

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de recherche : Centre de recherche en énergie

Structure de Recherche : MANAPSE

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Présentée et soutenue le : 07/09/2019

Par : **El mustapha EL JALD**

Synthèse et caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc dopé aux Métaux de Transition $Zn_{1-x}MT_xO$ (MT=Cu, In, Fe) pour les applications optique et optoélectronique

JURY

Fouzia CHERKAOUI ELMOURSLI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Présidente
Azzam BELAYACHI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Directeur de thèse/Rapporteur
Mohammed ABD- LEFDIL	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Rapporteur/Examineur
Mounir FAHOUME	PES, Faculté des Sciences, Université Ibn tofail-Kenitra	Rapporteur/Examineur
Boubker FARES	PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Examineur
Zineb EDFOUF	PA, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Invitée
Lahoucine ATOURKI	PA, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Invité

Année Universitaire : 2018-2019

Résumé

Grâce à ses propriétés physiques intéressantes, l'oxyde de zinc (ZnO) est un oxyde transparent conducteur présentant un vaste champ d'applications tel que l'effet photovoltaïque, les émetteurs ultraviolets (UV), les varistances et les transducteurs piézoélectriques. Dans ce travail de thèse, nous avons préparé des couches minces, de ZnO non dopées et dopées au cuivre, fer et indium déposées sur des substrats de verre par la technique de pulvérisation chimique réactive "spray". Les couches minces obtenues ont été analysées d'une manière systématique par la diffraction des rayons X DRX, la microscopie électronique à balayage MEB, la microscopie à force atomique MAF, la photoluminescence PL, la spectrophotométrie UV-visible, la piezoopticité ainsi que l'effet Hall.

La DRX a montré que toutes les couches sont polycristallines avec une structure hexagonale de type würtzite et une orientation préférentielle suivant la direction [002]. Les images de microscopie électronique à balayage et à force atomique (MEB, MFA) ont permis d'observer l'effet du dopage sur la taille et la forme des grains, ainsi que la rugosité. La spectrophotométrie UV-visible a montré que toutes les couches ont une transmittance élevée d'environ 80%, elle a aussi permis d'étudier l'effet du dopage sur l'indice de réfraction, le Haze Factor ainsi que le gap optique. La modélisation du Haze Factor a montré que la rugosité de la surface est la source prépondérante de la diffusion de la lumière dans nos couches. La meilleure valeur de la résistivité électrique obtenue est de l'ordre de $10^{-3}\Omega.cm$, comparable aux valeurs obtenues par des techniques plus sophistiquées nécessitant du vide lors de la synthèse. La technique Z-scan a montré que la susceptibilité non linéaire, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction non linéaire des couches minces de $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ irradiés avec un faisceau d'électrons de différentes doses d'énergie (1 kGy, 2 kGy, 3 kGy et 4 kGy), sont très sensibles à la variation de la dose d'irradiation.

Mots-clés: Oxydes transparents conducteurs, ZnO, couche mince, technique spray, DRX, MEB, MFA, PL, effet Hall, Z-scan.

Abstract

Zinc oxide (ZnO) is a TCO material with interesting physical properties, which places it among the most promising materials for the use in various fields such as photovoltaic effect, ultraviolet (UV) light-emitters, varistors, piezoelectric transducers. In this work, we have prepared undoped and doped ZnO thin films (with copper, iron and indium) on glass substrates by spray technique. The films obtained were systematically analyzed by X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy, Photoluminescence, Spectrophotometric UV-visible, piezoopticity and Hall effect measurement. X-ray diffraction analysis showed that all the films are polycrystalline with a hexagonal wurtzite structure and preferred orientation along direction [002]. SEM and AFM images were used to check out the effect of doping on grain size and surface roughness. Spectrophotometric measurements in UV-visible-NIR range was used to observe the effect of doping on the refractive index, it showed that the films are highly transparent in the visible region of about (80%). Spectrophotometric measurements in UV-visible range and AFM images have shown that haze factor and roughness are affected by surface morphology which indicates that roughness of the surfaces is the most important source of light scattering. The best electrical resistivity values were in $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ range, comparable to those in the literature. Z-scan technique showed that nonlinear optical parameters of $\text{Zn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{O}$ films can be controlled by electron beam irradiation by choosing appropriate dose rate.

Keywords: Transparent conductive oxide, ZnO, thin film, spray technique, XRD, SEM, AFM, PL, Hall effect, Z-scan

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat dans l'équipe Matériaux Nanomatériaux pour le Photovoltaïque et le Stockage de Electrochimie MANAPSE, au sein du Centre de Recherche en Energie, sous la direction de Monsieur le professeur Azzam BELAYACHI.

Mes sincères remerciements vont en premier lieu à Monsieur le Professeur Mohammed ABD-ELFDIL, Directeur de la structure de recherche MANAPSE, de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour mener avec succès ce travail de thèse.

Ma grande gratitude et mes vifs remerciements vont à mon directeur de thèse Monsieur Azzam BELAYACHI, pour avoir dirigé très judicieusement ce travail, au cours de ces années. Je tiens à lui exprimer ici toute ma profonde reconnaissance de m'avoir permis de mener avec succès ce travail de thèse. Je le remercie pour toute son aide précieuse particulièrement pour le temps consacré aux diverses discussions des résultats et surtout au cours de la phase finale de la correction de ce manuscrit. Je le remercie aussi pour l'autonomie qu'il m'a accordé pendant mes travaux de recherche, tout en restant disponible, me permettant ainsi de réaliser ce travail dans les meilleures conditions possibles.

Mes sincères remerciements sont adressés aux membres du jury : Mme Fouzia CHERKAOUI EL MOURSLI, Professeur de l'enseignement supérieur, d'avoir accepté de présider ce jury. Ensuite à Mr. Mounir FAHOUME Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Kénitra, à Mr. Boubker FARES Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat, à Mme Zineb EDFOUF Professeur assistante à la Faculté des Sciences de Rabat et à Mr. Lahoucine ATOURKI Professeur assistant à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté d'être les examinateurs de cette thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Messieurs Aziz DINIA et Guy SCHMERBER de l'Université de Strasbourg en France, pour les mesures de la photoluminescence, Messieurs N. Shettigar, A. Antony et P. Poornesh de l'Université du Manipal en Inde pour l'irradiation par faisceau d'électron, Monsieur I. KITYK de l'Université de Technologie de Czestochowa en Pologne, et Monsieur Franiv de l'Université Nationale Lviv en Ukraine, pour les mesures d'optique non linéaire.

Mes remerciements vont inévitablement aussi à mes collègues et aux différents intervenants, passés et présents, du laboratoire et en particulier El Hassan CHERKAOUI, Ibrahima SOUMAHORO et Abderrahim ELHAT.

Il est de rigueur de citer les personnes qui m'ont aidée à mener ce travail de thèse avec succès. Cette thèse n'aurait été possible sans le soutien indéfectible de ma famille et plus particulièrement mes parents, je vous exprime mon affection et ma reconnaissance pour le soutien, l'amour et l'affection que vous m'avez témoignés tout au long de ma vie.

Sommaire

Introduction générale.....	11
CHAPITRE 1 :ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	13
1. Oxydes transparents et conducteurs (OTCs)	14
1.1 Historique des OTCs.....	14
1.2 Enjeux économiques des OTCs.....	14
1.3 Critères de choix des OTCs.....	17
1.4 Propriétés physiques des OTCs.....	18
1.4.1 Propriétés électriques	18
1.4.1.1 La résistance surfacique	19
1.4.1.2 La mobilité.....	19
1.4.2 Propriétés optiques	20
2. L'oxyde de zinc (ZnO).....	22
2.1 Propriétés structurales.....	23
2.2 Propriétés électriques.....	25
2.3 Propriétés optiques.....	26
2.4 Dopage de ZnO	27
2.5 Applications du ZnO.....	28
2.5.1 Diodes électroluminescentes LED.....	28
2.5.2 La piézoélectricité	29
2.5.3 Capteurs de gaz	29
2.5.4 Cellules solaires.....	30
2.6 L'optique non linéaire.....	30
3. Travaux antérieurs	32
4. Conclusion	33
CHAPITRE 2 :SYNTHESE DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	39
1. Introduction.....	40
2. Technique de dépôt par pulvérisation chimique réactive "spray"	40
2.1 Equipement de la technique.....	40

2.2	Processus du dépôt	41
2.2.1	Génération de l'aérosol	41
2.2.2	Transport de l'aérosol	41
2.2.3	Décomposition du précurseur	41
2.3	Mécanismes de la formation de la couche	42
2.3.1	Nucléation.....	42
2.3.2	Croissance.....	42
2.4	Paramètres du dépôt	43
3	Conditions de préparation de l'échantillon.....	43
3.1	Choix du substrat	43
3.2	Nettoyage des substrats	44
3.3	Conditions de préparation de l'échantillon.....	44
3.4	Etapes de préparation des échantillons.....	44
3.4.1	ZnO dopé Cu.....	45
3.4.2	ZnO dopé Fe.....	46
3.4.3	ZnO dopé In.....	47
4	Méthodes de caractérisation des films obtenus	47
4.1	Diffraction des rayons X (DRX)	47
4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	49
4.3	Microscope à force atomique (AFM)	49
4.4	Spectrométrie UV-VIS	50
4.5	Photoluminescence (PL).....	51
4.6	Mesures électriques	52
4.7	L'optique non linéaire.....	54
CHAPITRE 3 :RESULTATS ET DISCUSSIONS		57
1	Introduction.....	58
2	Etude structurale.....	58
2.1	ZnO dopé Cu	58
2.2	ZnO dopé Fe.....	61

2.2.1	Diffraction des rayons X.....	61
2.2.2	Spectroscopie Raman	63
2.3	ZnO dopé In	64
2.4	Conclusion.....	65
3.	Etude de La morphologie	66
3.1	ZnO dopé Cu	66
3.2	ZnO dopé Fe.....	66
3.3	ZnO dopé In	73
3.4	Conclusion.....	74
4.	Propriétés optiques	74
4.1	ZnO dopé Cu	75
4.1.1	La photoluminescence.....	75
4.1.2	Propriété piézooptique	75
4.2	ZnO dopé Fe.....	77
4.2.1	La transmittance	77
4.2.2	La réflexion spéculaire	80
4.2.3	L'absorbance	85
4.2.4	La Photoluminescence.....	86
4.3	ZnO dopé In	88
4.3.1	La transmittance.....	88
4.3.2	L'absorption non linéaire.....	90
4.3.3	L'indice de réfraction non linéaire	92
4.4	Conclusion.....	93
5.	Propriétés électriques	94
	Conclusion générale.....	97
	Annexe.....	99

GLOSSAIRE

- Abréviations

AFM (atomic force microscopy) : Microscopie à force atomique

SEM (scanning electron microscopy) : Microscopie électronique à balayage

DRX (X Ray Diffraction) : Diffraction des Rayons X

FWHM (full width at half maximum) : Largeur à mi-hauteur

JCPDS (joint committee on Powder Diffraction Standards)

PL (photoluminescence) : Photoluminescence

RMS (root Mean Square Roughness) : Rugosité moyenne de surface

UV (ultra -violet) : Ultra -violet

PV (photovoltaïque) : Photovoltaïque

OTC (transparent conducting oxide) : Oxyde transparent conducteur.

ITO (tin-doped indium oxide) : Oxyde d'indium dopé étain.

CdO(Cadmium oxide) oxyde de cadmium

PLD (pulsed laser deposition) : L'ablation laser pulsé

CVD (chemical vapor deposition) : dépôt chimique en phase vapeur.

MOCVD (metalorganic chemical vapor depositio) : L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques

SA (saturable absorption) : Absorption saturée

RSA (reverse saturable absorption) : Inverse de l'absorption saturée

- Constantes

Charge élémentaire : e

La célérité de la lumière c ;

Permittivité du vide ϵ_0 ;

Constante de planck : h

- Symboles

d : Épaisseur de la couche ;

ρ : Résistivité ;

σ : Conductivité électrique ;

n : Dde porteurs de charge ;

μ : Mobilité des porteurs de charge ;

R_s : Résistance surfacique ;

L : Longueur de la surface de l'échantillon ;

S : Section de la surface de l'échantillon ;
 l : Largeur de la surface de l'échantillon ;
 σ_{RMS} : Rugosité moyenne quadratique ;
 I : Courant injecté ;
 B : Champ magnétique ;
 U_H : Tension de Hall mesurée ;
 y : Paramètre géométrique du système ;
 T_C : Coefficient de texture ;
 T : Transmittance ;
 $I(hkl)$: Intensité relative mesurée du plan (hkl) ;
 θ : Angle de Bragg de la raie ;
 D : Taille des grains ;
 β : Largeur à mi-hauteur de la raie de Bragg ;
 n_0 : Indice de réfraction de l'air ;
 n_s : Indice de réfraction de substrat ;
 L_{eff} : Longueur effective mince du film ;
 I_0 : Intensité du faisceau laser ;
 Z : Position de l'échantillon ;
 Z_R : Longueur de Rayleigh ;
 λ : Longueur d'onde du laser ;
 f : Distance focale de la lentille ;
 r : Rayon du faisceau laser ;
 $\chi_R^{(3)}$: Partie réelle de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre ;
 $\chi_I^{(3)}$: Partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre ;
 β_{eff} : Coefficient d'absorption non linéaire.

Introduction générale

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n ou de type p) s'ils possèdent un excès des porteurs de charge dans leur réseau. Cet excès des porteurs de charge peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (OTC). Un excellent OTC est caractérisé par une forte conductivité électrique, une faible absorption dans le visible et une très bonne stabilité chimique. En général, ces trois caractéristiques sont liées à la composition chimique, la technique de dépôt utilisée, les conditions de préparations et l'épaisseur de la couche déposée.

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau semiconducteur faisant partie de cette famille des OTCs. ZnO continue à faire l'objet de recherches intenses dans différents domaines. Son intérêt provient de sa forte liaison excitonique (60 meV), sa large bande interdite directe (3.4 eV), sa non toxicité et la disponibilité de la matière première. De plus, la conductivité électrique du ZnO peut être améliorée de plusieurs ordres de grandeurs par un dopage avec des cations trivalents ou par des anions appropriés. Le ZnO est un matériau possédant des propriétés physiques très intéressantes, de ce fait il est devenu très prometteur pour les applications dans plusieurs domaines tels que la piézoélectricité, l'effet photovoltaïque comme électrode de contact ou comme dispositif pour la conversion des photons (up et down), la spintronique, la détection de gaz, l'optique non linéaire, l'optoélectronique dans le domaine UV et aussi pour la réalisation des dispositifs électroluminescents (LED).

Cette recherche doctorale entre dans le cadre d'une collaboration entre l'équipe Matériaux Nanomatériaux pour le Photovoltaïque et le Stockage Electrochimique MANAPSE au sein du centre de recherche Energie de l'université Mohammed V de Rabat, l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de l'Université de Strasbourg en France, le Laboratoire d'Optique non Linéaire de l'Université du Manipal en Inde, le Département du Génie Electrique de l'Université de Czestochowa en Pologne et la Faculté de Physique de l'Université Nationale Lviv en Ukraine. Ce travail de thèse fait suite à un ensemble de thèses préparées dans le laboratoire [1-2-3-4-5-6], pour fabriquer des OTC de bonne qualité en vue d'applications dans la spintronique et l'optoélectronique.

L'objectif de ce travail est de synthétiser et d'étudier les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de ZnO dopées par des éléments appartenant à la famille des métaux de transition à savoir le cuivre (Cu) ; le fer (Fe) et l'indium (In).

Le chapitre 1 présente une description des OTCs d'une manière générale, spécialement le matériau étudié dans le cadre de ce travail qui est le ZnO. Sa structure cristalline, ses propriétés optiques et électriques, ainsi que ses diverses applications, y seront décrites.

Le second chapitre décrit la technique d'élaboration des couches minces ZnO par pulvérisation chimique réactive "spray" et présente les différentes méthodes utilisées pour la caractérisation de nos couches minces à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (MFA), la photoluminescence (PL) et les mesures par effet Hall.

Le troisième chapitre est réservé à la présentation et la discussion des résultats de caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique des couches minces de ZnO dopées par les métaux de transition Cu, Fe et In. Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce travail de thèse.

Références

- [1] M. Ait Aouaj, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2009).
- [2] Y. Belghazi, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2009).
- [3] I. Soumahoro, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2011)
- [4] A. Douayar, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2013).
- [5] I. Chaki, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2016).
- [6] A. El Fakir, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2017).

CHAPITRE 1
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Oxydes transparents et conducteurs (OTCs)

L'objectif de ce chapitre est de donner une description générale des OTCs en présentant leurs applications à travers leurs propriétés avec une attention particulière portée sur les caractéristiques optiques et électriques. Ensuite, nous nous intéresserons particulièrement à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO non dopé, dopé et co-dopé par des éléments appropriés.

1.1 Historique des OTCs

L'histoire des oxydes transparents conducteurs (OTCs) a débuté en 1907, lors de la découverte de l'oxyde de cadmium (CdO) sous forme de couche mince par Karl Baedeker [1], il a remarqué qu'après exposition à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci devient transparent tout en maintenant son aspect conducteur. Le premier oxyde transparent conducteur qui a été breveté pour sa découverte à l'état non dopé et à l'état dopé est l'oxyde d'étain SnO₂, ceci, respectivement en 1931 et 1942 [2]. L'utilisation pratique des OTCs a commencé lors de la découverte d'oxyde d'indium dopé avec l'étain (In₂O₃:Sn ou ITO) en 1954 par G. Rupprecht [3]. En 1960, il s'est avéré, que les couches minces des composés binaires tels que SnO₂, In₂O₃ et leurs alliages sont également de bons OTCs [4]. L'oxyde de zinc ZnO a été découvert en 1971 par M. Matsuoka [5]. Durant les années 2000, les recherches sur les OTCs se sont concentrées sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs binaires et ternaires tels que l'oxyde de zinc étain ZTO [6], l'oxyde de cadmium indium (Cd-In)-O et l'oxyde d'indium étain gallium (Ga-In-Sn)-O [7-8] ainsi que des oxydes multi-composés de ZnO, CdO, SnO₂ et In₂O₃ [9]. La plupart de ces matériaux OTCs sont des semi-conducteurs de type n. Le type p a été observé en 1993 par H. Sato et ses collaborateurs sur NiO dont les porteurs de charges sont les trous de charges positives [10].

1.2 Enjeux économiques des OTCs

Dans ce paragraphe nous allons mettre en évidence l'importance économique de l'utilisation des OTCs. L'oxyde d'indium dopé étain (ITO) est le matériau le plus utilisé dans le domaine industriel. L'ITO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents et conducteurs dans un futur proche selon NanoMarkets [11]. L'utilisation de l'ITO peut être hésitante en raison du coût et de la quantité limitée disponible d'indium, de la fragilité et du manque de flexibilité des couches minces d'ITO, du vide requis et onéreux pour le dépôt des couches et de l'instabilité de son prix d'achat. En

conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaler ou surpasser les performances de l'ITO. Par exemple des films minces de nanostructures de carbone conducteurs figurent ainsi dans les matériaux activement étudiés pour ce remplacement. Plusieurs alternatives sont envisagées par la communauté scientifique comme les nanofils métalliques qui possèdent des performances égales à celle de l'ITO, et le coût des matières premières et le procédé en voie chimique qui permet d'atteindre un prix largement inférieur. D'autres remplaçants possibles sont les oxydes de zinc dopés par des éléments appropriés. En effet, l'indium étant un élément rare sur terre, car il existe en faible quantité dans les mines de zinc et de plomb. Il est moins répandu sur la croûte terrestre que le zinc ou l'étain [12]. En plus de sa rareté, la demande du marché a augmenté son coût d'achat en raison de son utilisation intensive dans plusieurs domaines comme l'enrobage transparent conducteur pour les écrans à cristaux liquides, les dispositifs d'écrans plats, les écrans à plasma, les écrans tactiles, ainsi que pour des applications liées aux encres électroniques, des OLEDs, des cellules photovoltaïques, des dépôts antistatiques et de blindage contre les interférences électromagnétiques. Aujourd'hui, le prix de l'indium varie entre 500 et 600 \$/Kg. Cependant, le prix va inévitablement augmenter à nouveau, parce que la demande pour les matériaux de haute technologie continue à augmenter et qu'elle est encore loin d'être couverte. Actuellement, plus de 50% de la production mondiale de l'indium provient de Chine, le reste vient principalement du Japon, de la Corée, du Canada et de la Belgique. Environ 80% de cette production entrent dans la fabrication des LCD et les TFT-LCD (TFT : Thin Film Transistor), 10% s'utilisent comme soudures et alliages, 5% entrent dans la fabrication des composants électroniques, 3% s'utilisent dans le domaine photovoltaïque et 2% dans la bijouterie [13]. Entre 1998 et 2003, 50% de la consommation de l'indium était utilisés pour déposer des films minces d'oxyde d'indium et d'ITO, 33% étaient utilisés comme soudures et alliages, et le reste entre dans la fabrication des batteries, des semi-conducteurs et de quelques dispositifs électroniques, sans oublier son utilisation dans le domaine de la recherche. A partir de l'année 2002, plusieurs entreprises au Japon, en Corée et à Taiwan ont annoncé qu'elles augmentaient la surface des substrats d'ITO pour fabriquer des écrans LCD avec des surfaces plus larges, ce qui a également augmenté la quantité d'indium nécessaire par unité. En 2005, l'apparition de ces écrans LCD sur le marché mondial a entraîné l'augmentation immédiate du prix moyen de l'indium, et son coût a été multiplié par dix.

Les fabricants des systèmes à écran plat ne montrent aucun signe de changement dans l'utilisation de l'ITO. Sachant que ce secteur d'activité est le plus grand consommateur d'ITO,

rien ne suggère le développement des solutions sans ce matériau. Seuls de nouveaux développements chez les fabricants sont recherchés pour diminuer le coût de l'utilisation de l'indium comme le recyclage des vieux écrans plats. Néanmoins, quelques signes de changement apparaissent. NanoMarkets souligne que le développement de produits tels que les OLED (Organic LED) ou les cellules solaires photovoltaïques favorise la recherche d'une alternative sérieuse à l'utilisation de l'ITO.

Les oxydes métalliques semi-conducteurs sont largement étudiés en vue d'applications dans différents domaines, tels que la conversion photovoltaïque, le stockage d'énergie et les dispositifs électroniques à haute performance [14]. L'oxyde de zinc (ZnO) qui fait partie de cette famille, grâce à ses propriétés optiques et électriques, a suscité un intérêt considérable dans les domaines des capteurs de gaz, cellules solaires, supercondensateurs. [15]. Récemment, la nanotechnologie a permis d'améliorer les performances de ZnO en ajustant sa nanostructure pour élargir ses domaines d'applications [16]. Cependant, ZnO a des contraintes intrinsèques qui limitent ces propriétés optiques et électriques. D'une part, la large bande interdite de ZnO limite son absorption optique dans le domaine (UV) et d'autre part, le manque de l'absorption de la lumière visible limite ses performances lorsqu'il est utilisé comme photocatalyseur, car la lumière UV représente uniquement moins de 5% du rayonnement solaire total [17]. D'autre part la faible conductivité de ZnO non dopé est également défavorable pour les applications électroniques. Pour résoudre ces problèmes, diverses stratégies sont mises en œuvre telles que le dopage avec des ions des métaux de transition [18] ou des ions non métalliques [19]. Les modifications des propriétés optiques et électriques des nanomatériaux de ZnO sont les facteurs clés pour améliorer leurs performances. En particulier, une nouvelle stratégie a été développée pour modifier les propriétés électroniques et optiques de ZnO en créant des défauts intrinsèques. L'introduction contrôlée de ces défauts intrinsèques peut modifier sa densité des porteurs et sa structure de bande, et ainsi, ses propriétés optiques et électroniques [20].

Parmi tous les matériaux d'oxydes métalliques, l'oxyde d'étain (SnO_2) a aussi suscité un intérêt considérable. Sa sensibilité et sa stabilité lui permettent d'être utilisé comme capteur de gaz efficace [21]. Jusqu'à présent, l'attention est orientée vers l'utilisation d'une électrode SnO_2 transparent dans les appareils électroniques, comme les dispositifs électrochromiques et électroluminescents [22-23] et comme capteur du gaz butane [24]. L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type *n*, présentant une transmittance élevée de la lumière visible (80-90%) due à sa large bande interdite ($E_g > 3 \text{ eV}$) [25]. SnO_2 a été largement utilisé comme électrode

transparente conductrice dans les cellules solaires et les dispositifs optoélectroniques [21-23]. L'oxyde d'étain en tant que matière première est peu coûteux et existe déjà dans la nature. Le dopage par les éléments appropriés augmente le nombre d'électrons dans la bande de conduction et diminue le seuil d'absorption ce qui lui permet de combiner entre la transparence optique et la conductivité électrique [26]. L'oxyde d'étain dopé à l'antimoine (ATO) peut être une alternative économique à l'ITO disponible dans le commerce, non seulement parce qu'il est peu coûteux, mais également pour ses propriétés physique, telles que la transparence optique, la conductivité électrique, et la stabilité thermiques[27]. La figure ci-dessous montre l'évolution du nombre des articles publiés par années portant sur le SnO₂ et In₂O₃ depuis l'année 2000 jusqu'à 2018.

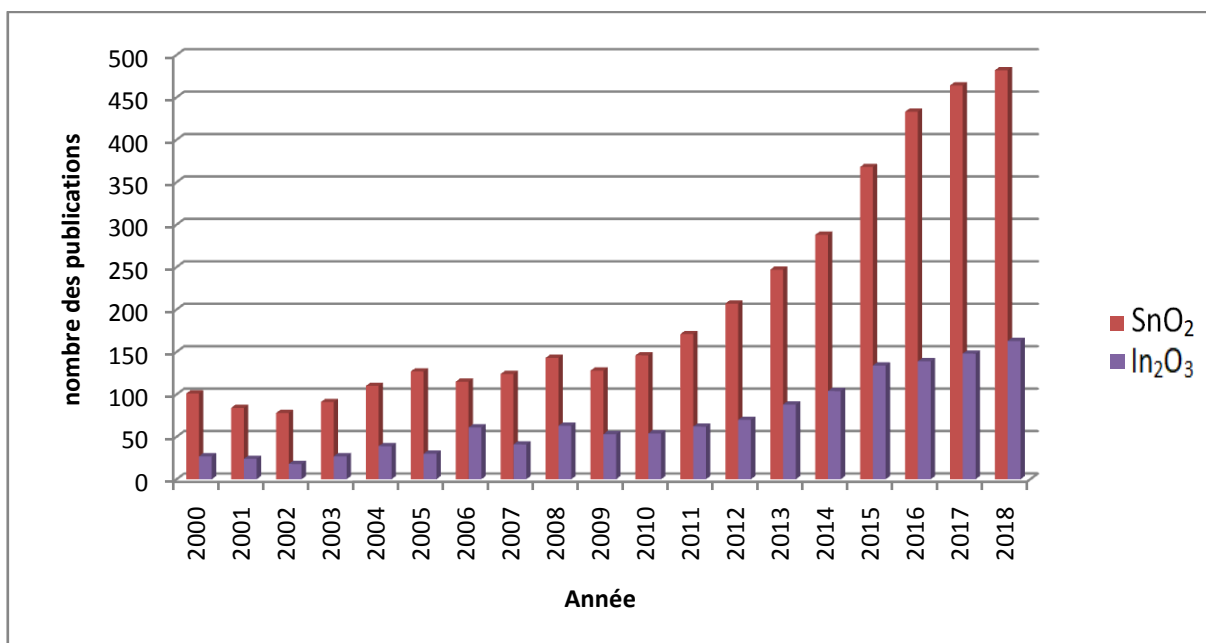


Figure1. Evolution du nombre des publications par années de SnO₂ et In₂O₃ depuis 2000 jusqu'à 2018.

1.3 Critères de choix des OTCs

Pour chaque application pratique, le meilleur OTC est celui qui présente une plus grande transparence optique dans le visible associée une conductivité électrique élevée. La qualité d'un OTC est mesurée par le facteur de mérite (F_{TC}), ce facteur de mérite a été défini en 1976 par Haacke [28] comme étant le rapport entre la transmittance (T) et la résistance surfacique (R_s):

$$F_{TC} = \frac{T}{R_s} \quad \text{I.1}$$

Avec

$$R_s = \frac{\rho}{d} (\Omega) \quad 1.2$$

Où d est l'épaisseur de la couche mince de l'OTC et ρ sa résistivité.

Plus la transmittance de l'OTC est faible, ou plus sa résistivité est élevée sont facteur de mérite sera faible, cela permet alors de comparer plusieurs OTC à l'aide de l'équation précédente I.1. Le tableau1 présente le facteur de mérite de plusieurs OTC [29].

Tableau 1. Facteur de mérite de quelques oxydes transparents conducteurs.

OTC	Résistance carrée	Coefficient d'absorbance (cm ⁻¹)	Facteur de mérite
ZnO _ F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.2	0.02	7
ZnO _ Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ _Sn	6	0.04	4
SnO ₂ _ F	8	0.04	3
ZnO _ Ga	3	0.12	3
ZnO _ B	8	0.06	2
SnO ₂ _ Sb	20	0.12	0.4
ZnO_In	20	0.2	0.2

La diversité des OTCs et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un OTC ne dépend pas uniquement du facteur de mérite. D'autres paramètres, tels que la stabilité thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, jouent un rôle clé dans le choix des OTC [30].

1.4 Propriétés physiques des OTCs

1.4.1 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970 [31]. Ces propriétés électriques sont décrites par la résistance surfacique R_s et la mobilité μ .

1.4.1.1 La résistance surfacique

La résistance surfacique R_S est une propriété électrique de surface très importante dans le domaine des OTC, elle est définie par la relation suivante :

$$R_S = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{ld} = \frac{\rho L}{d l} \quad 1.3$$

Où ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) est la résistivité électrique définie comme étant l'inverse de la conductivité électrique, L est la longueur de la surface de l'échantillon, S sa section, l sa largeur et d son épaisseur. Lorsque la longueur et la largeur sont égales ($L = l$), on définit la résistance carrée R_{qui} , au niveau des dimensions de la couche, ne dépend que de l'épaisseur mais ne nécessite pas la connaissance de cette dernière, puisque c'est simplement une mesure de tension sur courant (U/I), à une constante donnée près K . La résistance carrée est une propriété électrique importante et très utilisée dans le domaine des OTCs, elle est exprimée en Ω selon l'équation suivante :

$$R = K \frac{U}{I} = \frac{\rho}{d} \quad 1.4$$

La conductivité électrique σ s'exprime en $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charge n (cm^{-3}), de la mobilité μ en ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et de ces porteurs et de la charge électrique élémentaire de l'électron e en C .

$$\sigma = n\mu e = \frac{1}{\rho} \quad 1.5$$

La conductivité d'un OTC peut être augmentée en augmentant le nombre de porteurs de charge libres n (équations 1.5). Une telle augmentation peut être atteinte par un dopage approprié.

