du ZnO non dopé élaborées par spray pyrolyse est très élevée à cause de la stœchiométrie d'oxygène [49] aux joints des grains.

Néanmoins, d'autres travaux [48, 50, 51] montrent que la résistivité électrique et la mobilité Hall sont dépendantes de l'épaisseur de la couche grâce à la surface et à la diffusion aux joints des grains. On constate que la résistivité diminue et la mobilité de Hall augmente lorsque l'épaisseur de la couche et de la taille des grains augmentent. En effet, la densité des joints des grains diminue en raison de la croissance et de la coalescence des grains ce qui entraîne une diminution de la diffusion des transporteurs de charges aux joints de ces derniers.

Les couches minces du ZnO non dopé préparées par le procédé de pulvérisation RF, et ayant des épaisseurs variant entre 70 nm à 1800 nm avec la taille des grains variant de 10 nm à 15 nm , sont reportées dans les travaux de Bouderbala et *al.* [47]. Ils ont trouvé que la résistivité (25 à $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) et la mobilité de Hall (2 - $37 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) varient avec l'épaisseur.

Shewale et *al.* [51] ont préparé des couches minces du ZnO par la technique spray pyrolyse modifiée et, nommée "technique de spray pyrolyse avancée", qui

permet à la croissance de la couche à faible température et ont montré que la résistivité électrique diminue de 353 Ω cm à 81 Ω cm avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de 135 nm à 392 nm. Ils ont trouvé que la résistivité électrique est égale à 177 Ω cm pour la couche ayant une épaisseur correspondante à celle de notre couche (300 nm).

Dans la littérature, les couches minces du ZnO non dopé, préparées par la méthode de spray pyrolyse, sont généralement atteints d'une épaisseur de plus de 1 μ m [50, 51]. Bacaksiz et *al.* [52] ont estimé que la résistivité électrique et la mobilité de Hall pour une couche du ZnO non dopé d'épaisseur 4.7 μ m sont égales respectivement à 200 Ω cm et à 10 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Ajili et *al.* [53] ont trouvé la résistivité électrique et la mobilité de Hall de la couche du ZnO (épaisseur \sim 2.5 μ m) égales respectivement à \sim 11 Ω cm et à \sim 1 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dans cette étude, on a préparé des couches minces du ZnO non dopé, dans la technique du dépôt similaire avec des épaisseurs de l'ordre de 300 nm. La valeur de la résistivité $\rho = 17 \Omega$ cm (épaisseur = 300 nm) de notre échantillons est de l'ordre inférieur à celui des couches élaborées par la technique spray pyrolyse avancée [51].

Les résultats obtenus sont confrontés aux propriétés structurales et optiques précédemment analysés. De plus les propriétés électriques sont carrément dépendantes de la qualité cristalline, de la densité des nanostructures par rapport à la taille des grains et la morphologie de la couche. La valeur de la mobilité obtenue de cette étude, est plus élevée que celles déjà publiées par d'autres auteurs et, est comparable à la mobilité obtenue sur des couches minces du ZnO élaborés par des techniques plus complexes et coûteuses [6].

Les résultats des caractérisations structurales et morphologiques présentés ci-dessus, confirment déjà les propriétés des mesures optiques ; ces bonnes propriétés électriques sont attribuées à la bonne cristallinité des couches. Cette amélioration résulte directement de l'utilisation de la technique de spray pyrolyse et les conditions d'élaboration utilisées dans notre étude.

Références

- [1] A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, S. Ould Saad Hamady, O. Perroud, B. Benyoucef, *Opt. Mater.* 36 (7) (2014) 1123–1130.
- [2] P.K. Samanta, S. Basak, *Mater. Lett.* 83 (2012) 97–99.
- [3] C. Jagadish, S. Pearton, *Zinc Oxide Bulk*, first ed., *Thin Films Nanostructures*, Elsevier, 2006.
- [4] N.P. Herring, K. AbouZeid, M.B. Mohamed, J. Pinsk, M.S. El-Shall, *Langmuir* 27 (2011) 15146–15154.
- [5] P. Li, Z. Wei, T. Wu, Q. Peng, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5660–5663.
- [6] E. Bacaksiz, S. Yilmaza, M. Parlakb, A. Varilci, M. Altunbas, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 367-370.
- [7] V. Gupta, A. Mansingh, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) pp. 1063-1073.
- [8] A. Boukhachem, B.Ouni, M.Karyaoui, A.Madani, R.Chtourou, M.Amlouk, *Materials Science in Semiconductor Processing* 15 (2012) 282–292.
- [9] R. Swapna, M.C. Santhosh Kumar. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 418–425.
- [10] Y. Caglar, Seval Aksoy, Saliha Ilican, Mujdat Caglar, *Superlattices and Microstructures* 46 (2009) 469-475.
- [11] J.H. Jou, M.Y. Han, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) pp. 4333-4336.
- [12] B.L. Zhu, X.H. Sun, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li; X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Liu, *Vacuum* 82 (2008) 495-500.
- [13] T.B.Hur, Y.H.Hwang, H.K.Kim, I.J.Lee, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 064308
- [14] C.A. Arguello, D. L. Rousseau, S.P.S. Porto. *Phys. Rev* 181(3) (1969) 1351-1363.
- [15] D. Shuang, J.B. Wang, X.L. Zhong, H.L. Yan, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 10 (2007) 97-10223.
- [16] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A.M. Saitta, J. Chervin, A. Polian, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 092101.
- [17] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [18] S. Wei, J. Lian, H. Wu, *Mater. Charact.* 61 (2010) 1239-1244.

- [19] Q. Li, J. Bian, J. Sun, J. Wang, Y. Luo, K. Sun, D. Yu, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 1698-1702.
- [20] S. Sali, M. Boumaour, M. Kechouane, S. Kermadi, F. Aitamar, *Physica B* 407 (2012) 2626-2631.
- [21] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2353–2359.
- [22] B. Ergin, E. Ketenci, F. Atay, *inter. J. hydrogen energy* 34 (2009) 5249-5254.
- [23] Pankove JI. Optical process in semiconductors. In: *Solid state physical electronics series*. N.J.: Prentice-Hall, (1971) 422.
- [24] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, and A. Dinia, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 033708.
- [25] F. Abeles, *Optical Properties of Solids*, North-Holland, Publishing Company, London, UK, 1972.
- [26] A.A.M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, F.M. Amanullah, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7900-7908.
- [27] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7844-7848.
- [28] F.K. Shan, Y.S. Yu, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1869-1872.
- [29] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [30] Z. Serbetc, H.M. El-Nasser, F. Yakuphanoglu, *Spectrochimica Acta Part A* 86 (2012) 405-409.
- [31] S.W. Xue, X.T. Zua, W.G. Zheng, H.X. Deng, X. Xiang, *Physica B* 381 (2006) 209-213.
- [32] D.C. Look, *Mater. Sci. Eng. B* 80 (2001) 383.
- [33] T. Prasado Rao, M. C. Santhosh. Kumar, S. Anbumozhi Angayarkanni, M Ashok, *Journal of Alloys and compounds* 485 (2009) 413.
- [34] A. Mosbah, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, *Materials Science and Engineering B* 129 (2006) 144.
- [35] J. T. Luo, X. Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2177.
- [36] S. T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, X. Hu, X.H. Zhang, S.J. Chua, *Journal of Crystal Growth* 281 (2005) 571.

- [37] B. H. Kong, S. K. Mohanta, D. C. Kim, H. K. Cho, *Physica B* 401-402 (2007) 399.
- [38] S.Y. Myong, K.S. Lim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 86 (2005) 105.
- [39] Z. Serbetci, H. M. El-Nasser, Fahrettin Yakuphanghu, *Spechimica Acta Part A* 86 (2012) 405.
- [40] C.-Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen, C.-Haotsai, *Journal of Alloys and compounds* 495 (2010) 126.
- [41] G. Epurescu, G. Dinescu, A. Moldovan, R. Birjega, F. Dipietrantonio, E. Verona, P. Verardi, L.C. Nistor, C. Ghica, G. Van Tendeloo, M. Dinescu, *Superlattices and Microstructures* 42 (2007) 79.
- [42] M. Fahoume, O. Maghfoul, M. Aggour, B. Hartiti, F. Chraibi, A. Ennaoui, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 1437.
- [43] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, and F. Yakuphanoglu, *Applied Surface Science* 255 (2009) 4491.
- [44] V. Srikant et D. R. Clarke, *J. App. Phys.* 81 (1997) 6357.
- [45] Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 78,407 (2001) 93.
- [46] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley and Sons, New York, 1990.
- [47] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A.H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, *Physica B* 403 (2008) 3326-3330.
- [48] R. Vinodkumar, K.J. Lethy, D. Beena, A.P. Detty, I. Navasa, U.V. Nayar, V.P. Mahadevan Pillai, V. Ganesan, V.R. Reddy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 68-74.
- [49] S.C. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.* 17 (1) (1980) 366.
- [50] D. Dimova-Malinovska, N. Tzenov, M. Tzolov, L. Vassilev, *Mater. Sci. Eng. B* 52 (1998) 59-62.
- [51] P.S. Shewale, G.L. Agawane, S.W. Shin, A.V. Moholkar, J.Y. Lee, J.H. Kim, M.D. Uplane, *Sens. Actuators B* 177 (2013) 695-702.
- [52] E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yilmaz, M. Parlak, M. Altunbaş, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4076-4080.
- [53] M. Ajili, M. Castagné, N. Kamoun Turki, *Superlatt. Microstruct.* 53 (2013) 213-222.

Chapitre IV : Effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques des couches minces du ZnO non dopé

L'étude des propriétés optiques du ZnO a fait l'objet de nombreuses études sur le plan théorique (comme tentative d'explication de ces propriétés), que sur le plan expérimental mettant en évidence d'autres aspects, jusque là, non observés.

Dans ce chapitre, l'étude portera sur l'influence de l'épaisseur des couches minces du ZnO sur les propriétés optiques à température ambiante tels que le coefficient d'absorption, l'énergie de gap, l'énergie d'Urbach, le coefficient d'extinction, l'indice de réfraction optique et aussi les constantes diélectriques dont des modèles adéquats sont utilisés pour calculer tous ces paramètres (chapitres II-III).

IV.1 Effet de l'épaisseur sur la Transmission, la réflexion et l'absorbance

Les spectres de la transmission (T) et de la réflexion (R) des couches minces du ZnO non dopé déposées sur des substrats de verre en fonction de la longueur d'onde (350-1100 nm) à la température ambiante pour différentes épaisseurs sont présentés dans la figure IV.1.

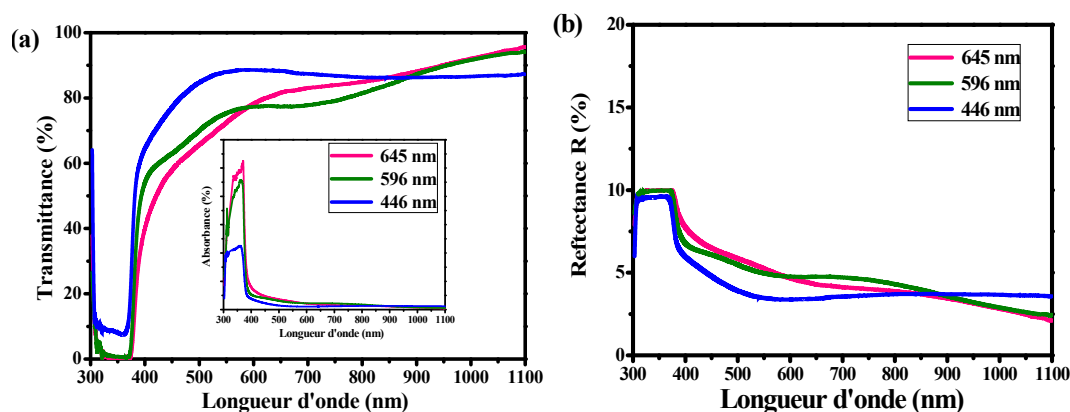


Figure IV.1 (a) Spectre de la transmission $T(\lambda)$ et (b) Spectre de la réflexion $R(\lambda)$ pour les couches minces du ZnO non dopé pour différentes épaisseurs. L'insert présente le spectre de l'absorbance pour les couches minces du ZnO non dopé pour différentes épaisseurs.

Les couches minces du ZnO non dopé montrent une transmission optique qui varie entre 83 % et 69% dans la région visible et 86% et 90% dans la région PIR, quand l'épaisseur de la couche varie entre 446 nm à 645 nm. Dans le Tableau IV.1, toutes les couches présentent une bonne transparence optique d'où l'on observe que la transmission optique augmente quand l'épaisseur de la couche diminue dans le visible tandis qu'elle diminue dans le proche de l'infrarouge (PIR).

Epaisseur (nm)	VIS (%)	PIR (%)
645	69	90
596	71	89
446	83	86

Tableau IV.1 les valeurs moyennes de la transmission dans la région visible VIS-PIR.

On peut noter aussi que la transparence des couches est limitée par la réflexion sur la surface. Une augmentation de la réflexion avec la quantité de la matière est observée dans la gamme de longueur d'onde 400-800nm. La décroissance brutale de la transmission aux environs de 380 nm (3.26 eV) correspond au seuil d'absorption (l'insert de la figure IV.1(a)).

IV.2 Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

La figure IV.2 représente la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon ($h\nu$) pour différentes épaisseurs de la couche mince du ZnO non dopé. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ sur l'axe d'énergie donne la valeur de l'énergie de gap.

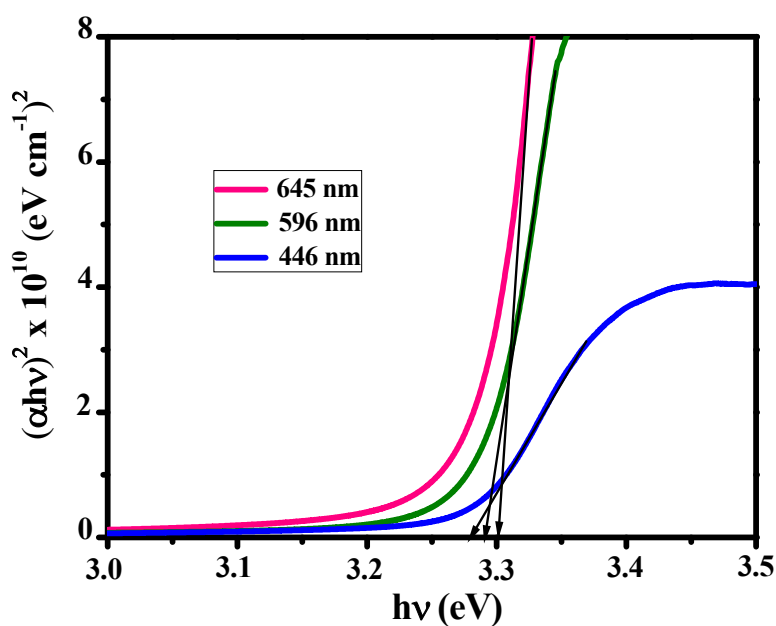


Figure IV.2 Les courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches minces du ZnO non dopé pour différentes épaisseurs.

Les valeurs de l'énergie de gap sont regroupées dans le tableau IV.2 et varient entre 3.28 et 3.30 eV. Elles sont en bon accord avec les valeurs annoncées par d'autres auteurs (Tableau III.3).

Epaisseur (nm)	E _g (eV)	E _U (eV)
645	3.30	67
596	3.29	64
446	3.28	76

Tableau IV.2 les valeurs de l'énergie de gap et de l'énergie d'Urbach.

L'énergie de gap augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche et, ce phénomène est expliqué par l'augmentation des concentrations des porteurs selon le modèle de Moss Burstein [1]

La figure IV.3 montre la variation de $\ln\alpha$ en fonction de l'énergie du photon. Les valeurs d'énergie d'Urbach obtenues pour différentes couches sont regroupées également dans le Tableau IV.2. L'énergie d'Urbach diminue de 76 meV à 67 meV quand l'épaisseur de la couche augmente de 446 nm à 645 nm. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées par A. Boukhachem et *al.* [2] et, se situent entre 77 et 56 meV. La réduction de l'énergie d'Urbach avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche est attribuée à l'amélioration de la qualité de la couche.

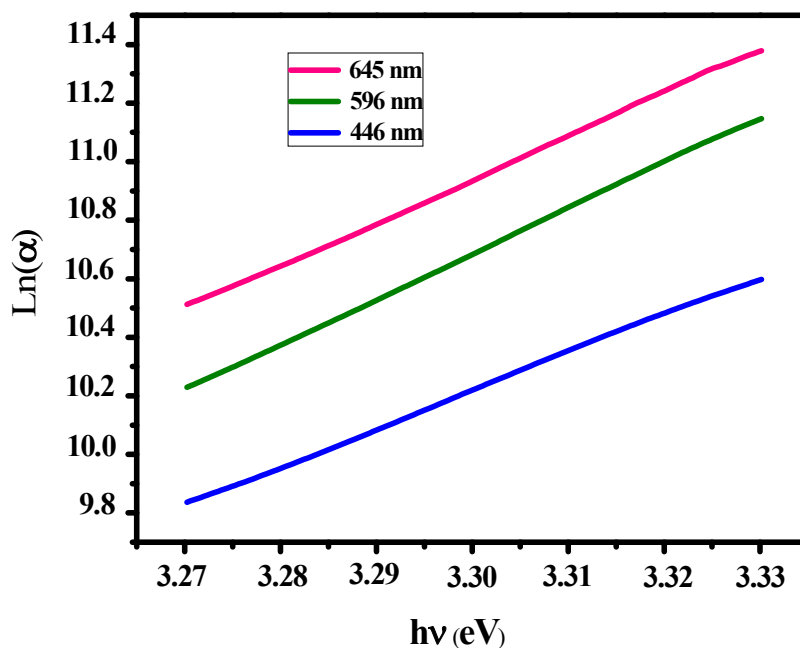


Figure IV.3 Energie d'Urbach des couches minces du ZnO non dopé

La variation du gap optique et le désordre des couches minces du ZnO non dopé en fonctions de l'épaisseur sont présentés dans la figure IV.4. On constate que la bande interdite augmente et le désordre diminue dans les couches avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Ceci montre que les défauts et les impuretés provenant d'atome interstitiel du zinc disparaissent lorsque la quantité de la matière augmente provoquant ainsi une réorganisation de la structure.

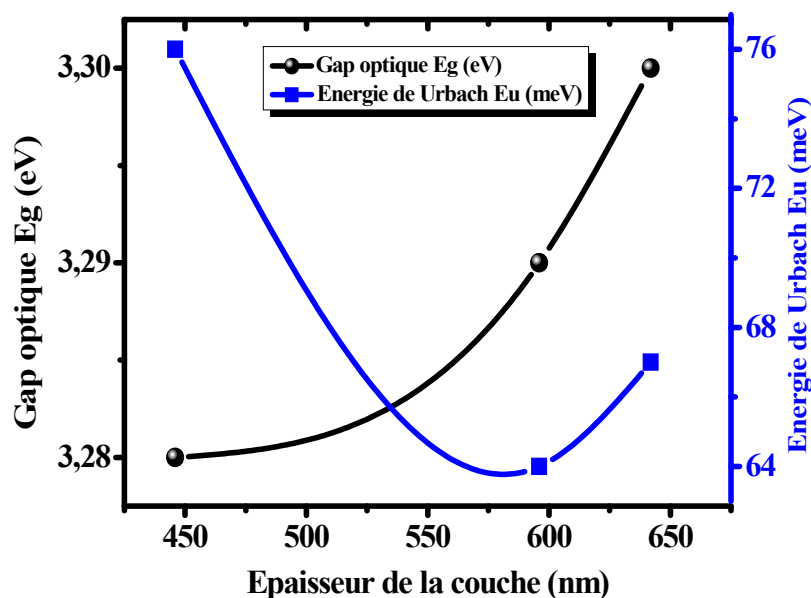


Figure IV. 4 Variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction de l'épaisseur des couches minces du ZnO non dopé.

IV.3 Dispersion de l'indice de réfraction

La variation de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ et la variation du coefficient d'extinction $k(\lambda)$ dans la gamme de la longueur d'onde 300 nm à 1100 nm sont illustrées dans la figure IV. 5. Pour toutes les couches minces du ZnO non dopé, les spectres de l'indice de réfraction montrent une dispersion normale dans la région spectrale (400-800) nm. Les valeurs de n et k des couches minces du ZnO non dopé données pour la longueur d'onde $\lambda = 500\text{nm}$ sont regroupées dans le tableau IV.3. Ces valeurs augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur des couches. Ce phénomène est déjà observé dans les travaux de A. Ashour et *al.* [3]. De plus, les valeurs de l'indice de réfraction sont faibles comparées à la valeur théorique de l'indice de réfraction du ZnO massif ($n = 2$) [4]. Cette différence peut être attribuée à de faibles densités des couches étudiées.

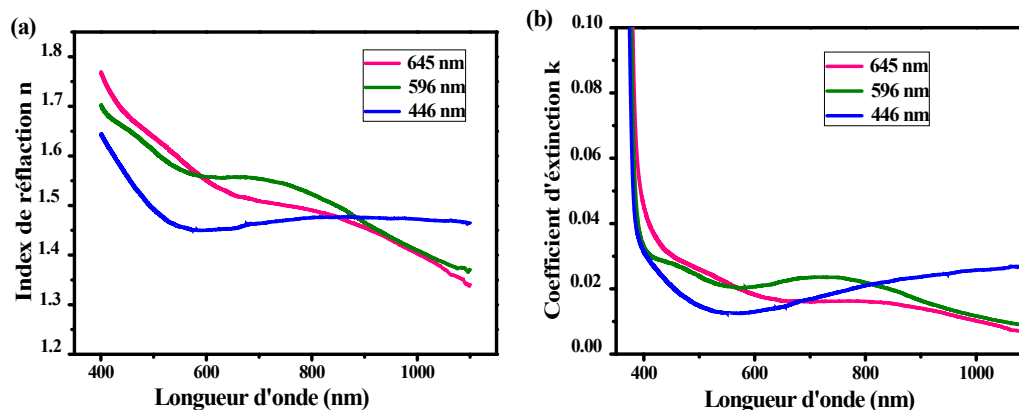


Figure IV. 5 Variation de l'indice de réfraction (a) et le coefficient d'extinction (b) en fonction de l'épaisseur des couches minces du ZnO non dopé.

Épaisseur (nm)	n	k
645	1.64	0.025
596	1.61	0.023
446	1.49	0.014

Tableau IV.3 les valeurs de n et k en fonction de l'épaisseur des couches minces du ZnO non dopé pour $\lambda = 500$ nm.

IV. 4 Détermination des constantes diélectriques

Les dépendances de la partie réelle de la constante diélectrique (ϵ_1) et la partie imaginaire de la constante diélectrique (ϵ_2) en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs, sont montrées dans la figure IV.8. On remarque que les valeurs de la partie réelle ϵ_1 sont élevées par rapport aux valeurs de la partie imaginaire ϵ_2 . Ces résultats confirment que les couches sont transparentes. Les valeurs des constantes diélectriques augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur des couches minces du ZnO non dopé.

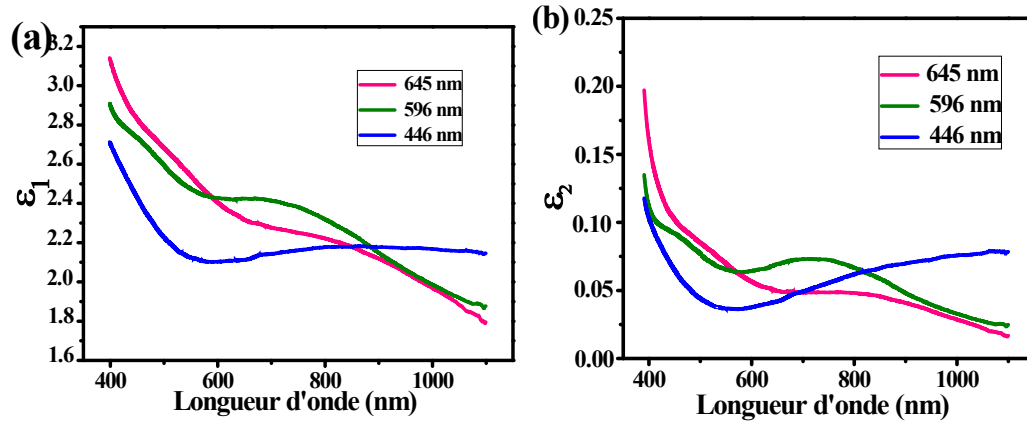


Figure IV.8 (a) La variation de la partie réelle de la constante diélectrique, (b) la variation de la partie imaginaire de la constante diélectrique, en fonction la longueur d'onde pour différentes épaisseurs des couches minces du ZnO non dopé.

Références

- [1] E. Burnstein, Phys. Rev. 93 (1954) 632.
- [2] A. Boukhachem, B.Ouni, M.Karyaoui, A.Madani, R.Chtourou, M.Amlouk, Materials Science in Semiconductor Processing 15 (2012) 282–292
- [3] A. Ashour , M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim Applied Surface Science 252 (2006) 7844–7848
- [4] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.

Chapitre V. Elaboration et caractérisation des couches minces du ZnO dopé Cu

Le dopage p du ZnO reste pour l'instant le verrou technologique majeur de la filière visant à réaliser des dispositifs électroluminescents avec des structures intégralement réalisées à base du ZnO. Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre travail concernant la synthèse et la caractérisation des couches minces du ZnO dopé de type p en nanostructures déposées par la technique spray pyrolyse. On s'est particulièrement intéressés à l'étude de l'effet du cuivre (Cu) sur dépôt des nanostructures du ZnO où l'objet de cette recherche était l'optimisation de la croissance des nanostructures. Dans le premier temps, nous commençons par l'état de l'art du dopage de type p du ZnO dont nous discuterons sur des différents candidats potentiels pour la formation du niveau accepteur dans la bande interdite du ZnO. Nous aborderons ensuite les différents résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Nous avons caractérisé les échantillons élaborés par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la microstructure, et enfin la spectroscopie UV-VIS-IR et la photoluminescence pour l'étude des propriétés optiques.

V.1 État de l'art : dopage p du ZnO par substitution.

La méthode la plus simple pour créer un niveau accepteur dans la bande interdite du ZnO, consiste à substituer le cation (Zn^{2+}) de la colonne II par une impureté de la colonne I, ou à substituer l'anion (O^{2-}) de la colonne VI par une

impureté de la colonne V (Figure V.1). Ainsi, on introduit un atome au sein du réseau cristallin qui possède un électron périphérique en moins par rapport à l'atome auquel il se substitue. Il y a alors une réorganisation locale des électrons de valence et formation d'un trou autour de cet atome « accepteur », qui est capable de recevoir un électron supplémentaire provenant de la bande de valence.

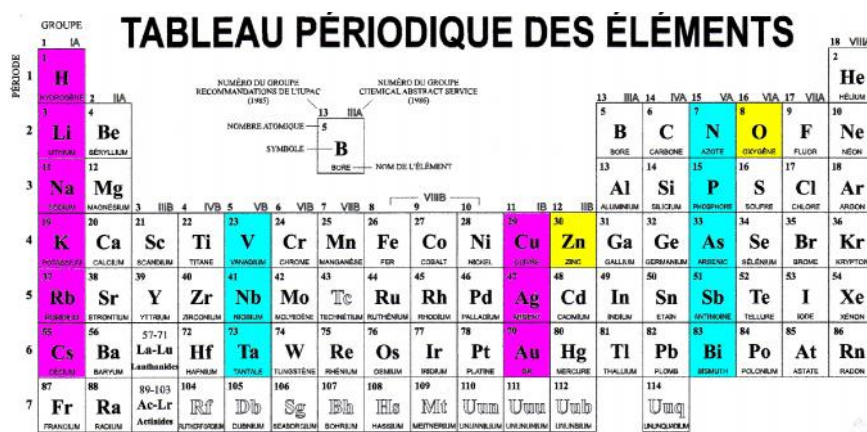


Figure V.1 Éléments du tableau périodique qui peuvent conduire à la création des défauts de type accepteurs dans le ZnO (jaune), par substitution de l'oxygène (cyan) ou du zinc (magenta).

On peut alors envisager les différents candidats pour la substitution de l'anion O^{2-} et la substitution du cation Zn^{2+} illustrés dans le tableau V.1.

la substitution de l'anion O^{2-}		la substitution du cation Zn^{2+}	
Colonne VA	Azote (<i>N</i>) [1, 2, 3, 4,5 211] Phosphore (<i>P</i>) [3, 5, 6] Arsenic (<i>As</i>) [3, 5,7,8] Antimoine (<i>Sb</i>) [3, 8, 9] Bismuth (<i>Bi</i>) [10, 11]	Colonne IA	Hydrogène (<i>H</i>) [12] Lithium (<i>Li</i>) [13] Sodium (<i>Na</i>) [14, 15] Potassium (<i>K</i>) [3, 14] Rubidium (<i>Rb</i>) Césium(<i>Cs</i>)
Colonne VB	Vanadium (<i>V</i>) [8] Niobium (<i>Nb</i>) Tantale (<i>Ta</i>)	Colonne IB	Cuivre (<i>Cu</i>) [16, 17] Argent (<i>Ag</i>) [14, 17,18] Or (<i>Au</i>) [19]

Tableau V.1 les différents candidats pour la substitution de l'anion O^{2-} et la substitution du cation Zn^{2+} .

Cependant, le meilleur candidat doit aussi être relativement stable au sein du réseau cristallin (et donc avoir une taille relativement proche de l'atome auquel il se substitue). Il permet de créer un niveau de type accepteur possédant une énergie de formation favorable, une solubilité importante et une énergie d'ionisation suffisamment faible, afin d'obtenir une concentration suffisante de porteurs libres (trous) compatibles avec la réalisation d'un dispositif électroluminescent (DEL).

D'après les valeurs théoriques du rayon atomique, représentées schématiquement sur la figure V.2, on peut voir qu'il est préférable de choisir un dopant de numéro atomique relativement proche de l'atome auquel il doit se substituer, si l'on veut qu'ils aient des dimensions proches. Si l'atome dopant est trop petit, il risque de ne pas être stable au sein du réseau cristallin. Inversement, s'il est trop grand, il risque d'entraîner une déformation du réseau et d'être difficile à incorporer en site substitutionnel.

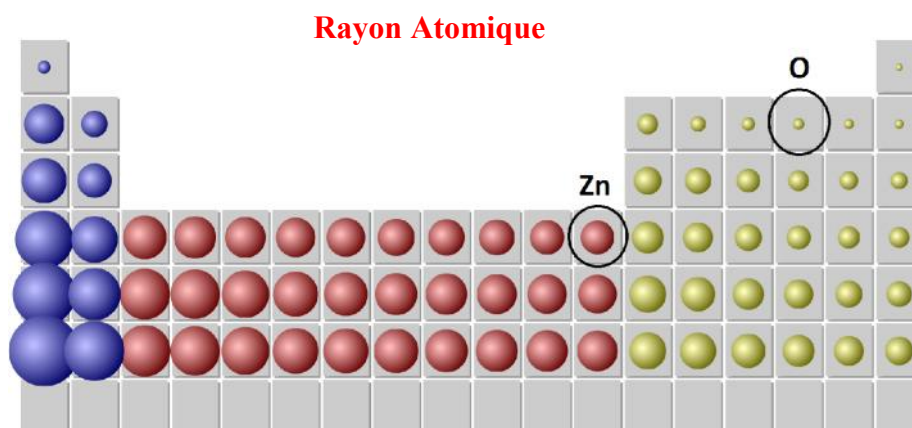


Figure V.2 Représentation schématique du rayon atomique des éléments en fonction de leur position dans la classification périodiques.

Il existe pourtant dans la littérature, une quantité très importante de travaux relatant un comportement de type p d'échantillons du ZnO. Théoriquement, il est cependant possible de créer des niveaux accepteurs dans la bande interdite du ZnO. Pour cela, différentes stratégies sont possibles mais qui devront être associées à une réduction importante du dopage résiduelle de type n pour pouvoir observer une conductivité associée à des trous. La plupart des dopants potentiels sont à l'origine des défauts accepteurs profonds possédant une forte énergie d'ionisation et conduisent donc difficilement à une conductivité de type p. Il apparait finalement, que les

dopants les plus prometteurs pour obtenir un dopage de type p du ZnO, appartiennent aux métaux de transition tels que V, Ni, Mn and Cu. Parmi ces éléments, le cuivre semble être le meilleur candidat [20, 21], il possède un rayon atomique et une électronégativité proche de ceux du Zinc (Zn^{2+}) et aussi des propriétés physiques et chimiques similaires à celles du Zinc [22] ; ce qui lui permet de se substituer plus facilement au Zinc.

Selon B. Zhang et *al.* , il existe différentes configurations du ZnO dopé Cu tel que la substitution Cu_{Zn} , l'interstitiel Cu_i , le dimère $Cu_{Zn}-Cu_i$ et $Cu_{Zn}-O-Cu_{Zn}$ qui sont présentés dans la figure V. 3. Les résultats de B. Zhang et C. Yang [23, 24] prouvent que le dopage par Cu est substitutionnel. On a donc choisi de réaliser des essais de dopage de type p sur ZnO, à partir de l'impureté du cuivre qui apparaît comme le meilleur candidat en substitution du zinc.

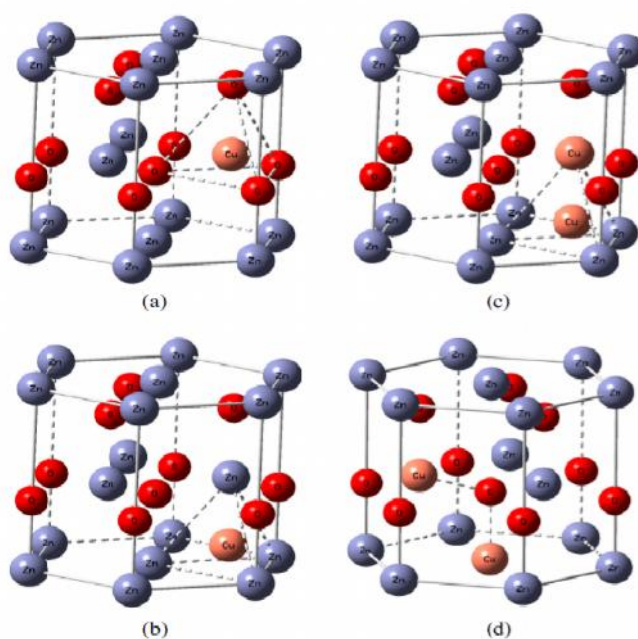


Figure V.3 Différentes structures d'occupation du Cu dans les sites de maille Wurtzite du ZnO : (a) la substitution Cu_{Zn} , (b) l'interstitiel Cu_i , (c) le dimère $Cu_{Zn}-Cu_i$ et (d) $Cu_{Zn}-O-Cu_{Zn}$ [23, 24].

Le dopage du ZnO par le cuivre est devenu un sujet de recherche très convoité ces dernières années à cause des avantages du cuivre et de la possibilité d'améliorer les propriétés : optiques comme activateur de luminescence et électriques comme dopant pour avoir une conduction de type p. C'est dans ce contexte que nous avons

entamé l'élaboration et la caractérisation des couches minces du ZnO dopé Cu. Dans le but d'améliorer les propriétés structurales et optiques du ZnO, nous avons utilisé différents taux de dopage (1%, 2% et 3%).

V.2 Préparation des échantillons

Les couches minces du ZnO dopé Cu sont déposées sur les substrats de verre à 400°C. Une solution homogène est préparée en dissolvant l'acétate de zinc dihydraté ($[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$) de concentration 0.08 mol/l et le Chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans le méthanol. Différentes synthèses sont effectuées avec différentes concentrations de Cuivre (x= 1, 2 et 3%). Le tableau (V.2) présente les conditions du dépôt des paramètres optimisés cités ci-dessous pour la préparation de nos échantillons. L'épaisseur des échantillons élaborés est de l'ordre de 400 nm.

Paramètres du dépôt	Conditions du dépôt
Technique	Spray
Précurseurs	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Température	400 °C
Débit de la solution	5ml/2min
Débit de l'air	2 bar
Distance substrat-gicleur	30 cm

Tableau V.2: Les conditions des paramètres du dépôt.

Afin d'étudier les propriétés des couches minces du ZnO dopé Cu plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées. L'étude structurale et morphologique a été faite par DRX, MEB et Raman, alors que les propriétés optiques ont été étudiées par la spectroscopie UV-VIS-IR et la photoluminescence PL.

V.3 Propriétés morphologiques

Figure V.4 présente les images de MEB de la surface des couches minces du ZnO dopé Cu (1%, 2% et 3%) déposées sur les substrats de verre par la technique spray pyrolyse.

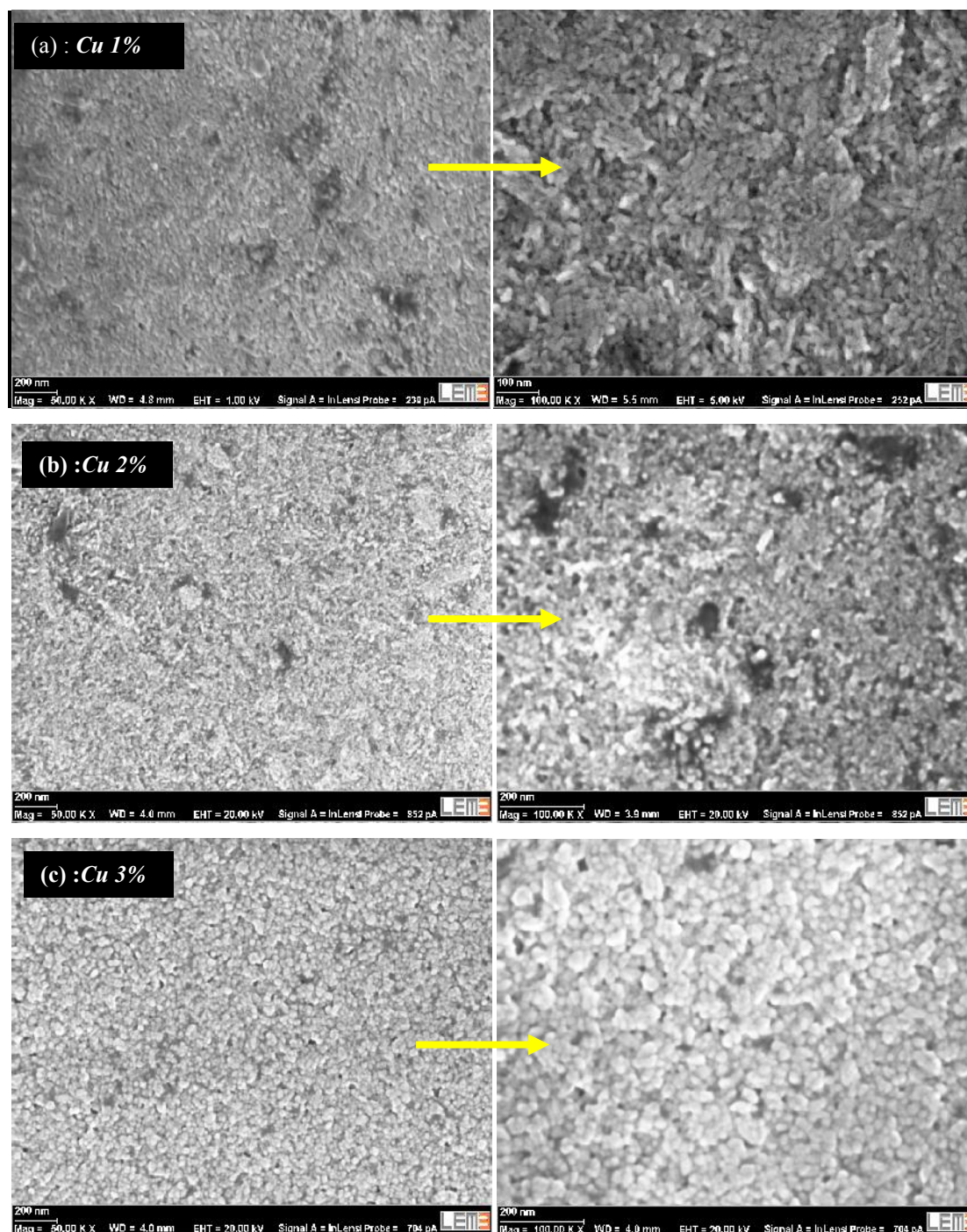


Figure V.4 Images MEB du ZnO dopé Cu (a) à 1%, (b) à 2%, (c) à 3%.