1.4.1.2 La mobilité

La mobilité est un paramètre très important, mais, on ne peut pas le contrôler directement parce qu'il dépend de plusieurs mécanismes de diffusion des porteurs libres. La diffusion coulombienne par les impuretés ionisées, qui sont les donneurs à partir desquels les électrons libres ont été produits à l'origine, est le mécanisme le plus évident. L'interaction coulombienne de ces impuretés ionisées avec les électrons libres crée une source de diffusion intrinsèque qui fixe une limite supérieure à la mobilité des électrons libres, et par conséquent, elle fixe une limite supérieure à la conductivité [32]. La mobilité des porteurs de charge est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique [33], et l'augmentation de cette grandeur

améliorera les propriétés électriques de l'OTC. En effet, plus la concentration des porteurs est élevée, plus la diffusion devient importante donc la mobilité diminue. Pour qu'un matériau soit conducteur, il a besoin d'une certaine densité de porteurs appelée concentration critique, notée n_c . En dessous de n_c , le matériau est considéré comme isolant et au-dessus comme conducteur. Le critère pour définir n_c , est appelé critère de Mott [34] défini selon la relation suivante :

$$n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \quad \text{I.6}$$

Où a_0 est le rayon de Bohr effectif du matériau.

La mobilité peut également être définie selon la formule :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} = \frac{ql}{m^* \cdot v_f} \quad \text{I.7}$$

Avec

τ : Le temps de relaxation entre deux collisions;

l : Le libre parcours moyen ;

v_f : La vitesse de Fermi de l'électron ;

m^* : Masse effective des électrons.

1.4.2 Propriétés optiques

La transmittance est la propriété optique la plus importante qui détermine la qualité d'un OTC, elle est constituée d'une fenêtre optique qui couvre une grande partie du spectre visible. Par définition, la transmittance est le rapport entre l'intensité de la lumière incidente sur une surface et l'intensité de la lumière transmise à travers cette surface. Une représentation typique du spectre de transmittance d'un OTC est présentée dans la Figure 2.

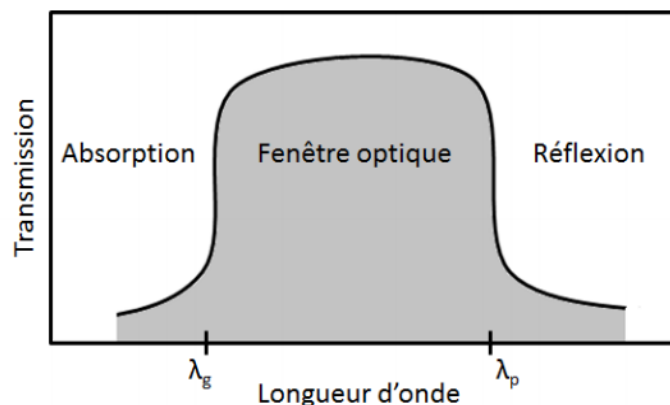


Figure 2. Représentation typique du spectre de transmittance d'un OTC

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques λ_p qui est appelée longueur d'onde de plasma et λ_g la longueur seuil de l'absorption. A faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettent de passer vers la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. La fréquence de plasma est déterminée à partir de la longueur d'onde de plasma λ_p .

$$\omega_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_r m^*}} \quad \text{I.8}$$

Avec

c : La célérité de la lumière ;

ϵ_0 : Permittivité du vide ;

ϵ_r : Permittivité relative du matériau ;

m^* : masse effective de l'électron dans le matériau ;

e : Charge élémentaire ;

Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [35]. Dans le domaine de transparence où $\lambda_g \leq \lambda \leq \lambda_p$, la transmittance (T) peut être donnée sous la forme suivante [36]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{I.9}$$

Avec α le coefficient d'absorption défini par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad \text{I.10}$$

Où d est l'épaisseur de la couche. Cette relation approximative est établie en négligeant les réflexions à toutes les interfaces air/couche, air/substrat. Le gap optique direct (E_g) d'un OTC peut être déterminé à partir de la relation de Tauc [36].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{I.11}$$

α est déterminé à partir des données de la transmittance en utilisant l'équation (I.9)

A : onstante ;

E_g : Gap optique en eV ;

$h\nu$: L'énergie du photon incident en eV.

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, l'intersection de l'extrapolation linéaire de l'allure de la courbe avec l'axe des abscisses ($h\nu$) correspond à l'énergie du gap (E_g) de l'OTC. La transparence optique de la couche de l'OTC déposée sur un substrat transparent est affectée non seulement par les paramètres optiques de la couche de l'OTC mais aussi par les propriétés optiques du substrat. L'amélioration des propriétés optiques des matériaux OTC est un facteur important pour augmenter la qualité commerciale des dispositifs optoélectroniques [37].

2. L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) en couches minces grâce à sa disponibilité, sa stabilité mécanique et thermique, a connu ces dernières années une importance considérable dans divers domaines de recherche. Jusqu'à présent, l'attention est orientée vers l'utilisation de ZnO dans plusieurs applications potentielles, ce qui lui permet d'être un matériau adéquat et susceptible de remplacer l'ITO. Le nombre des publications de ZnO augmente d'année en année comme nous montre la figure.3.

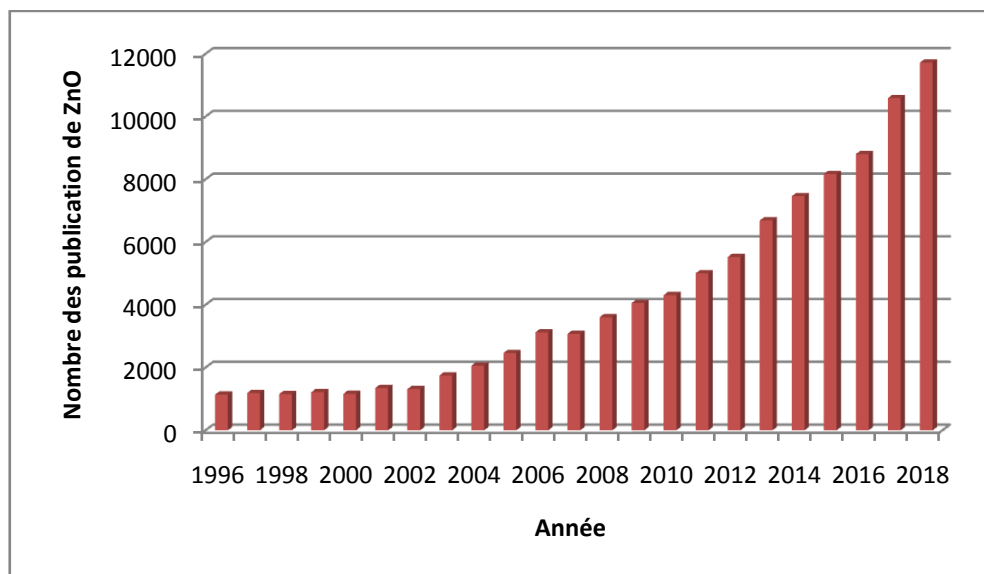


Figure 3. Nombre de publications de ZnO

2.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc à l'état naturel, connu sous le nom de zincite, cristallise dans une structure hexagonale de type Wurtzite, dans laquelle les ions de zinc Zn^{2+} sont disposés suivant un réseau hexagonal simple et les ions O^{2-} occupent la moitié des sites tétraédriques. Il appartient à la classe cristalline $P63mc$ [38]. ZnO est fortement ionique, un cation de zinc Zn^{2+} est lié à quatre anions d'oxygène O^{2-} dans une configuration tétragonale. La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau $a = b$, $c \neq a$; où a est le côté d'un losange constituant la base ; c le côté parallèle à l'axe oz et μ est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} . La coordonnée μ est définie par la relation suivante:

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad 1.12$$

La figure 4 montre la structure Wurtzite qui contient quatre atomes par maille élémentaire dont les positions présentées sur le tableau 2 [39].

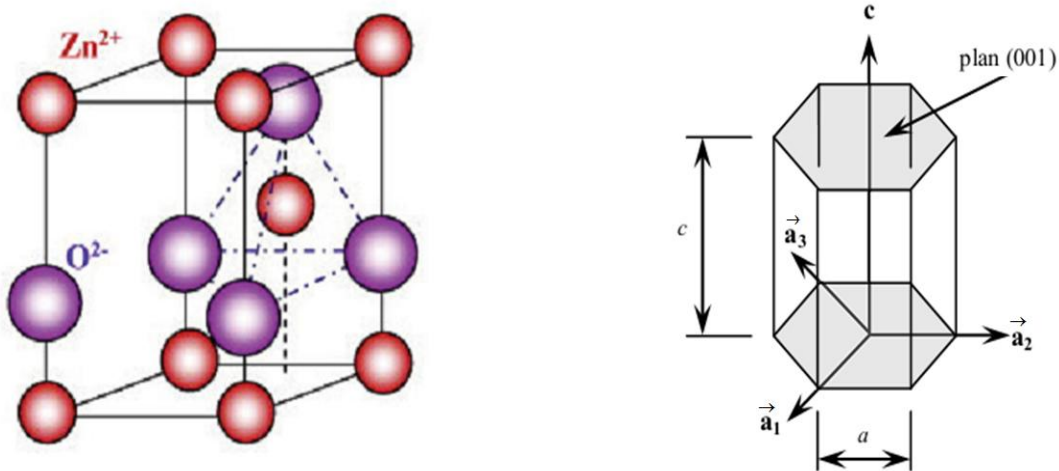


Figure 4. Maille élémentaire de ZnO et repérage d'une maille hexagonale.

Tableau 2. Positions des ions O^{2-} et Zn^{2+} dans le ZnO .

Ion	Position
Zn^{2+}	$(0; 0; 0)$
	$(2/3; 1/3; 1/2)$
O^{2-}	$(0; 0; 3/8);$
	$(2/3; 1/3; 7/8)$

Tableau 3. Rayons atomique et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

Type de liaison	Zinc	oxygène	Ref
Liaison covalente Zn	1.31 Å	0.66 Å°	[40]
Liaison ionique Zn ²⁺	0.70 Å	1.32 Å (Pauling)	[41]
	0.78 Å	1.24 Å (Goldsmith)	[42]
	0.60 Å	1.38 Å (Shannon)	[43]

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, (Tableau 3), on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [44], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, sous certaines conditions, des atomes de Zn en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de ZnO liées aux phénomènes de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [45]. La stabilité de la structure würtzite dépend du rayon ionique de l'anion et de celui de cation. Elle est obtenue quand les anions sont tangents à la fois entre eux et à l'ion central (cation). Si le rayon de l'anion augmente au-delà de cette limite ou le rayon de cation est très petit, les anions se repoussent et ne sont plus en contact avec le cation central, l'énergie potentielle augmente et le système devient instable. L'origine de cette condition provient de la structure Hexagonale Compacte. On a :

$$R^+ + R^- = \frac{3}{8}c \quad \text{I.13}$$

$$c = 2a \sqrt{\frac{2}{3}} \quad \text{I.14}$$

$$2R^- \leq a \quad \text{I.15}$$

D'où :

$$\frac{R^+}{R^-} \geq 0.224 \quad \text{I.16}$$

On a :

$$\sqrt{2} - 1 \geq \frac{R^+}{R^-} \quad \text{I.17}$$

Le domaine de stabilité d'un site tétraédrique est donné par :

$$0.224 \leq \frac{R^+}{R^-} \leq 0.414 \quad \text{I.18}$$

Ou R^+ et R^- désignent respectivement le rayon de cation et celui de l'anion. Le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois structures différentes. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique instable qui apparaît à des pressions élevées [46] et la troisième est la structure Rocksalt qui apparaît à des pressions très élevées. Le Tableau 4 illustre la différence entre la structure wurtzite et la structure rocksalt.

Tableau 4. Comparaison des structure wurtzite et rocksalt. de ZnO.

	Structure Würtzite	Structure Rocksalt
Paramètre de réseau (Å)	a = 3.24 c = 5.20	a = 4.28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm ³)	5.6	6.9
Groupe d'espace	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition	Pression atmosphérique	Pression ≥ 100 kbar

2.2 Propriétés électriques

Le ZnO est un semiconducteur du groupe AII-BVI qui présente une bande interdite d'environ 3.3 eV ce qui permet de le classer parmi les semiconducteurs à large bande interdite [47]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage entre 3.30 et 3.39 eV [48-49]. ZnO est un semiconducteur dégénéré de type n. Des études théoriques ont montré que les lacunes d'oxygène et le zinc interstitiel sont des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type n [50]. D'autres auteurs avancent que l'hydrogène interstitiel est aussi un défaut donneur peu profond pouvant être responsable de la présence des électrons libres [51]. La grande conductivité de couches de cet oxyde pur est due à la forte concentration en porteurs de charges (électrons) étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est souvent attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie ou à la présence de défauts dans la structure.

Le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3.2 et 3.3 eV. Une conductivité élevée supérieure à 5.10^3 S.cm^{-1} est possible dans le ZnO dopéaux (Al, In, Ga, B, F) ou en

combinaison [52]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. En outre, la mobilité électronique maximale obtenue dans les cristaux simples du ZnO est de l'ordre de 200 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Les propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la résistivité électrique, la concentration de porteurs de charges et la mobilité sont déterminées généralement par des mesures d'effet Hall. Le tableau 5, présente quelques propriétés électriques des couches minces de ZnO réalisées par différentes méthodes :

Tableau 5. Propriétés électriques des couches minces de ZnO dopées préparées par différentes techniques de dépôt.

Méthode de dépôt	TD (°C)	Type	$\rho(\Omega\text{cm})$	$n_v(\text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1})$	Ref
Spray	450	n	6.00×10^4	-	-	[53]
	350	n	2.70×10^3	6.8×10^{15}	0.34	[54]
	350	n	5.7×10^{-2}	2.4×10^{20}	-	[40]
	450	n	2.40×10^{-2}	-	-	[55]
	350	n	8×10^{-2}	-	-	[56]
Sputtering	350	n	9.6×10^{-4}	4.5×10^{20}	14.7	[57]
	400	n	9.5×10^{-3}	5.2×10^{20}	1.3	[58]
	700	p	4.72×10^{-3}	-	-	[59]
CVD	320	n	1.25×10^{-1}	6.4×10^{18}	7.86	[60]
	500	n	3.07×10^{-3}	7.41×10^{20}	1.74	[61]
	140	n	7.31×10^{-4}		-	[62]
Sol-gel	400	n	1.46×10^{-2}	1.06×10^{15}	40.6	[63]
PLD	400	p	3	1.6×10^{17}	12.3	[64]

Nous remarquons que les propriétés électriques de ZnO dépendent fortement de la méthode de dépôt et des conditions de préparations (précurseur, type du substrat, température de dépôt, environnement). La méthode spray a montré qu'elle est capable de donner des couches minces de ZnO avec des propriétés électriques de même ordre de grandeur que celles obtenues en utilisant des techniques plus sophistiquées et après des traitements thermiques.

2.3 Propriétés optiques

Le ZnO est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [65]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. ZnO possède des propriétés de photoluminescence (PL) dans les régions UV-visible. L'émission UV ou l'émission excitonique à 380 nm due à la recombinaison

de pair électron trou, tandis que les émissions dans la partie du visible sont dues aux défauts de ZnO. L'origine de chaque position de la bande PL de ZnO, déterminée par les calculs théoriques [66]. L'indice de réfraction de ZnO en couche mince a une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 [67]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et une augmentation de l'énergie de la bande interdite [48]. Les propriétés optiques des couches minces de ZnO tel que le gap optique et la transmission, dépendent des conditions de préparations et de la méthode de dépôt utilisée comme le montre le tableau 6.

Tableau 6. Propriétés optiques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) préparées par différentes méthodes de dépôt

Méthodes de dépôt	TD(°C)	Epaisseur d(nm)	Transmittance (%)	Eg(eV)	Ref
Spray	400	-	80	3.25	[68]
	350	355	85	3.31	[69]
	350	-	85	3.32	[58]
Sputtering	200	-	80	3.1	[68]
	-	120	>80	3.25	[57]
	200	-	93	3.33	[70]
CVD	320	460	85	3.28	[60]
	140	-	93	3.44	[62]
	500	-	100	3.44	[61]
Sol-gel	600	-	85	3.21	[71]
	500	-	92	3.26	[63]
PLD	400	p	99.8	3.17	[64]

L'épaisseur de la couche et le type de substrat utilisé sont aussi des paramètres influençant les propriétés optiques de ZnO.

2.4 Dopage de ZnO

Le dopage peut être utilisé pour obtenir des propriétés électriques désirées (type n) comme Al, Ga, In, ou (type p) comme l'azote (N) qui est un bon candidat pour ce type de dopage, des propriétés optiques bien définies (dopage avec les éléments terre rare comme Yb, Tm, Nd), ou des propriétés magnétiques (dopage avec Cu, Fe, Co). Ces éléments s'incorporent dans le réseau de ZnO en formant des niveaux donneurs peu profonds qui contribuent à la

conduction électrique. Une conductivité électrique élevée des couches minces de ZnO avec une concentration des électrons libres d'environ 10^{20} cm^{-3} a été obtenue pour ZnO dopé Al et ZnO dopé Ga [72]. Généralement, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Selon la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p. Le dopage de type n se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau de ZnO ou la taille du dopant, influenceront les résultats d'un dopage. Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Le ZnO de type n a été aussi réalisé en utilisant le co-dopage par les éléments du groupe 3A et du groupe 7A (F, In). Cependant, le F est un élément adéquat vu son rayon ionique similaire à celui de l'oxygène. Des études sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO [73]. L'oxyde de zinc dopé p, par rapport aux autres OTCs, est le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu par substitution de l'oxygène par l'aluminium, par l'azote, et par codopage (Al-N). L'une des difficultés de l'utilisation de ZnO pour des nouvelles applications dans les dispositifs optoélectroniques est l'obtention du dopage de type p fiable et reproductible. Les éléments du groupe 1A et du groupe 5A sont des candidats pour ce dopage, mais certains d'entre eux forment des niveaux accepteurs profonds et par conséquent ne sont pas utiles [74]. Le co-dopage de ZnO pour obtenir une conductivité électrique de type p a été aussi proposé [74]. Les calculs ont prévu que l'azote (N) est un bon candidat pour les dopants de type p dans ZnO [75].

2.5 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 dont la valeur dépend de la tension appliquée) ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique et de l'optique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses.

2.5.1 Diodes électroluminescentes LED

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED), l'oxyde de zinc est un candidat intéressant grâce à sa valeur de gap qui permettrait l'obtention des diodes émettant dans le domaine UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 meV, valeur supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est voisine de 25 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 de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser. La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tel que Mg permet de moduler la valeur du gap [76] et aussi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de gap prédéfinies.

2.5.2 La 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). La piézoélectricité, a été découverte en 1817 par l'abbé René Just Haüy. L'oxyde de zinc (ZnO) présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous 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 différentes applications, entre autres, les dispositifs à onde acoustique et les nanogénérateurs d'électricité [77].

2.5.3 Capteurs de gaz

La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. Les propriétés électriques de l'oxyde de zinc (ZnO) peuvent changer en présence de certains gaz. En effet, le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince et la molécule adsorbée peut capturer un électron libre ce qui conduit à une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après le contact avec le gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter n'est pas nécessairement adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà existantes à la surface de la couche et perturber ainsi indirectement la résistivité électrique. 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 sensibilité et l'efficacité d'un capteur de gaz

sont fortement liées à la composition, la morphologie ou l'état de surface du matériau utilisé. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [78]. Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de ZnO [79].

2.5.4 Cellules solaires

Il existe plusieurs façons d'exploiter le spectre solaire pour produire de l'électricité. La technologie photovoltaïque (PV) consiste à transformer le faisceau incident du rayonnement solaire (photons) en courant électrique continu grâce à des semi-conducteurs. L'unité de base est une cellule solaire photovoltaïque. Les OTC se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un OTC à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Parmi ceux-ci, le ZnO est particulièrement avantageux pour les applications des cellules solaires en raison de sa large bande directe, sa transparence élevée et sa mobilité électronique considérablement plus élevée par rapport aux autres OTC [80]. L'oxyde de zinc (ZnO) en couche mince est largement étudié pour fabriquer des électrodes transparentes utilisées dans les photopiles solaires à hétérojonctions [81]. Le ZnO doit nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration n_v . Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. La valeur optimale de n_v dépend du rendement quantique de la couche active. La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, l'OTC doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable [82]. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés optiques et électriques pendant au moins quinze ans.

2.6 L'optique non linéaire

De nombreux travaux ont été réalisés pour l'étude des propriétés optiques non linéaires sur le matériau d'oxyde de zinc sous différentes formes, cristal, poudre et couches minces, par

exemple l'absorption à deux photons et le processus non linéaire induit par des porteurs des charges excités [83-84]. Récemment, les propriétés optiques non linéaires des couches minces nanostructurés de ZnO dopées au Cu ont été étudiées, les résultats suggèrent que tous les échantillons montrent une non linéarité optique auto-focalisée ce qui est très intéressant pour les applications potentielles tels que les dispositifs optiques multifonctionnels [85]. Les dispositifs optiques ultra-rapides des commutateurs optiques sont la composante clé pour la prochaine génération des réseaux optiques à large bande. L'exécution de tels dispositifs exige des matériaux avec moins de pertes linéaires et non linéaires, des non-linéarités de type Kerr élevées et un temps de réponse de quelques picosecondes.

Plusieurs travaux ont été publiés concernant les propriétés optiques non linéaires des matériaux à base de ZnO. Le tableau 7 donne les différents auteurs qui ont contribué à cette recherche. Les différents modèles utilisés pour les mesures des non-linéarités sont donnés dans les références [86-87].

Tableau 7. Valeurs de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre pour les couches minces de ZnO préparées par différentes méthodes

Préparation	Technique	χ (esu)	Ref
Crystal	Z-Scan	3.50×10^{-12}	[87]
Sputtering	Z-Scan	0.70×10^{-14}	[88]
PLD	THG	1.20×10^{-12}	[89]
MOCVD	THG	2.77×10^{-12}	[90]
Crystals	THG	2.20×10^{-12}	[91]
PLD	THG	9.56×10^{-12}	[92]
Spray	THG	0.72×10^{-12}	[93]

Petrov et al [89] ont reporté la génération du troisième harmonique dans les couches minces de ZnO déposées sur substrat de silice, et préparés par dépôt laser (PLD) avec une longueur d'onde fondamentale de 1.2 - 1.3 μm . La non-linéarité du troisième ordre pour les cristaux d'oxyde de zinc, dépend fortement de la longueur d'onde [91]. Les mesures de génération du troisième harmonique pour des couches minces de ZnO préparée par la technique d'évaporation moléculaire chimique (MOCVD), ont montré que les valeurs obtenues sont plus grandes par rapport à celle obtenues pour les cristaux [90]. Une autre mesure de la génération du troisième harmonique a été faite pour les couches minces de ZnO préparées par dépôt laser, la valeur obtenue de la susceptibilité $\chi(3) = 9.56 \times 10^{-12}$ [esu] [92], est largement plus grande que celles trouvées par les autres auteurs. Dans un travail publié par Castaneda et

al[93], les mesures des propriétés optiques pour les couches minces d'oxyde de zinc dopées au fluor, préparées par la méthode de pulvérisation chimique réactive spray, ont donné une valeur plus petite de la susceptibilité par rapport à celle obtenue dans la littérature $\chi(3) = 0.72 \times 10^{-12}$ [esu] [93].

3. Travaux antérieurs (mettre tout thèses et articles)

Depuis quelques années une série de travaux, sur les oxydes transparent conducteurs, ont été entrepris au Laboratoire de Physique des Matériaux de la Faculté des Sciences de Rabat [94-95-96-75-97-98]. L'objectif étant de fabriquer des OTC de bonne qualité en vue d'applications dans la spintronique et l'optoélectronique. Une étude comparative des propriétés structurales, optiques et électriques entre l'ITO et FTO préparés par la technique spray est faite [99-100]. La combinaison de la pulvérisation chimique réactive "spray" et l'électrodéposition a été utilisé pour préparer un nouveau type d'OTC: Ag (électrodéposition)/ITO (spray), ce qui a conduit à une amélioration de transmission dans le visible et de la résistance carrée de l'électrode d'ITO [101]. Des couches minces à base d'Ag, In, Cu, Al, X (X= Se et Te) ont été préparées par électrodéposition avec de recuits thermiques sous atmosphère contrôlée. Les études structurales ont confirmé la formation des composés ternaires CuAlO_2 [102], AgInSe_2 et AgInTe_2 . L'étude des films minces de ZnO dopé Mo a montré que ces derniers possèdent des propriétés électriques intéressantes pour des applications en photovoltaïque en tant que dopant additionnel en plus des terres rares [103-104]. Les résultats des mesures photoluminescence sur des films minces de ZnOYb, ont clairement mis en évidence un couplage optique entre ZnO et l'Yb avec l'observation d'un photon infrarouge pour un photon UV incident. Ceci suggère que le concept «down-shift» est susceptible d'être validé dans ces couches [59-105]. Des couches minces de ZnO dopées (fluor, indium, aluminium et néodyme) obtenues ont été analysées par diverses techniques de caractérisation structurale, optique et électrique. Les résultats montrent que les couches ont une transmission élevée d'environ 80% et que l'énergie du gap est d'environ 3.2 eV. Les valeurs de la résistivité électrique sont de l'ordre de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ comparables aux valeurs obtenues par des techniques très sophistiqués nécessitant l'utilisation du vide. D'autres échantillons de ZnO dopés ou co-dopés aux éléments terres rares ont été synthétisés et caractérisés. Les résultats ont montré que les échantillons élaborés dans cette étude constituent des candidats potentiels pour l'utilisation dans le domaine de la conversion photovoltaïque et de la spintronique [40-106].

4. Conclusion

Ce présent chapitre nous a permis de mettre en évidence l'importance économique de l'utilisation de cette famille des OTCs, et de rappeler quelques propriétés structurales, électriques et optiques des OTCs plus particulièrement celles de ZnO, afin de mieux cerner l'intérêt que suscite l'utilisation de ce matériau dans certains domaines.

Nous avons exposé dans un premier temps, Les contraintes majeures qui freinent l'augmentation de l'utilisation de l'ITO, qui est le matériau le plus utilisé dans le domaine de l'industrie des oxydes transparents et conducteurs. Ensuite nous avons présenté l'évolution du nombre des articles publiés par années portant sur quelques OTCs y compris le ZnO. Le nombre des articles de ZnO a augmenté de 1000 en 1996 jusqu'à 12000 en 2018, ce qui lui permet d'être un matériau adéquat et susceptible de remplacer l'ITO. Dans un second temps, nous avons présenté les diverses applications de ZnO. Dans le cadre de ce travail, nous cherchons à étudier et analyser l'influence du dopage par les éléments appartenant à la famille des métaux de transition sur les propriétés morphologique, structurales, électriques et optiques des couches déposées.

REFERENCES DU CHAPITRE 1

- [1] K. Baedeker, *Ann. Phys.* 22 (1907) 749.
- [2] Y. Saadeddin, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2009).
- [3] G. Rupprecht, *Zeitschrift fur Physik.* 139 (1954) 504.
- [4] G. Haacke, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 73.
- [5] M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 10 (1971) 736.
- [6] P.T. Erslev, H.Q. Chiang, D. Hong, J.F. Wager, J.D. Cohen, *Journal of Non Crystalline solids* 354 (2008) 2801.
- [7] M.G. McDowell, R.J. Sanderson, I.G. Hill, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 1.
- [8] A.J. Freeman, K.R. Poeppelmeier, T.O. Mason, R.P.H. Chang, T.J. Marks, *MRS Bulletin.* 25 (2000) 45.
- [9] T. Minami, *MRS Bulletin.* 8 (2000) 38.
- [10] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, *Thin Solid Films.* 236 (1993) 27.
- [11] J. Garnier, These de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Spécialité (2009).
- [12] R.L. David, *Handbook of Chemistry and Physics* 85 ème édition. 2005: CRC Press, Boca Raton, Floride.
- [13] C. Hagelucken, Umicore, 9th IERC Salzburg, increasing competition between electronics & other emerging applications for technology materials, (2010).
- [14] G. Wang, Y. Yang, D. Han, Y. Li, *Nano Today* 13 (2017) 23.
- [15] D.Y. Son, J.H. Im, H.S. Kim, N.G. Park, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 16567.
- [16] G. Gao, L. Yu, A. Vinuc, J.G. Shapter, M. Batmunkhb, C.J. Shearer, T. Yin, P. Huang, D. Cui, *RSC Adv.* 6 (2016) 109406.
- [17] C. Chen, W. Ma, J. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4206.
- [18] A. Mallick, D. Basak, *Prog. Mater. Sci.* 96 (2018) 86.
- [19] J.C. Sin, S.M. Lam, I. Satoshi, K.T. Lee, A.R. Mohamed, *Appl. Catal. B* 148 (2014) 258.
- [20] J. Wang, R. Chen, L. Xiang, S. Komarneni. *Ceram. Int.* 44 (2018) 7357.
- [21] N.M. Shaalan, T. Yamazaki, T. Kikuta, *Mater. Chem. Phys.* 127 (2011) 143.
- [22] M. Bätzill, U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* 79 (2005) 147.
- [23] I.S. Hwang, Y.J. Choi, J.H. Park, J.G. Park, *J. Kor. Phys. Soc.* 49 (2006) 1229.
- [24] R. Zhao, Z. Wang, Y. Yang, X. Xing, T. Zou, Z. Wang, Y. Wang, *J. Phys. Chem. Solids.* 120 (2018) 173.
- [25] M.J.S. Raju, S.S. Bhattacharya. *Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 10097.