A gauche images MEB du ZnO dopé Cu (1%, 2% et 3%) (grandissement $\times 50$); à droite MEB du ZnO dopé Cu (1%, 2% et 3%) (grandissement $\times 100$)

Ces images indiquent que les couches sont de structure granulaire dont les grains sont très petits et nanométriques et leur croissance est aléatoire. Ces couches constituées de grains de l'ordre de 20 nm agglomérées entre eux avec une certaine porosité. La taille des grains augmente avec l'augmentation du taux du dopage du cuivre (1%, 2% et 3%) (Figure V.4 (a-c)).

V.4 Propriétés structurales

V.4.1 Diffraction des rayons X

La figure V.5 (a-c) représente respectivement les diagrammes de diffraction des DRX des couches minces du ZnO dopé Cu à 1%, 2% et 3%. Ces diagrammes sont montrés sans bruit de fond qui est dû au substrat de verre. Les inserts de la figure V.5 (a-c) représente le filtre du spectre du DRX.

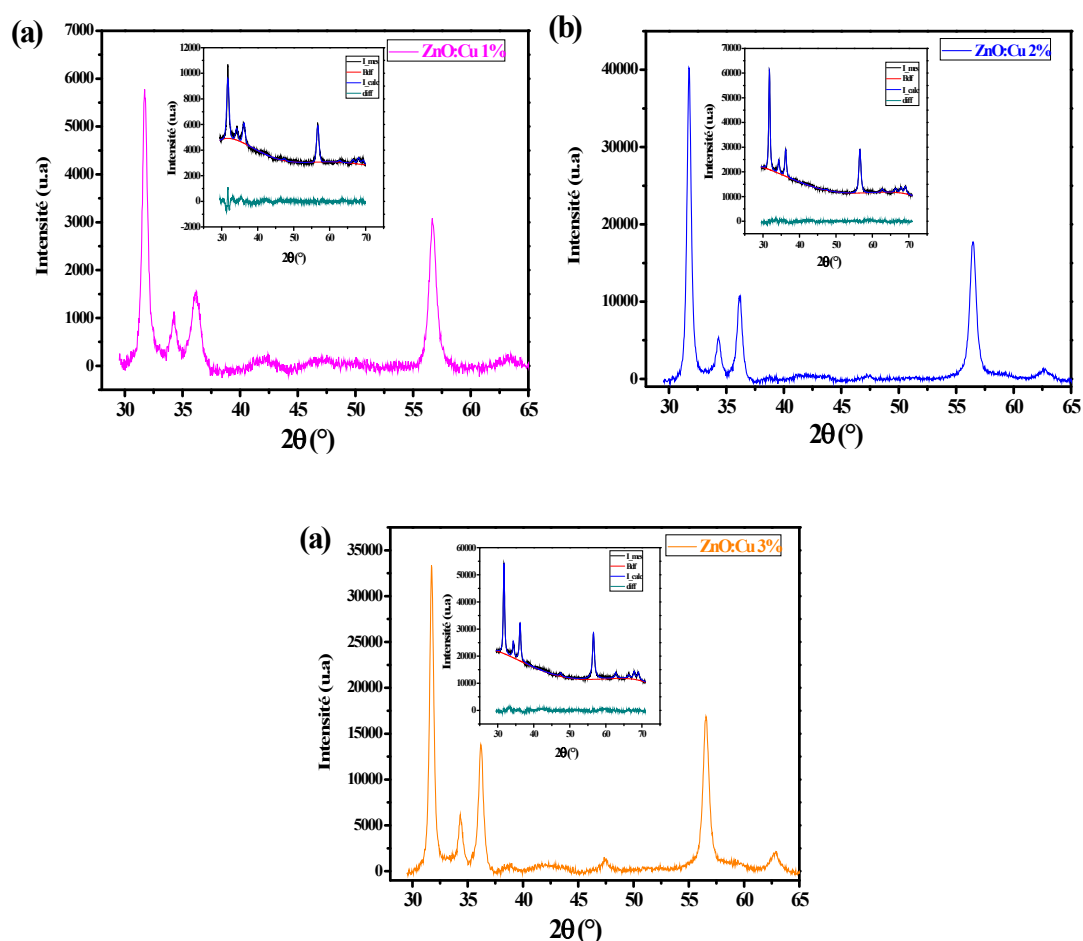


Figure V.5 Diagrammes DRX des couches du ZnO dopé Cu (a) à 1%, (b) à 2%, (c) à 3%.

Les inserts présentent le filtre du spectre du DRX.

Les spectres du DRX représentés dans la figure V.6(a) montrent que toutes les couches sont polycristallines avec une structure hexagonale Wurtzite du ZnO (JCPDS data card No. 36-1451). On peut noter que le diffractogramme présente un pic principal situé autour de 31° . Ce pic met en évidence une orientation privilégiée de la croissance de la structure selon le plan $(10\bar{1}0)$, c'est-à-dire une croissance parallèle à la surface du substrat. Aucune phase parasite n'est observée dans la limite de détection de la technique DRX utilisée tel que le cuivre (Cu), l'oxyde de cuivre (CuO et Cu_2O). Ceci montre que l'incorporation du cuivre en substituant le Zinc dans la matrice du ZnO n'affecte pas la structure. Cela est due au fait que le rayon atomique du Zinc, Zn^{2+} , (0.075nm) est plus proche à celui du cuivre, Cu^{2+} , (0.073 nm), d'où le cuivre peut facilement pénétrer dans la structure du ZnO [25].

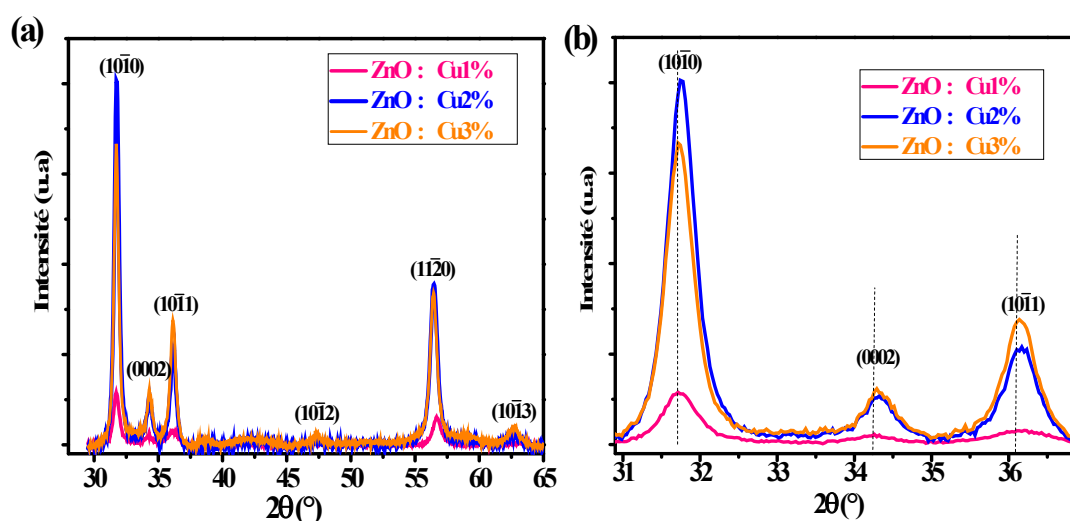


Figure V.6 (a) Diagrammes DRX des couches du ZnO dopé Cu à 1%, 2% et 3%. (b) Zoom des pics $(10\bar{1}0)$, (0002) et $(10\bar{1}1)$.

La figure V.6(b) représente un Zoom des pics $(10\bar{1}0)$, (0002) et $(10\bar{1}1)$ du ZnO dopé Cu (1%, 2% et 3%). On observe que l'intensité de ces pics augmente avec l'augmentation de la concentration du cuivre et elle est optimale à 2% ; ce qui indique l'amélioration de la cristallinité de cet échantillon. Un faible décalage de la position de ces pics est remarqué suivant la grandeur des angles et indiquant une dilatation de la maille cristalline qui peut être expliquée par la substitution du Zinc par le cuivre.

Afin de bien cerner l'effet du dopage par le cuivre sur la structure des couches minces du ZnO nous avons estimé les paramètres de maille (a et c), illustrés dans le tableau V.3. Lorsque le taux du dopage du Cu augmente, on assiste à une augmentation rapide des paramètres de maille ZnO dopé Cu et un changement de ces paramètres par rapport à ceux à ZnO sous la forme massive. Ce changement est directement lié à l'état des contraintes des couches.

Cu %	a (Å)	c (Å)	a/c
1%	3.235	5.213	1.611
2%	3.252	5.225	1.606
3%	3.253	5.221	1.604

Le tableau V.3 : les paramètres de maille 'a', 'c' et 'a/c' pour le ZnO dopé Cu.

V.4.2 Spectroscopie Raman

Les couches minces du ZnO dopé Cu ont été aussi étudiées par la spectroscopie Raman. De nombreux travaux [26-30] portant sur l'étude par spectroscopie Raman des couches minces du ZnO dopé Cu ont été effectués. Dans ce travail, nous nous sommes attachés plus précisément à observer l'influence du dopage par le cuivre sur le cristal du ZnO. La longueur d'onde excitatrice est de 532 nm (2.33 eV) bien inférieure à 3.37eV correspondant à la longueur d'onde d'émission du ZnO.

La figure V.7 représente les spectres de Raman obtenus sur les couches minces du ZnO dopé Cu dans la longueur d'onde (80 cm^{-1} - 700 cm^{-1}) à la température ambiante. Ces spectres ont été comparés avec celui d'un ZnO pur (Figure III.12). Ils présentent ainsi tous un pic autour de 438 cm^{-1} dû au mode de vibration E_2 (High), qui est rattaché à la vibration du sous réseau d'atomes d'oxygène dans le cristal du ZnO. Ce mode de vibration est observé dans le cas du ZnO massif à 437 cm^{-1} [12] d'où l'on note qu'il y a peu de contraintes résiduelles dans nos échantillons.

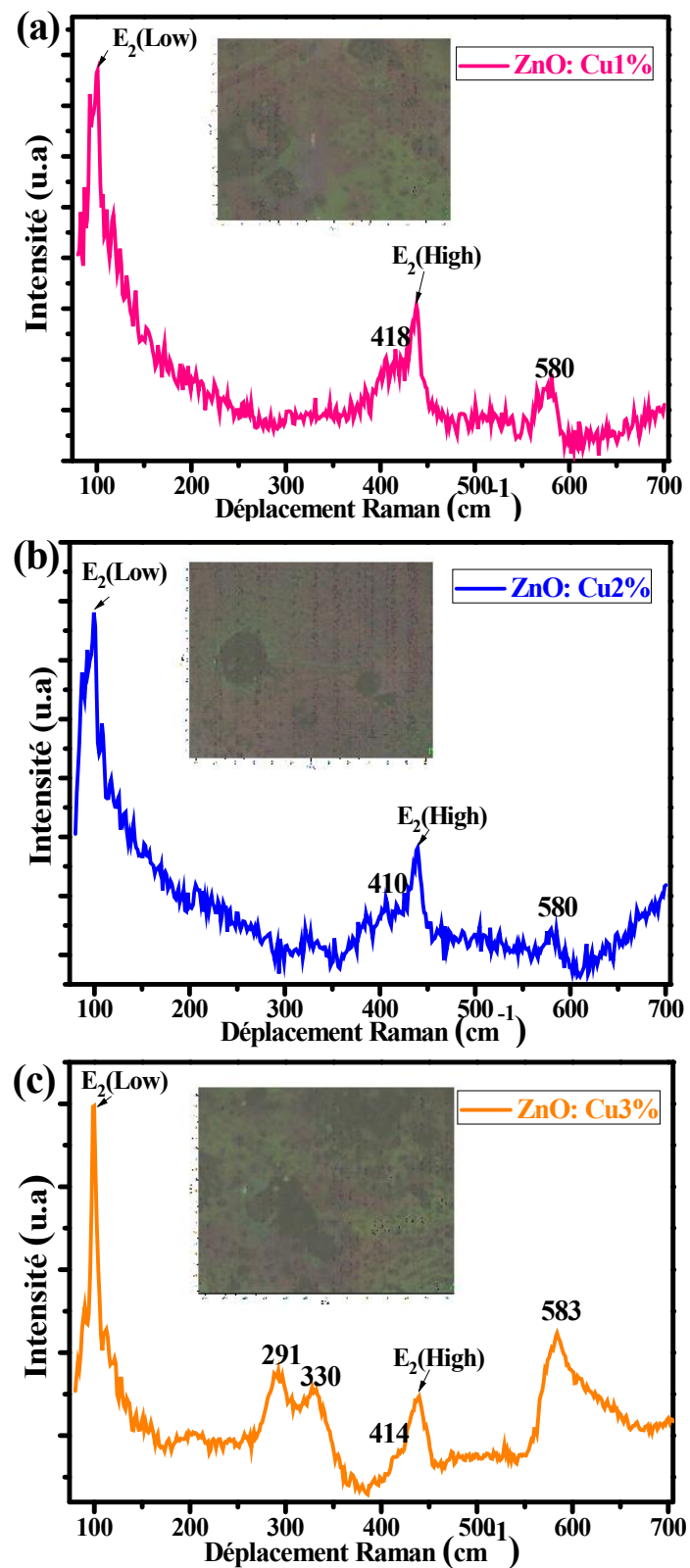


Figure V.7 Spectres Raman réalisés sur les couches du ZnO dopé Cu. Les différents pics sont attribués en fonction de l'étude de Cusco et *al.* [31]. Les inserts présentent les photos de la zone détectée par le Raman prise par camera CCD.

Le tableau V.4 résume la fréquence des différents modes du phonon dans les couches minces du ZnO dopé Cu comparé avec le ZnO dopé Cu préparées par d'autres techniques dans la littérature.

Mode du phonon	ZnO :Cu 1%	ZnO :Cu 2%	ZnO :Cu 3%	Ref
E₂ (High)- E₂ (Low)	-	-	330	331 [32]
E₁ (TO)	418	410	414	409 [32]
E₂ (High)	438.4	438.9	439.5	436.2 [32]
E₁(LO)	580	580	583	581 [32]
Dopage Cu	-	-	291	230 [28]

Tableau V.4 Fréquences des différents modes du phonon dans les couches minces du ZnO dopé Cu mesurées par spectroscopie Raman comparées à la littérature [28, 32].

Les spectres de la figure V.7 représentent un pic situé à 580 cm^{-1} correspond au mode de vibration $E_1(\text{LO})$. Ce pic est dû à la formation des lacunes d'oxygène (V_o), aux atomes du zinc en position interstitiel et aux porteurs libres [30]. On observe que le mode $E_1(\text{LO})$ s'agrandit avec un léger décalage vers les hautes fréquences lorsque le taux du dopage du cuivre augmente et présente une faible intensité pour une concentration de 2%. Ce mode est déjà observé par M. Zhao et *al.* [30] pour les nanofibres du ZnO dopé Cu élaborées par voie électrochimique. L'augmentation du taux du cuivre jusqu'à 3% laisse apparaitre d'autres pics situés à 291cm^{-1} et 330 cm^{-1} correspondant aux modes additionnels qui sont attribués à l'incorporation du cuivre dans le ZnO [28].

Par conséquent, la couche mince du ZnO dopé Cu 2% présente peu de contraintes résiduelles et de faibles défauts liés aux impuretés du cuivre traduisant une meilleure cristallisation de cette couche et cela va se confirmer par les mesures optiques et PL.

V.5 Propriétés optiques

V.5.1 Spectrophotométrie UV-VIS-IR

Les spectres de transmission et de réflexion des couches minces du ZnO dopé Cu sont obtenus dans la gamme de longueur d'onde (300 nm - 2500 nm) à la

température ambiante (Figure V.8). Dans la figure V.8 (a), la transmission optique diminue de 80 % à 60 % dans le domaine du Visible avec l'augmentation du taux de dopage du Cu (1%, 2% et 3%). Sur les spectres de réflexion (Figure V.8 (b)), on remarque une augmentation de la réflexion avec le taux du dopage du Cu dans la gamme de longueur d'onde (400 nm-1300 nm). Tous les spectres de réflexion montrent la présence de franges d'interférence très peu contrastées, dues à des réflexions à la surface de la couche, à l'interface couche/substrat ainsi qu'à la diffusion de la lumière qui est favorisée par les faibles tailles des grains.

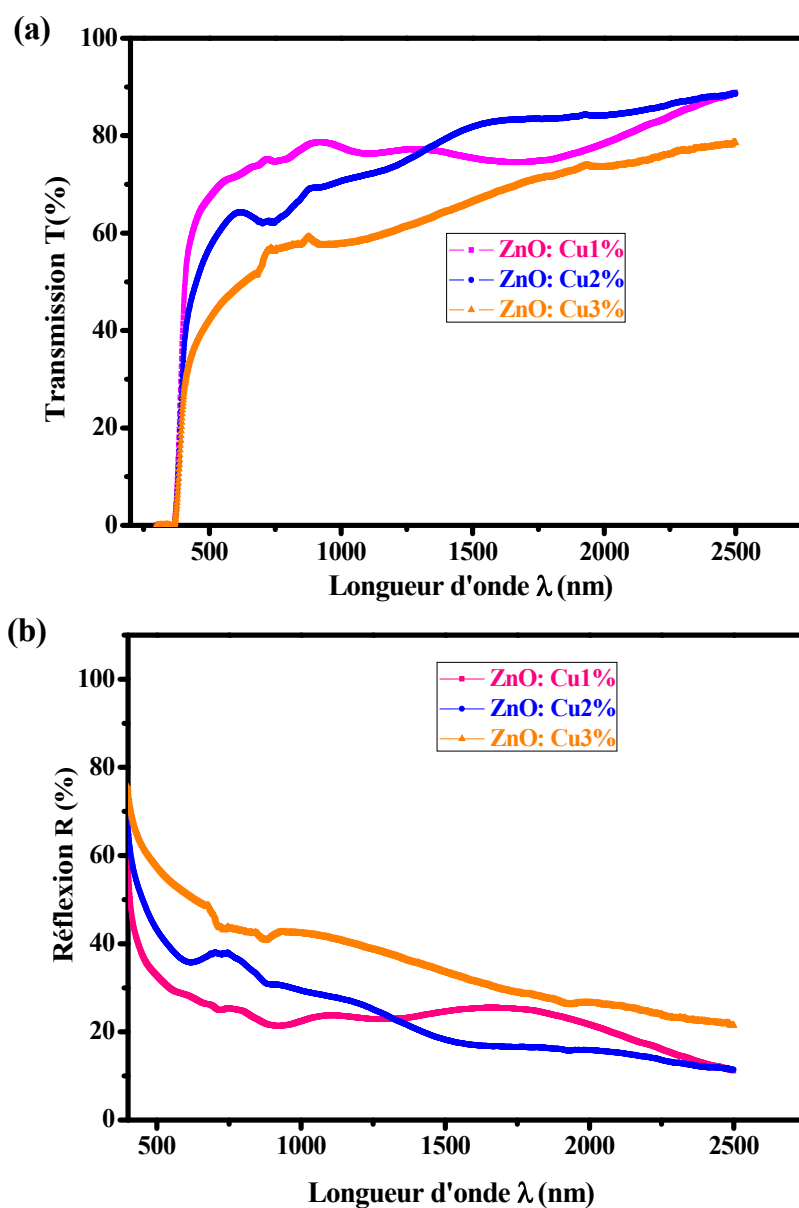


Figure V.8 (a) Spectres de transmission des couches du ZnO dopé Cu (1%, 2% et 3%).

(b) Spectres de réflexion optique des couches du ZnO dopé Cu (1%, 2% et 3%).

La décroissance brutale de la transmission aux environs de 380 nm correspond au seuil d'absorption. La figure V.9 montre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les différents échantillons. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ sur l'axe d'énergie donne la valeur du gap. Les valeurs de l'énergie de gap sont récapitulées dans le tableau V.5.

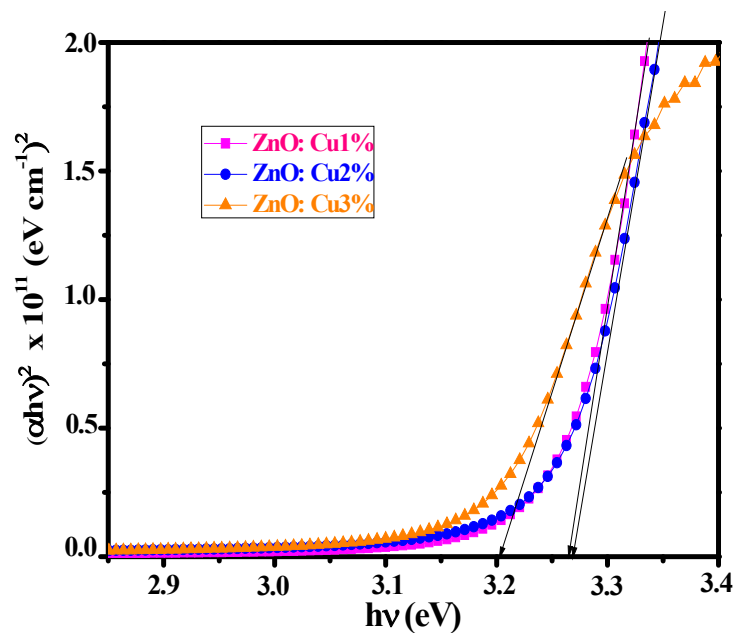


Figure V.9 $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces du ZnO dopé Cu (1%, 2% et 3%).

Cu %	E _g (eV)	E _U (meV)
1%	3.264	105
2%	3.269	95
3%	3.202	110

Tableau V.5 Les valeurs de l'énergie de gap E_g et Energie d'Urbach E_U des couches minces du ZnO dopé Cu (1%, 2% et 3%).

A partir du tableau V.4 nous constatons que le taux du dopage par le cuivre influe énormément sur l'énergie de gap du ZnO. Une diminution d'énergie de gap (E_g (Cu:1%) = 3.264 eV) est aperçue lors de l'insertion du cuivre (Cu) dans la matrice du ZnO et après elle croit légèrement pour un taux de dopage 2%. Cette légère augmentation du gap est due à l'amélioration de la qualité cristalline qui est confirmée par le DRX et le Raman. On observe un déplacement de l'énergie de gap vers les faibles énergies (red-shift) avec l'augmentation du taux de dopage du cuivre (> 2%). Cette diminution du gap optique avait déjà été observée dans la littérature [33-35]. Ils ont expliqué que la réduction de l'énergie du gap de la couche mince du ZnO dopé Cu est due à la faible électronégativité de l'atome du Zn (1.65) par rapport à celle de l'atome du Cu (1.90). L'énergie de gap de la couche mince du ZnO dopé Cu diminue à cause de l'énergie de gap de l'oxyde de cuivre (CuO) qui est inférieure à celle du ZnO. La diminution du gap peut être due au désordre engendré par les défauts et les impuretés électroniques dans la matrice du ZnO.

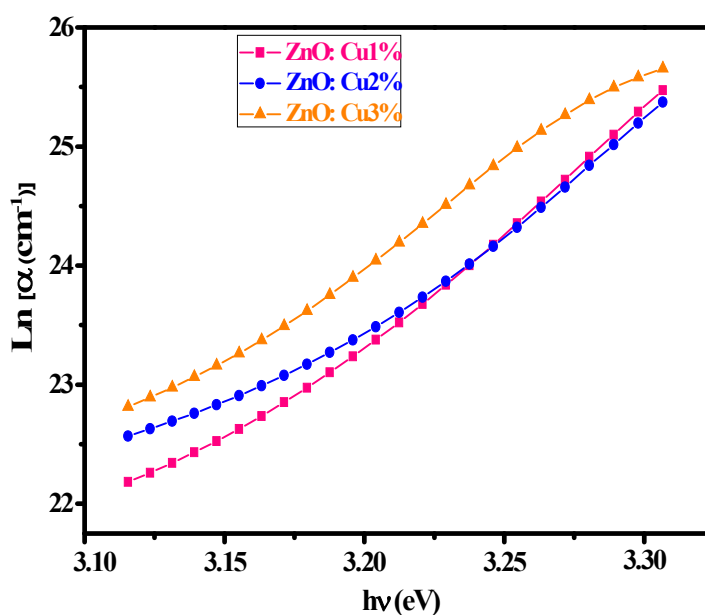


Figure V.10 $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces du ZnO dopé Cu (1%, 2% et 3%).

La figure V.10 montre la variation de $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces du ZnO dopé Cu pour différents taux du dopage (1%, 2% et 3%). Les valeurs de l'énergie d'Urbach extraites à partir de la figure V.10 sont regroupées

également dans le tableau V.5 et sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs [36].

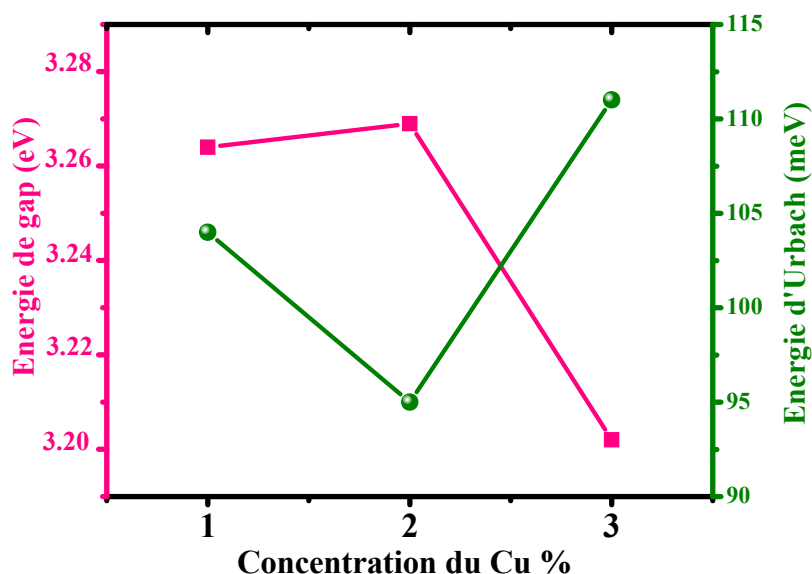


Figure V.11 Variation de l'énergie de gap et du désordre (queue d'Urbach) en fonction de taux de dopage par Cu.

La figure V.11 montre la variation de l'énergie de gap et celle de l'énergie d'Urbach en fonction du taux du dopage par le cuivre. L'énergie d'Urbach, est variée avec le taux du dopage du cuivre et présente une faible valeur pour la couche du ZnO dopé 2% de Cu et, est changée inversement avec l'énergie de gap. De ceci on constate que le gap optique dans nos couches est géré par le désordre.

V.5.2 Photoluminescence PL

Pour l'étude de la spectroscopie de photoluminescence des couches minces du ZnO dopé Cu en nanostructure, nous avons utilisé un dispositif expérimental doté d'un laser d'une longueur d'onde de 325 nm. Les mesures sont effectuées dans la gamme de longueur d'onde 300 nm-1000 nm à la température ambiante.

Les spectres de photoluminescence des couches minces du ZnO dopé Cu pour différents taux du dopage (1%, 2% et 3%) sont illustrés dans la figure V.12. Ces spectres fournissent des informations sur la qualité cristalline de nos couches observées précédemment par la diffraction aux rayons X et Raman.

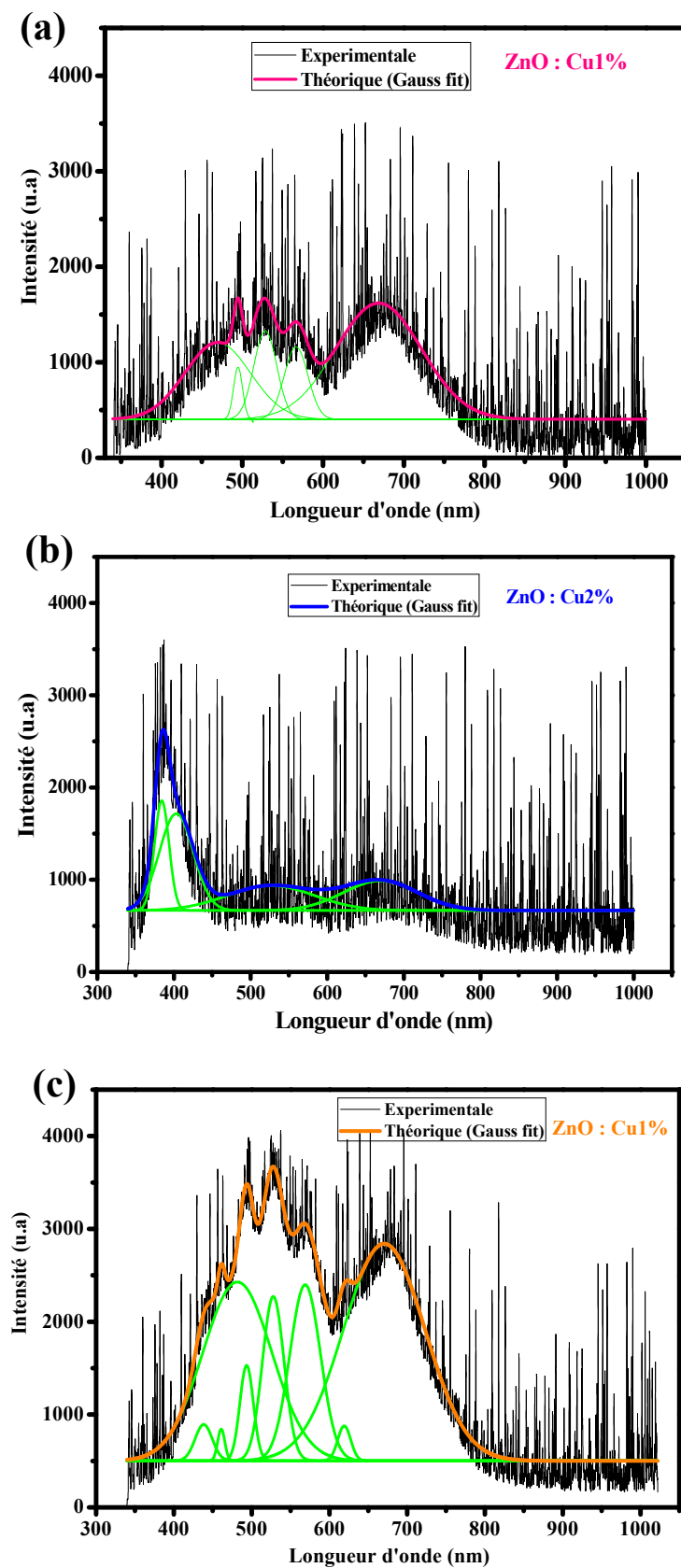


Figure V.12 Spectre de la photoluminescence (Expérimentale) et sa déconvolution par des fonctions Gaussien (Théorique : fit Gaussien) réalisé sur les couches minces du ZnO dopé (a) Cu1%, (b) Cu2% et (c) Cu 3%.

Les différents pics sont obtenus après la déconvolution mathématique du spectre par l'ajustement Gaussien (fit Gaussien). Par cette méthode on peut optimiser la position du pic, la largeur à mi-hauteur des pics et le nombre des bandes d'émission. Il a été possible d'obtenir un bon ajustement de la combinaison des multi-pics. Les pics Gaussien, sont indiquées en lignes de couleur vert dans la figure V.12, alors que les lignes (Cu1% : rose, Cu 2% : bleu et Cu 3% : orange) représentent la combinaison linéaire des multi-pics avec un fond constant. Le tableau V .6 résume l'identification des différents pics d'émissions qui composent les spectres de photoluminescence des couches minces du ZnO dopé Cu. Les spectres de la photoluminescence des couches minces du ZnO dopé (Cu1% et Cu 3%) présentent une large bande d'émission dans le domaine du visible qui se compose des bandes chevauchées.

Cu 1%		Cu 2%		Cu 3%	
Position (nm)	Position (eV)	Position (nm)	Position (eV)	Position (nm)	Position (eV)
-	-	405	3,05	-	-
-	-	-	-	438	2,82
469	2,64	-	-	460	2,69
494	2,51	-	-	493	2,52
528	2,34	527	2,35	527	2,34
566	2,19	-	-	568	2,18
-	-	-	-	619	2,00
668	1,86	665	1,86	670	1,85

Tableau V.6 Origines des différents pics observés dans la région visible du spectre de la photoluminescence des couches minces du ZnO dopé Cu (1%, 2% et 3%).

Une série de bande d'émission pour la couche mince du ZnO dopé Cu 1% (Tableau V.6), dans le bleu à environ 469 nm, dans le bleu-vert à environ 494 nm, dans le vert à environ 528 nm et 566 nm et dans le rouge à environ 668 nm, représente des caractéristiques de l'émission de l'oxyde de zinc dans cette région. Avec l'augmentation du taux du dopage du cuivre jusqu'à 3% (Figure V.12(c)), la position des pics est déplacée vers 460 nm, 493 nm, 527 nm, 568 nm, 670 nm. De plus, deux

nouvelles bandes sont évaluées respectivement dans le bleu et l'orange environ 438 nm et 619 nm.

Tandis que le spectre de la photoluminescence du ZnO dopé Cu 2% montre deux régions principales d'émission dans l'UV et le Visible. La première émission dans l'UV, localisée à 384 nm, est liée à la transition bande à bande [37]. Cette bande est accompagnée de trois bandes d'émission violette, verte et rouge et localisées respectivement en 405, 527 et 665 nm.

La figure V.13 montre les spectres de photoluminescence en fonction du taux du dopage du cuivre. Les couches du ZnO dopé (Cu1% et Cu 3%) montrent une très forte et large émission dans le visible (bleu, verte, orange, rouge) et une négligeable émission UV, tandis que la couche du ZnO dopé Cu2% a une forte émission UV et une faible émission dans le visible (violette, verte et rouge).

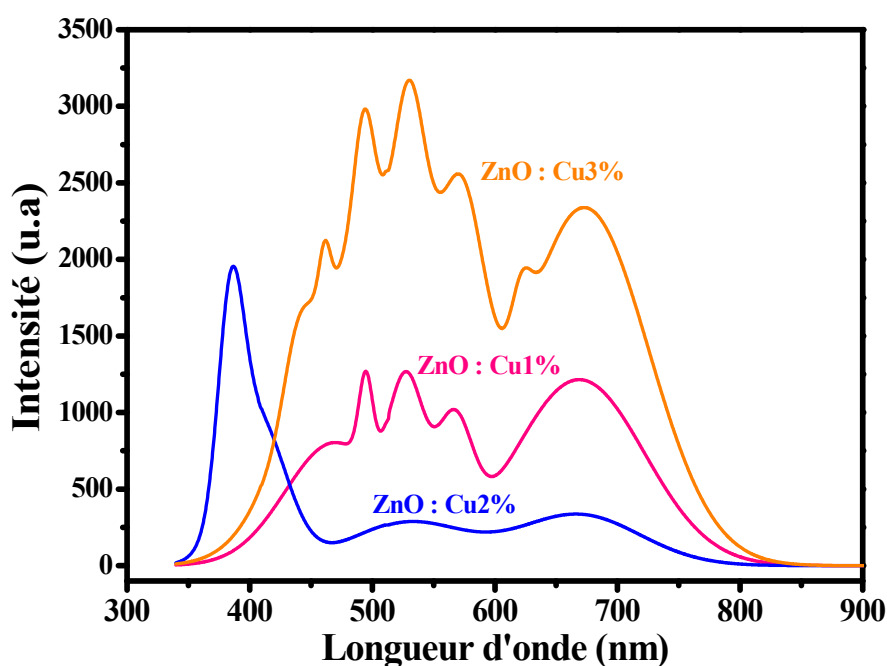


Figure V.13 Spectre de la photoluminescence des couches minces du ZnO dopé (Cu1%, Cu2% et Cu 3%).

De nombreux travaux ont été discutés sur l'origine du mécanisme de transition de l'émission de la photoluminescence du ZnO dopé et non dopé. Selon les travaux de Xu's et *al.* [38], l'émission violette peut être à l'origine de la transition des

électrons situés en bas de la bande de conduction vers le niveau peu profond de la bande de valence qui est formé par les lacunes du Zinc (V_{Zn}).

L'émission bleue peut être provoquée par les défauts intrinsèques ou/et les impuretés du cuivre [39]. Les défauts de type donneurs sont l'interstitiel du Zinc (Zn_i) et la lacune d'oxygène V_O , et les défauts de type accepteurs sont la lacune du Zinc (V_{Zn}) et l'interstitiel d'oxygène (O_i) [40]. Des résultats similaires ont été rapportés par X. Peng et *al.* [41] et D. Sahu et *al.* [42] pour le ZnO dopé Cu pour des bandes de l'émission bleue localisées respectivement en 438nm et 470 nm.