- [26] D.S. Ginley, Handbook of transparent conductors, Springer 2010.
- [27] J. Montero, C. Guillén, J. Herrero, Surf. Coatings. Technol. 211 (2012) 37.
- [28] G. Haacke, J. App. Phys. 47 (1976) 4086.
- [29] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon (2003).
- [30] K. Daoudi, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1 (2002).
- [31] K. Afzal, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [32] J.R. Bellingham, W.A. Phillips, C.J. Adkins, J. Mater. Sci. Lett. 11(1992) 263.
- [33] T. Minami. Semicond. Sci. Technol. 20 (2005) 35.
- [34] M. Madani, Mémoire de Magister, Université Abou-Baker Belkaid de Tlemcen (2006).
- [35] P. Drude, Ann. Phys. 3 (1900). 369.
- [36] B. Stjerna, E. Olsson. C.G. Granqvist, J. App. Phys. 76 (1994) 3797.
- [37] K. Ramamoorthy, Curr. Appl. Phys. 6 (2006) 103.
- [38] N.H. kim, H.W. kim, Mater. Lett. 58 (2004) 938.
- [39] N. Jedrecy, Thèse de doctorat, Institut des NanoSciences de Paris (2017).
- [40] I. Chaki, A. Belayachi, T. Bahraoui, M. Regragui, M. Abd-Lefdil, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 68 (2014) 30301.
- [41] L. Pau ling, J. Am, Chem. Soc. 49 (1927) 765.
- [42] V.M. Goldshmidt, Chemische Berichte. 60 (1927) 1263.
- [43] R.D. Shannon, Acta Cryst. A 32 (1974) 751.
- [44] J.J. Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [45] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, Phys. Rev. B 61 (2000) 15019.
- [46] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, Thin solid films. 68 (2003) 426.
- [47] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys. 83 (1998) 5447.
- [48] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 3518.
- [49] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl Phys. 31 (1998) L71.
- [50] M.D. Mcluskey, S.J. Jokela, J. App. Phys. 106(7) (2009) 071101.
- [51] C.G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1012.
- [52] K.I. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, Thin solid Films. 1 (1986) 102.
- [53] A. Zaier, F. Oum Elaz, F. Lakafif, A. Kabir, S. Boudjdar, M.S. Aida, Mat. Sci. Semicon. Proc. 12 (2009) 207.
- [54] T. Prasado Rao, M.C. Santhosh Kumar, A. Safarulla, V. Gansean, S.R. Bar-man, C. Sanjeeviraja, Physica. B 405 (2010) 2226.

- [55] T.V. Vimalkumar, N. Pornima, C. Sudha Kartha, K.P, Vijayakumar, Mater. Sci. Eng. B 175 (2010) 29.
- [56] A. Douayar, H. Bihri, A. Mzerd, A. Belayachi, M. Abd-Lefdil, Sensors & Transducers 27 (2014) 1726.
- [57] J.T. Luo, X.Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 2177.
- [58] M. Wu, S. Yu, G. Chen, L. He, L. Yang, W. Zhang, Appl. Surf. Sci. 324 (2015) 791.
- [59] I. Soumahoro, S. Colis, G. Schmerber, C. Leuvrey, S. Barre, C. Ulhaq-Bouillet, D. Muller, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, J. Petersen, A. Berrada, A. Slaoui, A. Dinia, Thin Solid Films. 566 (2014) 61.
- [60] B.H. Kong, S.K. Mohanta, D.C. Kim, H.K. Cho, Physica. B 401-402 (2007) 399.
- [61] S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, X. Hu, X.H. Zhang, S.J. Chua, J. Cryst. Growth. 281 (2005) 571.
- [62] S.Y. Myong, K.S. Lim, Sol. Energy. Mater. Sol. Cells. 86 (2005) 105.
- [63] A.H.S. Rana, S.B. Chang, H.U. Chae, H.S. Kim, J. Alloy. Compd. 729 (2017) 571.
- [64] 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 Microstruct. 42 (2007) 79.
- [65] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [66] A. B. Djuricic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, Prog Quant. Electron. 34 (2010) 191.
- [67] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films. 348 (1999) 165.
- [68] E. Karaköse, H. Çolak, Energy. 140 (2017) 92.
- [69] T. Prasado Rao, M.C.S. Kumar, S.A. Angayarkanni, M. Ashok, J. Alloy. Compd. 485 (2009) 413.
- [70] S.J. Kang, Y.H. Joung, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 7330.
- [71] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vetruyen, Colloids. Surf A. Physicochem. Eng. Asp. 532 (2017) 357.
- [72] M. Lorenz, E. Kaidashev, H.V. Wenckstern, V. Riede, C. Bundesmann, D. Spemann, Solid. State. Electron. 47 (2003) 2205.
- [73] M. Jiang, X. Liu, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 3175.
- [74] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, J. App. Phys. 98(4)(2005) 041301.
- [75] A. Douayar, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2013).
- [76] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 2466.
- [77] L. Kang, H. An, J.Y. Park, M.H. Hong, S. Nahm, C.G. Lee, Appl. Surf. Sci. 475 (2019) 969

- [78] K.S. Choi, S.P. Chang. *Mater. Lett.* (2018) 48.
- [79] Y. Li, M. Hodak, W. Lu, J. Bernholc, *Carbon*. 101 (2016) 177.
- [80] Y. Koa, Y. Kima, S.Y. Kongb, S.C. Kunnana, Y. Jun, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*. 183 (2018) 157.
- [81] S. Hussain, C. Cao, G. Nabi, W.S. Khan, M. Tahir, M. Tanveer, I. Aslam, *Optik*. 130 (2017) 372.
- [82] J.H. Heo, M.H. Lee, H.J. Han, B.R. Patil, J.S. Yu, S.H. Im, *J. Mater. Chem. A* 4 (5) (2016) 1572.
- [83] R. Adair, L.L. Chase, S.A. Payne, *Phys. Rev. B*39. (1989) 3337.
- [84] X.J. Zhang, W. Ji, S.H. Tang, *J. Opt. Soc. Am. B* 14 (1997) 1951.
- [85] Y. Han, C.B Yao, Y.T. Cao, S.Q. Li, *Opt. Laser. Technol.* (2018) 619.
- [86] F. Kajzar, J. Messier, *Phys. Rev. A* 32 (1985) 2352.
- [87] A.V. Uklein, V.V. Multian, G.M. Kuz'micheva, R.P. Linnik, V.V. Lisnyak, A.I. Popov, V.Y. Gayvoronsky, *Opt. Mater.* 84 (2018) 738.
- [88] Z.M. Htwe, Y.D. Zhang, C.B. Yao, H. Li, H.Y. Li, P. Yuan, *Opt. Mater.* 52 (2016) 6.
- [89] G.I. Petrov, V. Shcheslavskiy, V.V. Yakovlev, I. Ozerov, E. Chelnokov, W. Marine, *Appl. Phys. Lett*, 83 (2003) 3993.
- [90] C.Y. Liu, B.P. Zhang, N.T. Binh, Y. Segawa, *Opt. Comm.* 237 (2004) 65.
- [91] A. Zappettini, F. D'Amore, S.M. Pietralunga, A. Terio, M. Martinelli, D.F. Bliss, M.J. Callahan, *Phys. status. sol. C*1. 32 (2004) 997.
- [92] V. Narayanan, R.K. Thareja, *Opt. Comm.* 260 (2006)170.
- [93] L. Castaneda, O.G. Morales-Saavedra, D.R. Acosta, A. Maldonado, M.L. Olvera, *Phys. Stat. Sol. A* 203 8. (2005) 1971.
- [94] M. Ait Aouaj, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2009).
- [95] Y. Belghazi, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2009).
- [96] I. Soumahoro, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2011)
- [97] I. Chaki, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2016).
- [98] A. El Fakir, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2017).
- [99] M. Abd-Lefdil, R. Diaz, H. Bihri, M. Ait Aouaj, F. Rueda, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 38 (2007) 217.

- [100] M. Ait Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, M. Abd-Lefdil, Mater. Res. Bull. 44 (2009) 1458.
- [101] M. Ait Aouaj, M. Abd-Lefdil, F. Cherkaoui El Moursli, F. Hajji, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 40 (2007) 55.
- [102] A. Belafhaili, M. Ait Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, M. Abd-Lefdil, Sensor. Lett. 7 (2009) 1.
- [103] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, A. Dinia, J. Appl. Phys. 109 (2011).
- [104] A. Douayar, R. Diaz, F. Cherkaoui El Moursli, G. Schmerber and M. Abd-Lefdil, Sensor Lett. 9 (2011) 2133.
- [105] A. Douayar, P. Prieto, G. Schmerber, K. Nouneh, R. Diaz, I. Chaki, S. Colis, A. El Fakir, N. Hassanain, A. Belayachi, Z. Sekkat, A. Slaoui, A. Dinia, M. Abd-Lefdil, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 61 (2013) 10304.
- [106] A. Antony, S. Pramodini, I.V. Kityk, M. Abd-Lefdil, A. Douayar, F. Cherkaoui El Moursli, G. Sanjeev, K.B. Manjunatha, P. Poornesh, Physica. E. 94 (2017) 190.

CHAPITRE 2
SYNTHESE DES ECHANTILLONS ET
TECHNIQUES DE CARACTERISATION

1. Introduction

Dans la première partie de ce deuxième chapitre, nous donnons les détails de la technique d'élaboration des couches minces, par la pulvérisation chimique réactive dite «spray» utilisée dans ce travail. Dans la deuxième partie, nous exposons le processus général d'élaboration des films de ZnO dopés Cu, Fe et In, en présentant en détail les étapes et les conditions de la préparation de ces échantillons. Ensuite nous présentons les différentes techniques de caractérisation des échantillons synthétisés à savoir :

- la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale;
- le microscope électronique à balayage et à force atomique pour la caractérisation morphologique de la surface;
- spectrophotométrie Uv-Vis-PIR ;
- la photoluminescence,
- l'effet Hall pour la caractérisation des propriétés électriques;
- l'optique non linéaire.

2. Technique de dépôt par pulvérisation chimique réactive "spray"

2.1 Equipement de la technique

L'équipement de la technique spray utilisé dans le cadre de notre travail est schématisé sur la figure 1.

- **Hotte aspirante ;**
- **Plaque chauffante:** cette plaque en céramique est équipée d'un système de régulation dont le rôle est de minimiser les écarts en température à l'équilibre, ces écarts sont provoqués par la solution pulvérisée.
- **Régulateur de température :** permet de garder la température du substrat constante selon la valeur programmée pour éviter les chocs thermiques.
- **Substrat ;**
- **Thermocouple de contrôle :** il permet de contrôler la température du substrat.
- **Gicleur ou pulvérisateur :** c'est un atomiseur pneumatique, qui est possède deux entrées, l'un pour la solution et l'autre pour le gaz.
- **Solution ;**
- **Générateur :** elle permet l'envoi d'un flux d'air en tant que gaz porteur vers le gicleur ;
- **Support du substrat ;**

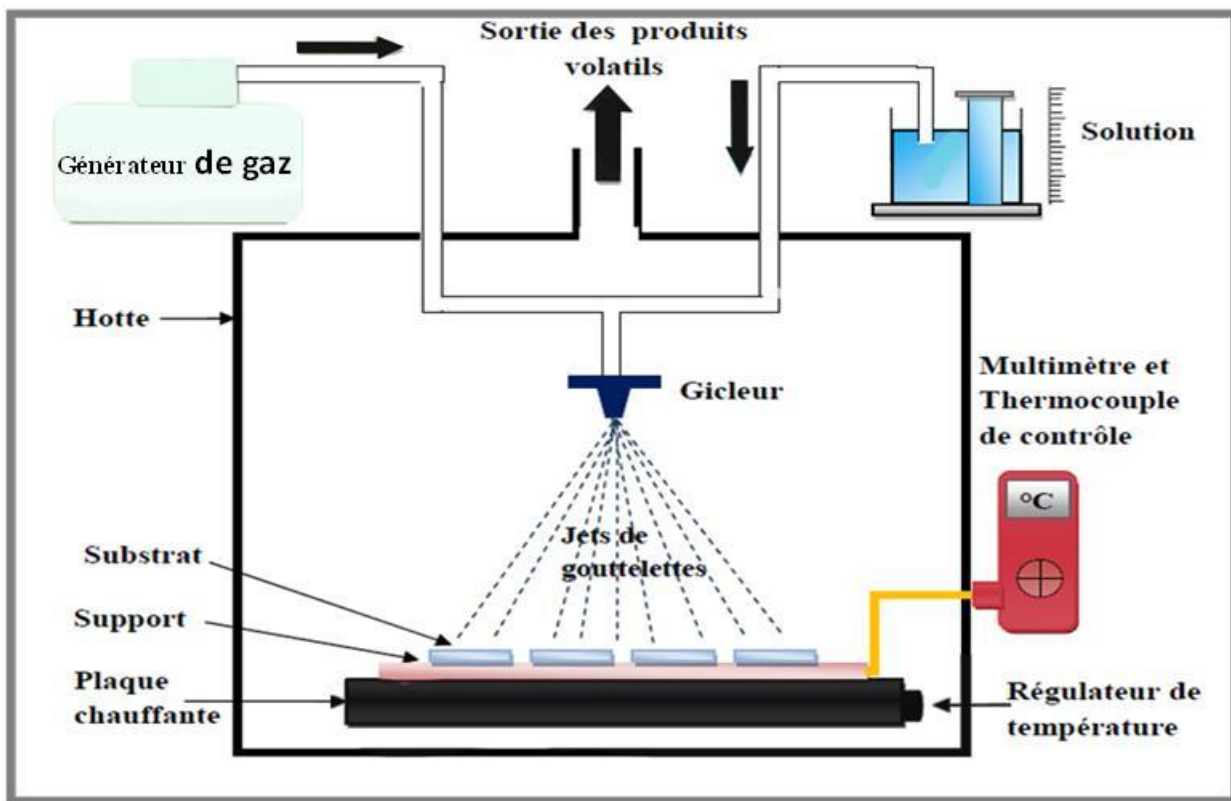


Figure 1. Schéma du dispositif «Spray» [1]

2.2 Processus du dépôt

Plusieurs processus se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de la couche par la technique spray : la pulvérisation de la solution de départ, le transport et l'évaporation des solvants, la diffusion et la décomposition des précurseurs sur le substrat. La compréhension de ces processus permet d'améliorer la qualité de la couche. Ainsi la formation de la couche peut être divisée en trois étapes : génération d'aérosols, transport d'aérosols et décomposition des précurseurs.

2.2.1 Génération de l'aérosol

Ce processus se produit à l'extrémité inférieure du gicleur lors de contact du flux de la solution avec la pression de l'air. Le type de gicleur est un paramètre important des propriétés des gouttelettes d'aérosol et particulièrement leurs tailles.

2.2.2 Transport de l'aérosol

Pendant le transport de l'aérosol, les gouttelettes de la solution contenant les précurseurs se dirigent vers le substrat chauffé. Des gouttelettes restent dans l'air et d'autres s'évaporent en se transformant en poudre formant une couche mince déposée sur le substrat.

2.2.3 Décomposition du précurseur

Selon la température du substrat, quatre processus différents (figure 2) peuvent se produire :

- Dans le régime de basse température (processus A), les gouttelettes de l'aérosol sont directement projetées sur la surface du substrat et se décomposent.
- A des températures plus élevées (processus B) le solvant s'évapore complètement avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur précipite et réagit à la surface. Il se décompose et subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré.
- A des températures encore plus élevées (processus C), le solvant s'évapore aussi avant que la gouttelette n'atteigne le substrat. Le précurseur se précipite et passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'absorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former la couche.
- A des hautes températures (processus D) le précurseur se vaporise avant d'atteindre le substrat, et par conséquent les particules solides sont formées après la transformation chimique en phase vapeur.

2.3 Mécanismes de la formation de la couche

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, la formation de la couche au niveau de la surface du substrat se fait en deux phases : une phase de germination ou nucléation suivie d'une phase de croissance.

2.3.1 Nucléation

Quand les espèces (atomes, molécules ou ions) d'un précurseur, arrivent à la surface du substrat, elles peuvent s'y adsorber. Au départ, ces espèces ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat. De ce fait, elles vont diffuser et interagir avec d'autres pour former des amas (clusters). Par la suite, ces amas s'associent entre eux pour créer des îlots qui s'agglomèrent les uns aux autres en recouvrant toute la surface. Cette étape de coalescence continue jusqu'à ce que la phase de nucléation atteigne la saturation.

2.3.2 Croissance

La phase de croissance est la suite de la nucléation. Selon les paramètres de dépôt, la croissance de la couche peut être divisée en trois modes [2]:

- Type couche (Frank-van der Merwe) :

Ce mode de croissance couche par couche (2D) (Figure 2), est favorisé lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche et le substrat.

- Type îlot (Volmer-Weber)

Ce mode de croissance se manifeste lorsque l'interaction entre les atomes déposés est plus forte qu'avec ceux du substrat. De ce fait, les îlots issus de la phase de germination finissent par coalescer pour former des couches continues de colonnes (3D) (Figure 2).

- Type mixte (Stranski-Krastanov)

Le mode de croissance type mixte, c'est une combinaison entre les modes précédents : une croissance 2D suivie d'une croissance 3D.

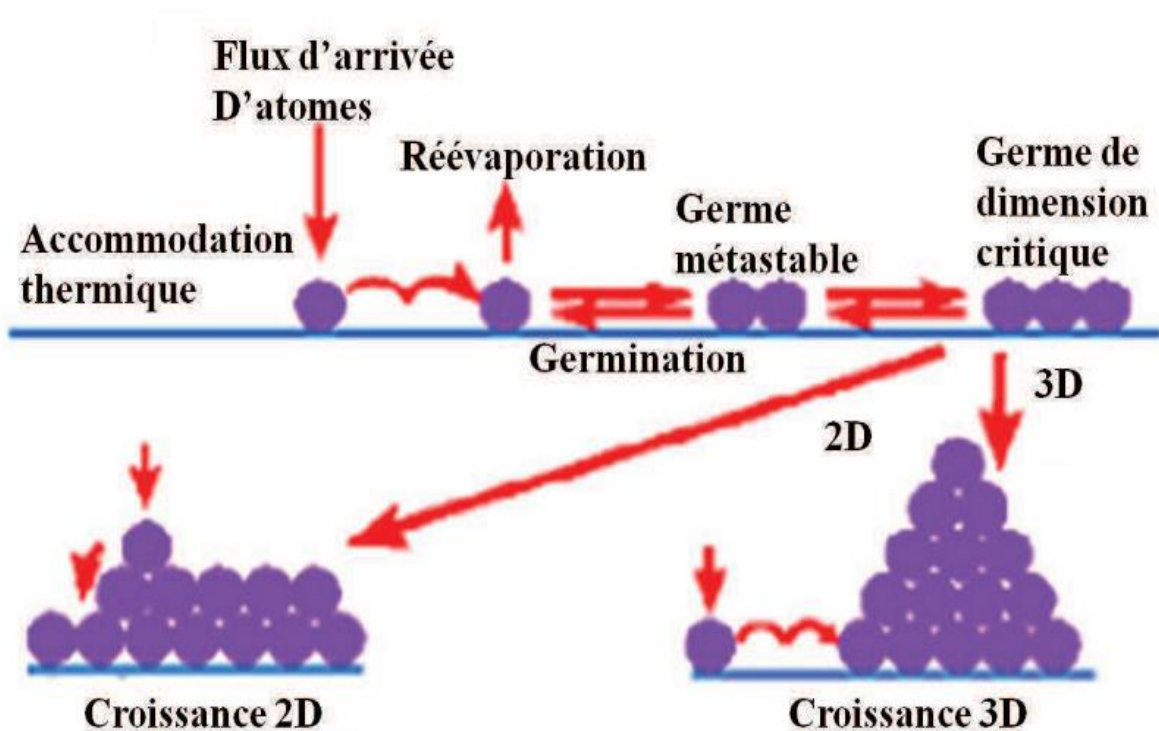


Figure 2. Modes de croissance de la couche mince [3].

2.4. Paramètres du dépôt

Il y a deux types de paramètres qui sont pris en considération lors de l'utilisation de cette méthode :

Des paramètres relatifs à la solution à pulvériser (Molarité de la solution à pulvériser et les rapports ioniques dans la solution) et d'autres paramètres relatifs au dispositif expérimental (la distance substrat-gicleur, la nature du substrat, le débit et la nature du gaz vecteur aussi la température du substrat).

3. Conditions de préparation de l'échantillon

Dans cette partie de ce chapitre nous exposons le processus général d'élaboration des films de ZnO dopés Cu, Fe et In, en présentant en détail les étapes et les conditions de la préparation de ces échantillons.

3.1 Choix du substrat

Les couches minces de ZnO étudiées sont déposées sur un substrat en verre. Le choix de ce dernier a été adopté pour des raisons économiques et pour sa transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des couches.

3.2 Nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats est une étape essentielle pour l'obtention des couches minces homogènes et de bonne qualité. Les surfaces non traitées donnent des défauts dans les couches et la moindre impureté peut les contaminer. Les substrats en verre sont découpés par un diamant et sont nettoyés par l'éthanol puis rincés à l'eau distillée et finalement séchés avec un séchoir.

3.3 Conditions de préparation de l'échantillon

Le tableau 1 présente les différents paramètres optimisés pour la préparation des échantillons. Nous avons choisi la technique de dépôt spray pour les raisons suivantes : tout d'abord, elle est disponible au Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) de la Faculté des Sciences à Rabat, et pour ses avantages présentés préalablement [4]. 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 - 450 °C en se basant sur les études antérieures réalisées au LPM. La concentration, le volume des précurseurs et le temps de dépôt sont des paramètres qui influent sur l'épaisseur. Le débit de la solution, la distance substrat-gicleur et le mouvement de ce dernier sont des paramètres influençant les propriétés de la couche. Leur contrôle permet d'éviter le refroidissement des échantillons et l'apparition d'un gradient de température lors du dépôt.

Tableau 1. Différents paramètres optimisés pour la préparation des couches ZnMTO.

Paramètres de dépôt	Conditions de dépôt
Précurseurs (s)	Acétate de zinc et chlorure de zinc
Dopants	Chlorure de cuivre, Chlorure de fer et Nitrate d'indium
Substrat	Verre
Température de dépôt	350 °C - 450 °C
Debit de la solution	2.6 mL.min ⁻¹
Volume de la solution	200 mL
[Zn]	0.05 mol ⁻¹
Débit de l'aire	2 mL.min ⁻¹
Distance substrat-gicleur	40 cm

3.4 Etapes de préparation des échantillons

Dans ce paragraphe nous allons présenter en détail toutes les étapes de préparation des couches minces de ZnO dopé par les métaux de transition à savoir le cuivre, le fer et l'indium.

3.4.1 ZnO dopé Cu

Pour la réalisation des couches minces de ZnCuO, nous avons utilisé les précurseurs suivants :

- La solution de pulvérisation a été préparée à partir d'un mélange de chlorure de zinc de 0.05 mol.L⁻¹ en tant que précurseur de zinc dissout dans 200 ml d'eau distillée.
- Le chlorure de cuivre a été utilisé comme source dopant avec divers concentrations ($x = 0, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12, \text{ et } 0.15$).

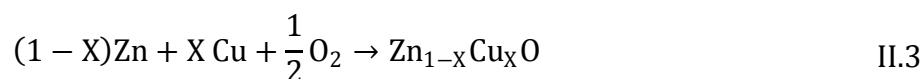
La masse de ZnCl₂ nécessaire pour préparer la solution de pulvérisation est calculée par la relation suivante :

$$m(\text{ZnCl}_2) = C \cdot V \cdot M \quad \text{II.1}$$

Où m , M , C , V sont respectivement la masse de ZnCl₂ (g), sa masse molaire (g.mol⁻¹), sa concentration et le volume de solvant. Pour calculer la masse de dopant (CuCl₂), il faut déterminer tout d'abord sa concentration en utilisant le rapport molaire :

$$\frac{[\text{Cu}]}{[\text{Zn}]} = x \% \quad \text{II.2}$$

D'après l'équation de la réaction chimique, nous avons déterminé le rapport molaire réel des concentrations de cuivre et de zinc :



$$\frac{n(\text{Zn})}{1 - X} = \frac{n(\text{Cu})}{X} \quad \text{II.4}$$

$$\frac{n(\text{Cu})}{n(\text{Zn})} = \frac{X}{1 - X} \quad \text{II.5}$$

$$x = \frac{X}{1 - X} \quad \text{II.6}$$

$$X = \frac{x}{1 + x} \quad \text{II.7}$$

D'après les équations II.1, II.2 et II.7 nous avons calculé les masses utilisées pour la préparation des échantillons et les concentrations réelles X de cuivre et de fer. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2. Masses de CuCl_2 pour les différentes concentrations de Cu.

x	X	$m(\text{CuCl}_2)$ (g)
0.05	0.0476	0.0495
0.07	0.0654	0.0693
0.09	0.0826	0.0891
0.12	0.1071	0.1188
0.15	0.1304	0.1485

Une fois les masses de ZnCl_2 et du dopant sont déterminées, une solution contenant les deux précurseurs est préparée en dissolvant le ZnCl_2 et le chlorure de cuivre CuCl_2 dans le même volume de solvant et en gardant la même masse et la même concentration de ZnCl_2 utilisées dans le cas de ZnO non dopé. Différentes solutions sont préparées avec différents taux de Cu. Pour chaque essai, on suit les mêmes étapes de préparation de la solution et des substrats. Les paramètres optimisés de la technique spray cités ci-dessus (tableau 1) sont systématiquement utilisés. La solution préparée est mise en agitation pendant 30 min. Quelques gouttes d'acide acétique (CH_3COOH) sont ajoutées pour éviter la précipitation du précurseur et d'obtenir une solution limpide. Les substrats préparés sont déposés sur la plaque chauffante dont la température est 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.

3.4.2 ZnO dopé Fe

La préparation des couches a été faite en utilisant les précurseurs suivants :

- La solution de pulvérisation a été préparée à partir d'un mélange de chlorure de zinc de 0.05 mole /litre en tant que précurseur dissout dans 200 ml d'eau distillée avec quelque goutte d'acide acétique (CH_3COOH).
- Le chlorure de fer a été utilisé comme source de dopant avec diverses concentrations ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15$ et 0.2).

En utilisant les équations II.1, II.2 et II.7, les différentes masses de Fe (x %) sont calculées et résumées dans le tableau 3. Différentes solutions sont préparées avec différentes concentration de Fe ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15$ et 0.15%). Les paramètres optimisés de la technique spray sont respectés avec une température de dépôt de 450 °C.

Tableau 3. Masses de FeCl₂ pour les différentes concentrations de Fe.

x	X	m(FeCl ₂) (g)
0.03	0.0291	0.038
0.05	0.0476	0.0634
0.07	0.0654	0.0887
0.1	0.0909	0.1267
0.15	0.1304	0.1901

3.4.3 ZnO dopé In

La préparation des couches a été faite en utilisant les précurseurs suivants :

- La solution de pulvérisation a été préparée à partir d'un mélange d'acétate de zinc Zn[CH₃COO]₂ de 0.05 mol/litre en tant que précurseur dissout dans 200 ml d'eau distillée avec quelques gouttes d'acide acétique (CH₃COOH).
- Le Nitrate d'indium a été utilisé comme source de dopant avec une concentration fixe ($x=0.03$).

Différentes solutions sont préparées avec la même concentration de In ($x=0.03$). Les paramètres optimisés de la technique spray sont respectés avec une température de dépôt de 350 °C.

4. Méthodes de caractérisation des films obtenus

4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX), permet de déterminer la structure cristalline et les orientations cristallographiques des matériaux analysés. Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle θ (Figure 3), et un détecteur reçoit le faisceau des rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Une diffraction ne peut être obtenue que lorsque l'échantillon présente une structure cristalline où le faisceau incident de longueur d'onde λ est du même ordre de grandeur de la distance entre les plans réticulaires de la même famille d_{hkl} (les indices hkl correspondent aux indices de Miller du plan considéré). De plus, pour avoir des interférences constructives à partir des faisceaux diffractés par les plans atomiques d'une même famille de plans considérés, il faut que la différence de chemin parcouru par les deux faisceaux soit égale à $n\lambda$, où n est un entier représentant la loi de diffraction ($n \geq 1$). Cette différence de chemin est égale à $2d_{hkl}\sin\theta$, ce qui conduit à la loi de Bragg

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

II.8

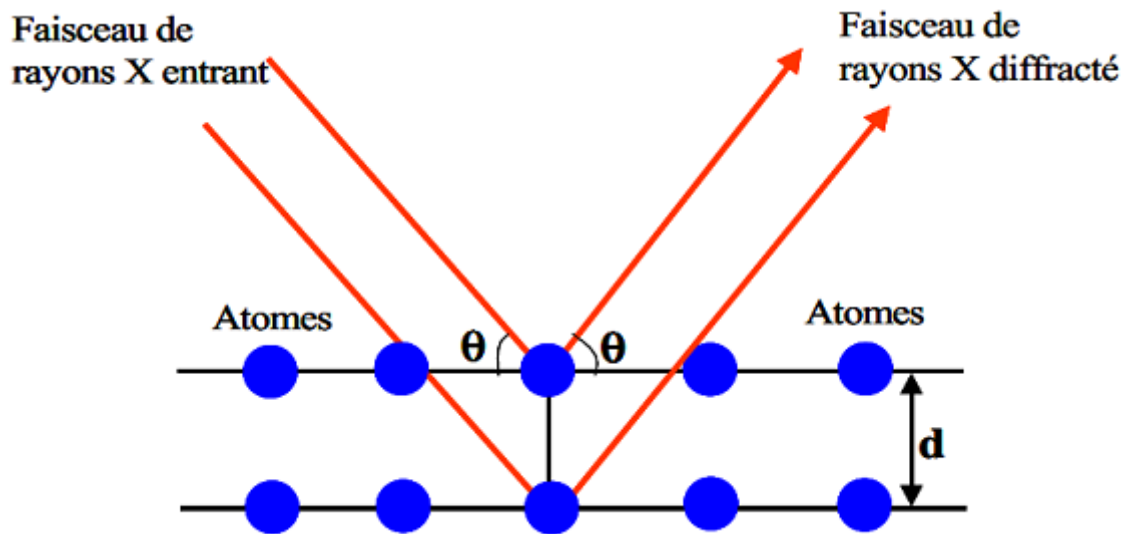


Figure 3. Famille de plans cristallins en condition de bragg [5].

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur les phases cristallines (position des pics), la taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur), les défauts d'empilement (forme des pics) et l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions). L'identification des phases est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités relatives correspondantes d_{hkl} et I_{hkl} fournis par la diffraction des rayons X à celles des références JCPDS. Cette technique permet aussi d'évaluer les paramètres de maille du réseau cristallin qui s'expriment, à partir des distances d_{hkl} pour un réseau hexagonal (cas du ZnO) par :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad \text{II.9}$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres de maille avec les valeurs obtenues dans la littérature, donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée. Par ailleurs, en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses, on peut estimer la taille moyenne des cristallites (grains) D par la formule de Scherrer [6].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta) \cos(\theta)} \quad \text{II.10}$$

Où : λ est la longueur d'onde des rayons X utilisées, $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian et θ la position du pic de diffraction considéré. Les positions et les

intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe général de fonctionnement d'un MEB consiste à balayer successivement, point par point la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X (figure 4), puis le signal est transmis du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.

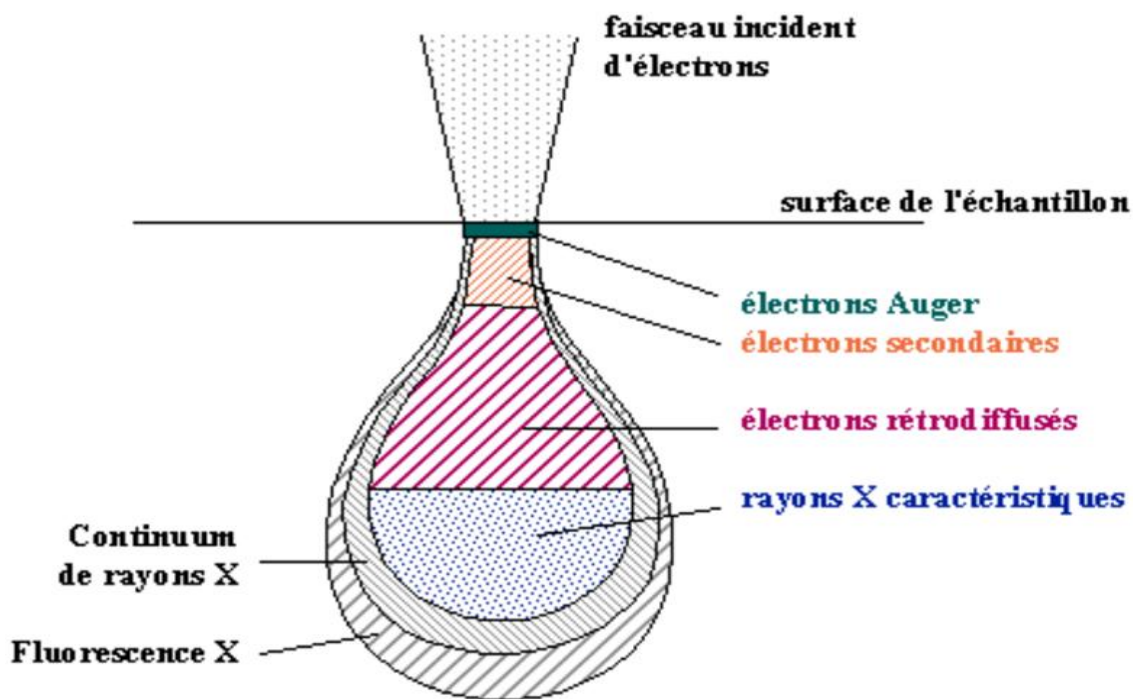


Figure 4. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon [3].

4.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) (Figure 5) a été inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [7]. Cette méthode est devenue une référence pour étudier la topographie des surfaces des échantillons avec la possibilité d'obtenir une résolution à l'échelle atomique.

A partir de l'image topologique, il est possible d'évaluer la rugosité de l'échantillon :

- Rugosité moyenne R_a (Ecart moyen arithmétique) Il s'agit de l'écart moyen de tous les points du profil de rugosité par rapport à une ligne moyenne sur la longueur d'évaluation :

$$R_a = \frac{\sum_i Z_i}{n} \quad \text{II.11}$$

- Rugosité moyenne quadratique RMS des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation est mesurés par rapport à la ligne moyenne :

$$\sigma_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_i Z_i^2}{n}} \quad \text{II.12}$$

C'est en général le paramètre σ_{RMS} qui est le plus souvent utilisé. Il décrit correctement les surfaces homogènes.

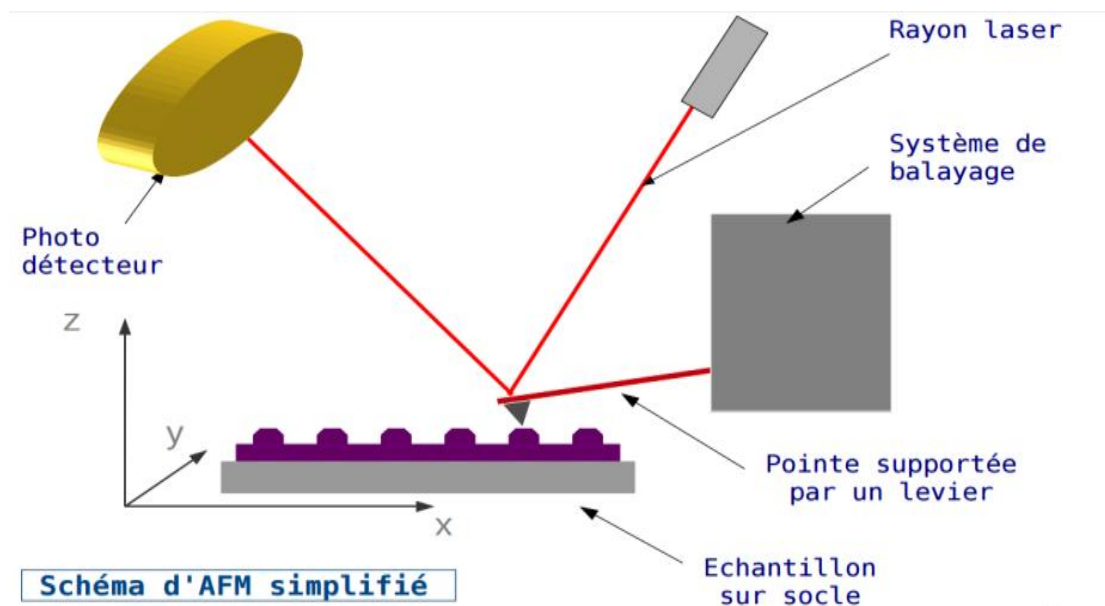


Figure 5. Schéma simplifié du microscope à force atomique.

4.4 Spectrométrie UV-VIS

La spectrophotométrie est une technique utilisée pour caractériser les propriétés optiques linéaires des couches minces par la mesure de leur transmittance, absorbance et réflexion optique. Cette méthode se base sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine ultraviolet-visible-proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm. Cette spectroscopie est une technique d'absorption caractérisée par une transition

électronique entre deux niveaux énergétiques différents. La caractérisation par spectroscopie UV-visible est devenue un outil important pour mettre en évidence la transparence des échantillons étudiés et les effets du confinement quantique induit par la faible taille des cristallites du matériau. A partir du spectre de la transmittance d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau et l'énergie de gap E_g . L'énergie de gap direct des couches peut être déduite à partir des mesures de l'absorption, qui correspond à l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Le spectrophotomètre utilisé pour mesurer les propriétés optiques non linéaires des échantillons, est basé sur un double faisceau pouvant travailler selon deux types de configuration, en mode transmission ou réflexion. Il est constitué de trois parties principales, la source du rayonnement, le porte échantillon et référence et le système de mesure comme le montre la figure 6.

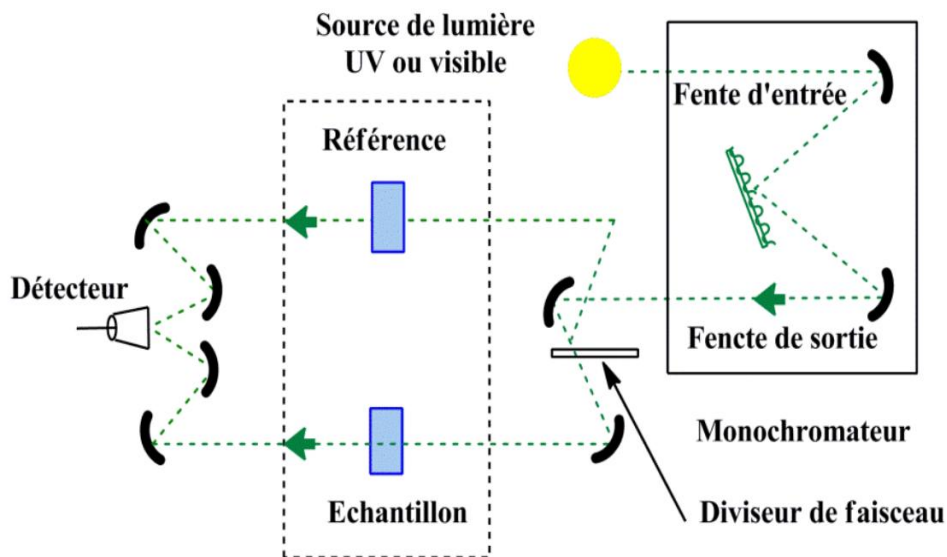


Figure 6. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-visible [8].

4.5 Photoluminescence (PL)

C'est une méthode d'analyse non destructive qui sert à déterminer les propriétés semi-conductrices des couches minces tels que : la largeur de bande interdite (le gap), les niveaux d'impuretés et les mécanismes de relaxation des porteurs de charges dans le matériau. Son principe de fonctionnement est simple, on excite les électrons du milieu étudié à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et on détecte la lumière émise par cette dernière (Figure 7). En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant. Le spectre émis en retour par cette excitation radiative est appelé phénomène de photoluminescence. Le processus

d'émission peut être direct ou indirect selon l'énergie de la bande interdite. Les excitons de défaut lié 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 [9].

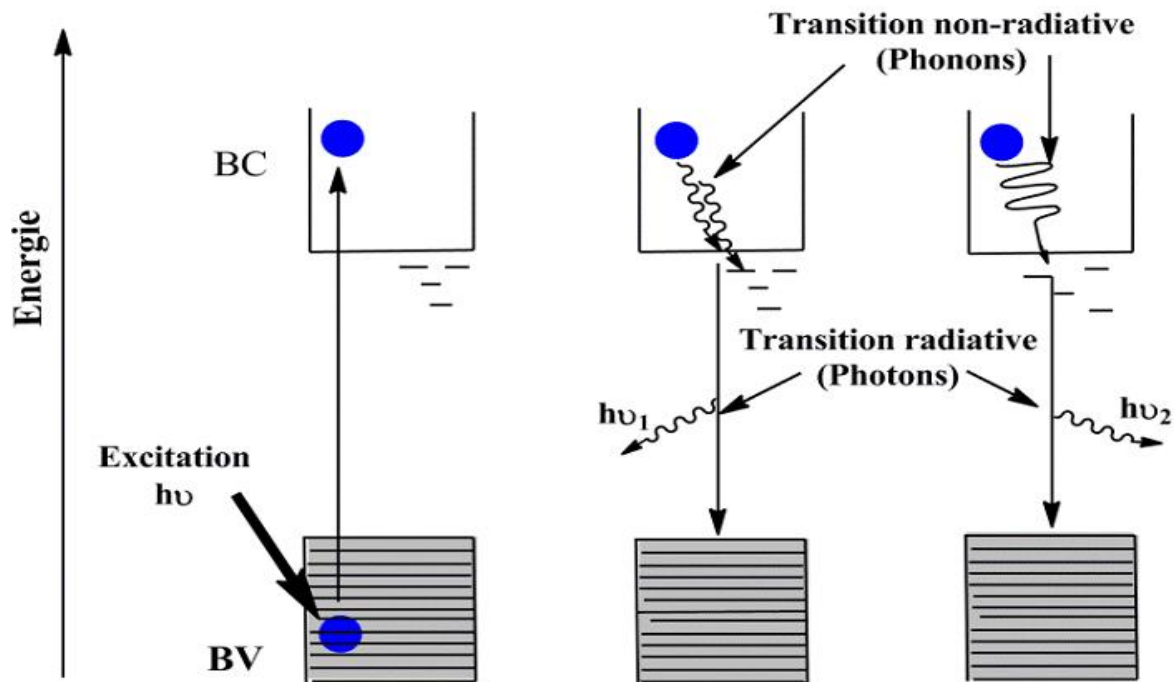


Figure 7. Schéma de principe de la photoluminescence [5].

4.6 Mesures électriques

Les propriétés électriques telles que la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration volumique des porteurs de charges n_v , peuvent être déterminées par les mesures d'Effet Hall. Le dispositif à base d'effet Hall permet d'une part de faire des mesures électriques selon la technique Van der Paw [10] comprenant quatre contacts électriques sur l'échantillon (figure 8). Le principe physique sur lequel repose cette technique est de faire injecter un courant entre deux contacts et mesurer la tension aux bornes des deux autres contacts. Les mesures sont répétées entre les différentes bornes. La valeur de la résistance surfacique R_s résulte de ces mesures. La résistance dépendant des différentes bornes de chaque tension mesurée est calculée. Puis une résistance moyenne dépendant du point A (moyenne de la résistance de U_{BC} , U_{CD} et U_{BD}) et du point B (U_{BC} , U_{CD} et U_{BD}) appelées R_A et R_B sont calculées. D'après la méthode Vander Paw, la résistance surfacique R_s se déduit de la résolution de l'équation (II.13) en injectant les valeurs de R_A et R_B .

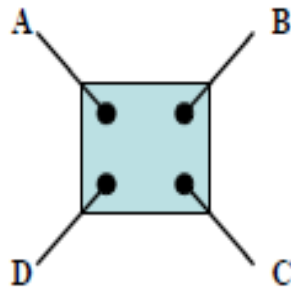


Figure 8. Configuration d'une mesure Van der Paw et Effet Hall.

$$\exp\left(-\frac{\pi R_A}{R_s}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_B}{R_s}\right) = 1 \quad \text{II.13}$$

Connaissant l'épaisseur du dépôt, on en déduit la résistivité ρ selon la relation :

$$\rho = R_s \cdot e \quad \text{II.14}$$

D'après la théorie de l'Effet Hall, la concentration surfacique des porteurs n_s (cm^{-2}) est calculée par la relation (II.15). Des mesures des tensions peuvent être effectuées en appliquant un champ magnétique. Les mesures sont répétées en inversant la direction du champ pour connaître le type de porteurs : électrons ou trous.

$$n_s = \frac{I \cdot B}{q \cdot U_H \cdot y} \quad \text{II.15}$$

Où : I : courant injecté ;

B : champ magnétique ;

q : la charge électrique élémentaire de l'électron de 1.6×10^{19} C ;

U_H : la tension de Hall mesurée ;

y : paramètre géométrique du système ;

La concentration de porteurs volumique n_v (cm^{-3}) est le rapport de la concentration surfacique par l'épaisseur : $n_v = n_s / e$. Finalement, avec les valeurs de n_s et R_s , la mobilité μ des porteurs peut être calculée suivant la relation (II.16).

$$\mu = \frac{1}{q \cdot n_s R_s} \quad \text{II.16}$$

4.7 L'optique non linéaire

Le domaine de l'optique traite l'interaction de la lumière avec la matière. Dans la nature, on observe, en général, que cette interaction ne dépend pas de l'intensité de l'illumination. Les ondes lumineuses sont alors de faible intensité et n'interagissent pas entre elles lors de la pénétration et la propagation dans un milieu. Ceci est le domaine de l'optique linéaire. Lorsque la lumière est plus intense, les propriétés optiques commencent à dépendre de l'intensité et d'autres caractéristiques de l'illumination. C'est le domaine de l'optique non linéaire. Ce large domaine représente l'étude des phénomènes qui se produisent comme une conséquence de la modification des propriétés optiques d'un système matériel par la présence de lumière. La lumière laser est suffisamment intense pour modifier les propriétés optiques d'un matériau. Lorsqu'un milieu matériel est mis en présence d'un champ électrique \vec{E} , il est susceptible de modifier ce champ en créant une polarisation \vec{P} . Cette réponse du matériau à l'excitation peut dépendre du champ \vec{E} de différentes façons. L'optique non linéaire regroupe l'ensemble des phénomènes optiques présentant une réponse non linéaire par rapport à ce champ électrique, c'est-à-dire une réponse non proportionnelle à \vec{E} . En présence d'une onde électromagnétique (longueur d'onde de l'ordre de 1000 nm), beaucoup de matériaux sont transparents, et certains d'entre eux sont non linéaires, c'est pourquoi l'optique non linéaire est possible. Les principales différences avec l'optique linéaire sont les possibilités de modifier la fréquence de l'onde ou de faire interagir entre elles deux ondes par l'intermédiaire du matériau. Ces propriétés très particulières ne peuvent apparaître qu'avec des ondes lumineuses de forte intensité.

En fait, le début de l'apparition du domaine d'optique non linéaire a débuté lors de la découverte de la génération de second harmonique par Franken et ses collaborateurs en 1961, peu après la démonstration du premier laser de travail par Maiman en 1960. Ce groupe (Franken et al.), a mis en évidence ce phénomène en générant à travers un cristal de quartz la seconde harmonique à environ 347.2 nm d'un laser à rubis pulsé d'une longueur d'onde de 694,3 nm [11]. Par la suite, de nombreuses études ont porté sur les effets optiques non linéaires permettant de comprendre ces effets et donc ce domaine a continué à réaliser des progrès aussi bien en physique fondamentale que pour des applications pratiques.

L'optique non linéaire nous permet de déterminer plusieurs paramètres optiques à savoir le coefficient piézooptique, l'absorbance non linéaire, le coefficient d'absorption non linéaire, l'indice de réfraction non linéaire et la susceptibilité optique non linéaire. Parmi les techniques utilisées pour la détermination de ces paramètres on trouve la technique Z-scan (Figure 9),

cette technique se base sur deux méthodes, la première est avec ouverture fermée et la deuxième est avec ouverture ouverte. La méthode de l'ouverture fermée est utilisée pour calculer l'absorbance, l'indice de réfraction non linéaire et la susceptibilité non linéaire, tandis que la méthode de l'ouverture ouverte est utilisée pour déterminer le coefficient d'absorption non linéaire.

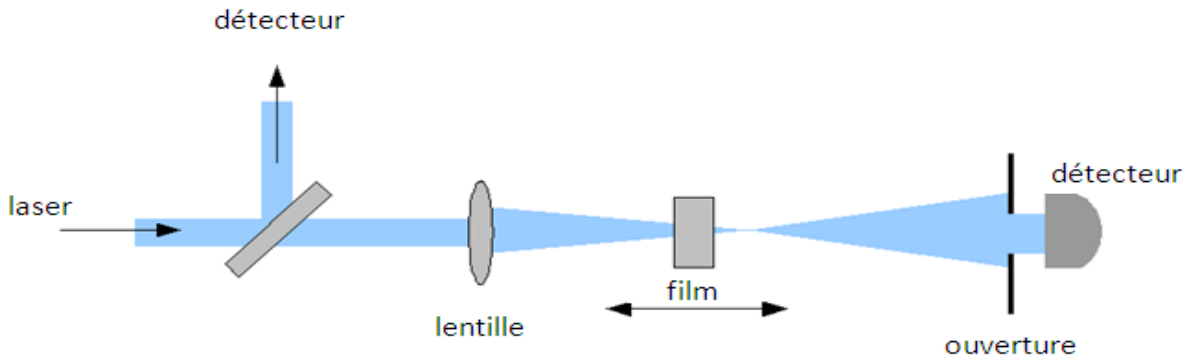


Figure 9. Schéma de principe de la technique Z-scan [12].

REFERENCES DU CHAPITRE 2

- [1] M. Ait Aouaj, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2009).
- [2] M. Zinke-Allmang, *Thin. Sol. Films.* 346 (1999) 1.
- [3] A. Douayar, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2013).
- [4] A. El Fakir, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2017).
- [5] I. Chaki, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences (2016).
- [6] P. Scherrer, *Gottinger Nachr.* 2 (1918) 98.
- [7] G. Binning, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930.
- [8] P. Mille, *Optical Engineering*, 15 (1976) 451.
- [9] G.D. Gilliland, *Mat. Sci. Eng. R : Reports*, Elsevier Science S.A. (1997).
- [10] L.J. Van Der Pauw, *Philips. Tech. Rev.* 26 (1958) 8.
- [11] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 118.
- [12] M.S. Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D. J. Hagan, w . Van stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* 26 (1990) 760.

CHAPITRE 3
RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Introduction

Dans ce troisième chapitre, nous présentons l'ensemble des résultats de l'étude des propriétés physiques des couches minces de l'oxyde de zinc $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}$ dopées avec différents métaux de transition ($\text{MT} = \text{Cu, Fe, In}$), à l'aide des techniques de caractérisations décrites dans le chapitre 2. Nous exposons et nous discutons les propriétés structurales, morphologiques, optiques, piézooptique et électriques des échantillons :

1. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$, $0 \leq x \leq 0.15$;
2. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$, $0 \leq x \leq 0.20$;
3. $\text{Zn}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}$.

2. Etude structurale

Dans cette partie nous présentons les résultats de l'étude structurale des couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}$ à l'aide de la technique de diffraction des rayons X (DRX) décrite préalablement dans le chapitre 2. Celle-ci fournit des informations sur la structure cristalline, l'existence des phases secondaires, les orientations préférentielles (texture), les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des grains. En fin nous terminerons cette partie par une étude comparative des différents résultats obtenus pour les trois systèmes.

2.1 ZnO dopé Cu

Les diffractogrammes de DRX des couches minces ZnCuO sont représentés sur la figure 1. L'analyse de ces diffractogrammes montre la présence d'un pic très intense correspondant au plan (002) de la maille hexagonale de ZnO. Ceci montre que tous les couches de ZnO et de ZnCuO présentent une structure hexagonale de type wurtzite avec une orientation préférentielle suivant l'axe cristallographique c . Pour la composition $x = 0.15$, on observe un petit pic vers $\theta = 38.25^\circ$ attribué à la phase monoclinique CuO. Avec l'augmentation de la concentration de Cu par rapport au Zn, nous constatons un léger décalage du pic (002) vers les petits angles (pour $0.1 \leq x \leq 0.15$) par rapport au film de ZnO non dopé, ce qui implique une légère augmentation du paramètre c de la maille hexagonale. Ce décalage est en accord avec des études sur des couches ZnCuO préparées par la méthode de synthèse hydrothermale [1]. Pour l'ensemble des échantillons, les paramètres de la maille a et c , les coefficients de texture sont regroupés dans le tableau 1. On constate que les valeurs expérimentales des paramètres a et c sont proches des valeurs généralement admise pour ZnO ($a_0=3.249\text{Å}$ et $c_0=5.268\text{Å}$) [2].

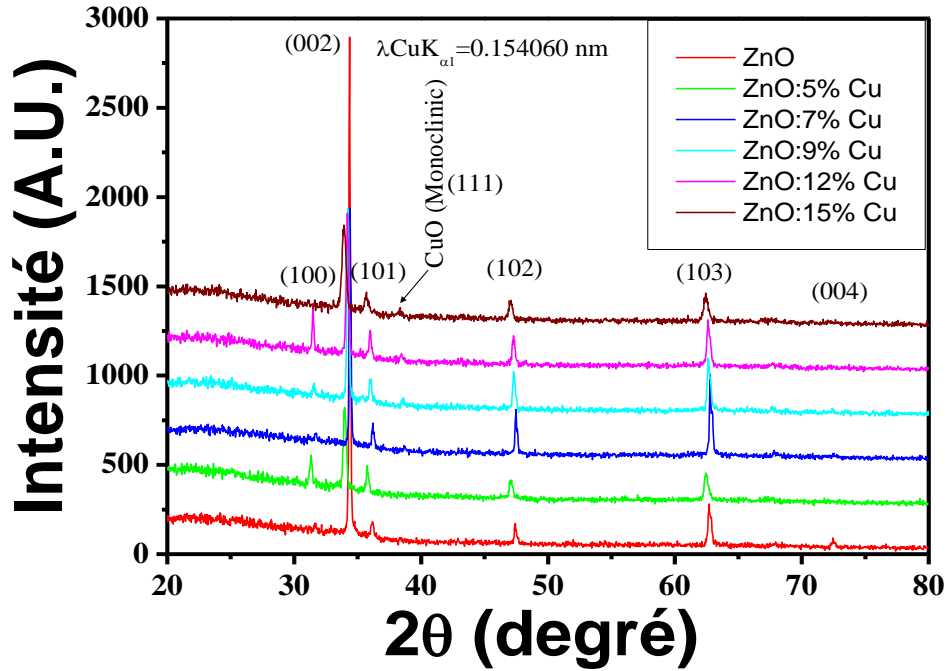


Figure 1. Diffractogrammes des rayons X des couches minces de $Zn_{1-x}Cu_xO$ avec ($x = 0,0.05, 0.07, 0.09, 0.12, 0.15$).

Le coefficient de texture est calculé à partir de la relation suivante [3] :

$$T_c = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{n^{-1} \sum_1^n I(hkl)/I_0(hkl)} \quad \text{III.1}$$

$I(hkl)$ étant l'intensité relative mesurée du plan (hkl) , $I_0(hkl)$ est l'intensité standard du plan (hkl) prise à partir des données JCPDS [80-0075], n le nombre des pics de diffraction. La taille des grains des couches ZnCuO a été calculée à partir de la formule de Scherrer [4].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{III.2}$$

Avec θ est l'angle de Bragg de la raie, λ est la longueur d'onde du rayonnement X et β est la largeur à mi-hauteur de la raie de Bragg. Les résultats sont représentés sur le tableau 2. On note que la taille des grains D est constante pour $x < 0.07$, et diminue pour $x \geq 0.07$, cette diminution est dû à la substitution du Cu dans la matrice ZnO. Nous remarquons que $T_c(002)$ diminue légèrement avec le dopage, cette diminution est attribuée à la substitution du Zn par Cu dans le réseau hexagonal. Pour $x > 0.09$, les atomes Cu occupent les sites interstitiels du réseau de ZnO conduisant à des effets de réorientation, ce qui est confirmé par l'augmentation du T_c des plans (102) et (103).

Tableau 1. Différents paramètres structuraux des films d'oxyde de zinc dopé au cuivre ZnCuO: concentration nominale x , coefficient de texture T_c et paramètres de la maille a et c (Å).

$x(\%)$	$T_c(002)$	$T_c(102)$	$T_c(103)$	$a \pm 0.02$ (Å)	$c \pm 0.04$ (Å)
0	2.4	0.75	0.70	3.26	5.22
5	2.0	1.1	1.3	3.25	5.21
7	2.0	1.2	1.2	3.26	5.24
9	1.8	1.1	1.2	3.26	5.24
12	1.7	1.1	1.1	3.26	5.27
15	1.6	1.1	1.0	3.26	5.28

La densité de dislocation δ , la contraintes ε et le nombre de cristallites par unité de surface N ont été calculés à partir des formules suivantes [5] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{III.3}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4} \quad \text{III.4}$$

$$N = \frac{d}{D^3} \quad \text{III.5}$$

Avec θ est l'angle de Bragg de la raie (002), D est la taille des grains, β est la largeur à mi-hauteur de la raie de Bragg et d l'épaisseur de la couche. Les résultats sont représentés sur le tableau 2.

Tableau 2. Différents paramètres structuraux des films d'oxyde de zinc dopé au cuivre ZnCuO : concentration nominale x , taille des cristallites D (nm), densité de dislocation δ ($\times 10^2$ lignes/ μm^2), la déformation $\varepsilon \times 10^{-4}$ et le nombre de cristallites par unité de surface N ($\times 10^{15}$ / μm^2).

$x(\%)$	$D_{(002)}$	δ	ε	N (μm^{-2})
0	60 ± 7	3	6	2
5	60 ± 7	3	6	2
7	45 ± 6	5	7	4
9	42 ± 5	6	8	5
12	23 ± 3	2	12	29
15	24 ± 3	2	15	25

On remarque que les valeurs de N et ε ne varient pas pour $x < 0.07$ et augmentent pour $x \geq 0.07$. Ce fait indique que l'incorporation d'une faible quantité de cuivre ne modifie pas les

imperfections du réseau par rapport au ZnO non dopé. Ce qui est en accord avec la variation du coefficient de texture T_c et les valeurs de D .

2.2 ZnO dopé Fe

2.2.1 Diffraction des rayons X

La figure 2 montre les diagrammes DRX des films minces ZnFeO ($x = 0, 3, 5, 7, 10, 15$ et 20%). On observe que tous les pics de diffraction peuvent être indexés dans la structure wurtzite du fichier ZnO JCPDS [80-0075]. Aucune phase secondaire n'a été observée dans la limite de détection du diffractomètre utilisé.

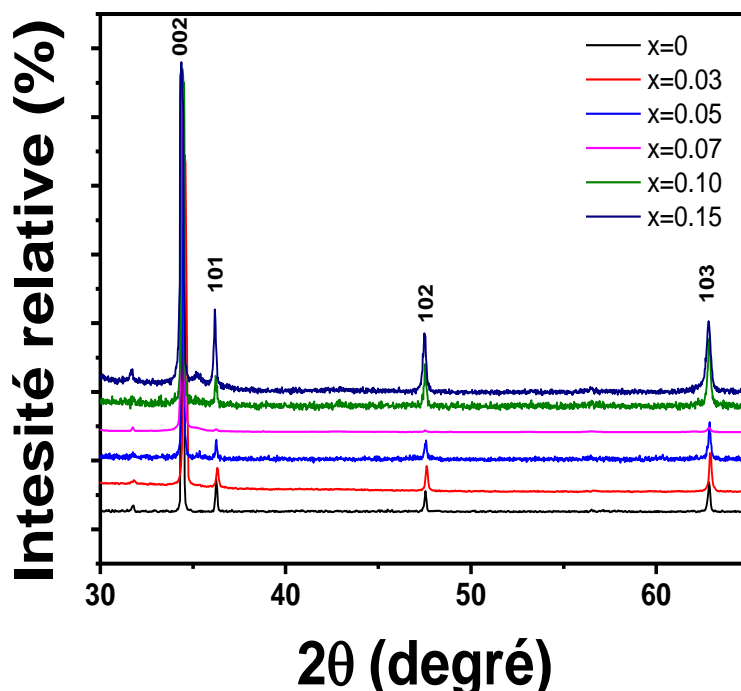


Figure 2. Diffractogrammes de rayons X des couches minces de ZnFeO dopées par différentes concentrations de Fe.