De plus, d'après les résultats calculés par Xu's et *al.* [38], la transition électronique entre le niveau peu profond de la bande de conduction formée par l'interstitiel du Zinc (Zn_i) et la bande de valence, est environ (2.87 eV) et, la transition du niveau de l'interstitiel du Zinc (Zn_i) vers la lacune du Zinc (V_{Zn}) est environ 2.57 eV. Ces deux transitions peuvent être considérées comme étant à l'origine de l'émission bleue. L'émission bleue-vert localisée à environ 494 nm est attribuée à la transition d'électron du niveau donneur profond de l'interstitiel du Zinc (Zn_i) au niveau accepteur de lacune du Zinc neutre (V_{Zn}) [43].

L'origine de l'émission verte peut être attribuée à la recombinaison des trous photo-éxcités avec les électrons des lacunes d'oxygène une fois ionisées [44]. En conséquence, les émissions vertes localisées à 527 nm et 575 nm sont liées respectivement aux lacunes d'oxygène simplement ionisées (Vo^+) et aux lacunes d'oxygène doublement ionisées (Vo^{++}).

L'excès du cuivre Cu 3% causait une apparition de l'émission orange autour de 619 nm ; cette émission, due à la transition radiative d'électrons du niveau donneur associé par la lacune d'oxygène vers le niveau accepteur, est reliée aux impuretés engendrés par le dopage [45]. X.B. Wang et *al.* [28] ont rapporté que l'émission orange autour de 580 nm est obtenue par le dopage du cuivre. Pour l'incorporation du cuivre, différentes interprétations sur l'origine de la luminescence visible (verte et orange) du ZnO sont présentées dans la littérature. Le tableau V.6 nous résume une partie de ce que l'on peut trouver dans la littérature.

Emissions	Caractéristiques	Attributions	Ref
Verte (2.3 eV-2.5 eV)	2.5 eV	Cu_{Zn}^{+2}	[46]
	2.48 eV	Cu_{Zn}^+	[47]
	2.45 eV	V_O	[48, 49]
	2.48 eV	V_O	[50]
	2.5 eV	V_{Zn}	[51]
Orange (1.9 eV-2.2 eV)	2.0 eV	V_O	[52]
	2.1 eV	V_{Zn}	[53]

Tableau V.6 Récapitulatif des différentes composantes de la luminescence visible du ZnO observées dans la littérature.

La couleur rouge autour de 1.85 eV de nos couches minces du ZnO dopé Cu indique l'existence des niveaux profonds qui font que l'échantillon absorbe les lumières verte et bleue. Une publication récente de W. Liu et *al.* [44] attribue de manière indirecte la luminescence centrée à 1.85 eV aux oxygènes interstitiels (O_i). Comme cela est montré dans le tableau V.5, un petit décalage de l'émission rouge est observé par l'incorporation du Cuivre dans le ZnO.

L'intensité de l'émission visible de la couche mince du ZnO dopé Cu 2% est faible ; ce qui explique que les défauts telles que les lacunes d'oxygène et les lacunes du Zinc sont réduites dans l'échantillon avec l'apparition de l'émission UV indiquant la bonne qualité cristalline. Les résultats de la photoluminescence concordent avec les changements des structures observées lors des études faites par DRX et Raman. Selon ces résultats, la couche mince du ZnO dopé Cu 2% présente une meilleure qualité cristalline avec une excellente propriété optique.

Références

- [1] J. L. Lyons, A. Janotti et C. G. Van de Walle. *Applied Physics Letters* 95.25 (déc. 2009), p. 252105–3 (cf. p. 112, 153–154, 156).
- [2] M. Schmidt, M. Ellguth, C. Czekalla, H. v. Wenckstern, R. Pickenhain, M. Grundmann, G. Brauer, W. Skorupa, M. Helm, Q. Gu et C. C. Ling. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* 27.3 (2009), p. 1597 (cf. p. 147, 153, 156,175).
- [3] C. Park, S. Zhang et S. Wei.. *Physical Review B* 66.7 (août 2002) (cf. p. 151, 153–156, 168, 176).
- [4] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, B. H. Li, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, Y. M. Lu, D. Z. Shen et X. W. Fan. *Semiconductor Science and Technology* 21.12 (2006), 1522–1526 (cf. p. 152– 153).
- [5] V. Vaithianathan, Y. H. Lee, B.-T. Lee, S. Hishita et S. S. Kim. *Journal of Crystal Growth* 287.1 (jan. 2006), p. 85–88 (cf. p. 153).
- [6] Y. H. Xue, X. D. Zhang, Y. Y. Shen, D. C. Zhang, F Zhu, L. H. Zhang et C. L. Liu. *Semiconductor Science and Technology* 26 (déc. 2011), p. 125016 (cf. p. 153, 167).
- [7] S. Wang, C. Shan, B. Li, J. Zhang, B. Yao, D. Shen et X. Fan.. *Journal of Crystal Growth* 311.14 (juil. 2009), p. 3577–3580 (cf. p. 153, 167).
- [8] U. Wahl, J. Correia, S. Decoster et T. Mendonça.. *Physica B : Condensed Matter* 404.23-24 (2009), p. 4803–4806 (cf. p. 153–154).
- [9] Z. Yang, S. Chu, W. V. Chen, L. Li, J. Kong, J. Ren, P. K. L. Yu et J. Liu.. *Applied Physics Express* 3.3 (mar. 2010), p. 032101 (cf. p. 153).
- [10] F. X. Xiu, L. J. Mandalapu, Z. Yang, J. L. Liu, G. F. Liu et J. A. Yarmoff. *Applied Physics Letters* 89.5 (2006), p. 052103 (cf. p. 153–154).
- [11] J. W. Lee, N. G. Subramaniam, J. C. Lee, S. Kumar S et T. W. Kang.. *EPL (Europhysics Letters)* 95.4 (août 2011), p. 47002 (cf. p. 153).
- [12] C. G. Van de Walle. *Physical Review Letters* 85.5 (juil. 2000), p. 1012 (cf. p. 153–155).
- [13] K. M. Johansen, A. Zubiaga, I. Makkonen, F. Tuomisto, P. T. Neuvonen, K. E. Knutsen, E. V. Monakhov, A. Y. Kuznetsov et B. G. Svensson. *Physical Review B* 83.24 (juin 2011), p. 245208 (cf. p. 153).

- [14] G. Y Huang, C. Y Wang et J. T Wang. *Journal of Physics : Condensed Matter* 21 (2009), p. 345802 (cf. p. 153–154).
- [15] P. T. Neuvonen, L. Vines, V. Venkatachalapathy, A. Zubiaga, F. Tuomisto, A. Hallén, B. G. Svensson et A. Y. Kuznetsov.. *Physical Review B* 84.20 (nov. 2011), p. 205202 (cf. p. 153).
- [16] E Mollwo, G Müller et P Wagner. *Solid State Communications* 13.8 (oct. 1973), p. 1283–1287 (cf. p. 153).
- [17] U. Wahl, E. Rita, J. Correia, T. Agne, E. Alves et J. Soares. *Superlattices and Microstructures* 39.1-4 (2006), p. 229–237 (cf. p. 153).
- [18] O. Volnianska, P. Boguslawski et E. Kaminska. *Physical Review B* 85.16 (avr. 2012), p. 165212 (cf. p. 153–154).
- [19] Y. Yan, M. Al-Jassim et S. Wei. *Applied Physics Letters* 89.18 (2006) (cf. p. 112, 153–154).
- [20] D.B. Buchholz, R.P.H. Chang, J.H. Song, J.B. Ketterson. *Applied Physics Letters* 87 (2005) 129902.
- [21] J.B. Kim, D. Byun, S.Y. Je, D.H. Park, W.K. Choi, J.W. Choi, B. Angadi, *Semicond. Sci. Technol.* 23 (2008) 095004.
- [22] Z.B. Bahsi, A.Y. Oral, *Opt. Mater.* 29 (2007) 672.
- [23] B. Zhang, C. Yang, J.Z. Wang, L.Q. Shi, H.S. Cheng. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 332 (2014) 126–129.
- [24] C. Yang , B. Zhang, J.Z. Wang, L.Q. Shi, H.S. Cheng, T.Y. Yang, W. Wen, F.C. Hu. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 283 (2012) 24–28.
- [25] S. Singha, J. Kaur, T. Namgyal, R. Sharma. *Physica B* 407 (2012) 1223–1226.
- [26] O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 10543– 10549.
- [27] L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, V. Sontea, A. Schulte. *Sensors and Actuators A* 189 (2013) 399– 408
- [28] X.B. Wang, C. Song, K.W. Geng, F. Zeng, F. Pan . *Applied Surface Science* 253 (2007) 6905–6909
- [29] S.Y. Zhuo, X.C. Liu, Z. Xiong, J.H. Yang, E.W. Shi. *Solid State Communications* 152 (2012) 257–260.
- [30] M. Zhao, X. Wang, L. Ning, J. Jia, X. Li, L. Cao. *Sensors and Actuators B* 156 (2011) 588– 592.

- [31] R. Cusco, E. Alarcon-Llado, J. Ibanez, L. Artus, J. Jimenez, B. Wang , et M. J. Callahan. *Physical Review B*, 75(16), pp. 165202–11, 2007.
- [32] T. L. Phan, R. Vincent, D. Cherns, N. X. Nghia, V V Ursaki. *Nanotechnology* 19 (2008) 475702 (10pp)
- [33] N.E. Sung, S.W. Kang, H. J. Shin, H. K. Lee, I. J. Lee / *Thin Solid Films* 547 (2013) 285–288]
- [34] A. J. Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar, C. Shivakumara, J.L. Rao, B.M. Nagabhushana. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 5349–5355.
- [35] S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan. *Optical Materials* 34 (2012) 1946–1953.
- [36] M. Caglar, F. Yakuphanoglu . *Applied Surface Science* 258 (2012) 3039– 3044.
- [37] Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 407 (2001).
- [38] P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, H.B. Pan, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 199 (2003) 286.
- [39] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 293–340.
- [40] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 075205–175205.
- [41] X. Peng, J. Xu, H. Zang, B. Wang, Z. Wang. *Journal of Luminescence* 128 (2008) 297–300
- [42] D. Sahu, N.R. Panda, B.S.Acharya, A.K.Panda. *Ceramics International* 140(2014)11041–11049.
- [43] T. Tatsumi, M. Fujita, N. Kavamoto, M. Sasajima, Y. Horikoshi, *J. Appl. Phys.* 43 (2004) 2602
- [44] W. Liu, X. Tang, Z. Tang, F. Chu, T. Zeng, N. Tang. *Journal of Alloys and Compounds* 615 (2014) 740–744
- [45] Z.F. Liu, F.K. Shan, J.Y. Sohn, S.C. Kim, G.Y. Kim, Y.X. Li, Y.S. Yu, *J. Electroceram.* 13 (2004) 183.
- [46] R. Dingle. *Physical Review Letters*, 23(11) (1969) 579,.
- [47] NY Garces, L Wang, L Bai, NC Giles, LE Halliburton, and G Cantwell. *Applied Physics Letters*, 81(4) (2002)622-624.
- [48] F. Leiter, H. Alves, D. P_sterer, N. G. Romanov, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer. *Physica B : Condensed Matter*, 340-342 (2003) 201-204.

- [49] L. J. Brillson, H. L. Mosbacker, M. J. Hetzer, Y. Strzhemechny, G. H. Jessen, D. C. Look, G. Cantwell, J. Zhang, and J. J. Song. Applied Physics Letters, 90(10) (2007) 102116.
- [50] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. Applied Physics Letters, 87(12) (2005) 122102,
- [51] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. Physical Review B, 76(16) (2007)165202.
- [52] L. Vlasenko and G. Watkins. Physical Review B, 72(3) (2005).
- [53] Yufeng Dong, Z.-Q. Fang, D. C. Look, D.R. Douth, G Cantwell, J Zhang, J Song, and Leonard J. Brillson. Journal of Applied Physics, 108(10) (2010) 103718-103718.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est la synthèse des nanostructures de d'oxyde de zinc (ZnO) et l'étude de leurs propriétés morphologique, structurale, optiques et électriques. Nous avons pu mettre en oeuvre une méthode simple, peu coûteuse de croissance des nanostructures de ZnO. Cette méthode consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs d'oxyde de zinc sur un substrat chauffé par la technique spray pyrolyse. Les couches ont été caractérisées par différentes méthodes; la diffraction de rayons X (DRX) et Spectroscopie Raman pour contrôler la cristallinité obtenue, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la microstructure, et la spectroscopie UV-visible-IR et photoluminescence pour l'étude des propriétés optiques. A ces méthodes, nous avons ajouté les mesures électriques pour déterminer la conductivité électrique du film élaboré.

Le but de la recherche est de synthétiser et de caractériser des films de ZnO non dopé et dopé de cuivre (Cu). Cette étude a donc été réalisée en deux étapes.

La première consiste à synthétiser les nano-pyramides de ZnO sur les substrats du verre par la technique spray pyrolyse. La caractérisation par diffraction aux rayons X a montré que les nano-pyramides de ZnO obtenues sont cristallisées dans une structure hexagonale, avec une orientation préférentielle (0002) suivant un axe c perpendiculaire au substrat. Une bonne corrélation entre les résultats obtenus par microscope électronique à balayage (MEB) et les spectres obtenus par la diffraction aux rayons X a été observée et a permis de mettre en évidence la bonne qualité des couches minces préparées. L'analyse par Raman présente deux pics intenses, qui correspondent à la mode de vibration E_2 , sont situés à $99,3 \text{ cm}^{-1}$ à $439,4 \text{ cm}^{-1}$. Le faible déplacement de mode de vibration E_2 (High) (bleu shift) vers les hautes fréquences par rapport à celui de ZnO massif qui est de 437 cm^{-1} interprété par une contrainte de compression. Des mesures des propriétés optiques réalisées par Spectrophotométrie UV-Visible-IR montrant que la couche mince de ZnO nano-pyramides a une transmission optique enlevée d'environ 80% dans le domaine du

visible. Les différents paramètres tels que le coefficient d'absorption, coefficient d'extinction, l'indice de réfraction optique et aussi les constantes diélectriques sont déterminées. Les valeurs d'énergie de gap et énergie d'Urbach sont respectivement 3.274 eV et 82 meV. Le spectre de photoluminescence (PL) de ZnO nano-pyramides montre deux émissions principales : un pic le plus intense situé à 383 nm caractérisant la transition bande à bande de l'oxyde de zinc, origine de l'émission UV, et, un pic faible et large situé à 561 nm caractéristiques de l'émission verte qui peut provenir aux défauts dans le ZnO. Les mesures électriques par la méthode de van der Pauw donnent une valeur de la résistivité électrique ρ d'environ 17 Ωcm , la mobilité de Hall égale à 8,49 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Une étude approfondie sur effet de l'épaisseur des couches minces de ZnO sur les propriétés optiques a été faite. Cette influence se manifeste de manière sensible sur les paramètres optiques de nos couches. Toutes les mesures confirment la bonne qualité structurale, optique et électrique des nano-pyramides de ZnO élaborées par la technique spray pyrolyse sur le substrat de verre. Ces résultats constituent des améliorations intéressantes pour des échantillons fabriqués par une technique très simple et pourront être utilisés dans divers dispositifs optoélectroniques.

La deuxième étape a consisté à doper les films de ZnO avec du cuivre. Nous avons ainsi pu réaliser une série des couches minces avec différents taux de dopages de cuivre (1%, 2%, 3%). L'analyse des propriétés physiques de ces couches a été effectuée par différentes méthodes de caractérisations décrites auparavant. L'analyse par diffraction de rayon X (DRX) a confirmé que les couches sont polycristallines avec une structure hexagonale wurtzite de ZnO préférentiellement orientés suivant les plans $(10\bar{1}0)$, parallèle à la surface du substrat. L'analyse par MEB a révélé que le dopage par Cu favorise une croissance granulaire. L'analyse par spectroscopie Raman a prouvé l'incorporation de Cu par l'apparition des modes de vibration. La caractérisation optique UV-visible-IR par spectrophotométrie a montré que la transparence détériorée par l'augmentation de taux dopage de Cu.

Une diminution de l'énergie de gap a été observée par l'incorporation du Cu, ce qui est peut être dues aux impuretés électroniques dans la matrice de ZnO où la loi d'Urbach a été vérifiée. La photoluminescence a contribué, pour l'essentiel, à la détection des défauts dans nos couches minces et nous a permis de définir leur nature.

Les mesures de Photoluminescence ont montré que les couches de ZnO dopé (Cu1% et Cu 3%) montrent une très forte et large émission dans le visible (bleu, vert, jaune, rouge) et une négligeable émission UV, tandis que la couche de ZnO dopé Cu2% montre une forte émission UV et une faible émission dans le visible (violet, vertes et rouge). En effet l'analyse d'échantillons excités par le rayonnement à 325 nm d'une lampe UV a révélé que les lacunes d'oxygène (V_o) sont impliquées dans le mécanisme de recombinaison et sont le facteur le plus important des causes des fortes émissions visibles. Selon ces résultats, nous constatons que la couche de meilleur cristallinité est obtenue pour ZnO dopé Cu 2%. Enfin, la caractérisation physique a montré que les couches minces de ZnO dopé Cu obtenues sont cristallisées avec une bonne qualité de surface en fonction de la concentration du dopant, ce qui suggère que les films préparés par spray peuvent être utilisés pour les applications optoélectroniques que les LED et les Laser.

Comme perspectives à ce travail, des analyses plus approfondies comme l'étude des propriétés magnétiques pour ZnO dopé Cu et pour réaliser des structures ferromagnétiques à température ambiante, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique (des composants de spintronique innovants) avec, comme possibles applications dans le domaine médical pour détecter des cellules cancéreuses.

Annexe

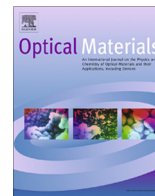
Publications internationales

1. **A. Bedia**, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, S. Ould Saad Hamady, O. Perroud, B. Benyoucef, *Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique*, *Optical Materials* 36 (2014) 1123–1130.
2. F.Z. Bedia, **A. Bedia**, N. Maloufi, M. Aillerie, F. Genty, B. Benyoucef, *Effect of tin doping on optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique*, *Journal of Alloys and Compounds*, 616 (2014) 312–318.
3. **A. Bedia**, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, B. Benyoucef, *Influence of the thickness on optical properties of sprayed ZnO hole-blocking layers dedicated to inverted organic solar cells*, *Energy Procedia* 50 (2014) 603 – 609.
4. F.Z. Bedia, **A. Bedia**, M. Aillerie, N. Maloufi, F. Genty, B. Benyoucef, *Influence of Al-doped ZnO transparent contacts deposited by a spray pyrolysis technique on performance of HIT solar cells*, *Energy Procedia* 50 (2014) 853– 861.
5. **A. Bedia**, F.Z. Bedia, B. Benyoucef and S. Hamzaoui, *Electrical characteristics of Ultraviolet photodetector based on ZnO nanostructures*, *Physics Procedia* 55 (2014) 53 – 60.
6. F.Z. Bedia, **A.Bedia**, B. Benyoucef and S. Hamzaoui, *Electrical characterization of n-ZnO/p-Si heterojunction prepared by spray pyrolysis technique*, *Physics Procedia* 55 (2014) 61 – 67.
7. **A. Bedia**, F. Z. Bedia , B. Benyoucef, *2D device modeling and simulation/ FET for biomedical applications*, *Physics Procedia* 21 (2011) 35 – 41.

Communications

1. **A. Bedia**, F. Z. Bedia , B. Benyoucef, *2D device modeling and simulation / FET for biomedical applications*, Seventh International Conference on Material Sciences (CSM7), Beirut – Lebanon, May 20-22, 2010.
2. F.Z. Bedia , **A. Bedia**, B. Benyoucef, *Charge transport modeling in solar cells based on P3HT: PCBM*, Seventh International Conference on Material Sciences (CSM7) Beirut – Lebanon, May 20-22, 2010..
3. **A. Bedia**, FZ. Bedia, B. Benyoucef, *Les propriétés photoélectriques d'un photodétecteur UV à base de nanofil ZnO*, First International conference On New Materials and Active Devices (NMCA), Oum El-Bouaghi-Algeria, May 23-25 , 2011
4. FZ. Bedia, **A. Bedia**, B. Benyoucef, *modélisation et optimisation de la couche mince ZnO comme TCO dans les cellules solaires* , First International conference On New Materials and Active Devices (NMCA), Oum El-Bouaghi-Algeria, May 23-25 , 2011
5. **A. Bedia**, FZ. Bedia, T. Baghdadli, S. Bensmaine, B. Benyoucef, *Temperature effect on current voltage characteristic in ZnO nanowire*, 15th international meeting on thermal science (JITH) Tlemcen- Algeria, September 24-26, 2011.
6. **A. Bedia**, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, B. Benyoucef, *Influence of the thickness on optical properties of sprayed ZnO hole-blocking layers dedicated to inverted organic solar cells* , The International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability - TMREES14 International Conference, Beirut-Lebanon, April 10-13, 2014.
7. F.Z. Bedia, **A. Bedia**, M. Aillerie, N. Maloufi, F. Genty, B. Benyoucef, *Influence of Al-doped ZnO transparent contacts deposited by a spray pyrolysis technique on performance of HIT solar cells*, The International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability - TMREES14 International Conference, Beirut-Lebanon, April 10-13, 2014.
8. **A. Bedia**, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi ,B. Benyoucef, *Non-resonant Raman scattering and photoluminescence in ZnO nano-pyramids*, 1^{er} Congrès International sur les Plasmas et les Matériaux (CIPM'14), Tlemcen- Algeria, Novembre 15- 17, 2014.

9. F.Z. Bedia, **A. Bedia**, M. Aillerie, N. Maloufi, B. Benyoucef, *Single-oscillator model and optical dispersion parameters of Sn doped zinc oxide thin films*, 1^{er} Congrès International sur les Plasmas et les Matériaux (CIPM'14), Tlemcen- Algeria, Novembre 15- 17, 2014.
10. **A. Bedia**, F.Z. Bedia, M. Aillerie, , N. Maloufi, B. Benyoucef, *Comparative Morphology, Structure and Optical Properties of Al, Cu and Sn Doped ZnO Nanostructure Synthesized by Spray Pyrolysis*, Humboldt-Kolleg/ International Conference, Theory and Computation in Sciences and Bio-Sciences (TCSBS 2014), Tlemcen- Algeria, Novembre 16- 18, 2014.
11. F.Z. Bedia, **A. Bedia**, M. Aillerie, N. Maloufi, B. Benyoucef, *Growth and Characterization of Tin Doped Zin Oxide Thin Films*, Humboldt-Kolleg /International Conference, Theory and Computation in Sciences and Bio-Sciences (TCSBS 2014), Tlemcen- Algeria, Novembre 16- 18, 2014.



Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique



A. Bedia^a, F.Z. Bedia^a, M. Aillerie^{b,c,*}, N. Maloufi^d, S. Ould Saad Hamady^{b,c}, O. Perroud^d, B. Benyoucef^a

^a Abou-Bakr Belkaid University, URMER, 13000 Tlemcen, Algeria

^b Lorraine University, LMOPS-EA 4423, 57070 Metz, France

^c Supelec, LMOPS, 57070 Metz, France

^d Lorraine University, LEM3-UMR CNRS 7239, 57000 Metz, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 July 2013

Received in revised form 27 January 2014

Accepted 14 February 2014

Available online 22 March 2014

Keywords:

ZnO nano-pyramidal films

Chemical spray pyrolysis

Structural properties

Optical properties

Electrical conductivity

ABSTRACT

Optical, electrical and structural properties of ZnO nano-pyramidal films, synthesized by chemical spray pyrolysis technique on glass substrates were investigated. A complete set of structural, optical and electrical parameters is proposed in this contribution. ZnO films possess polycrystalline wurtzite structure showing a preferential orientation along the *c*-axis as confirmed by XRD measurements. The structure has been investigated by using Raman spectroscopy, at 532 nm excitation source and the morphology is characterized by scanning electron microscopy (SEM). Link to the specific growing parameters, the morphology of the so-obtained films is rarely observed in nanostructures family with a diameter of ZnO hexagonal nano-pyramids in the range of 50–150 nm smaller than this usually obtained by spray pyrolysis. The strong peaks of the E₂ Raman mode at 99.3 cm⁻¹ (low) and 439.4 cm⁻¹ (high), indicate a good crystal quality of the ZnO nano-pyramids. The existence of a compressive stress in the ZnO structure was pointed out by Raman scattering and estimated by XRD measurements. High optical transmittance value of the film above 90% in the visible region was observed and the optical band gap was found to be 3.273 eV at room temperature. The photoluminescence (PL) spectrum of ZnO hexagonal pyramid shows an intensity ratio of the UV emission to the visible band more than 20. By electrical characterizations of the ZnO films, we obtained the values of the resistivity and Hall mobility equal to 17 Ω cm and 8.49 cm² V⁻¹ s⁻¹, respectively.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

At present, intense researches are focused on zinc oxide, ZnO, for various reasons such as the natural availability, its, non-toxicity, and the wide range of its electrical resistivity which can extend from 10⁻⁴ to 10¹² Ω cm according to the deposition conditions [1]. ZnO presents hexagonal wurtzite structure, stable at ambient conditions with a direct wide band gap of 3.37 eV. It shows an optical transparency in the visible region with very large exciton binding energy of 60 meV. However, ZnO is n-type II–VI semiconductor and its principal donor centers are usually identified as oxygen vacancies, zinc interstitials, or complex defects [2,3].

This unique set of properties makes ZnO a very interesting material for a wide panel of applications in optoelectronics including

photodetectors [4], light emitting diodes (LEDs), laser devices [5]. By else, in various devices, ZnO successfully replaces tin and indium oxides as transparent conductive film and window materials in solar cell applications due to its high optical transmittance in the visible light region and due, also to its high stability [6]. Moreover, ZnO thin films are widely used as gas sensors because of their good sensing property and cost-effective route of synthesis [7].

Recently, the most investigated application of zinc oxide is in bio-sensing because of its high isoelectric point, biocompatibility, and fast electron transfer kinetics [8]. Thereby, the elaboration of ZnO films is of intense interest and diverse processes such as sol–gel, wet chemical method, physical and chemical vapour deposition, vapour–liquid–solid method, sputtering are presented in literature to grow large varieties of ZnO nanostructures [9–12]. Particularly, ZnO nanostructures including nanowires, nanobelts, nanorods, and nanowalls can be synthesized in large quantities on several substrates [13]. Only few publications concern the pyramidal ZnO nanostructure and the possible mechanisms occurring in the formation and growth of the hexagonal pyramids [12,14].

* Corresponding author at: Lorraine University, LMOPS-EA 4423, 57070 Metz, France. Tel.: +33 387378565; fax: +33 387378559.

E-mail addresses: aillerie@univ-lorraine.fr, aillerie@metz.supelec.fr (M. Aillerie).

The syntheses of hybrid Au–ZnO hexagonal nano-pyramids were reported by Herring et al. [15] and Li et al. [16]. The Au–ZnO nano-pyramids could have improved performance in solar energy conversion and photocatalysis. Also, Tian et al. [14] have investigated the fabrication of hexagonal ZnO pyramids on Si (100) substrates by thermal evaporation method at $\sim 467^\circ\text{C}$ and Samanta et al. [12] have reported the electrochemical growth of hexagonal ZnO pyramids. These authors point out the interest of the hexagonal ZnO pyramids that is expected to be suitable for electronic and optoelectronic devices such as field emitters, atomic force microscopy (AFM) probes, optoelectronic devices for medical diagnosis. Spray pyrolysis process was also used for synthesis hexagonal ZnO pyramids and the structural and optical properties of the so-obtained hexagonal ZnO pyramids grown on quartz substrate using this method were also reported by Bacaksiz et al. [17].

Unfortunately, they have found poor advantageous optical properties for these films including low transmittance about 25% due to high absorption in visible region and a band gap varied from 3.15 to 3.20 eV. Nevertheless, the spray pyrolysis technique is of particular interest for production of ZnO films on large surfaces as needed for solar cells for example. Thus, the knowledge of the optical and electrical properties of the hexagonal ZnO pyramids produced by this technique is of prior importance.

This article surveys a comprehensive study of ZnO nano-pyramids thin films synthesized by spray pyrolysis on glass substrate by using a complete and complementary set of characterization techniques allowing the analyze of optical and electrical properties, related to the structural properties of the elaborated films. The first section consists of a description of the elaboration process, and a discussion on the structural and morphologic characterizations of the films. The main part of this article is dedicated to the characterization of the functional optical and electrical properties, obtained by various experimental techniques allowing a complete set of parameters useful for applications. The properties of the so-obtained pyramidal ZnO films were investigated using various technical measurements methods as X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM), Raman scattering, absorbance, and photoluminescence spectroscopy and Van der Pauw/Hall Effect measurement. As mentioned above, ZnO thin films were already characterized by various authors with some of the techniques using in the present study [12–17].

2. Experimental

2.1. Spray pyrolysis based synthesis

By in ambient atmosphere, we have synthesized hexagonal ZnO pyramidal films on glass substrate. A dehydrated solution of zinc acetate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) with 0.08 molar concentration diluted in methanol (CH_3OH) was used as initial solution. It is to be noted that special care was taken for the cleaning of the glass substrate. Glass plates were immersed in ultrasonic successive bathes of various solutions of ethanol, acetone during 20–30 min and finally washed by distilled water, in order to achieve the final cleaning. During the growing process, the distance between the substrate and the spray gun nozzle was fixed at 27 cm and the solution flow rate is held constant at 1 ml/2 min for 2 h. Compressed nitrogen was used to atomize the solution, at pressure of 2 bars. The substrate temperature was fixed and kept constant during the growing process at $350 \pm 2^\circ\text{C}$, controlled by a PID electronic temperature controller with K-type thermocouple, as sensor, placed in contact to the metallic hot plate surface. The thickness of the so obtained film is about 300 nm, which is estimated from transmittance data using the Swanepoel's envelop method [18].

2.2. Characterization

Following the previous phase linked to the growing process, we have first characterized at room temperature, the quality and the structure of the so-obtained ZnO films by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering measurements. The chemical composition of the ZnO hexagonal nano-pyramids was analyzed by EDX spectroscopy using the Bruker Quantax system attached to the SEM and the ESPRIT 1.8 software. The XRD technique was based on a four-circle Brucker D8 Advanced diffractometer equipped with a rotating anode using Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$). The detector is a curved detector (INEL, CPS120), which allows to measure many planes on the 120° (from 5° to 125°) in a unique acquisition time. The instrumental broadening in 2θ geometry is 0.004° . The pole figures were plotted to evaluate the texture of the film and provide information on the preferential orientation distribution in the material. The measurements were carried out with a fixed incident beam angle ($\omega = 23.8^\circ$), which correspond to the Bragg position of the (10 $\bar{1}$ 2) planes. The pole figures were obtained by fitting the diffraction spectra at each ϕ/ψ positions for the hexagonal (10 $\bar{1}$ 0), (0002), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2), (11 $\bar{2}$ 0) and (10 $\bar{1}$ 3) planes. The MTEX [19] software was used to calculate the orientation function of the material. The morphology of the synthesized ZnO films were characterized in a high resolution thermal field emission gun scanning electron microscope “FESEM” Zeiss supra 40. Raman scattering measurements were performed in a backscattering configuration at room temperature using a LabRam Aramis spectrometer (Horiba Jobin-Yvon) equipped by a confocal microscope with 50x objective, 1200 l/mm and 1024-CCD detector. This equipment allows a typical resolution of 0.6 cm^{-1} [20]. The excitation source was a diode-pumped solid-state laser emitting 50 Mw at 532 nm, focused on the external surface of the films.

The transmittance (T) and absorbance (A) properties of the films were studied according to the UV–Visible–NIR spectrum recorded at room temperature with a Perkin-Elmer Lambda 900 spectrophotometer in the 300–2500 nm range, taking the glass substrate as reference. The room temperature photoluminescence (PL) emission spectrum of the films was recorded using a LS-55 spectrophotometer (Perkin-Elmer). The source of excitation was a Xenon lamp with the excitation wavelength of 325 nm.

The measurements of the electrical properties of ZnO films were carried out using the Van der Pauw configuration with soldered indium metal contacts spaced by 3 mm on the ZnO film surface. The current–voltage characteristics of the films were performed using a SMU 2602 source–meter (Keithley).

3. Structural and morphological properties

3.1. EDX–XRD analysis

The elemental composition of the ZnO film was first investigated by EDX analysis and EDX spectrum obtained for one film is presented in Fig. 1a. The elements identified in the film are zinc and oxygen while the detected silicon and calcium result from the glass substrate. This EDX analysis does not reveal the presence of characteristic peaks originated from any other impurities indicating that the synthesized ZnO nano-pyramid is pure, except a light contribution attributed to the aluminum packaging of the samples and the usual carbon peak more clearly visible in the inset of Fig. 1a.

The crystal structure and orientation of ZnO films were investigated by XRD with experimental parameters reported in the previous section. The diffractogram of Fig. 1b shows sharp and well-resolved peaks, which are a clear signature of the good crystallinity of the film. The XRD diffraction peaks appearing at

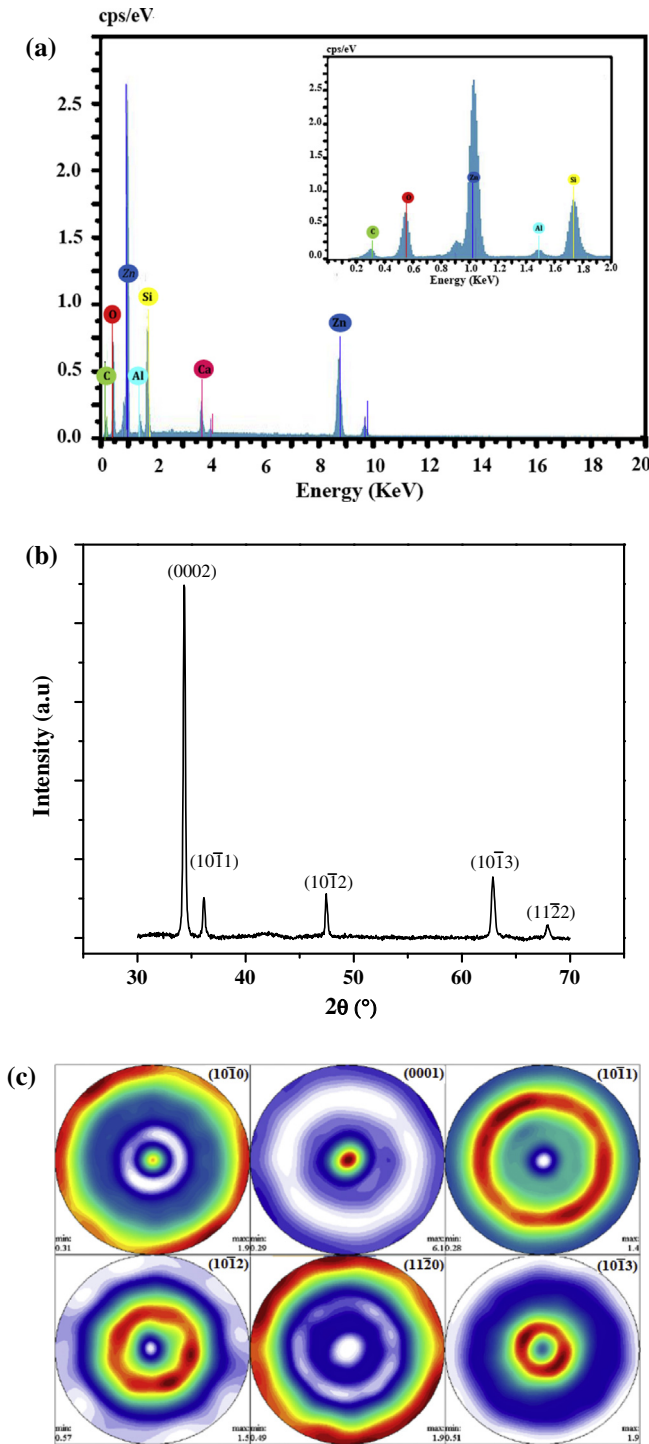


Fig. 1. (a) EDX spectrum of ZnO film, the insert: zoom at low energy. (b) XRD pattern of the ZnO nano-pyramids. (c) Pole figure of the ZnO nano-pyramids.

$2\theta = 34.35^\circ, 36.2^\circ, 47.5^\circ, 62.96^\circ$ and 67.99° can be well indexed to the polycrystalline hexagonal wurtzite structure, in a good agreement with the X-ray diffraction pattern of hexagonal ZnO reported in the JCPDS 36–1451 card [21]. They belong to the atomic planes (0002), $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}0)$ and $(10\bar{1}3)$, respectively. No additional diffraction peaks related to other impurity phases are observed pointing out the high quality of the synthesized products. In the pattern reported in Fig. 1b, we can note that the $2\theta = 34.35^\circ$ peak belonged to the (0002) plane is the most intense indicating the preferential orientation of the ZnO film. This preferential

orientation along the *c*-axis confirms observations generally done in ZnO thin films with hexagonal structure deposited by spray pyrolysis [17].

The structure of the ZnO film can be observed through lattice constants calculations according to the Bragg formula $\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$, with λ the X-ray wavelength, θ the Bragg's diffraction angle of the peak and d_{hkl} , the crystalline plane distance of indices *h*, *k*, and *l*. The lattice parameters *a* and *c* corresponding to the lattice constants can be calculated via the following formula [22]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

The lattice parameter values obtained for our ZnO films are found equal to $a = 3.253 \pm 0.004 \text{ \AA}$ and $c = 5.218 \pm 0.021 \text{ \AA}$. The *c/a* ratio is equal to 1.604 ± 0.004 , which is in good agreement with values reported in literature [21].

In thin films grown on glass substrate, the strain originates likely from intrinsic rather than thermal origins [23]. This strain can be positive (tensile) or negative (compressive) [24]. For ZnO films with wurtzite structure, the strain, ϵ_{zz} can be evaluated by the biaxial strain model [25]. Along the *c*-axis, deduced from this model, the ϵ_{zz} component is calculated by the formula [26]:

$$\epsilon_{zz}(\%) = 100(c_{\text{film}} - c_{\text{bulk}})/c_{\text{bulk}} \quad (2)$$

where c_{bulk} is the lattice constant parameter along the *c*-axis of ZnO film without defect and is equal to 5.2066 \AA [27], and c_{film} is the lattice constant parameter *c* of the film deduced from XRD measurements. These two constants yield a strain equal to $\epsilon_{zz} = +0.18\%$. Thus, this positive value indicates that the film is in a tensile strain state, with a relatively low value confirming that the ZnO nanocrystalline film has a slight structural defect and the high crystallization along the *c*-axis. In addition, the strain value ϵ_{zz} and the elastic constants of bulk ZnO [28] allow the calculation of stress along the *c*-axis of the hexagonal lattice, σ_{film} , via the relation $\sigma_{\text{film}} = -233\epsilon_{zz}$ (GPa) [29]. The intrinsic stress σ_{film} was found equal to -419.4 MPa , related to a low compressive stress of the film.