Pour tous les échantillons, le pic (002) est beaucoup plus intense que les autres pics, ce qui indique que tous les films, ont une croissance préférentielle selon l'axe c perpendiculaire aux plans des films. Les paramètres de réseau a et c des différents films ont été déterminés en utilisant la relation de d_{hkl} pour le système hexagonal. Les résultats sont résumés dans le tableau 3. On peut noter que les valeurs de a et c sont constantes et en bon accord avec la littérature. Ce résultat indique que le dopage par les atomes de Fe ne modifie pas globalement la structure cristalline de ZnO. La taille des cristallites a été calculée à partir de la formule de Scherrer III.2. Les valeurs calculées sont résumées dans le tableau 3. Nous observons que la taille des grains D semble constante pour $x \leq 0.07$, puis diminue pour $x \geq 0.01$.

Tableau 3. Différents paramètres structuraux des films d'oxyde de zinc dopé au fer ZnFeO: concentration nominale x , épaisseur d (nm), paramètres de la maille a et c (Å) et la taille des grains D (nm).

x	$d \pm 10$ (nm)	$a \pm 0.002$ (Å)	$c \pm 0.004$ (Å)	D (nm)
0	300	3.186	5.203	97 ± 12
0.03	250	3.186	5.203	81 ± 10
0.05	350	3.186	5.203	84 ± 10
0.07	430	3.186	5.203	102 ± 12
0.10	220	3.187	5.204	71 ± 9
0.15	350	3.187	5.204	72 ± 9
0.20	380	3.187	5.195	49 ± 6

Le tableau 4 présente les résultats du coefficient de texture T_c , la densité de dislocation δ , la contrainte ε et le nombre de cristallites par unité de surface N . On observe que $T_c(002)$ est constant pour $x \leq 0.07$, ce qui indique l'existence d'une orientation préférentielle perpendiculairement au plan (002), il diminue pour $x \geq 0.1$. La diminution du $T_c(002)$ pour les valeurs élevées de x est due au fait que les atomes de fer occupent les sites interstitiels du réseau ZnO conduisant à des effets de réorientation. Ceci est confirmé par l'augmentation du coefficient de texture des plans (102) et (103).

Tableau 4. Différents paramètres structuraux des films ZnFeO: concentration nominale x , coefficient de texture T_c , densité de dislocation δ ($\times 10^2$ lignes/ μm^2), nombre de cristallites par unité de surface N ($\times 10^{14}$ / μm^2) et la déformation ε ($\times 10^{-4}$).

x (%)	T_c (002)	T_c (102)	T_c (103)	δ	N	ε
0	3.2	0.35	0.45	11	3.3	3.5
3	3.2	0.66	0.86	15	4.7	4.2
5	3.4	0.62	0.65	14	5.9	4
7	3.5	0.51	0.48	10	4.1	3.4
10	1.7	1.3	1.1	20	6.1	4.8
15	1.5	1.1	1.2	19	9.4	4.8
20	1.4	1.4	1.4	42	32.3	7

En tenant compte de la précision du paramètre D , nous pouvons considérer que les valeurs de δ , N et ε ne varient pas pour $x \leq 0.07$ et augmentent pour $x > 0.07$. Ceci indique que l'incorporation d'une faible quantité de fer ne modifie pas les imperfections du réseau par rapport au ZnO non dopé. Le même comportement a été observé récemment par P. Ariyakkani et al pour les films minces ZnO dopés au Fe préparés par la technique sol-gel [6].

2.2.2 Spectroscopie Raman

Il est établi que, les modes actifs Raman dans les cristaux de l'oxyde de zinc (ZnO) sont $A_1 + E_1 + E_2$. Les modes polaires A_1 et E_1 peuvent se diviser en modes optiques transversaux (TO) et optiques longitudinaux (LO), tandis que le mode E_2 est non polaire et composé de deux modes avec une basse et une haute fréquence [7]. Dans notre cas, les spectres Raman des films $Zn_{1-x}Fe_xO$ sont présentés sur la figure 3 ci-dessous.

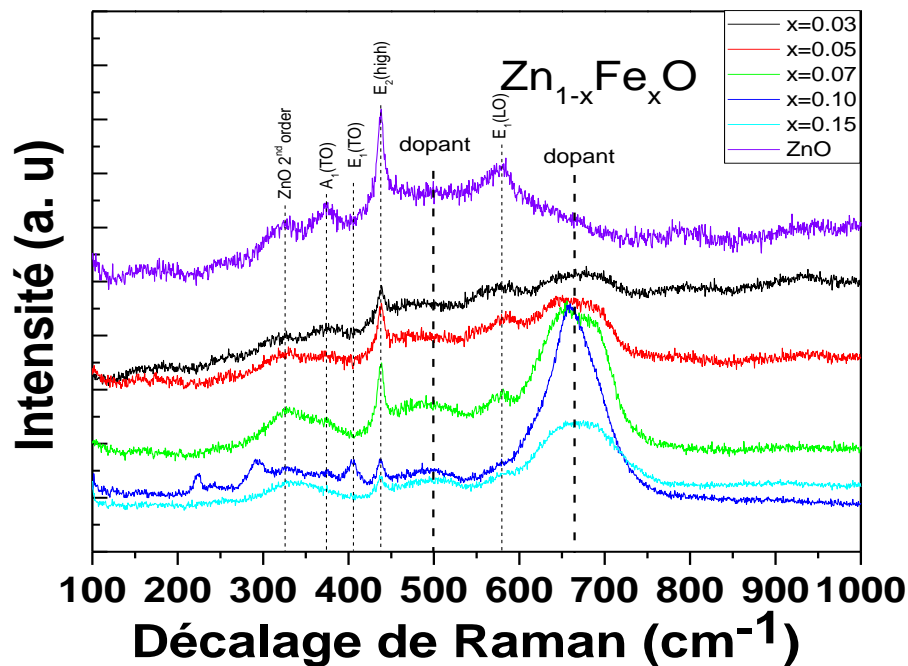


Figure 3. Spectres Raman des couches minces de ZnFeO.

Les spectres Raman obtenus montrent plusieurs pics caractérisant les différents modes vibrationnelles de ZnO et l'effet du dopage. Le pic à 438 cm^{-1} est attribué au mode E_2 (haut). On observe également que l'intensité de ce mode diminue avec l'augmentation de la concentration de fer ce qui est en accord avec la littérature [8], cette diminution est due à la substitution des ions Zn^{2+} de rayon ionique (0.074 nm) par les ions Fe^{3+} de rayon ionique (0.064 nm) dans le réseau ZnO. L'élargissement du pic E_2 avec l'augmentation du taux du dopage est peut être due à la diminution des lacunes d'oxygène et des dislocations [8]. Les spectres montrent aussi un mode vibrationnel à 579 cm^{-1} qui correspond au mode E_1 (LO), ce qui confirme la structure hexagonale de type wurtzite des couches minces. Un autre mode présent à 664 cm^{-1} est attribué aux lacunes d'oxygène (V_O), zinc interstitiels (I_{Zn}) [9]. Le large pic à 497 cm^{-1} est assigné au dopant. Les pics à 406 cm^{-1} et 374 cm^{-1} sont attribués aux modes E_1 (TO) et A_1 (TO) respectivement [10].

2.3 ZnO dopé In

L'irradiation est une technique qui permet d'introduire des défauts et des déformations dans le réseau des oxydes métalliques et d'ajuster leurs propriétés optiques, électriques et magnétiques pour la réalisation des applications. Le procédé d'irradiation peut être réalisé en utilisant diverses sources de rayonnement telles que le rayonnement UV, le faisceau d'ions, les rayonnements lasers, les micro-ondes, le faisceau d'électron et les ondes ultrasonores [11]. L'irradiation par faisceau d'électrons est un outil reconnu pour modifier la structure chimique et les propriétés physiques des couches minces des oxydes métalliques telles que l'intensité de la photoluminescence, la transmission, la résistivité, la mobilité et le gap optique [12]. Dans ce travail, nous avons utilisé l'irradiation par faisceau d'électrons, parce qu'elle est disponible dans le Laboratoire d'Optique non Linéaire de l'Université du Manipal en Inde. L'irradiation des films $\text{Zn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{O}$ a été réalisée en utilisant le faisceau d'électrons d'un accélérateur à énergie variable. L'énergie du faisceau d'électrons utilisée pour cette irradiation est de 8 MeV. La figure 4 donne les diffractogrammes DRX des films minces $\text{Zn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{O}$ non irradiée et irradiées avec différentes doses d'irradiation (1 kGy, 2 kGy, 3 kGy et 4 kGy).

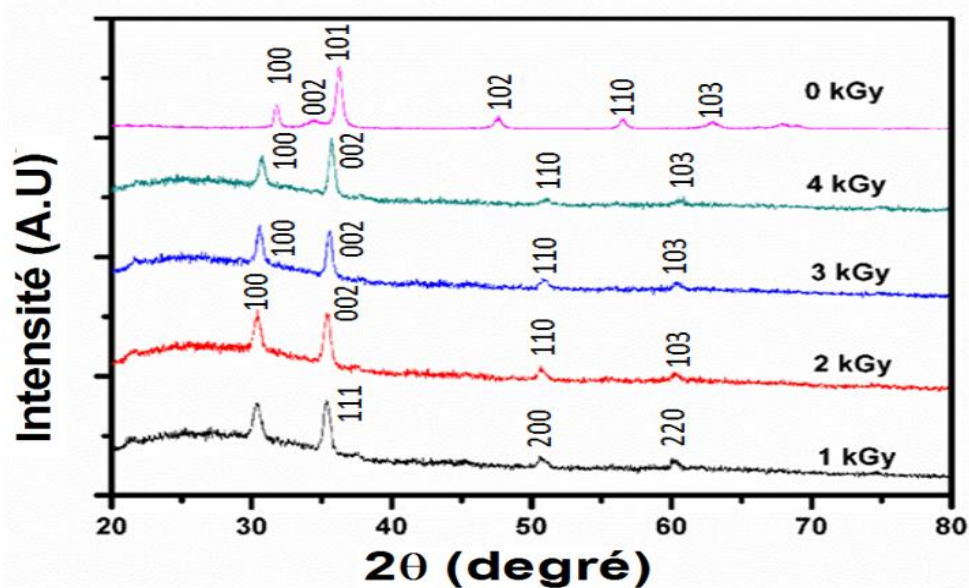


Figure 4. Diffractogrammes de rayons X des couches minces $\text{Zn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{O}$ irradiées.

On peut remarquer que l'échantillon non-irradié cristallise dans la structure hexagonale würtzite avec une orientation préférentielle suivant la direction [101]. La couche mince $\text{Zn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{O}$ irradié avec 1 kGy montre un pic (111) très intense par rapport aux autres pics indiquant une transformation de la structure würtzite en structure zinc blende de ZnO. Les échantillons irradiés avec 2 kGy, 3 kGy et 4 kGy montrent un pic intense à (002) avec une

orientation suivant l'axe c indiquant à nouveau la stabilisation de la structure würtzite de ZnO. Nous observons aussi un petit décalage vers les faibles θ de la raie (002) par rapport à l'échantillon non irradié. Ce décalage est dû au stress développé dans le réseau causé par l'irradiation par le faisceau d'électrons. La taille des grains D , la densité de dislocation δ , le nombre de cristallites N par unité de surface et la contraintes ε sont calculés en utilisant les formules III.2, III.3, III.4, et III.5. Les résultats sont résumés sur le tableau 5.

Tableau 5. Les paramètres structuraux des films minces $\text{Zn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{O}$ non irradiée et irradiées avec différentes doses d'irradiation. La taille des grains D , la densité de dislocation δ , le nombre de cristallites N par unité de volume et la déformation ε .

Dosage (KGy)	Intensité (cps)	$D \pm 2$ (nm)	δ (lignes. μm^{-2})	N (μm^{-2})	ε (10^{-4})
0	625	19	2.87×10^3	0.54×10^5	16
1	476	15	4.42×10^3	1.03×10^5	23
2	535	16	4.12×10^3	0.92×10^5	22
3	416	18	2.98×10^3	0.57×10^5	19
4	558	16	4.03×10^3	0.9×10^5	22

On observe que, pour les énergies d'irradiation 1 kGy, 2 kGy, et 3 kGy, la taille des cristallites sont inférieures à celle de l'échantillon non irradié mais augmente avec l'augmentation de l'énergie d'irradiation et puis diminue pour 4 kGy. Ceci indique que l'irradiation modifie les propriétés structurales du réseau par rapport au ZnO non irradié. Les valeurs de δ , N , et ε ne varient pratiquement pas pour toutes les doses d'irradiation.

2.4 Conclusion

L'étude structurale sur les trois systèmes montre que les composés cristallisent dans la structure hexagonale würtzite avec une orientation préférentielle suivant l'axe c à l'exception l'échantillon $\text{Zn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{O}$ irradié avec 1 kGy. Un point commun entre toutes les couches c'est qu'aucune phase secondaire n'a été observée dans la limite de détection du diffractomètre. Pour toute les couches minces ZnTMO (TM=Cu, Fe), le coefficient de texture $T_c(002)$ diminue pour les valeurs élevées de x , cette diminution est due au fait que les atomes de fer et de cuivre occupent les sites interstitiels du réseau ZnO conduisant à des effets de réorientation. Ceci est confirmé par l'augmentation du coefficient de texture des plans (102) et (103). Nous avons noté aussi que la taille des grains D est constante pour $x \leq 0.07$, et diminue pour $x > 0.07$. Dans le cas du $\text{Zn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{O}$ une irradiation avec une dose de 1 kGy peut stabiliser la forme cubique par rapport à la forme hexagonale. Pour les trois systèmes, la

densité de dislocation δ , les contraintes ε et le nombre de cristallites par unité de surface N , sont du même ordre de grandeur.

3. Etude de La morphologie

L'étude de la morphologie des films minces $Zn_{1-x}MT_xO$ ($MT=Cu, Fe$ et In) a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (MFA).

3.1 ZnO dopé Cu

Afin d'analyser la morphologie des couches minces en particulier l'aspect de la surface qui joue un rôle très important dans les propriétés optiques, pour toutes les compositions nous avons entrepris une étude microstructurale par la microscopie électronique à balayage. Les figures 5 et 6 présentent les images MEB observées pour les couches minces de ZnO dopées Cu pour différentes concentrations. Les clichés montrent que toutes les surfaces des films ZnO et ZnCuO ont une croissance de type granulaire et que les grains présentent presque la même forme hexagonale pour tous les échantillons étudiés montrant ainsi que ces derniers possèdent la structure wurtzite hexagonale de ZnO. Celle-ci n'est donc pas modifiée après le dopage par le cuivre en conformité avec les résultats DRX. La taille moyenne des grains déterminée par le MEB varie entre 300 nm et 500 nm. Pour les échantillons avec les concentrations entre 9% et 15% de Cu on constate que la surface du substrat est entièrement couverte par des grains de forme allongée de longueurs variant entre 300 nm et 500 nm, et des grains arrondis de différentes dimensions. On remarque aussi que la taille des grains est plus grande que celle calculée à partir des diffractogrammes des rayons X. Ceci peut être expliqué par le fait que les grains observés au MEB sont formés par plusieurs cristallites.

3.2 ZnO dopé Fe

La morphologie des films a été étudiée en utilisant à la fois le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope à force atomique (MFA). La figure 7 présente l'évolution de la morphologie de surface des films $Zn_{1-x}Fe_xO$ en fonction de la concentration de fer. La morphologie la plus uniforme est obtenue pour le film de $Zn_{0.93}Fe_{0.07}O$. La taille des grains observée sur les clichés qui correspond aux grains parallèles au substrat est plus grande que celle calculée à partir du spectre de diffraction des rayons X. Ceci est expliqué par le fait que les grains de grande taille observés par le MEB sont formés par plusieurs cristallites. Nous notons également que la surface des films minces $Zn_{1-x}Fe_xO$ avec ($x = 0.1, 0.15$ et 0.2) montre un mélange de grands et de petits grains.

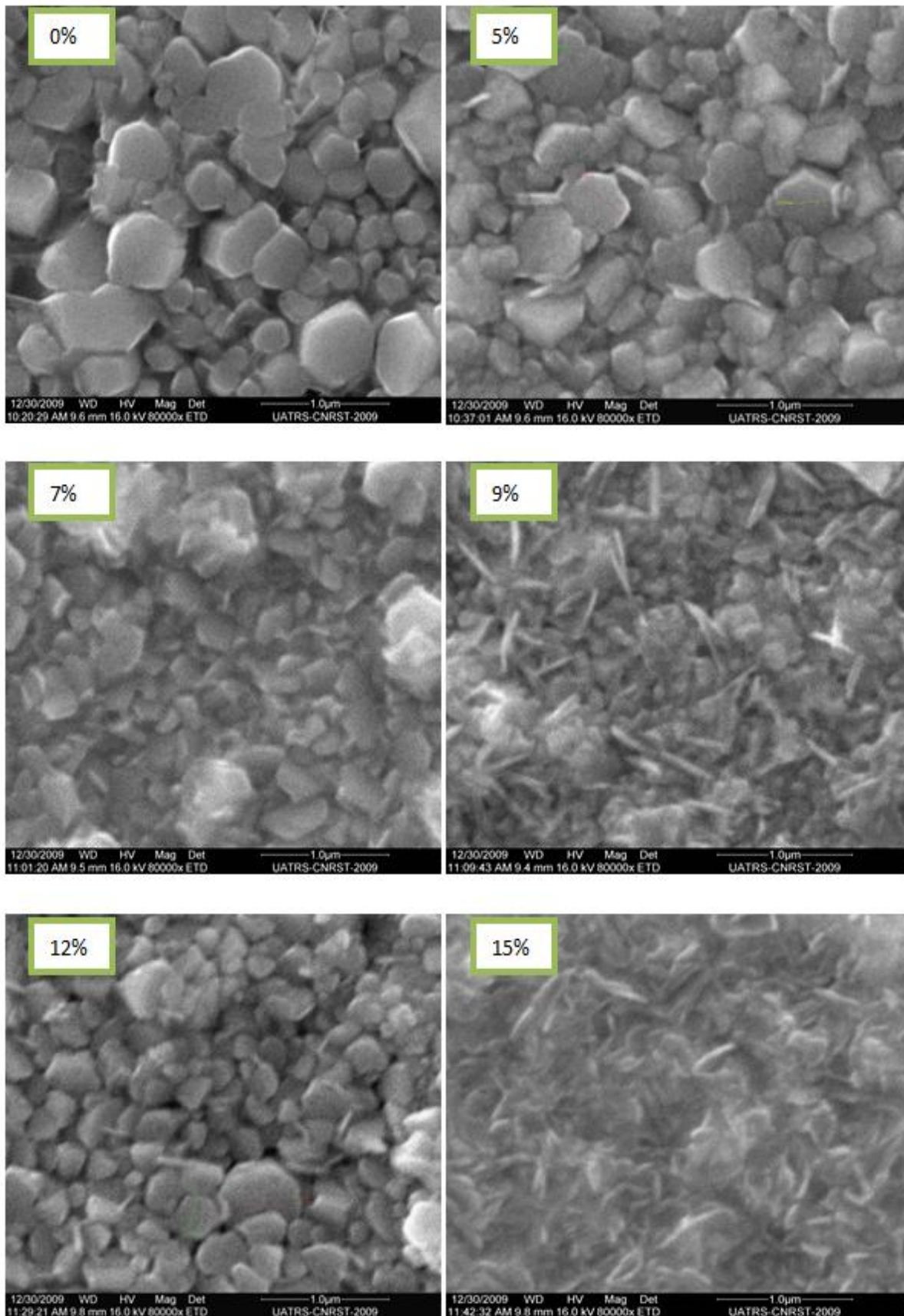


Figure 5. Images MEB des couches de Zn_{1-x}Cu_xO avec ($x = 0, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12, 0.15$) déposées sur des substrats de verre à l'échelle 1 μm.

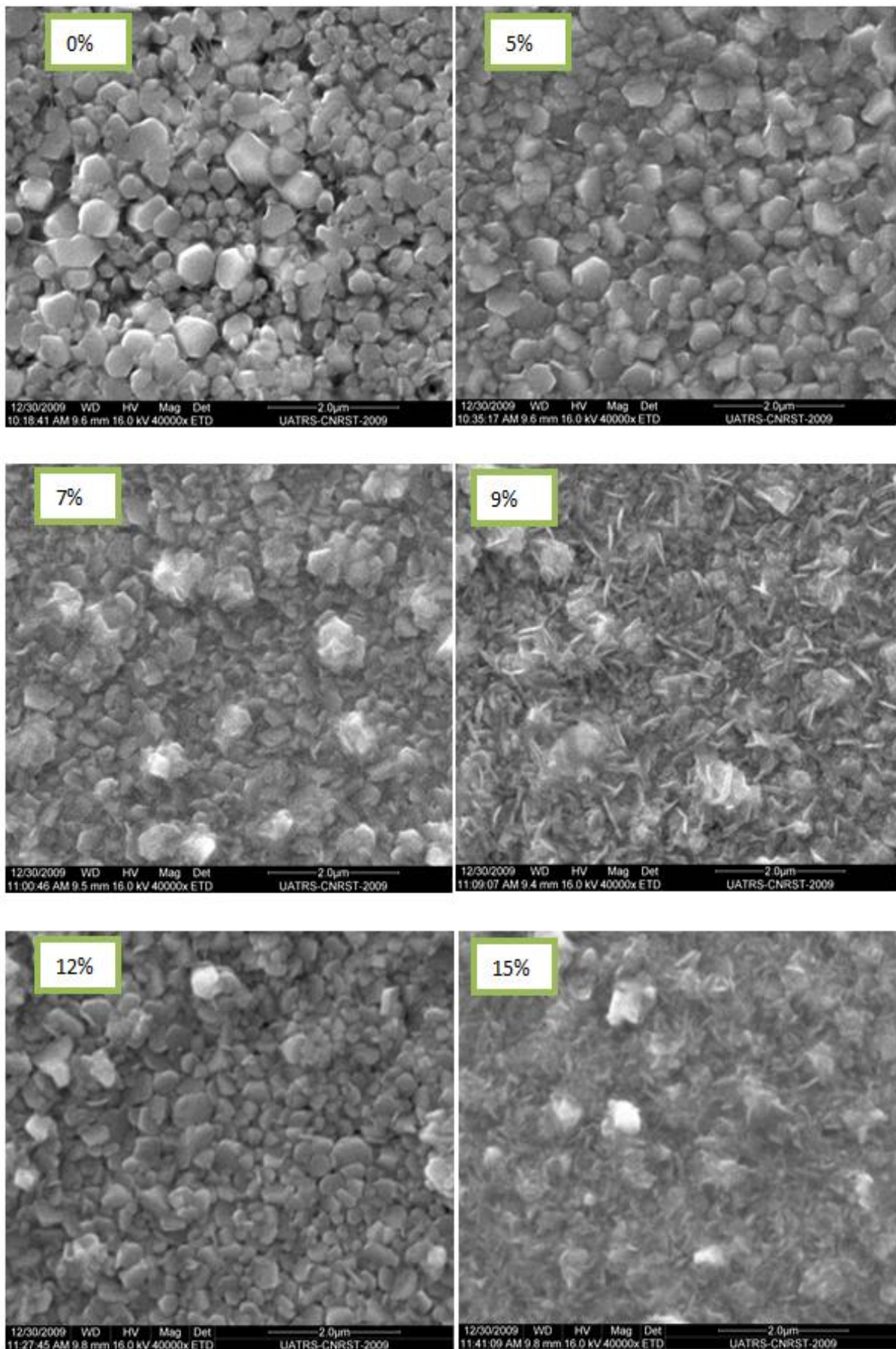


Figure 6. Images MEB des couches de Zn_{1-x}Cu_xO avec ($x = 0, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12, 0.15$) déposées sur des substrats de verre à l'échelle 2 μm.

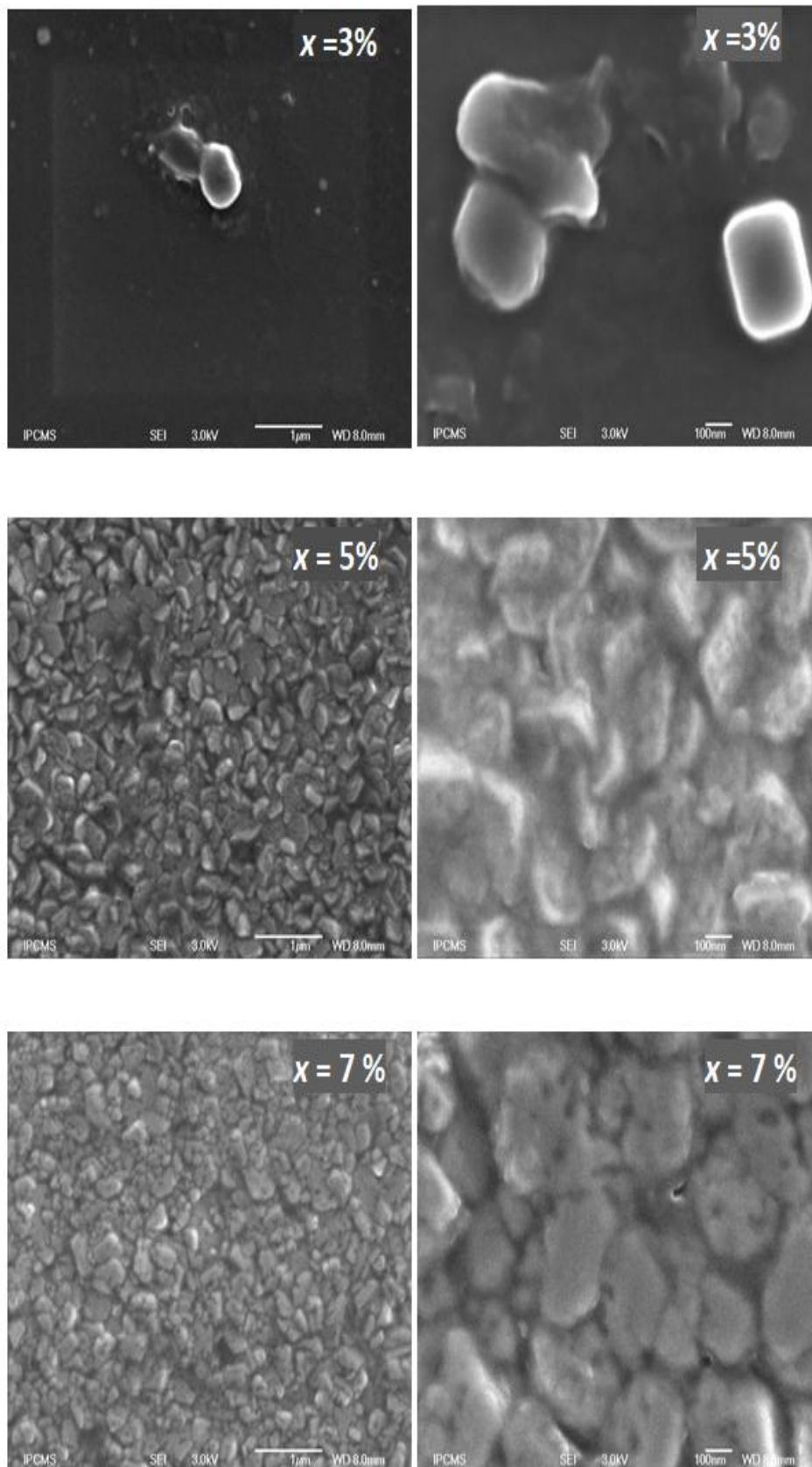


Figure 7a : Images MEB des couches mince de $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 3, 5, 7 \%$)

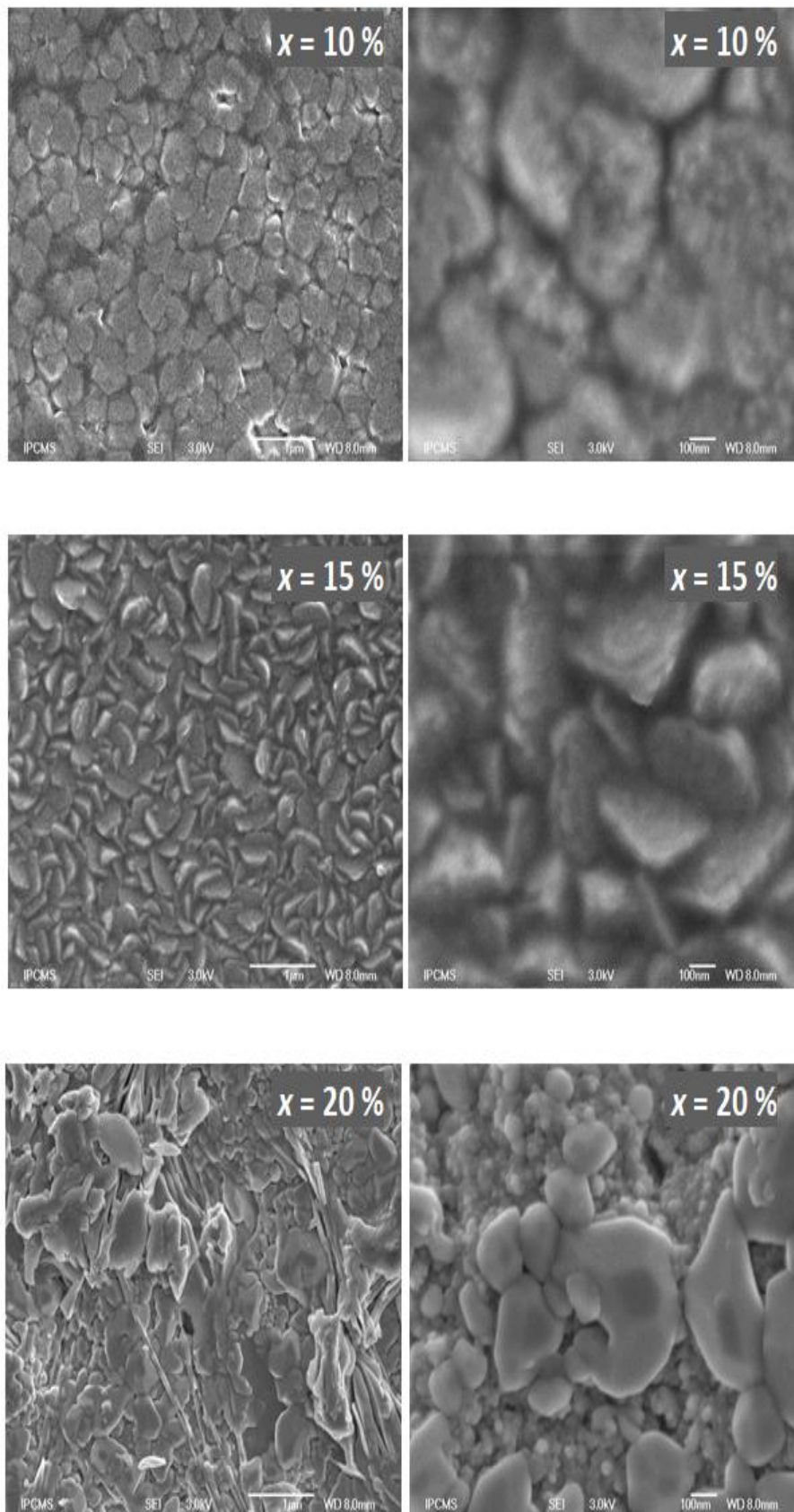


Figure 7b : Images MEB des couches mince de $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 10, 15, 20 \%$)

Ceci peut s'expliquer par le fait que l'incorporation de Fe dans le réseau de film crée plus de sites de nucléation, ce qui empêche la croissance des grains. Les figures 8 et 9 donnent les images AFM 3D et 2D des films de ZnO dopés au Fe. Le balayage a été réalisé en mode contact en AFM avec une surface de numérisation de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. On peut remarquer que la surface de tous les échantillons est couverte par des grains uniforme et denses. Les grains ont une forme colonnaire qui croît préférentiellement suivant l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat, ce qui est en accord avec les résultats de la DRX. Les images AFM montrent que la morphologie de surface des films $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ dépend fortement de la concentration du dopant. Ceci peut être expliqué qualitativement en considérant que pendant le processus de croissance cristalline de ZnO, les atomes Fe peuvent créer de nouveaux centres de nucléation, ce qui change le type de nucléation de homogène à hétérogène, et de détériorer la structure cristalline à haut niveau de dopage. Une surface, quel que soit son procédé de fabrication, n'est pas une surface parfaitement lisse, selon la technique et les conditions de la préparation, elle présente de nombreuses irrégularités, micro-géométriques. Ces irrégularités sont définies par comparaison avec une ligne "moyenne" et sont classées en deux catégories des pics et des creux. L'ensemble de ces défauts de surface constitue la rugosité. La rugosité d'une surface donnée est calculée après l'enregistrement et la discrétisation de l'amplitude de la surface, le signal de rugosité représente la déviation de l'amplitude par rapport à une surface de référence bien choisie. La rugosité moyenne σ_R (Ecart moyen arithmétique) et la rugosité moyenne quadratique σ_{RMS} des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation sont mesurés par rapport à la ligne moyenne en utilisant les équations II.11 et II.12 citées dans le chapitre 2. Les valeurs de la rugosité de surface des films sont résumées dans le Tableau 6.

Tableau 6. Valeurs de la rugosité σ_R et la rugosité moyenne quadratique σ_{RMS} de la surface des couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 3, 5, 7, 10, 15, 20 \%$).

$x(\%)$	σ_R (nm)	σ_{RMS} (nm)
0.03	30	39
0.05	24	31
0.07	20	25
0.10	26	32
0.15	27	34
0.20	150	202

Les résultats montrent que σ_R diminue jusqu'à $x = 7\%$, puis elle conserve la valeur 26 nm pour $0.1 \leq x \leq 0.15$ et augmente brusquement pour $x = 0.2$. La diminution de la rugosité de surface avec l'augmentation du dopage de Fe est probablement liée à la diminution de la taille des grains. Des résultats similaires rapportés par X.C. Wang et al [13] montrent que le dopage

par Fe change la croissance de l'orientation des films, ce qui affecte leur rugosité de surface. Le changement de la morphologie peut être attribué au changement microstructural dû à l'incorporation des ions Fe dans le réseau ZnO [14]. Il est connu que la rugosité des films minces joue un rôle très important pour la détermination des valeurs des coefficients de la réflexion et de la transmission diffuse et spéculaire, cela sera discuté par la suite.

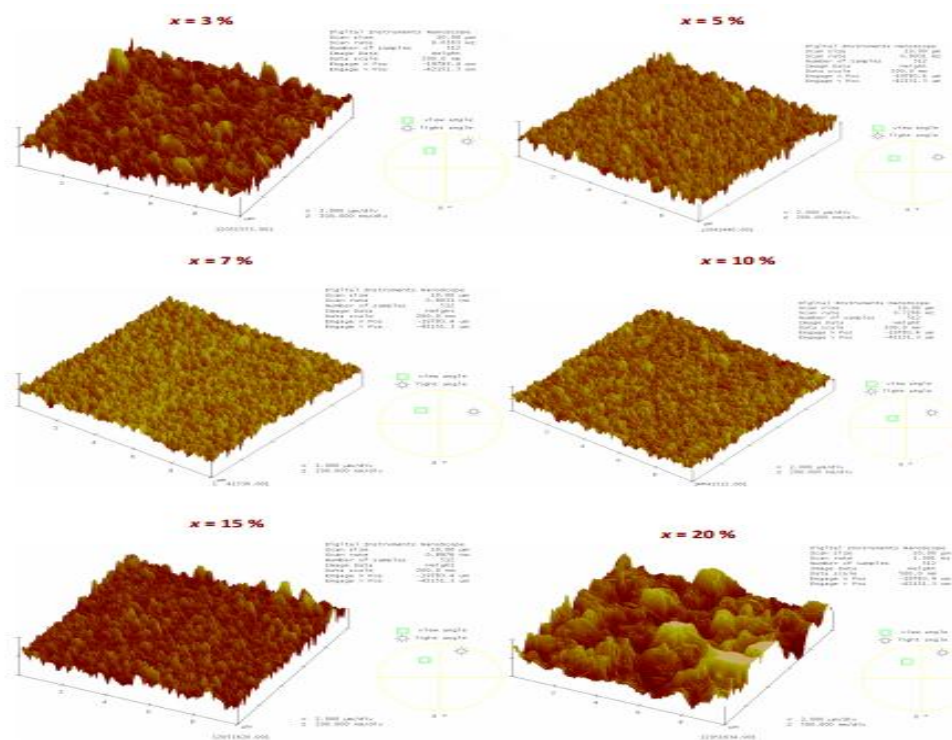


Figure 8 : Images AFM 3D des couches minces de $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 3, 5, 7, 10, 15, 20 \%$).

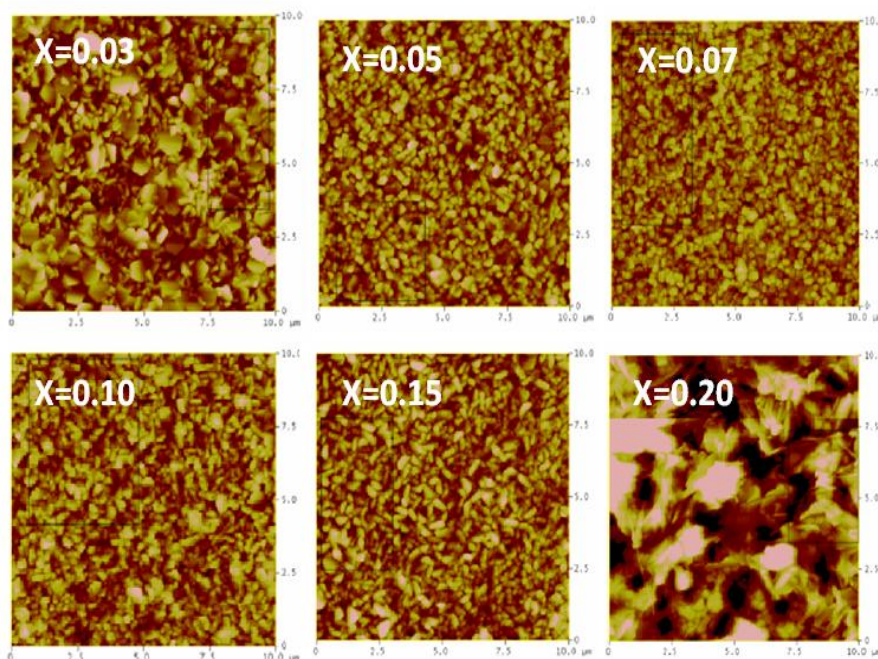


Figure 9 : Images AFM 2D des couches minces de $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 3, 5, 7, 10, 15, 20 \%$).

3.3 ZnO dopé In

La figure 10 présente les images (AFM) qui ont été enregistrées pour examiner la morphologie des films minces $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ irradiés avec un faisceau d'électrons à différentes dose d'irradiation.

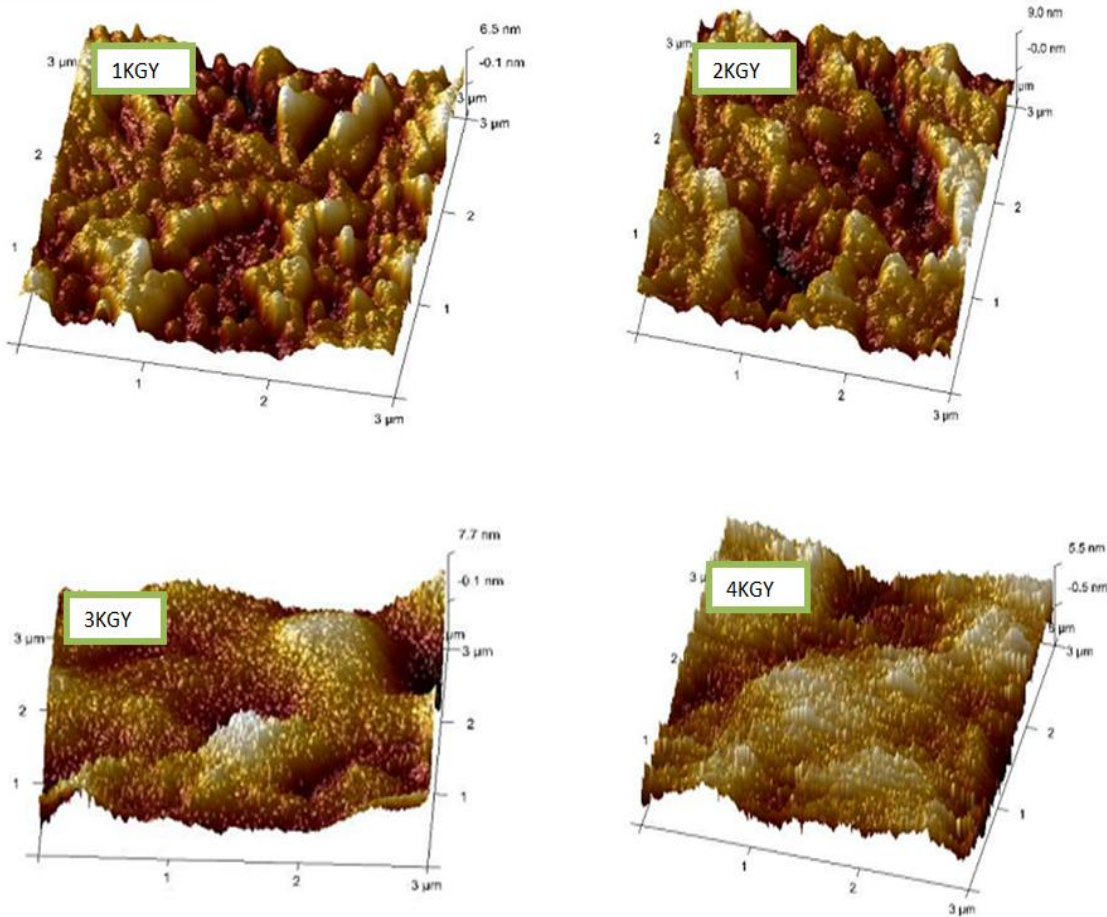


Figure 10. Images AFM des films minces $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ irradiées avec différentes doses d'irradiation (1 kGy, 2 kGy, 3 kGy et 4 kGy).

Les valeurs de la rugosité des films sont calculées et résumées dans le Tableau 7. Les résultats montrent que la rugosité reste constante pour 1kGy et 2 kGy puis augmente pour 3 kGy et 4 kGy, cette augmentation est probablement liée à l'augmentation de la taille des grains ZnO à cause de l'effet de recuit lorsque l'énergie d'irradiation varie de 1kGy à 4kGy. A haute énergie d'irradiation, les électrons du faisceau incident interagissent avec les électrons de la couche mince de ZnO conduisant à des processus de diffusion élastique et inélastique des électrons. L'effet du chauffage localisé entraîne la séparation de phases et la formation d'une nanostructure ce qui est évident d'après les études DRX et de la morphologie. A cause de leurs faible masse, les électrons supportent les collisions multiples et les variations de trajectoire ce qui affecte le volume entier des couches minces. L'énergie des électrons incidents due aux collisions inélastiques se partagerait entre les électrons des couches minces de ZnO par

couplage électron-électron (couplage e-e) et les réseaux voisins par couplage électron-phonon (couplage e-ph), ce qui entraîne une augmentation rapide de la température conduisant à l'effet de recuit thermique. L'effet de recuit thermique conduit à la variation de la taille des grains. La génération de lacunes d'oxygène peut réduire efficacement l'énergie d'activation du processus de diffusion pour la croissance des grains [15], les sites vacants offrent des chemins de court-circuit pour la diffusion ionique [16]. Aussi l'ionisation induite par rayonnement peut abaisser significativement la tension superficielle ce qui entraîne une augmentation de la croissance des grains. La présence des défauts augmente l'agglomération formant les plus gros grains [17].

Tableau 7. Rugosité des films minces de $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ irradiées avec différentes doses d'irradiation (1 kGy, 2 kGy, 3 kGy et 4 kGy).

Dosage (kGy)	La rugosité (nm)
1	0.979
2	0.981
3	1.28
4	1.20

3.4 Conclusion

D'après les clichés MEB des couches minces ZnTMO (TM=Cu,Fe), nous observons que toutes les surfaces des films minces ont une croissance de type granulaire. Nous observons aussi que les grains présentent presque la même forme hexagonale pour tous les échantillons étudiés montrant clairement que ces derniers possèdent une structure wurtzite de ZnO qui n'est pas modifiée après le dopage par le cuivre et le fer, ce qui confirme les résultats de la DRX. Nous notons également que la morphologie dans les films minces ZnTMO (TM=Cu,Fe) montre un mélange de grands et de petits grains qui s'explique par le fait que l'incorporation de Cu et de Fe dans le réseau du film crée plus de sites de nucléation, ce qui empêche la croissance des grains.

4. Propriétés optiques

Dans ce paragraphe nous étudions les propriétés optiques linéaires et non linéaires des couches minces de ZnTMO à savoir la photoluminescence, la piézoopticit , la transmittance, la réflectance et l'absorbance, ce qui permet de déterminer les différents paramètres optiques comme le gap optique, l'indice de réfraction linéaire et non linéaire, le haze factor, le coefficient d'absorption et la susceptibilité non linéaire.

4.1 ZnO dopé Cu

4.1.1 La photoluminescence

La figure 11 représente le spectre de la photoluminescence à la température ambiante dans le domaine visible des films minces $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x = 0, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12, 0.15$).

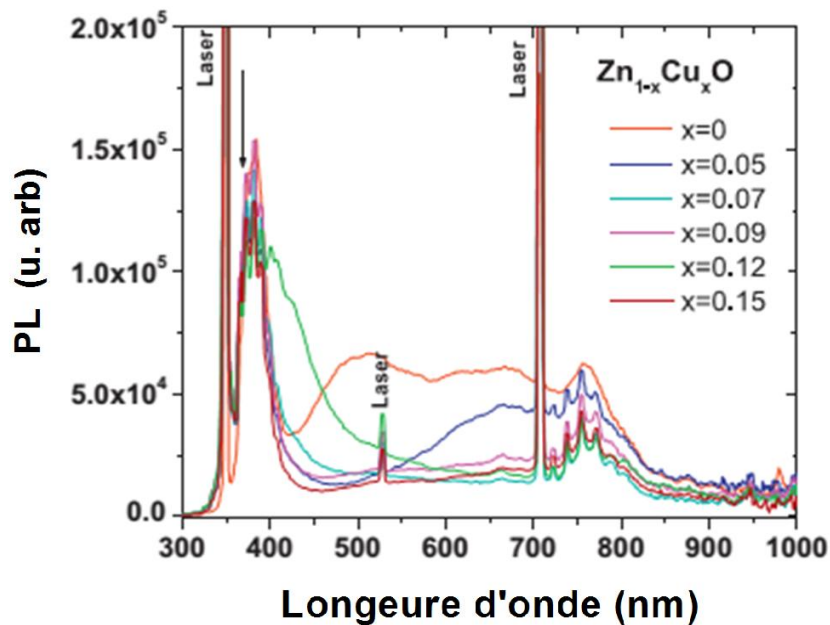


Figure 11. Spectres de photoluminescence des couches minces de ZnCuO

Les spectres montrent deux pics laser, le premier situé à 355 nm et le pic de second ordre situé à 710 nm. Le pic à 379 nm correspond à la recombinaison des électrons et des trous à travers le gap des films minces ZnCuO, le second ordre de cette bande est visible à 760 nm. Une large bande de PL centrée à 510 nm et 697 nm est due aux émissions attribuées aux défauts de ZnO comme les niveaux profonds des lacunes d'oxygène V_O dans la matrice ZnO, les atomes de zinc Zn_i et d'oxygène O_i en position interstitielle, comme il a été précédemment rapporté pour les films minces de ZnO [1]. Cette large bande diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration Cu. L'état de valence de Cu, peut être considérée comme +1 ou/et +2 dans les films ZnCuO. Les substitués Cu^+ , Cu^{2+} sont les principales impuretés des films ZnCuO grâce à leurs rayons ioniques qui sont respectivement 0.096 et 0.072 nm, ce qui affecte la concentration des Zn interstitiels, des lacunes d'oxygène et des lacunes Zn par les substitués Cu^{1+} et Cu^{2+} interstitielle.

4.1.2 Propriété piézooptique

La variation des coefficients piézooptiques en fonction de la densité surfacique de puissance, a été étudiée dans les films de ZnO non dopés et dopés au Cu. Nous avons utilisé comme source de photo induction le laser de verre dopé Er^{3+} de longueur d'onde 1540 nm

avec une densité de puissance variant jusqu'à $1 \text{ GW} / \text{cm}^2$, le diamètre du spot du faisceau varie de 1 mm à 4 mm. Pour mesurer les coefficients piézooptiques des couches minces de ZnCuO photo induites, nous avons irradié les films minces de ZnCuO par un laser He-Ne de 1150 nm avec une puissance d'environ 25 mW. Les mesures ont été effectuées dans 20 points différents de la surface de l'échantillon. La figure 12 présente les résultats de la dépendance des coefficients piézooptiques pour les composants diagonaux du tenseur de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$ et 0.15).

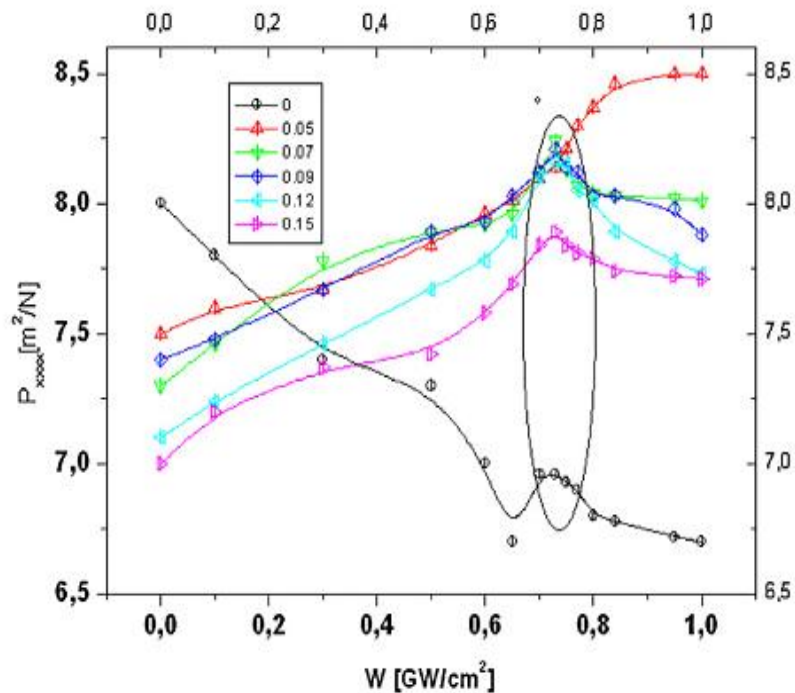


Figure 12. Variations des coefficients piézooptiques pour la composante diagonale du tenseur des couches minces $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12, 0.15$), déposées sur des substrats de verre.

Les valeurs des coefficients piézooptiques doivent être multipliées par 10^{14} . On constate que, la dépendance des coefficients piézooptiques est très sensible à la densité de puissance du faisceau de photo-induction ce qui permet la contribution dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques [18-19] à savoir les modulateurs optoélectroniques [20]. En même temps la dépendance des coefficients piézooptiques montre un maximum à $0.72 \text{ GW}/\text{cm}^2$, ce qui peut être dû à l'occurrence de la photoexcitation des états électroniques les plus profonds et des effets thermiques partiels. On remarque aussi une diminution des coefficients piézooptiques pour les couches mince de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ pour $x \geq 0.09$, cette diminution est peut être due à l'agrégation des atomes de Cu. Le maximum des coefficients piézooptiques est atteint à 5% de Cu, pour cet échantillon, la variation des coefficients piézooptiques est différente de celle des autres.

4.2 ZnO dopé Fe

4.2.1 La transmittance.

Figure 13 montre la variation de la transmittance totale et diffuse en fonction de la longueur d'onde pour les films polycristallins $Zn_{1-x}Fe_xO$ dans le domaine UV-visible avec différentes concentration de Fe (en insert la transmittance dans le domaine proche infrarouge). Tous les films présentent une importante transmittance diffuse et totale dans le domaine visible. Avec l'augmentation de la concentration de Fe, la transmittance totale diminue de 85% pour les films de ZnO non dopés à 72% pour $x = 0.15$ dans la gamme 900 nm-2400 nm, cette diminution est probablement liée à l'absorption des lacunes d'oxygène dont les niveaux de défauts sont situés légèrement en dessous de la bande de conduction ce qui conduit à la diminution de la valeur du gap optique. Nous remarquons que le seuil d'absorption se déplace vers les courtes longueurs d'ondes quand la concentration de Fe augmente.

L'indice de réfraction est l'un des paramètres fondamentaux des matériaux optiques, car il est étroitement lié à la polarisabilité électronique des matériaux et au champ local à l'intérieur des matériaux. L'évaluation de l'indice de réfraction des matériaux optiques est très importante pour les applications dans les dispositifs optiques intégrés. Les résultats de la transmittance totale nous ont permis d'appliquer la méthode d'enveloppe pour le calcul de l'indice de réfraction. Les franges d'interférence provenant de multiples réflexions internes à l'intérieur des films donnent des variations périodiques incluant les points maximaux de pics T_M et les points minimaux de pics T_m , appelés enveloppes. L'indice de réfraction n est donné par les équations suivantes [21]:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_0^2 n_s^2}} \quad \text{III.6}$$

$$N = \frac{n_0^2 + n_s^2}{2} + 2n_0 n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \quad \text{III.7}$$

Où n_0 est l'indice de réfraction de l'environnement (air) et $n_s = 1.5$ l'indice de réfraction moyen du substrat (verre). Les résultats sont résumés dans le tableau 8.

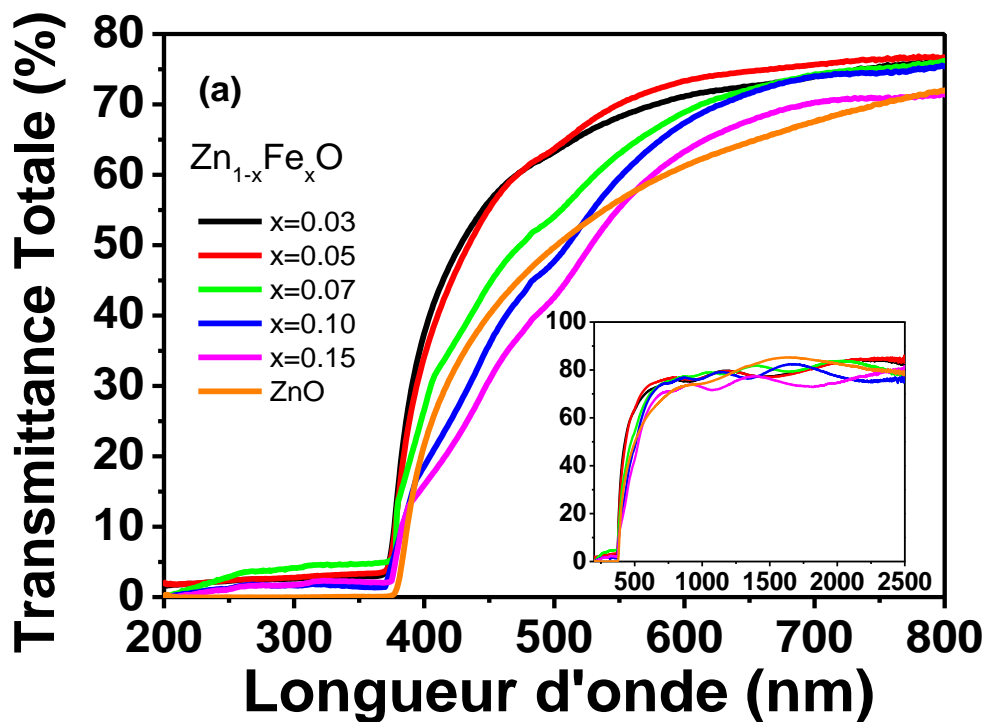


Figure 13a. Variation de la transmittance totale en fonction de la longueur d'onde.

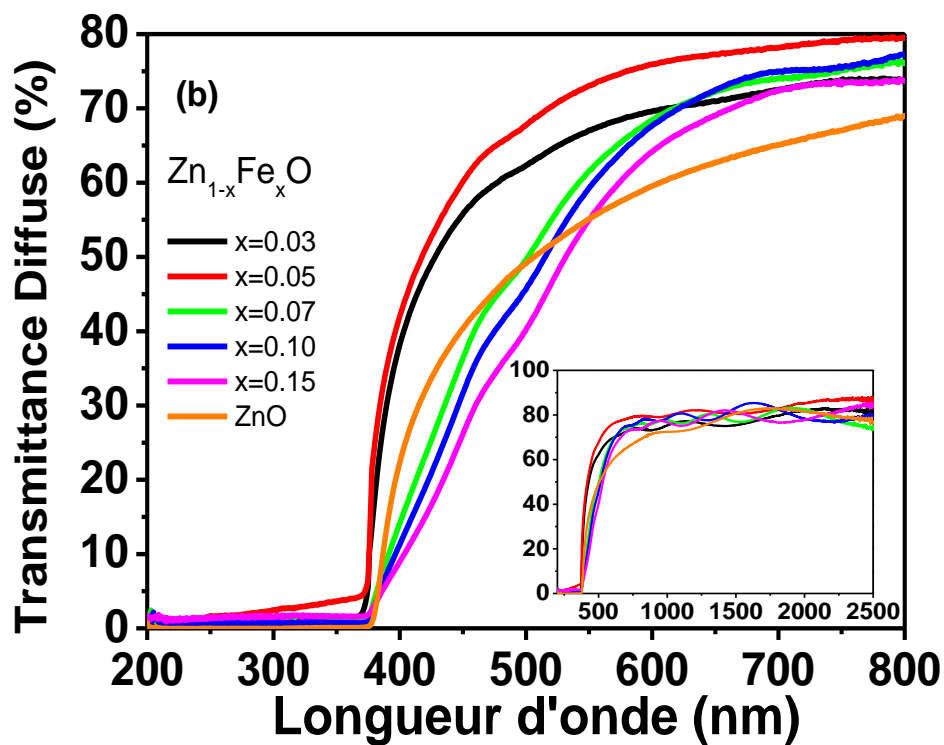


Figure 13b. Variation de la transmittance diffuse en fonction de la longueur d'onde.

Tableau 8. Variation de l'indice de réfraction des films ZnFeO en fonction de x .

x	$n \pm 0.05$
0%	1.95
3%	1.80
5%	1.70
7%	1.65
10%	1.65

Pour $x = 0$, la valeur obtenue est proche de $n = 2$ généralement admis pour ZnO massif [22]. La diminution de n avec l'augmentation de la concentration de dopage en Fe peut être attribuée à l'augmentation de la fraction volumique des vides sur la surface des films minces et à l'augmentation de la concentration des porteurs [23]. Généralement, pour les films minces la valeur de n dépend des conditions de préparation [24]. X.C. Wang et al [13] ont constaté que n diminue avec l'augmentation de la concentration de Fe, et il varie de 1.87 pour ZnO non dopé à 1.65 pour l'échantillon $\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$. Le même comportement de l'indice de réfraction des films de ZnO dopés au Mn a été observé et attribué à la diminution de la taille des grains avec le dopage au manganèse et à l'accroissement de la transparence optique de ces films minces [25].

Quantitativement, la diffusion de la lumière peut être évaluée par le haze factor, c'est-à-dire le rapport de la transmission diffuse et totale, défini par:

$$H(\lambda) = \frac{T_{diffuse}}{T_{totale}} \quad \text{III.8}$$

Avec :

$$T_{total} = T_{diffuse} + T_{spéculaire} \quad \text{III.9}$$

Généralement, la rugosité et le haze factor sont affectés par la morphologie de la surface. Pour tous les échantillons, le haze factor diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde et avec l'augmentation de la rugosité de surface. Bao-chen. Jiao et al [26] ont observé que le haze factor des films de ZnO non dopés et dopés indium varie de 0 à 0,97 et diminue avec l'augmentation du rapport atomique In/Zn. Différentes valeurs du haze factor ont été obtenues pour les films minces ZnO dopés Al, B et Ga, ceci indique que le haze factor est sensible aux impuretés introduites par un dopage [27]. Les films de ZnO: B ont une morphologie de surface plus rugueuse, des grains pyramidaux plus importants et donc un haze factor plus élevée [28]. La théorie de la diffusion scalaire [29], est une théorie utilisée dans plusieurs travaux pour étudier les surfaces texturées [29]. En se basant sur cette théorie,

nous étudions l'influence de la rugosité de surface des films minces de $Zn_{1-x}Fe_xO$ sur la diffusion de la lumière, en utilisant l'équation III.10.

$$H(\lambda) = 1 - a \exp \left[- \left(\frac{2\pi\sigma_{RMS}C|n_0 - n_1|}{\lambda} \right)^\gamma \right] \quad \text{III.10}$$

Avec n_0 et n_1 les indices de réfraction de l'air et de l'échantillon de ZnFeO et σ_{RMS} la rugosité moyenne quadratique a , C et γ sont les paramètres de l'ajustement. Les Figures 14 et 15 montre la variation du haze factor avec la longueur d'onde pour les échantillons $Zn_{1-x}Fe_xO$ et les courbes ajustées (ligne rouge). Nous avons également constaté que les paramètres de l'ajustement a , C et γ diminuent linéairement avec la rugosité moyenne quadratique (Figure 16). À partir de ces résultats, nous pouvons confirmer que la rugosité des surfaces est la source prépondérante de la diffusion de la lumière par nos couches et la diffusion de la lumière due à l'inhomogénéité peut être négligée.