Fig. 1c shows the X-ray pole figures of the hexagonal ZnO film. We can observe an increase of the intensity in the center of the (0002) pole figure corresponding to the preferred orientation *c*-axis with respect to the normal and a disorientation of crystals within a cone of 20° .

The corresponding rings of the (hkil) planes appear at $70^\circ, 50^\circ, 45^\circ, 70^\circ$ and 30° for the planes $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}0)$ and $(10\bar{1}3)$, respectively, indicating a random orientation in the sample plane around the *c*-axis. These experimental results allow calculating, via the orientation function, the texture index of the film, which is found equal to 2.1. Knowing that a random orientation leads to a texture index equals to 1.0, the index value of our films points out a weak texturing.

3.2. SEM characterizations

The morphology of ZnO film, characterized by SEM allows the study of the microstructure and the comparison of quality and size of the nano-crystals. One set of images is presented in Fig. 2.

The analysis of the SEM micrographs of Fig. 2 clearly shows more or less irregular arrangements of non-uniform and hexagonal grains with very smooth surfaces. Some of these nano-pyramids seem to be oriented perpendicularly to the surface. This confirms the previous conclusion done after observation and indexing of the diffraction peaks (Fig. 1b). As pointed out in Fig. 2, the sizes of the hexagonal ZnO nano-pyramids are in the range of 50 nm–150 nm.

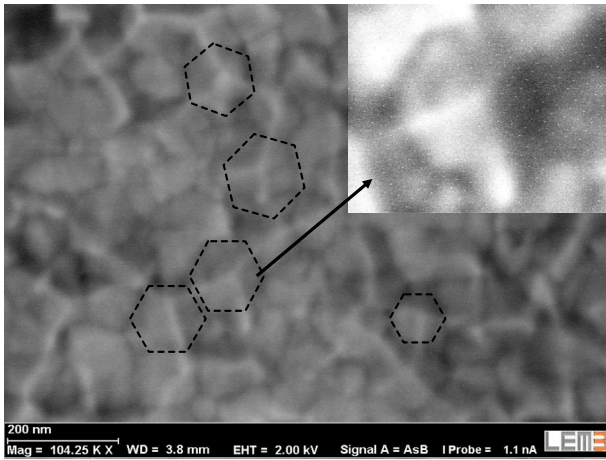


Fig. 2. SEM micrographs of ZnO film.

3.3. Raman scattering measurements

The structural analysis of the ZnO films was first investigated by XRD and in this subsection was further investigated by Raman spectroscopy, in experimental conditions presented in the previous section. Raman scattering measurements are very sensitive to the main structure as well as to the concentration and nature of intrinsic and extrinsic defects in the crystal [30]. Thus, Raman scattering is well suited to obtain information about the sample quality.

ZnO being in the wurtzite crystal structure, it belongs to the hexagonal system in the space group C_{6v}^4 ($P6_3mc$) [30]. That structure corresponds to two formula units in the primitive cell with all atoms occupying the C_{3v} sites. The normal lattice vibration modes at the Γ point of the Brillouin zone are usually predicted by the group theory equation of $\Gamma_{opt} = A_1 + 2E_2 + E_1 + 2B_1$ [31]. The A_1 and E_1 modes are polar modes and exhibit at different frequencies of the transverse-optical (TO) and longitudinal-optical (LO) phonon modes. Both A_1 and E_1 are Raman and infrared active. The E_2 mode, having two frequencies of E_2^{High} and E_2^{Low} , is non-polar and Raman active only. The B_1 modes are silent modes. The E_2 , A_1 (TO), and E_1 (TO) modes are identified when the incident radiation is perpendicular to the c -axis of the sample, whereas E_2 and A_1 (LO) can be observed with the incident light parallel to the c -axis [32].

Fig. 3 shows Raman spectra of the ZnO nano-pyramidal film recorded at room temperature. The plot in the upper part of Fig. 3 corresponds to the experimental recorded spectrum on the film surface whereas the middle one corresponds to this of the glass.

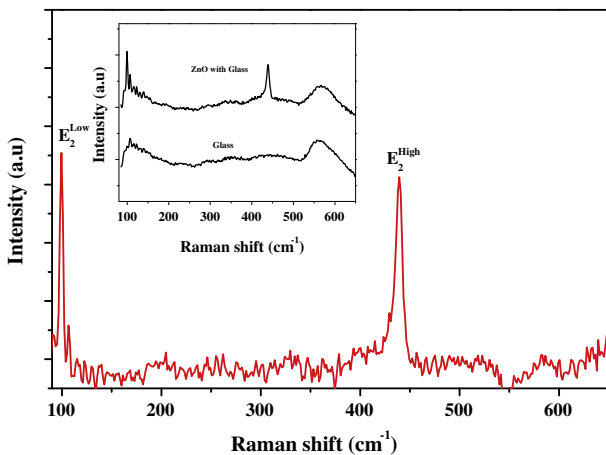


Fig. 3. Raman spectrum of ZnO film recorded at 532 nm laser light as an excitation source; inset Raman spectrum of glass substrate and ZnO with glass substrate.

The resulting spectrum of the film is reported at the bottom of Fig. 3. In this spectrum, we observed two intense peaks, which correspond to the E_2 vibrational mode: The E_2^{High} peak, attributed to the anionic oxygen, is located at 439.4 cm^{-1} with a full width at half maximum (FWHM) about 7.4 cm^{-1} ; The E_2^{Low} peak, attributed to the cationic Zn, is located at 99.3 cm^{-1} with a FWHM about 3.1 cm^{-1} [3].

As reported in the literature [33], in ZnO films, the E_2 mode is directly linked to the crystal quality, and more precisely, it was mentioned that a strong E_2 modes is a signature for a high crystal quality. By else, the E_2^{High} peak is very sensitive to intrinsic stress of the material [34,35]. If a tensile stress occurs in the film, the E_2^{High} peak can shift to lower frequencies referred to the value of 437 cm^{-1} obtained for bulk, while it will shift to higher frequencies if it exists a compressive stress. In our experiment, we observed a blue shift of the E_2^{High} peak equal to 2.4 cm^{-1} compared to the bulk. Thus, this shift is attributed to a compressive stress of the film. This result is consistent with the results obtained by X-ray diffraction, presented in a previous section. Finally, the strong peaks of the E_2 modes, indicates good quality and crystallinity of the ZnO nano-pyramidal film. By else, the upward shift of the E_2^{High} peak, interpreted by a compressive stress, is associated with a good crystalline quality of the film as it will be confirmed by PL spectrum.

4. Optical properties

4.1. Transmittance and absorbance properties

The transmittance spectrum of the ZnO film was measured in the wavelength range 300–2500 nm, and reported in Fig. 4a. We

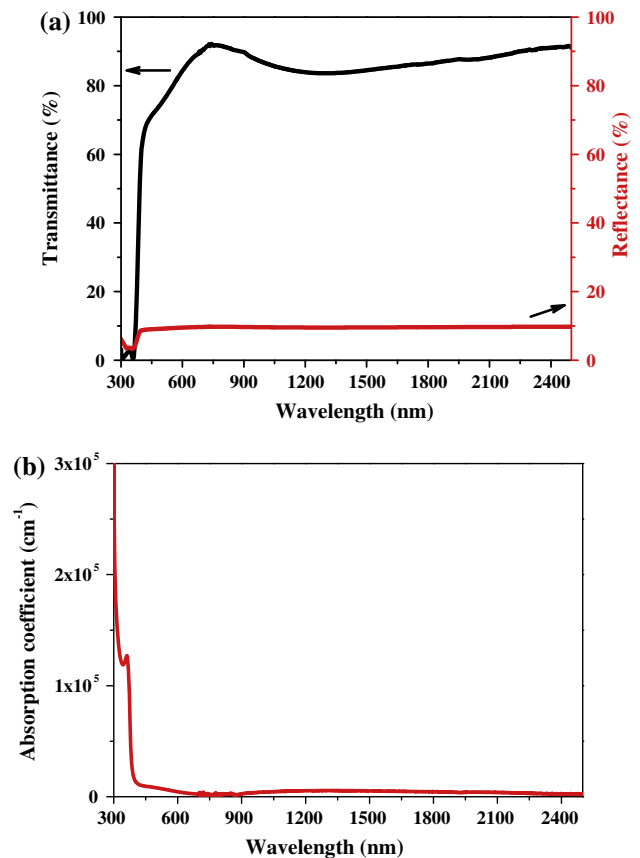


Fig. 4. (a) Transmittance and reflectance spectra of ZnO film. (b) Absorbance spectrum of ZnO film.

observed a large absorption in the UV region and a good transparency above 400 nm, i.e. in the visible and in the IR regions. Except in UV region, the transmittance is over 80% with a minimum value in the IR at telecom wavelengths (between 1300 and 1550 nm) and a maximum value about 90% achieved around red light. This transmission spectrum confirms similar behavior observed in ZnO films growth by spray pyrolysis by other authors [36] and is at a higher level of transmittance, thus with higher transparency in the Vis-IR range than the one presented by Bacaksiz et al. in ZnO hexagonal nano-pyramidal films [17].

The absorption coefficient α of the ZnO film was calculated using the relation $\alpha = 2.3026A/d$ with A being the absorbance and d the thickness of the film, and is shown in Fig. 4b. The absorption edge clearly appears at 365 nm and, as expected from the transmission spectrum, a weak absorption remains in the Vis-IR range. Now, we consider the reflectivity R at the film surfaces, which is linked to the transmittance T and absorbance A by the expression [37],

$$T = (1 - R^2)e^{-A} \quad (3)$$

We report in Fig. 4a the calculated reflectivity of the ZnO film. Thereby, even if the transmittance achieves high level, it is limited by a constant surface reflectance of about 10% in visible and IR region. We can explain this low reflectivity of the film by the smoothness quality of the surface, linked to the tightly bounded particles as shown in the SEM images reported in Fig. 2. To confirm this explanation, additional information on the quality of the surface would be useful, as the information concerning surface roughness of the films that could be characterized by AFM analysis, unfortunately not available for the present study.

4.2. Refractive index calculation

The refractive index, n of the film, which is a linear, homogeneous and optically isotropic media, was obtained by solving the Fresnel equation [38,39],

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (4)$$

with k , the extinction coefficient, defined as function of the absorption for a wavelength λ by $k = \lambda\alpha/4\pi$. The refractive index, n and the extinction coefficient, k dependences on wavelength range 400–2500 nm are reported in Fig. 5.

We observed in Fig. 5 that the refractive index and the extinction coefficient values of the ZnO film changed from 1.82 to 1.91 and from 0.24 to 0.04 respectively, when wavelength changes from 300 nm to 2500 nm. It is observed in Fig. 5b that the extinction coefficient decreases when the wavelength increases. This phenomenon is linked to the light scattering in the film and to the decreasing of its absorbance with wavelength.

The value of the refractive index of ZnO film obtained in the present study based on transmittance and absorbance measurements is in agreement with the values reported by Ashour et al. [40] for ZnO films prepared by the spray pyrolysis method and slightly lower to the values obtain by Shan et al. in films grown by the PLD method [41]. This difference can be attributed to a lower density of ZnO films prepared by spray pyrolysis method [42] as it is the case for our film. Beside, our results reveal a low value of the extinction coefficient of our ZnO film, which brings out its low dielectric losing.

4.3. Dielectric constant determination

The complex dielectric constant is a fundamental intrinsic property of materials directly linked to its refractive index. The real part

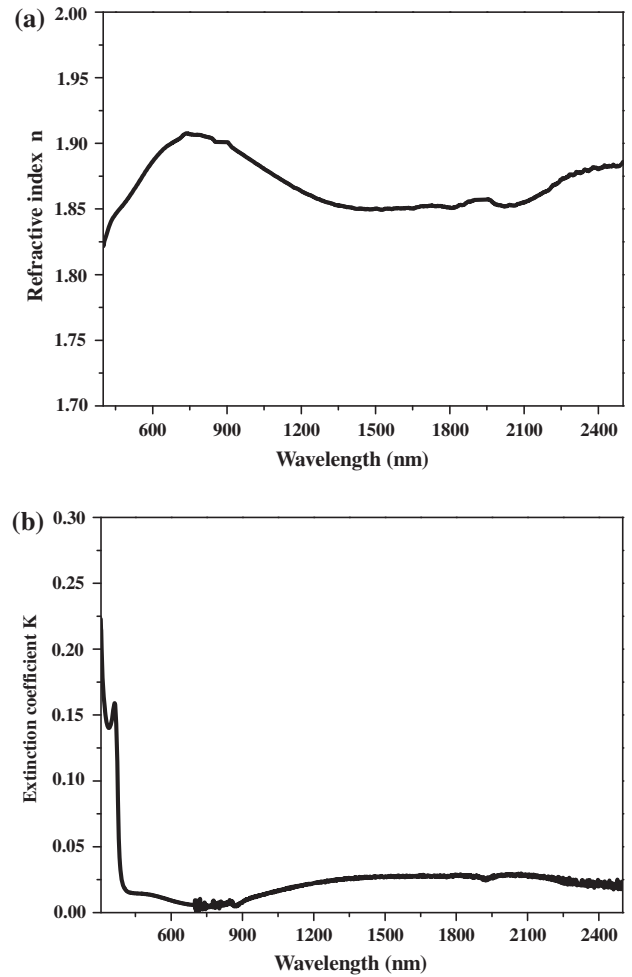


Fig. 5. Dependence with wavelength of (a) refractive index and (b) extinction coefficient of ZnO film.

of the dielectric constant, ϵ_1 is linked to the electronic polarizability whereas the imaginary part ϵ_2 is related to the absorption phenomenon due to dipole motion [42]. The complex dielectric constant can be expressed as [43,44],

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \epsilon_2 = 2nk \quad (5)$$

The two relations of Eq. 5 point out the relation between the dielectric constant, the refractive index and the extinction coefficient, with an inter-dependence of these factors, which is quadratic and linear for the real and imaginary parts, respectively. The dependence of ϵ_1 and ϵ_2 on wavelength calculated with the parameter values of the ZnO films obtained during our experiments is shown in Fig. 6.

As seen in Fig. 6, ϵ_1 increases sharply in the wavelength range between 300 nm and 800 nm and decreases slowly after this region, whereas ϵ_2 increases slowly for shorter wavelengths under a wavelength value corresponding to $\lambda < 400$ nm but decreases above this threshold. It confirms that the variation of ϵ_1 mainly depends on the refractive index due to the small value of k^2 compared with the value of n^2 (see first relation of Eq. 5), while ϵ_2 is mainly influenced by k , showing its dependence to the absorption coefficient [45].

4.4. Band gap analysis

The optical band gap was determined from the absorption coefficient value. In the literature [46] the energy gap (E_g) is considered

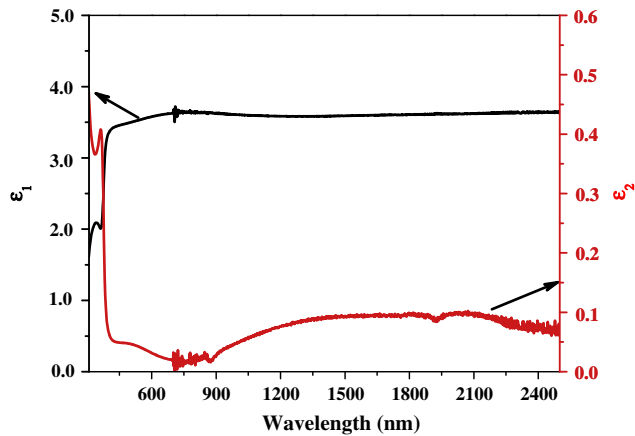


Fig. 6. Variation with wavelength of the real and imaginary parts of the dielectric constant of ZnO film.

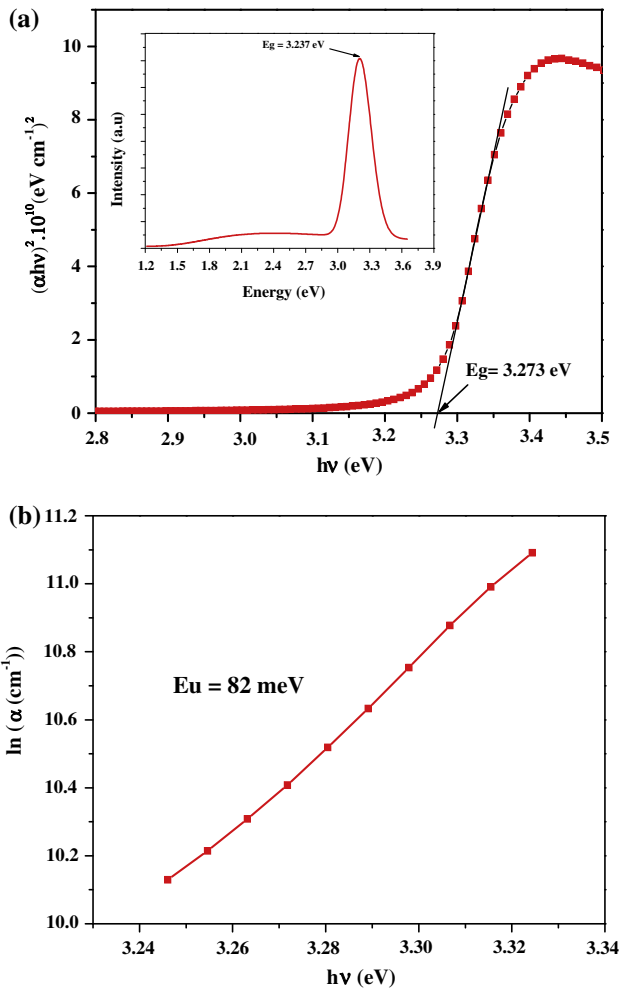


Fig. 7. (a) Plots of $(\alpha hv)^2$ as function of the photon energy of ZnO film; inset shows the photoluminescence (PL) spectra of ZnO film. (b) Urbach energy of ZnO film.

assuming a direct transition between valence and conduction bands from the expression

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (6)$$

where A is a constant, $h\nu$ the photon energy and E_g the optical energy band. We have plotted in Fig. 7a the characteristic $(\alpha hv)^2$

versus $h\nu$ where the optical band gap of the film was determined by extrapolating the linear region to $(\alpha hv)^2 = 0$. Optical energy gap of ZnO film is calculated equal to 3.273 ± 0.001 eV. The optical band gap found in the present study is in good agreement with that obtained in ZnO thin film prepared by spray pyrolysis by other authors [36], by Magnetron co-sputtering method [47] and by sol-gel [48,49].

The absorption coefficient of the film shows an exponential dependence on photon energy, called the Urbach tail, located at a specific sub-band gap photon energy, as presented in Fig. 7b.

This tail is closely related to the disorder in the film lattice [40] and is expressed as [50]

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_U) \quad (7)$$

with α_0 a constant and E_U the Urbach energy which corresponds to the width of the band tail. The above equation describes the optical transition between the occupied states in the valence band tail and the unoccupied state of the conduction band edge. Thus, the value of E_U was obtained from the slope of $\ln \alpha$ versus $h\nu$. The calculated value was found equal to 82 meV, which is comparable with values in ZnO thin films obtained by more complex techniques [51]. This result points out the good crystalline structure quality of the ZnO film obtained by spray pyrolysis technique, and confirmed the analysis done with Raman scattering and XRD measurements.