4.2.2 La réflexion spéculaire

La figure 17 donne la variation de la réflectance spéculaire en fonction de la longueur d'onde et en fonction des angles entre les films et les rayons diffusés, pour les films polycristallins de ZnO dopés Fe pour différentes valeurs de x . La mesure de la réflectance spéculaire est une méthode non destructive pour l'étude des surfaces à l'aide d'une réflexion similaire à celle de la surface brillante d'un échantillon. La réflectance spéculaire se produit lorsque l'angle de rayonnement réfléchi est égal à l'angle d'incidence. La quantité de lumière réfléchie dépend de l'angle d'incidence. Il est clair que la réflectance spéculaire pour les échantillons non dopés et dopés augmente avec l'augmentation de la longueur d'onde. De plus, l'incorporation du dopant Fe dans le réseau ZnO conduit à la diminution de la réflectance diffuse. Le seuil d'absorption change fortement avec l'augmentation des dopants Fe, ce qui indique une forte interaction entre les atomes Zn et Fe [30]. Nous observons que les films de ZnO présentent une réflectance spéculaire très faible dans le domaine UV au-dessous de 370 nm pour $x \leq 0.1$ ce qui indique que le ZnO peut efficacement absorber la lumière UV. La réflectance a des valeurs plus élevées pour 0.07, ce comportement peut être expliqué par la rugosité de surface, comme le confirme les images AFM. Le même comportement a été observé par Trieu Hung Le et al, les films ZnO présentent une faible réflectance diffuse dans le domaine UV au-dessous de 370 nm [31].

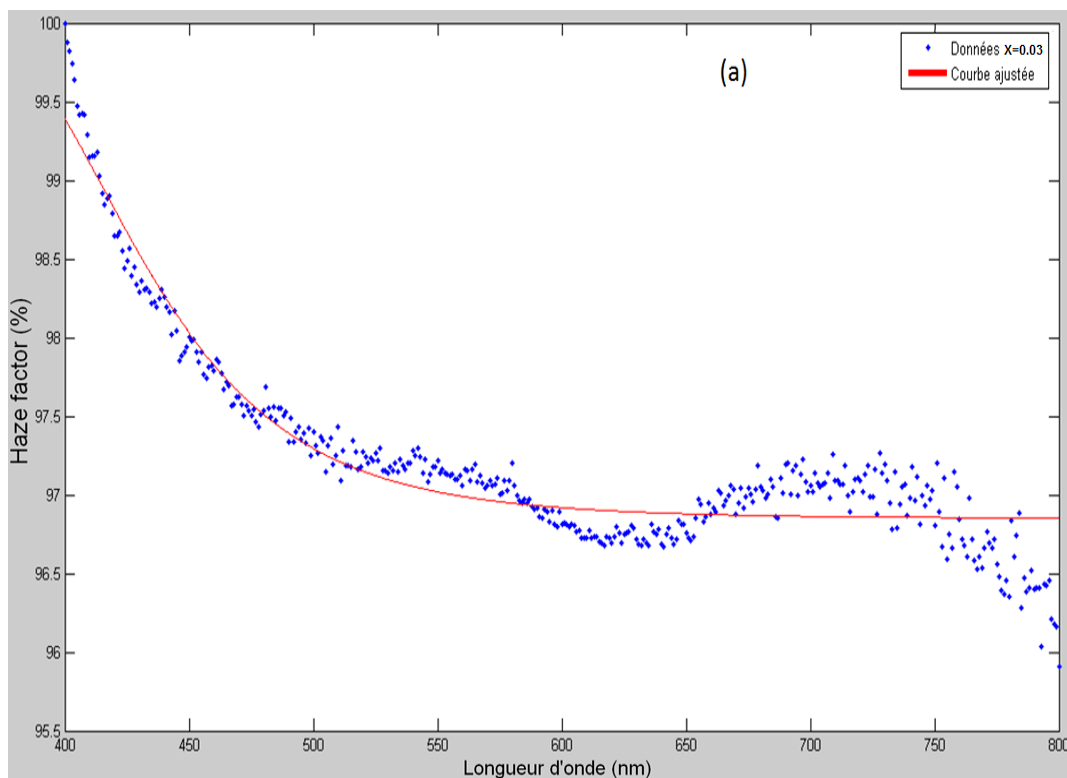


Figure 14a. Variation du haze factor des films $Zn_{1-x}Fe_xO$ pour $x = 0.03$ et l'ajustement des données (ligne rouge) en fonction de la longueur d'onde

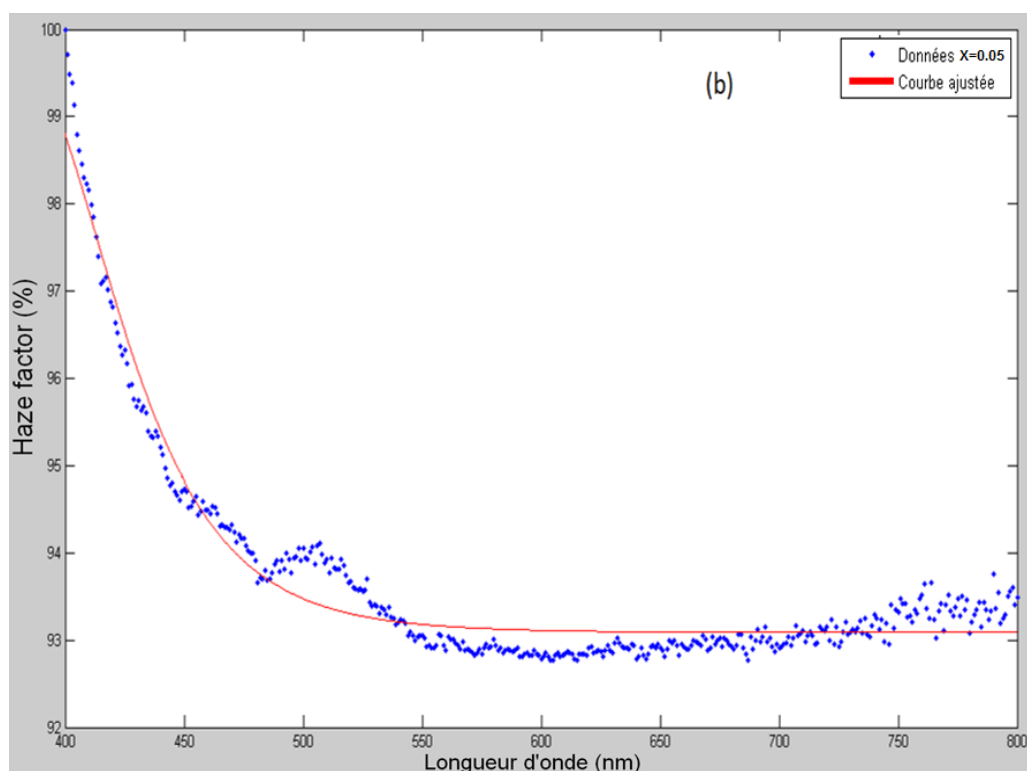


Figure 14b. Variation du haze factor des films $Zn_{1-x}Fe_xO$ pour $x = 0.05$ et l'ajustement des données (ligne rouge) en fonction de la longueur d'onde

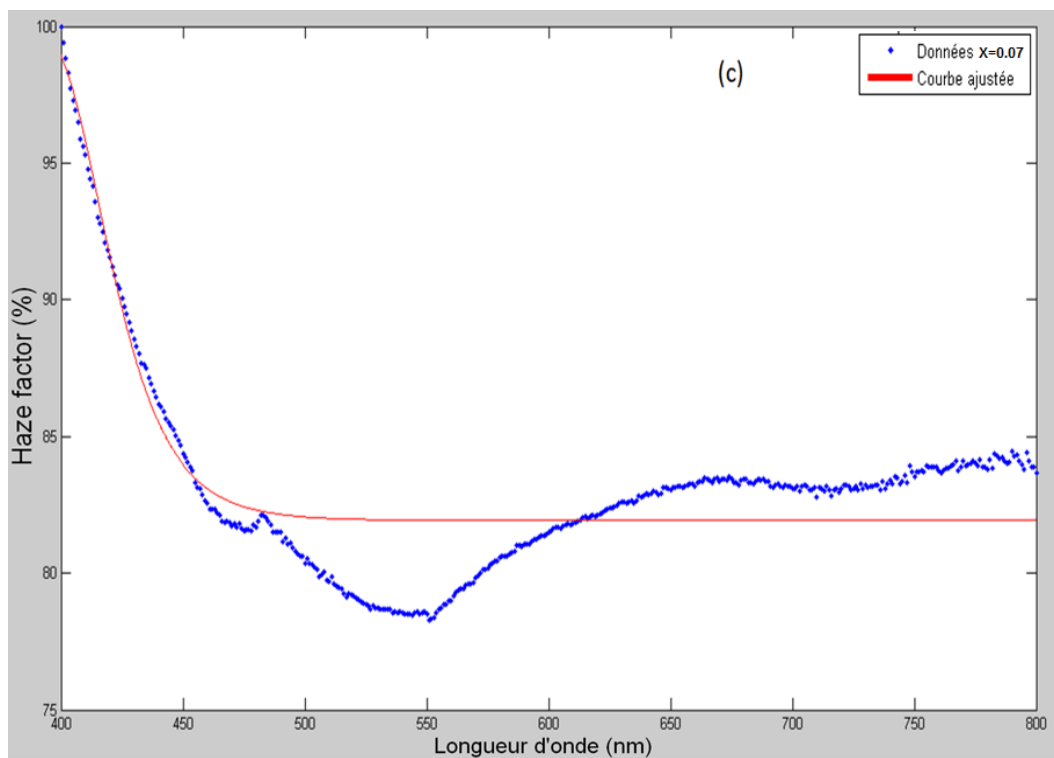


Figure 15a. Variation du haze factor des films $Zn_{1-x}Fe_xO$ pour $x = 0.07$ et l'ajustement des données (ligne rouge) en fonction de la longueur d'onde.

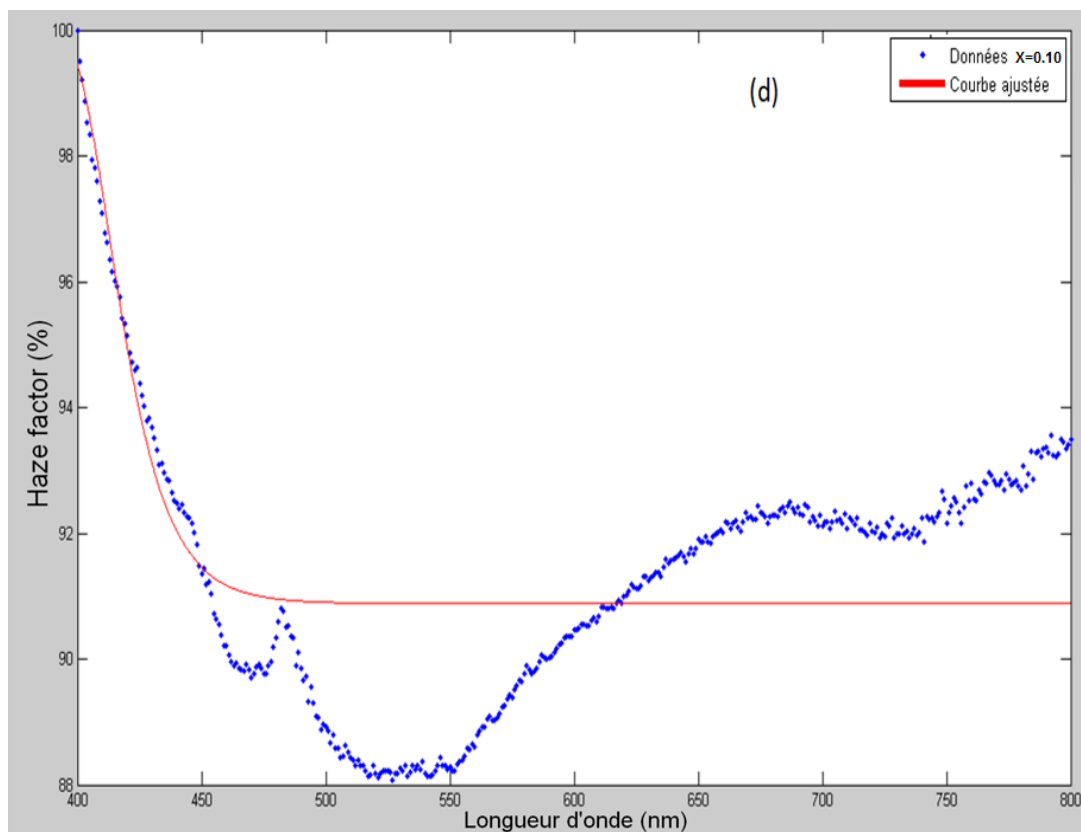


Figure 15b. La variation du haze factor des films $Zn_{1-x}Fe_xO$ avec $x = 0.1$ et l'ajustement des données (ligne rouge) en fonction de la longueur d'onde.

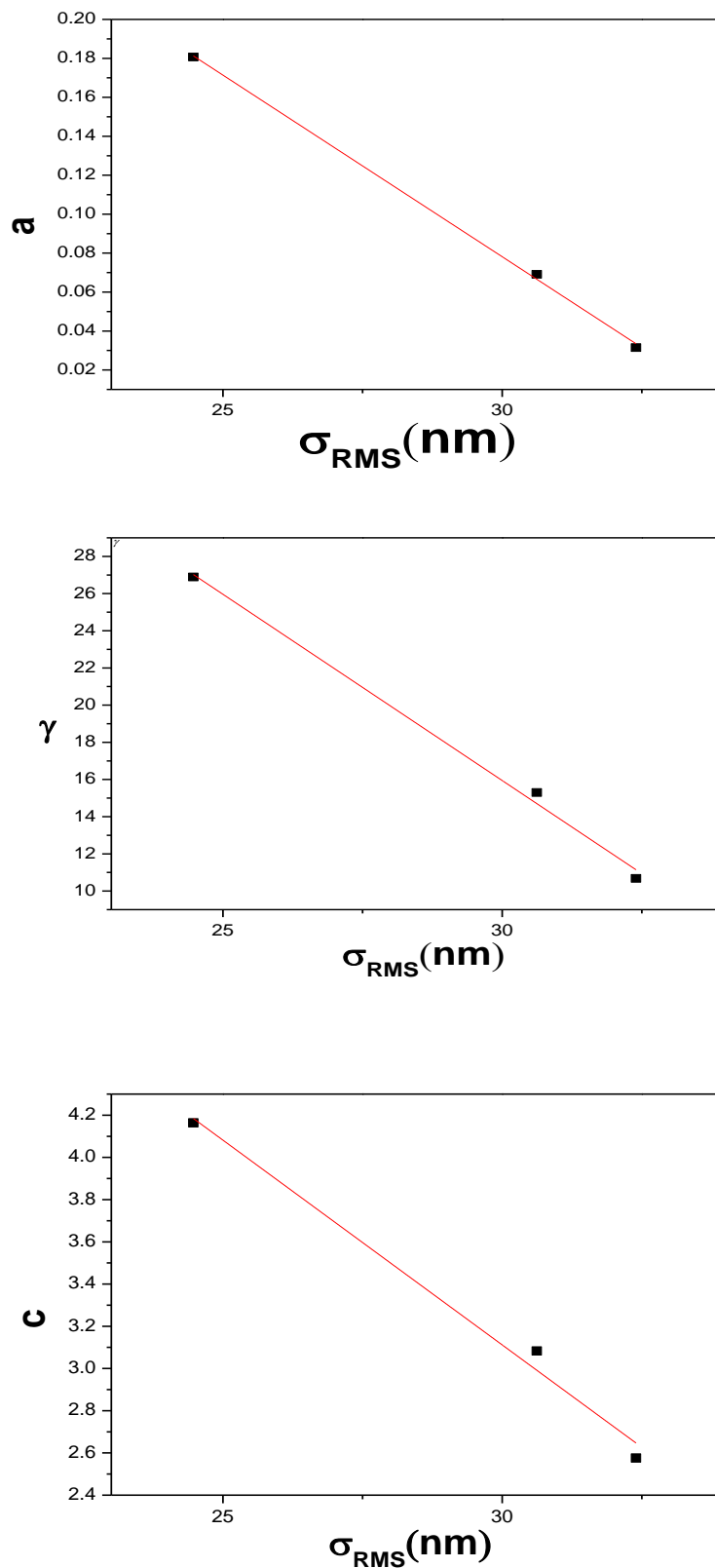


Figure 16. Variation des paramètres d'ajustement (a , C et γ) du haze factor des films $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ en fonction de la rugosité quadratique moyenne (RMS).

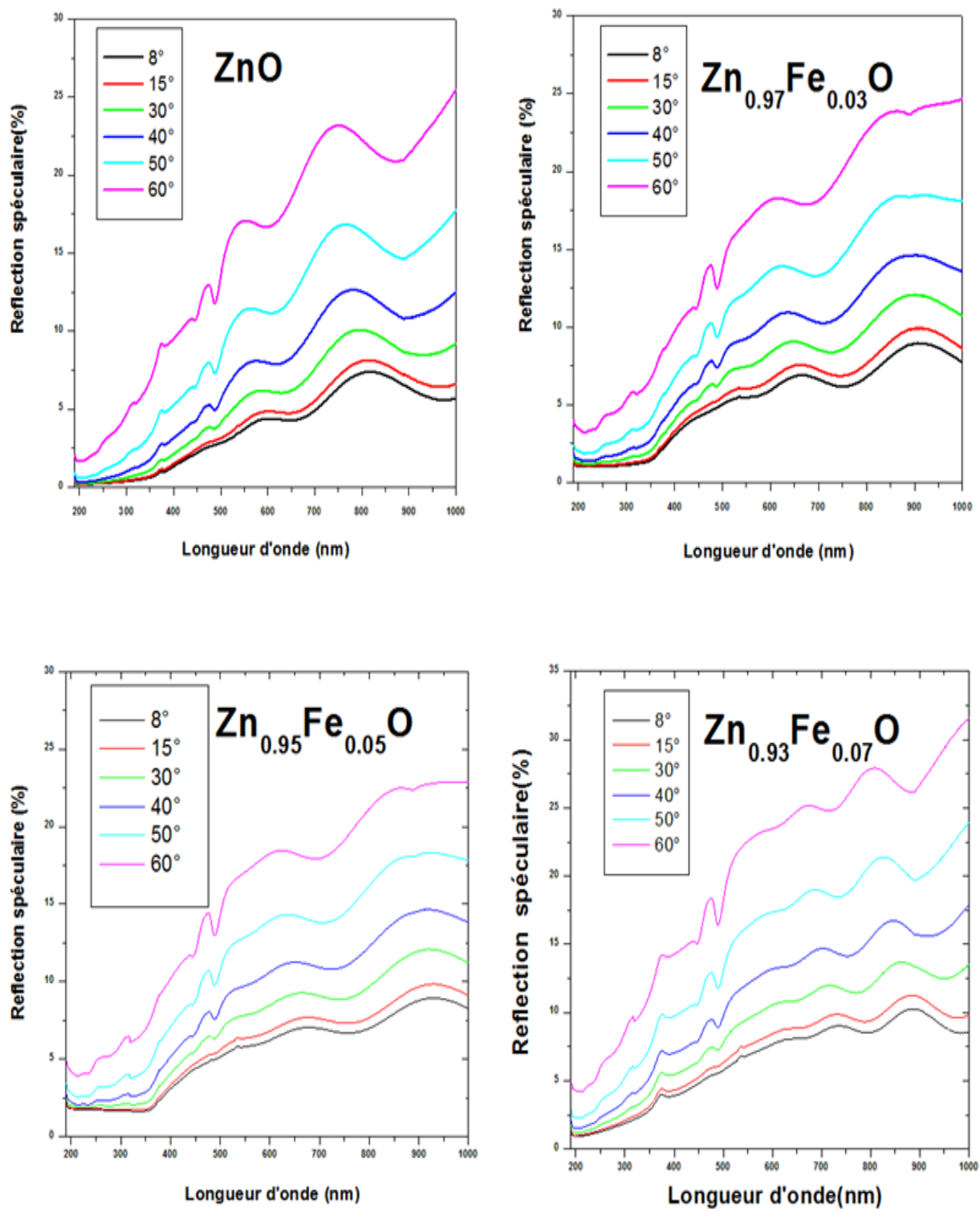


Figure 17. Variation de la réflexion spéculaire des films.

4.2.3 L'absorbance

La figure 18 présente les spectres d'absorption UV-visible des films minces de ZnO dopés au fer déposés sur des substrats en verre. L'absorbance dépend de plusieurs facteurs comme la taille des grains et les lacunes d'oxygène [32]. Pour tous les échantillons on observe un seuil d'absorption situé à 380 nm correspondant au gap de ZnO pur. De plus, dans la région du spectre ultraviolet, le seuil d'absorption se déplace vers le domaine de la lumière visible avec l'augmentation de Fe, ce qui indique que le gap optique de ZnO varie avec la teneur du dopant de Fe. Cette variation est due à l'augmentation des concentrations des porteurs qui mènent à l'effet de Burstein-Moss [30], le même comportement de l'absorption des couches minces de ZnO dopé au fer a été observé par K. Singh et al [33]. Nous observons aussi que l'absorption de tous les films augmente avec l'augmentation de Fe pour $380 \leq \lambda \leq 500$ nm ce qui peut être attribué à l'augmentation de la concentration des défauts introduits par le dopant Fe, ce qui augmente l'absorption des films.

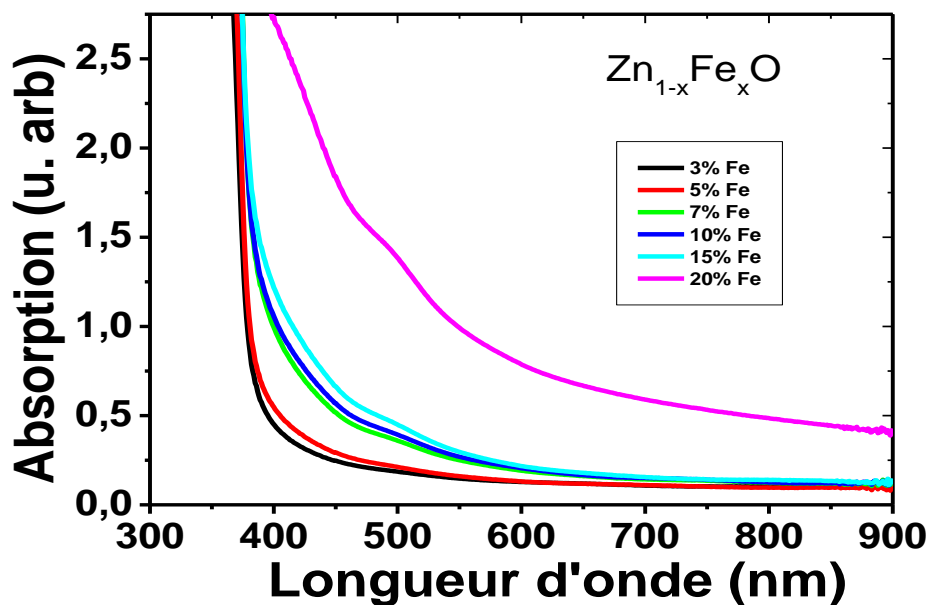


Figure 18. Absorbance des films minces $Zn_{1-x}Fe_xO$ en fonction de la longueur d'onde

Les Tracés de Tauc et les énergies du gap optique (en insert) des couches minces de $Zn_{1-x}Fe_xO$ sont représentées sur la figure 19. Pour un semi-conducteur de gap direct, l'énergie du gap peut être calculée à partir du coefficient d'absorption linéaire $\alpha(h\nu)$ en utilisant les formules suivantes [34-35]:

$$\alpha = \ln(1/T) / d \quad \text{III.11}$$

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} / h\nu \quad \text{III.12}$$

Où A est une constante, $h\nu$ est l'énergie du photon, T est la transmittance total et d est l'épaisseur du film. L'énergie du gap des films a été obtenue en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. Avec l'augmentation de la concentration de Fe, le gap optique diminue de 3.27 pour $x = 0.03$ à 3.25 eV pour $x = 0.15$, ce comportement a déjà été observé pour les films minces ZnO dopés au Fe [36] et au Mn [37] préparés par la technique sputtering. Pour les films de $Zn_{1-x}Fe_xO$, ce comportement est peut-être dû à l'interaction entre les porteurs libres et/ou entre les porteurs libres et les porteurs ionisés.

4.2.4 La Photoluminescence

Pour étudier les propriétés de la photoluminescence des couches minces de ZnO non dopées et dopées Fe, nous avons utilisé deux longueurs d'onde d'excitation 355 nm et 532 nm. La figure 20 montre les spectres de photoluminescence des films de $Zn_{1-x}Fe_xO$ à température ambiante et une excitation de 532 nm. Les spectres montrent deux pics laser, le premier situé à 349 nm et son second ordre situé à 707 nm. Une bande claire d'émission (UV) à 384 nm correspond à l'émission excitonique, c'est-à-dire, à la recombinaison des électrons et des trous à travers la bande interdite de l'échantillon. Le second ordre de cette bande est visible à 770 nm. ZnO est connu par la présence des défauts intrinsèques, à savoir lacunes d'oxygène (V_o), zinc interstitiel (Zn_i), lacunes de zinc (V_{Zn}) et oxygène interstitiel (O_i). Les lacunes d'oxygène (V_o) sont considérées comme des capteurs d'électrons, qui sont bénéfiques pour l'amélioration de la photoactivité. Les spectres montrent aussi une émission jaune verte autour de 530 nm. L'émission verte est attribuée aux lacunes d'oxygène (V_o), au zinc interstitiel (Zn_i) et à la recombinaison d'un trou avec un électron du site vacant d'oxygène [38]. L'émission jaune est attribuée à l'oxygène interstitiel (O_i) [39]. Les intensités de ces émissions diminuent avec l'augmentation de la concentration de Fe, indiquant une perte des lacunes d'oxygène. Le même comportement a été observé sur les couches minces de ZnO dopés Au Fe par S. Yi et al [40] et cette diminution indique que les ions Fe peuvent agir comme des pièges pour les électrons photogénérés afin de favoriser la recombinaison. CS Prajapati et al [14] ont observé deux pics d'émission centrés à 388 nm et 609 nm, le pic d'émission à 388 nm est attribué à la recombinaison des excitons libres et le pic 609 nm correspond aux émissions des niveaux profonds (DL) qui provient des défauts intrinsèques. La figure 21 présente les spectres de photoluminescence obtenus avec une excitation de longueur d'onde de 532 nm. Les spectres montrent une large bande d'émission de PL autour de 707 nm, cette bande est attribuée à la distorsion de réseau ZnO suivant l'axe c à cause des atomes de zinc en position interstitiel Zn_i [41].

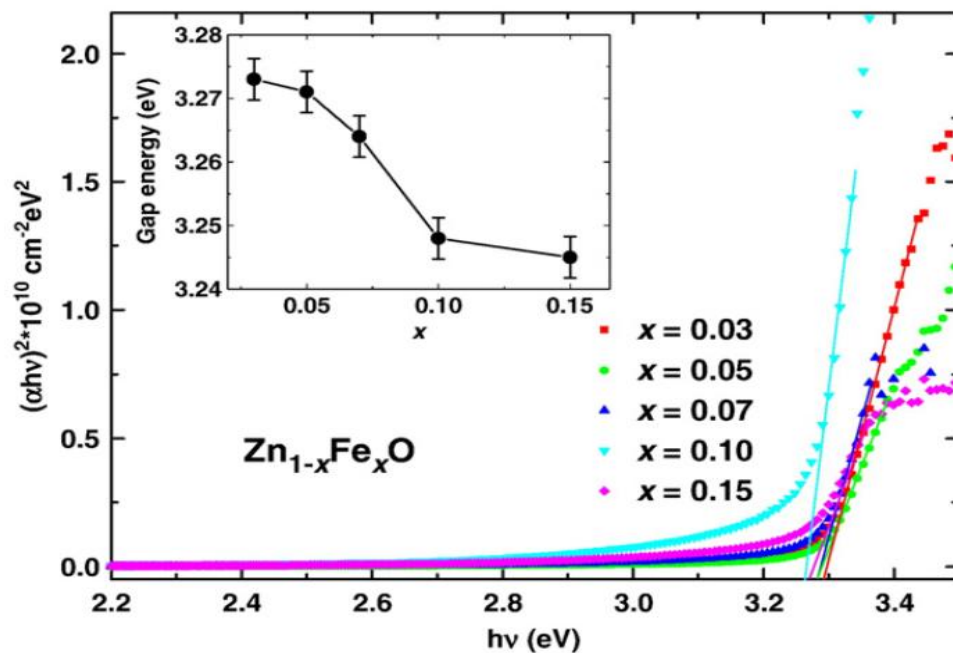


Figure 19. Les tracés de Tauc et l'énergie du gap optique (en insert) des couches minces de Zn_{1-x}Fe_xO.