4.5. Photoluminescence properties

The inset of Fig. 7 shows a typical photoluminescence (PL) spectrum of ZnO thin film measured at room temperature. Two main emission bands are observed in the PL spectrum. After fitting with a sum of Gaussian, we have found that the strong near edge ultraviolet emission is composed of two main different peaks. The first one, with a FWHM about 68 meV band is located at 3.237 ± 0.001 eV (383 nm). This main ultraviolet emission peak provides from excitonic recombination, it is not linked to the presence of defects in the structure and corresponds to the near-band-edge emission of the wide band gap ZnO [52]. The second Gaussian of the main peak is the broader peak corresponding to the Urbach Tail and is thus attributed to defects in the ZnO structure. This behavior is in agreement with the observation of Samanta et al. [12], who found that ZnO nano-pyramids exhibit a violet emission peak at ~ 422 nm owing to the recombination of electrons at Zn-interstitials and holes in the valence band. The second broad peak in the global spectrum is located in the visible region between about 496 nm (2.5 eV) and 729 nm (1.7 eV) and positioned around 2.2 eV (619 nm). It is commonly referred to the deep-level emission, which is generally attributed to interstitial oxygen impurities or defects in ZnO [52–54], even in ZnO with various morphologies [55].

Thus, in the PL spectrum, the intense near-band-edge emission compared to the very broad visible emission, with an intensity ratio, I_{UV}/I_{Vis} more than 20, clearly confirmed, as already observed in Raman scattering measurements, that the hexagonal ZnO nano-pyramids have good crystalline structure and that the films grown by spray pyrolysis technique can achieved high optical quality.

5. Electrical properties

As ZnO films exhibit semiconducting behavior and in addition to the knowledge of optical properties, the determination of their electrical properties is of prior importance for a comparison with other materials, ZnO films on other substrates or ZnO films obtained by other growing techniques. Using a hot-probe method, the films were found to be n-type. The resistivity ρ of the ZnO film, having a thickness about 300 nm was measured using indium contacts on the zinc oxide surface and was found, at room temperature

equal to 17 Ω cm. Current–voltage curves show straight-line characteristics indicating pure ohmic contacts. Using the Van der Pauw method [56], we have obtained in our as-grown ZnO film, at room temperature the Hall mobility equal to 8.49 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ and a carrier concentration equal to $4.31 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. These values are in the range of those reported in literature [1]. The undoped ZnO films generally do not show any appreciable electrical conductivity [57] and its behavior varies from metallic to insulating. The high resistivity about $3 \times 10^3 \Omega \text{cm}$, is reported by Luo et al. [47] who found a value of 16.0 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ for the Hall mobility in undoped ZnO very thin film (thickness equal to 120 nm), prepared by Magnetron co-sputtering on glass substrate.

All works claim that undoped ZnO very thin film grown by spray pyrolysis presents high electrical resistivity due to oxygen chemisorptions [58] at grain boundaries due to the fact that air was used as carrier gas during deposition. During spray deposition it is quite likely that large number of oxygen molecules is chemisorbed in the film both at grain boundaries and also on the surface [23]. Nevertheless, other works [1,59,60] point out the dependence of electrical resistivity and Hall mobility on the thickness due to surface and grain boundary scattering. It is observed that the electrical resistivity decrease and Hall mobility increases when the increasing of the thickness film and grain size increases. Beside, the grain size increases, the grain boundaries density decreases and, consequently, the carrier diffusion by the grain boundaries is also reduced. For discussion, we report some results from literature. In undoped ZnO thin film prepared by r.f. sputtering method and having thickness ranging from 70 nm to 1800 nm with grain size varied from 10 nm to 15 nm, Bouderbala et al. [1] found a resistivity varying with the thickness from 25 to $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ and a Hall mobility from 2 to 37 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Shewale et al. [60] showed that, in ZnO thin film prepared by a modify spray pyrolysis technique, named “advanced spray pyrolysis technique” allowing the film growth with substrate maintained at lower temperature, the electrical resistivity decreases from 353 Ωcm to 81 Ωcm with the increase of the thickness from 135 nm to 392 nm. They found a calculated resistivity $\rho = 177 \Omega \text{cm}$ for the film having a thickness corresponding to that of our film (300 nm).

We observe in literature that ZnO thin films grown by spray pyrolysis method, generally achieved a thickness above 1 μm [61,62]. Nevertheless, the films grown in the present study with the same method possess smaller thickness (300 nm). Bacaksiz et al. [61] felt the resistivity and Hall mobility of undoped ZnO film (thickness = 4.7 μm) around 200 Ωcm and 10 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectively. Ajili et al. [62] found the electrical resistivity and Hall mobility of ZnO film (thickness $\sim 2.5 \mu\text{m}$) equal to $\sim 11 \Omega \text{cm}$ and $\sim 1 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectively.

Finally, the resistivity $\rho = 17 \Omega \text{cm}$ found in our film (thickness = 300 nm) is one order lower than in film grown by the advanced spray pyrolysis technique calculated in [60]. These results are well correlated to the structural and optical properties analyzed previously since electrical properties are straight forwardly dependent of the quality of the crystallinity, the density of the nanostructure relatively to the grain sizes and the morphology of the film. The mobility value obtained on this study is higher than the published ones and is comparable to the mobility obtained for ZnO thin films elaborated by more complex and high cost techniques [1]. Thus, corroborating the results of structural and morphologic characterizations presented above, and as already confirm in optical properties measurements, these good electrical properties can be attributed to the good crystallinity of the films, and their improvement directly results of the use of the spray pyrolysis technique and growing process developed during the present study.

These last results obtained from electrical characterizations confirmed the good quality of the so-obtained ZnO films and round

off a quite complete set of parameters of high quality ZnO nano-film grown on glass by spray pyrolysis method.

6. Conclusions

Pure ZnO films have been deposited on glass substrates in the aim to get optimized films for optoelectronic applications and devices. They were elaborated by the simple and low cost spray pyrolysis technique and were studied by a large set of techniques allowing characterizations of their structural, optical and electrical properties. The obtained films, having a thickness about 300 nm, are polycrystalline with a nano-pyramidal wurtzite structure growing along the c-direction. The structural characterizations confirm a high level of crystallization yielding a diameter of nano-pyramids in the range of 50–150 nm. By else, in Raman scattering measurements, two strong peaks corresponding to the E_2 mode are observed at 99.3 cm^{-1} and 439.4 cm^{-1} . The blue shift of the E_2^{High} peak observed in the film when compared to the bulk is tentatively attributed to the compressive strain in the film. The transmission and absorption properties of the films point out a transparency above 80% of the films with a transmittance in the Vis-IR frequency ranges above 365 nm. The low reflectivity, around 10%, observed in the Vis-IR frequency range was explained by the presence of more tightly bounded particles at the surface of the films. The optical constants as refractive index, extinction coefficient and dielectric constants of the film were also calculated. The optical band gap and Urbach energy were found equal to 3.273 eV and 82 meV, respectively, corresponding to the signature of a low structural disorder in ZnO thin film. Therefore, the high quality of the ZnO films is confirmed by photoluminescence properties with an excitonic emission band about 3.237 eV, 20 times more intense than the broad peak in the visible frequency range. The electrical resistivity and Hall mobility at room temperature of the ZnO film are equal to 17 Ωcm and 8.49 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectively.

Finally, all characterizations done in the present study confirm the high structural, optical and electrical quality of the so-obtained ZnO nano-pyramidal films by spray pyrolysis on glass substrate. They clearly indicate the possibility to use the spray pyrolysis technique for growing ZnO thin film with hexagonal nano-pyramids structure for highly efficient optical, electrical or optoelectronic devices.

Acknowledgments

We are grateful to B. Bolle (LEM3) and to F. Genty, P. Bourson, T. Kauffmann, J.C. Petit and A. Chaynes (LMOPS) for their useful help in XRD, Raman measurements and interpretations.

References

- [1] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A.H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, *Physica B* 403 (2008) 3326–3330.
- [2] J. Yang, J. Lee, K. Kim, S. Lim, *Physica E* 42 (2009) 51–56.
- [3] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [4] C.Y. Liu, B.P. Zhang, Z.W. Lu, N.T. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, R. Mu, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 20 (2009) 197–201.
- [5] J.M. Szarko, J.K. Song, C.W. Blackledge, I. Swart, S.R. Leone, S. Li, Y. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* 404 (2005) 171–176.
- [6] B. Ki Shin, T.I. Lee, J. Xiong, C. Hwang, G. Noh, J.H. Cho, J.M. Myoung, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 2650–2654.
- [7] L. Peng, T.F. Xie, M. Yang, P. Wang, D. Xu, S. Pang, D.J. Wang, *Sens. Actuators B: Chem.* 131 (2008) 660–664.
- [8] R. Wahab, N.K. Kaushik, A.K. Verma, A. Mishra, I.H. Hwang, Y.B. Yang, H.S. Shin, Y.S. Kim, *J. Biol. Inorg. Chem.* 16 (2011) 431–442.
- [9] Y.W. Zhu, H.Z. Zhang, X.C. Sun, S.Q. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R.M. Wang, D.P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 144.
- [10] J. Grabowska, K.K. Nanda, E. McGlynn, J.P. Mosnier, M.O. Henry, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1093.

- [11] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.T. Hao, *Appl. Surf. Sci.* 201 (2002) 123–128.
- [12] P.K. Samanta, S. Basak, *Mater. Lett.* 83 (2012) 97–99.
- [13] C. Jagadish, S. Pearton, *Zinc Oxide Bulk*, first ed., Thin Films Nanostructures, Elsevier, 2006.
- [14] Y. Tian, H.B. Lu, J.C. Li, Y. Wu, Q. Fu, *Physica E* 43 (2010) 410–414.
- [15] N.P. Herring, K. AbouZeid, M.B. Mohamed, J. Pinsk, M.S. El-Shall, *Langmuir* 27 (2011) 15146–15154.
- [16] P. Li, Z. Wei, T. Wu, Q. Peng, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5660–5663.
- [17] E. Bacaksiz, S. Yilmaza, M. Parlakb, A. Varilci, M. Altunbas, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 367–370.
- [18] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 17 (1984) 896–903.
- [19] R. Hielscher, H. Schaeben, *J. Crystallogr.* 41 (2008) 1024–1037.
- [20] M. Bazzan, N. Kokanyan, A. Zaltron, N. Argiolas, D. Chapron, M.D. Fontana, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 163506.
- [21] JCPDS Card No. 36–1451 (ZnO hexagonal).
- [22] T.P. Rao, M.C. Santhoshkumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S.R. Barman, C. Sanjeeviraja, *Physica B* 405 (2010) 2226.
- [23] R. Swapna, M.C. Santhosh Kumar, *J. Phys. Chem. Solids* 74 (2013) 418–425.
- [24] A. Djelloul, M.S. Aida, J. Bougdira, *J. Lumin.* 130 (2010) 2113–211721.
- [25] A. Segmuller, M. Murakami, in: K.N. Tu, R. Rosenberg (Eds.), *Analytical Techniques Thin Films*, Academic, Boston, 1988, p. 143.
- [26] K. Bahedi, M. Addoua, M. El Jouada, Z. Sofiania, H. EL Oauzzanib, B. Sahraoui, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8003–8005.
- [27] P. Scherrer, *Goettinger Nachr* 2 (1918) 98.
- [28] E. Mollwo, in: O. Madeling, M. Schulz, H. Weiss (Eds.), *Landolt-Bornstein. Zahlenwerte, FunktionenausNaturwiss. U. Technik. NeueSerie*, Springer, Berlin, 1982, p. 35.
- [29] R. Baghdad, B. Kharroubi, A. Abdiche, M. Bousmaha, M.A. Bezzerrouk, A. Zeinert, M. El Marssi, K. Zellama, *Superlattices Microstruct.* 52 (2012) 711–721.
- [30] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto, *Phys. Rev.* 181 (3) (1969) 1351–1363.
- [31] D. Shuang, J.B. Wang, X.L. Zhong, H.L. Yan, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 10 (2007) 97–102.
- [32] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A.M. Saitta, J. Chervin, A. Polian, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 092101.
- [33] Z. Li, Z. Hu, F. Liu, H. Hang, X. Zhang, Y. Wang, L. Jiang, P. Yin, L. Guo, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1908–1912.
- [34] S. Wei, J. Lian, H. Wu, *Mater. Charact.* 61 (2010) 1239–1244.
- [35] Q. Li, J. Bian, J. Sun, J. Wang, Y. Luo, K. Sun, D. Yu, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 1698–1702.
- [36] S. Sali, M. Boumaour, M. Kechouane, S. Kermadi, F. Aitamar, *Physica B* 407 (2012) 2626–2631.
- [37] B. Ergin, E. Ketenci, F. Atay, *Inter. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5249–5254.
- [38] F. Abeles, *Optical Properties of Solids*, North-Holland, Publishing Company, London, UK, 1972.
- [39] A.A.M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, F.M. Amanullah, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7900–7908.
- [40] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7844–7848.
- [41] F.K. Shan, Y.S. Yu, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1869–1872.
- [42] M. Mazilu, N. Tigau, V. Musat, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1833–1838.
- [43] Z. Serbetc, H.M. El-Nasser, F. Yakuphanoglu, *Spectrochim. Acta Part A* 86 (2012) 405–409.
- [44] S.W. Xue, X.T. Zua, W.G. Zheng, H.X. Deng, X. Xiang, *Physica B* 381 (2006) 209–213.
- [45] A.H. Ahmad, A.M. Awatif, N. Zeid Abdul-Majied, *Eng. Technol.* 25 (2007) 558–568.
- [46] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [47] J.T. Luo, X.Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 2177–2181.
- [48] C.Y. Tsay, W.C. Lee, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 60–65.
- [49] Z.N. Ng, K.Y. Chan, T. Tohsophon, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 9604–9609.
- [50] F. Urbach, *Phys. Rev* 92 (1953) 1324.
- [51] M. Caglar, F. Yakuphanoglu, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3039–3044.
- [52] L.W. Yang, H.L. Han, Y.Y. Zhang, J.X. Zhong, *Opt. Mater.* 31 (2009) 1640–1644.
- [53] M. Berruet, C.J. Pereyra, G.H. Mhlongo, M.S. Dhlamini, K.T. Hillie, M. Vazquez, R.E. Marotti, *Opt. Mater.* 35 (2013) 2721–2727.
- [54] N. Ekthammathat, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *Superlattices Microstruct.* 53 (2013) 195–203.
- [55] Y.F. Zhu, G.H. Zhou, H.Y. Ding, A.H. Liu, Y.B. Lin, N.L. Li, *Physica E* 42 (2010) 2460–2465.
- [56] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [57] R. Vinodkumar, K.J. Lethy, D. Beena, A.P. Detty, I. Navasa, U.V. Nayar, V.P. Mahadevan Pillai, V. Ganesan, V.R. Reddy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 68–74.
- [58] S.C. Chang, *J. Vacuum Sci. Technol.* 17 (1) (1980) 366.
- [59] D. Dimova-Malinovska, N. Tzenov, M. Tzolov, L. Vassilev, *Mater. Sci. Eng. B* 52 (1998) 59–62.
- [60] P.S. Shewale, G.L. Agawane, S.W. Shin, A.V. Moholkar, J.Y. Lee, J.H. Kim, M.D. Uplane, *Sens. Actuators B* 177 (2013) 695–702.
- [61] E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yilmaz, M. Parlak, M. Altunbas, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4076–4080.
- [62] M. Ajili, M. Castagné, N. KamounTurki, *Superlattices Microstruct.* 53 (2013) 213–222.

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons préparé des couches minces, du ZnO non dopé et dopé Cu sur des substrats de verre par la technique de pulvérisation chimique réactive "spray" en vue d'améliorer les propriétés structurale, optiques et électriques. La couche mince du ZnO non dopé montre une structure nanopyramidales qui est rarement observé dans la famille des nanostructures du ZnO. Les résultats des caractérisations structurales et morphologiques et optiques affirment que le ZnO nano-pyramides a une haute qualité cristalline avec une excellente propriété optique et électrique. Une étude sur l'effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques des couches minces du ZnO a été faite. Cette influence se manifeste de manière sensible sur les paramètres optiques de nos couches. La caractérisation des couches minces du ZnO dopé Cu a montré que le dopage par Cu affecte les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces du ZnO. Des mesures par spectroscopie Raman et photoluminescence des couches minces du ZnO dopé Cu sont effectuées afin d'attribuer la présence des défauts émetteurs. L'excellente qualité optique et structurale de la couche mince du ZnO dopé 2% de cuivre est démontrée par l'absence de la luminescence visible et par les faibles défauts liés aux impuretés. Ces résultats constituent des améliorations intéressantes pour des échantillons fabriqués par une technique très simple et pourront être utilisés dans divers dispositifs.

Mots clés : ZnO, nanostructures, ZnO dopé Cu, spray pyrolyse, DRX, MEB, EDX, UV-VIS-IR, Raman, PL.

Abstract

In this thesis, we prepared the ZnO undoped and doped Cu thin films on glass substrates by spray pyrolysis to improving the structural, optical and electrical properties. Link to the specific growing parameters, the morphology of the ZnO undoped film is nano-pyramidal which is rarely observed in nanostructures family of ZnO. The results of the structural and morphological and optical characterization show that ZnO nano-pyramidal films have a high crystalline quality with excellent optical and electrical property. A comprehensive study on the effect of the thickness on the optical properties of ZnO thin films was investigated. The effects of copper (Cu) concentration on the structural, morphological and optical properties of ZnO were investigated. The Raman and the Photoluminescence measurements carried out to testify the present of defects. These measurements reveal that the Cu doped ZnO thin films at 2% have a good crystalline structure with excellent optical properties which are demonstrated by the absence visible luminescence and low defects of impurities. These results are interesting improvements for samples manufactured by a very simple technique and can be used in various devices.

Keywords: ZnO, nanostructure, Cu doped, spray pyrolysis, XRD, SEM, EDX, UV-VIS-IR, Raman, PL.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بتحضير شرائح رقيقة من أكسيد الزنك النقية و مطعمة بالنحاس على الزجاج بواسطة تقنية التفاعل الكيميائي الرش الحراري في عملية تحسين الخصائص الهيكلية البصرية والكهربائية. الطبقة الرقيقة من أكسيد الزنك النقية تظهر هيكل نانو هرمي التي نادرا ما يشاهد في الأسرة النانو من أكسيد الزنك. نتائج البلورية الهيكلية والبصرية تظهر بأن نانو الأهرامات من أكسيد الزنك لديها جودة البلورية عالية مع خصائص البصرية والكهربائية ممتازة. تقديم دراسة شاملة عن تأثير سماكة الأغشية على الخصائص البصرية لرقائق أكسيد الزنك. أظهر أن التطعم بالنحاس يؤثر على الخصائص الهيكلية والبصرية لشرائح رقيقة من أكسيد الزنك. القياسات التي اجريت برامان الطيفي والمعان ضوئي تمت لتعيين جودة طبقات رقيقة أكسيد الزنك المطعمة بالنحاس. الجودة البصرية والهيكلية الممتازة لطبقة الرقيقة من أكسيد الزنك المطعمة ب 2% من النحاس تتجلى بسبب غياب الاضواء المرئية والعيوب منخفضة من الشوائب النحاس. وهذه النتائج هي تحسينات مثيرة للاهتمام للعينات المصنعة من قبل تقنية بسيطة جدا، ويمكن استخدامها في مختلف الأجهزة البصرية للإلكترونية.

الكلمات المفتاحية : أكسيد الزنك، النانو هيكل التطعيم بالنحاس، رذاذ الانحلال الحراري، XRD، SEM، EDX، رمان، PL.