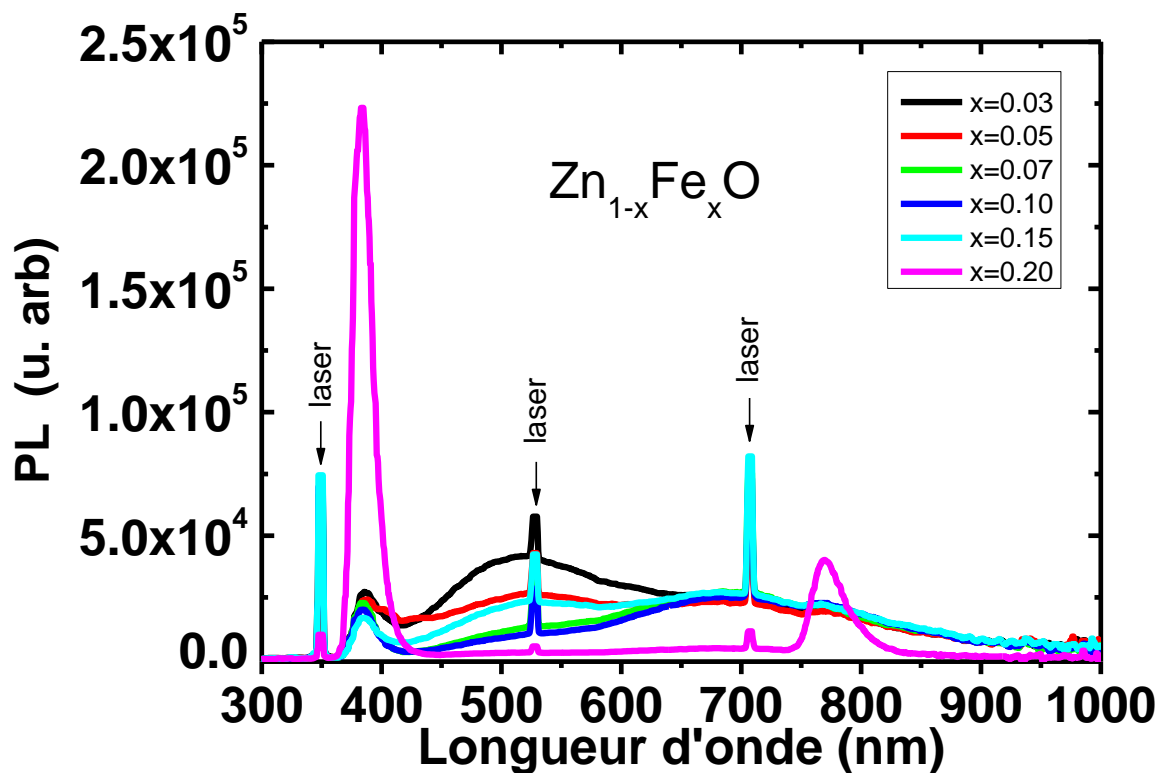


Figure 20. Spectres de la photoluminescence des films Zn_{1-x}Fe_xO avec une excitation de longueur d'onde 355.

On observe également un décalage du pic d'émission à 700 nm, vers les faibles énergies avec l'augmentation de la concentration du Fe.

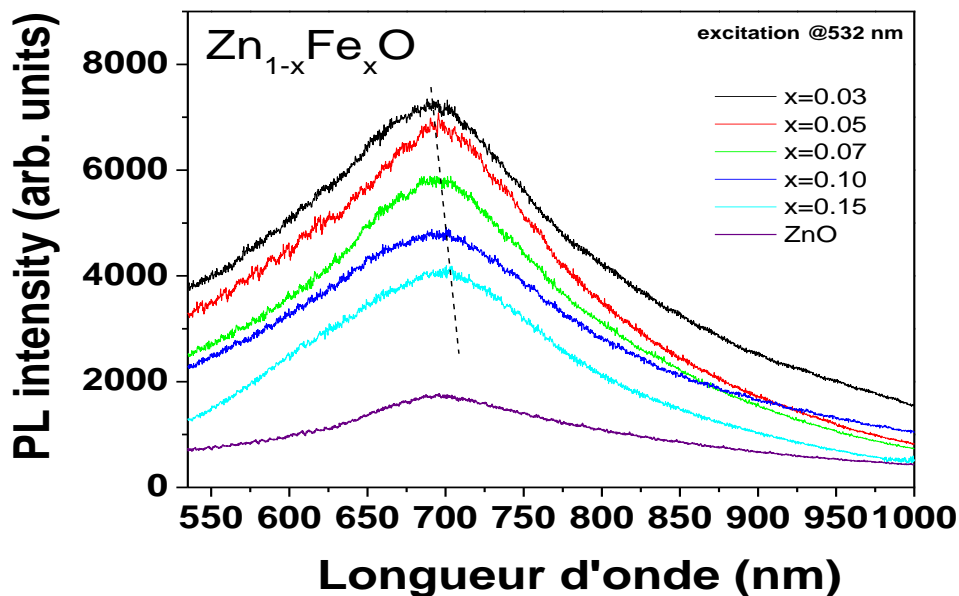


Figure 21. Spectres de la photoluminescence des films $Zn_{1-x}Fe_xO$ avec une excitation de longueur d'onde 532 nm.

4.3 ZnO dopé In

Pour les couches minces $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ nous avons déterminé le gap optique en exploitant les spectres de la transmittance. Nous avons aussi déterminé le signe et la valeur des parties réelles et imaginaires de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre en utilisant la technique à faisceau unique qui a été développée par Sheik-Bahae et al [42], basée sur la distorsion du faisceau spatial. C'est la technique Z-scan que nous avons décrit dans le chapitre 2. Grâce à cette technique nous avons calculé l'indice de réfraction non linéaire n , le coefficient d'absorption non linéaire β_{eff} et la susceptibilité non linéaire. Le faisceau laser CW He-Ne à 633 nm a été focalisé à une taille de spot de 36.78 μm en utilisant une lentille de distance de 5cm. L'approximation de l'échantillon mince est valide car l'épaisseur de l'échantillon est inférieure à la longueur de Rayleigh ZR [42].

4.3.1 La transmittance

Les spectres de la transmittance ultraviolet-visible et les tracés de Tauc des couches minces de $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ sont représentés respectivement sur les figures 22 et 23. Pour un semi-conducteur de gap direct, l'énergie du gap peut être calculée à partir du coefficient d'absorption linéaire $\alpha(h\nu)$ en utilisant les formules III.11 et III.12. Les résultats sont présentés sur le Tableau 9.

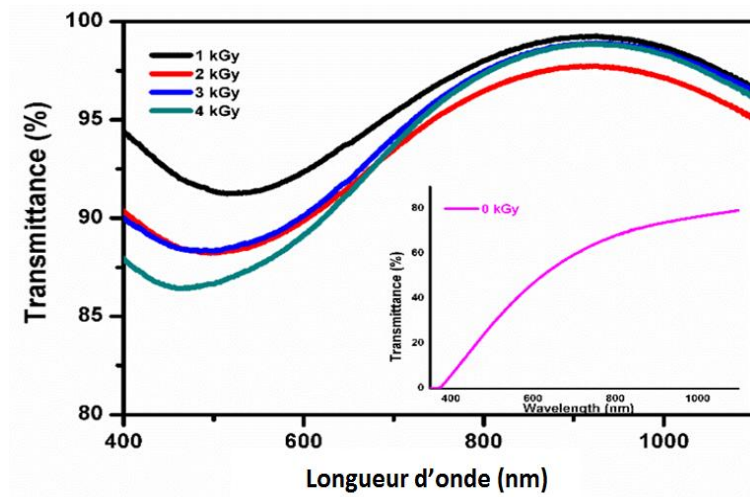


Figure 22. Spectres de transmittance des couches minces $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ irradiées avec différentes doses d'irradiation.

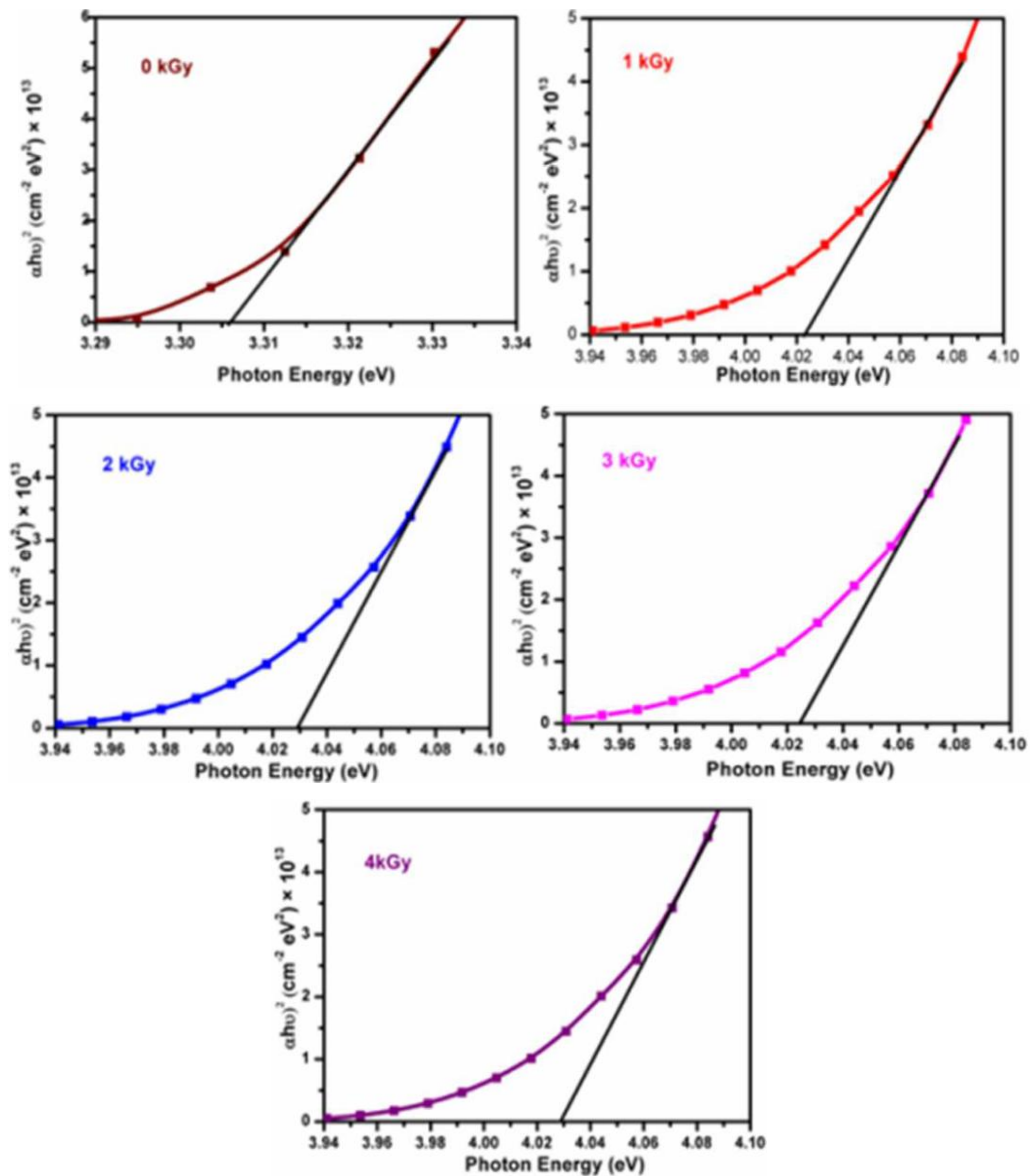


Figure 23. Tracés de Tauc des couches minces $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ irradiées par différentes doses d'irradiation.

Tableau 9. Gap optique des films minces de $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ non irradiée et irradiées avec différentes doses d'irradiation.

Dosage (kGy)	gap (eV)
0	3.30
1	4.02
2	4.03
3	4.02
4	4.03

On observe que le gap optique augmente brutalement de 3.30 eV pour le film mince $ZnInO$ non irradié jusqu'à 4.02 eV pour une dose d'irradiation de 1 kGy en raison du décalage de Burstein-Moss (B-M) qui indique l'impact du faisceau des électrons incident sur le gap optique. De plus, le gap reste constant pour toutes les autres doses d'irradiation. L'augmentation du gap optique peut s'expliquer par l'augmentation de la concentration des porteurs due à l'irradiation par le faisceau des électrons qui déplace le seuil d'absorption vers le domaine UV [43].

4.3.2 L'absorption non linéaire

La figure 24 présente les résultats de la technique Z-scan des films minces $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ irradiés avec différentes doses d'irradiation.

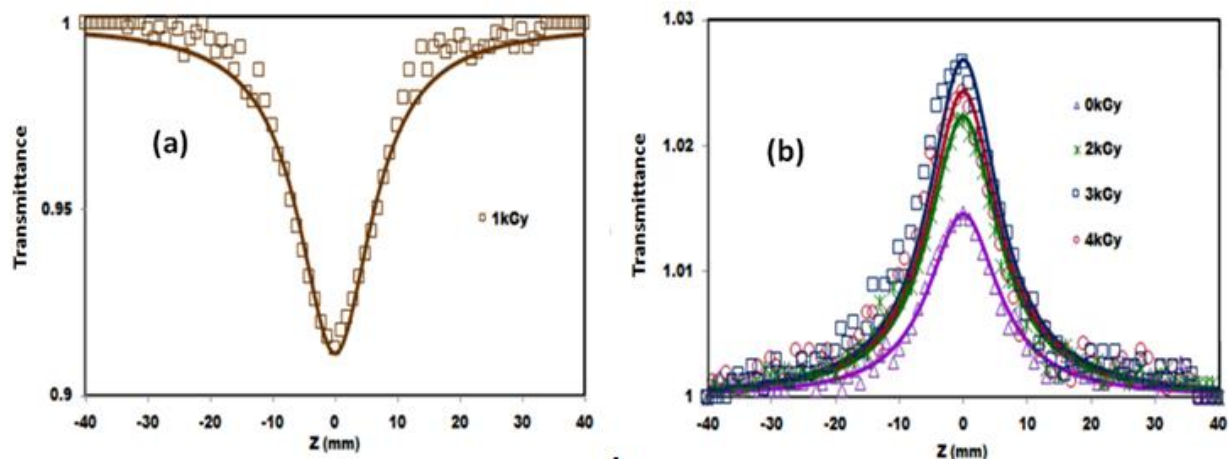


Figure 24. Tracés Z-scan avec ouverture ouverte des couches minces $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ irradiées avec différentes doses d'irradiation (1 kGy, 2 kGy, 3 kGy et 4 kGy).

Au champ éloigné du foyer, l'intensité du laser est faible, puisque le film est déplacé de la position $-Z$ à $+Z$, en passant par le foyer, la transmittance normalisée diminue formant une vallée près du foyer (figure 24(a)). Le comportement de la diminution de la transmittance formant une vallée près du foyer représente l'inverse de l'absorption saturée (RSA) et le pic près du foyer (figure 24(b)) représente l'absorption saturée (SA). Les films minces $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ irradiés à 2 kGy, 3 kGy, 4 kGy présentent l'absorption saturée (SA). Les films $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ irradiés à 1 kGy présentent RSA et le passage de RSA à SA a été observé lorsque la dose d'irradiation passe de 2kGy à 4 kGy. Puisque les films présentent un comportement SA ceci qui confirme l'impact de l'irradiation par faisceau d'électrons sur l'absorption non linéaire. Le basculement du comportement de RSA à SA dans des couches minces pour la même énergie d'entrée et la même longueur d'onde peut être utilisé dans des applications tel que la compression d'impulsion optique, la commutation optique par impulsion laser. La transmission normalisée avec ouverture ouverte est donnée par [44] :

$$T(Z) = 1 - \frac{q_0(Z)}{2\sqrt{2}} \quad \text{III.13}$$

Où q_0 est le facteur libre défini par :

$$q_0(Z) = \frac{\beta_{eff} I_0 L_{eff}}{1 + (Z^2/Z_R^2)} \quad \text{III.14}$$

Où :

- L_{eff} : est la longueur effective du film mince ;
- I_0 : est l'intensité du faisceau laser ;
- Z : est la position de l'échantillon ;
- Z_R : est la longueur de Rayleigh définie par $Z_R = \pi\omega_0^2 / \lambda$ avec ω_0 est la taille du faisceau donnée par $\omega_0 = 2\pi f / \pi r$;
- λ : la longueur d'onde du laser ;
- f : la distance focale de la lentille;
- r : le rayon du faisceau laser .

Les valeurs obtenues du coefficient d'absorption non linéaire β_{eff} des films sont rapportés dans le tableau 10.

4.3.3 L'indice de réfraction non linéaire

La figure 25 montre les Tracés Z-scan avec ouverture fermée des films minces $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ irradiées avec différentes doses d'irradiation. On remarque que tous les échantillons présentent une transmittance maximale (pic) avant le foyer suivi d'un minimum après le foyer indiquant la propriété d'auto défocalisation des films minces irradiés. Les résultats de la transmittance normalisée donnée par la formule III.15 [44], nous ont permis d'évaluer les valeurs et les signes de l'indice de réfraction non linéaire.

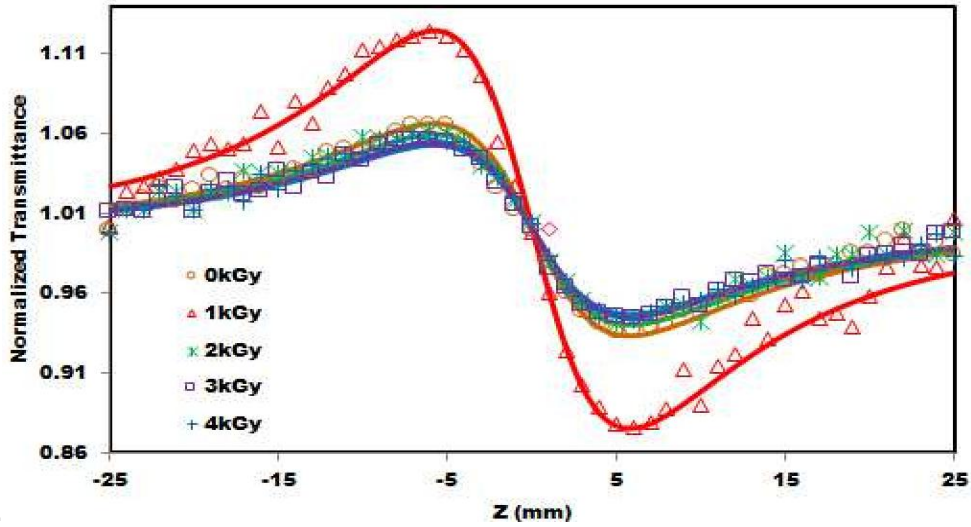


Figure 25. Tracés Z-scan avec ouverture fermée des films minces $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ irradiées avec différentes doses d'irradiation.

$$T(Z) = 1 - \frac{4x\Delta\phi_0}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad \text{III.15}$$

Où $x = Z/Z_R$ et $\Delta\phi_0$ est le déphasage.

Les valeurs de l'indice de réfraction non linéaire des films minces $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ ont été obtenues en utilisant la relation donnée ci-dessous [44] et les données dans le tableau 10.

$$n(esu) = \frac{cn_0\gamma}{40\pi} \quad \text{III.16}$$

Avec :

$$\gamma = \frac{\Delta\phi_0\lambda}{2\pi L_{eff} I_0} \quad \text{III.17}$$

La susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre des films minces $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ est déterminée à partir de l'équation suivante [44]:

$$\chi^{(3)}(esu) = \sqrt{(\chi_R^{(3)})^2 + (\chi_I^{(3)})^2} \quad \text{III.18}$$

$\chi_R^{(3)}$ est la partie réelle et $\chi_I^{(3)}$ est la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$. La susceptibilité est calculée en utilisant l'indice de réfraction non linéaire que nous avons calculé précédemment et le coefficient d'absorption non linéaire β_{eff} . Les résultats sont résumés sur le tableau 10. Il est évident que les échantillons irradiés présentent des valeurs assez élevées de $\chi^{(3)}$ par rapport à des études récemment rapportées [45]. Zing Maung et al ont trouvé que la valeur $\chi^{(3)}$ des échantillons de ZnO dopé à l'Indium non irradiés est très inférieure à celle de l'échantillon étudié [45]. Les valeurs $\chi^{(3)}$ rapportées par Antony et al sur des films minces de ZnO dopés en Al irradiés sont comparables à celle de notre présente étude [46].

Tableau 10. Valeurs des paramètres d'optique non linéaire du troisième ordre des films minces Zn_{0.97}In_{0.03}O irradiés. $\beta_{eff}(\text{cm/W})$, n (esu), $\chi_R^{(3)}$ (esu), $\chi_I^{(3)}$ (esu), $\chi^{(3)}$ (esu).

Dosage (kGy)	$\beta_{eff} \times 10^{-2}$	$n \times 10^{-4}$	$\chi_R^{(3)} \times 10^{-4}$	$\chi_I^{(3)} \times 10^{-4}$	$\chi^{(3)} \times 10^{-4}$
0	-1.32	-4.93	-589	-0.28	5.89
1	7.89	-9.10	-869	1.30	8.79
2	-1.97	-4.36	-4.80	-0.37	4.81
3	-2.37	-4.02	-4.43	-0.45	4.45
4	-2.16	-3.87	-4.26	-0.41	4.27

4.4 Conclusion

Pour les deux systèmes ZnCuO et ZnFeO, les spectres de photoluminescence, ont montré, en plus des pics caractéristiques de la matrice et de l'excitation laser, une large bande centrée dans la gamme des longueurs d'onde du visible, qui est une caractéristique des défauts dans le réseau de ZnO comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc et d'oxygène en position interstitielle. La caractérisation optique UV-visible par spectrophotométrie a montré que toutes les couches minces de ZnO dopées Fe ont une transmittance optique élevée d'environ 80% dans le domaine du visible et l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation du taux de dopage en Fe, ce qui indique une augmentation de la fraction volumique des vides sur la surface des films minces et une augmentation de la concentration des porteurs de charge. Grâce à une modélisation du Haz Factor, nous avons aussi établi que la rugosité de surface est

la source prépondérante dans la diffusion de la lumière par nos couches. L'optique non linéaire a montré que les couches minces de ZnO dopée Cu présentent un certain maximum des coefficients piézooptiques à 0,72 GW/cm² et la valeur maximale est obtenue à 5% de Cu. Les paramètres optiques non linéaire du troisième ordre, des couches minces de ZnInO irradiés avec différentes doses d'énergie (1 kGy, 2 kGy, 3 kGy et 4 kGy), sont très sensibles à la variation de la dose d'irradiation.

5. Propriétés électriques

La résistivité électrique des couches minces de ZnFeO a été mesurée en utilisant la méthode des quatre pointes. Les résultats sont présentés sur le tableau 11.

Tableau 11. Variation de la résistivité électrique des films Zn_{1-x}Fe_xO.

x	ρ ($10^{-3}\Omega.cm$)
0.03	3.54
0.05	27.6
0.07	36.9
0.10	89.0
0.15	163
0.20	180

On constate que la résistivité la plus faible est $3.54 \times 10^{-3} \Omega.cm$ obtenue pour l'échantillon Zn_{0.97}Fe_{0.03}O et la résistivité électrique augmente avec l'augmentation de la concentration de Fe, cette augmentation peut être attribuée au fait que, lorsque les ions Fe sont dissous dans ZnO, ils se comportent comme des donneurs profonds et diminuent la concentration des donneurs intrinsèques. Le même comportement de la résistivité électrique a été observé par C.S. Prajapati et al [14]. Théoriquement, la résistivité électrique diminue avec l'augmentation des tailles des cristallites [47], mais dans le cas des échantillons de ZnO dopés au Fe, une augmentation de de la résistivité électrique a été observée, même quand la taille des cristallites des films augmente [47]. Une autre étude a montré une augmentation de la résistivité électrique dans les films de ZnO dopés par des métaux de transition tels que Ni et Mn [48-49].

REFERENCES DU CHAPITRE 3

- [1] L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, L.K. Ono, B. RoldanCuenya, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, V. Sontea, A. Schulte, *Sens. Actuators A* 189 (2013) 399.
- [2] R.R. Reeber, *J. appl. Phys.* 41(1970)5063.
- [3] S.S. Shinde, P.S. Shinde, S.M. Pawar, A.V. Moholkar, C.H. Bhosale, K.Y, *Solid State Sci.* 10 (2008) 1209.
- [4] P. Scherrer, *Prinzipallemechanismen in Physics, GöttingerNachrichten Math. Phys.* 2 (1918) 98.
- [5] S. Prabahar, M. Dhanam, *J. Cryst. Growth.* 285 (2005) 41.
- [6] P. Ariyakkani, L. Suganya, B. Sundaresan, *J. Alloys. Compd.* 695 (2017) 3467.
- [7] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, and L. Artús, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 165202
- [8] N. Ashkenov, B.N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E.M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 126.
- [9] T. Srinivasulu, K. Saritha, K.T. Ramakrishna Reddy, *Modern Electronic Materials* 3 (2017) 76.
- [10] K. A. Alim, V.A. Fonoberov, M. Shamsa and A. A. Balandina, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 124313.
- [11] A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund, *J. Appl. Physics.* 107 (2010) 071301.
- [12] E. Yun, J.W. Jung, B.C. Lee, M. Jung, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 5130.
- [13] X.C. Wang, W.B. Mi, D.F. Kuang, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 1930.
- [14] C.S. Prajapati, A. Kushwaha, P.P. Sahay, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2687.
- [15] M.L. Mane, S.E. Shirsath, V.N. Dhage, K.M. Jadhav, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 269 (2011) 2026.
- [16] S. Shukla, S. Seal, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2004) 125.
- [17] K. Siraj, K. Javaid, J.D. Pedarnig, M.A. Bodea, S. Naseem, *J. Alloys. Compd.* 563 (2013) 280.
- [18].V. Kityk, A. Migalska-Zalas, J. Ebothe, A. Elchichou, M. Addou, A. Bougrine, A.Ka. Chouane, *Cryst. Res. Technol.* 37 (2002) 340.
- [19] V.T. Adamiv, Ya.V. Burak, I.V. Kityk, J. Kasperczyk, R. Smok, M. Czerwinski, *Opt. Mater.* 8 (3) (1997) 207.
- [20] K.R. Philippe auguste, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale STIM sciences et technologies de l'information et de mathématiques (2012).
- [21] C. Gümüş, C. Ulutaş, Y. Ufuktepe, *Opt. Mater.* 29 (2007) 1183.
- [22] E. R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, CRS Press (1975).
- [23] Q. H. Li, D. Zhu, W. J. Liu, Y. Liu, X.C. Ma, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2922.
- [24] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films.* 165 (1999) 348.
- [25] R. Mimouni, O. Kamoun, A. Yumak, A. Mhamdi, K. Boubaker, P. Petkova, M. Amlouk, *J. Alloys. Compd.* 645 (2015) 100.
- [26] B. Jiao, X. Zhang, C. Wei, Q. Huang, X. Chen, Y. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* 279 (2013) 464.

- [27] J. Nomoto, Y. Nishi, T. Miyata, T. Minami, *Thin Solid Films*. 534 (2013) 426.
- [28] Y. H. Heo, D.J. Youn, H. Lee, S. Lee, H.M. Lee, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 122 (2014) 107.
- [29] D. Canteli, J.M. López, S. Lauzurica, M. Llusçà, M.I. Sánchez-Aniorte, J. Bertomeu, M. Morales, C. Molpeceres, *Energy Procedia*. 84 (2015) 78.
- [30] C. Aydin, M.S. Abd El-sadek, K. Zheng, I.S. Yahia, F. Yakuphanoglu, *Opt. Laser. Technol.* 48 (2013) 447.
- [31] T.H. Le, A.T. Bui, T.K. Le, *Powder. Technol.* 268 (2014) 173.
- [32] M.M. Hassan, W. Khan, A. Azam, A.H. Naqvi, *Journal of Lumin.* 145 (2014) 160.
- [33] K. Singh, V. Devi, R. Dhar, D. Mohan, *Superlattices and Microstruct.* 85 (2015) 433.
- [34] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductor* (London: Plenum) (1974).
- [35] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford: Clarendon), 1979.
- [36] Z.C. Chen, L.J. Zhuge, X.M. Wu, Y.D. Meng, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 5462.
- [37] J. Alaria, M. Bouloudenine, G. Schmerber, S. Colis, A. Dinia, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08M118.
- [38] J. A. Mary, J.J. Vijaya, M. Bououdina, L.J. Kennedy, J.H. Daie, Y. Song, *Physica. B* 456 (2015) 344.
- [39] A.B. Djurišić, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, *Prog. Quant. Electron.* 34 (2010) 191.
- [40] S. Yi, J. Cui, S. Li, L. Zhang, D. Wang, Y. Lin, *Appl. Surf. Sci.* 319 (2014) 230.
- [41] D. Zwingel, *J. of Luminescence* 5 (1972), 385.
- [42] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, and E.W. Van Stryland, *Optics Letters*. 14 (1989) 955.
- [43] P Raghu, N. Srinatha, C.S. Naveen, H.M. Mahesh, B. Angadi, *J. Alloys. Compd.* 694 (2017) 68-75.
- [44] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland. 26 (1990) 760.
- [45] Z. Maung Htwe, Y. Zhang, C. Bao Yao, H. Li, H.Y. Li, P. Yuan, *Opt. Mater.* 52 (2016) 6.
- [46] A. Antony, S. Pramodini, P. Poornesh, I.V. Kityk, A.O. Fedorchuk, G. Sanjeev. *Opt. Mater.* 62 (2016) 64.
- [47] A.P. Rambu, V. Nica, M. Dobromir, *Superlattices and Microstruct.* 59 (2013) 87.
- [48] A. Yildiz, B. Kayhan, B. Yurduguzel, A.P. Rambu, F. Iacomi, S. Simon, *Sci: Mater. Electron.* 22 (2011) 1473.
- [49] G.G. Rusu, P. Gorley, C. Baban, A.P. Rambu, M. Rusu, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 12 (2010) 895.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons déterminé les propriétés structurales, morphologiques, optiques, piézo-optiques et électriques des couches minces de ZnO dopées avec différents métaux de transition à savoir le cuivre, le fer et l'indium. Tous les échantillons ont été déposés sur des substrats en verre par la technique "spray" à une température de 350°C. L'analyse des propriétés de ces échantillons a été effectuée par différentes techniques de caractérisations. Pour le système $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($0 \leq x \leq 0.2$), les diffractogrammes de rayons X ont montré une croissance polycristalline où tous les pics observés correspondent à la structure hexagonale wurtzite de ZnO avec une orientation préférentielle le long de la direction [002]. Les paramètres a et c sont constants, ce qui indique que la substitution des atomes de zinc par les atomes de Fe ne modifie pas la structure cristalline de ZnO. La taille des grains D , le coefficient de texture T_c , la densité de dislocation δ , le nombre de cristallites par unité de surface N et le stress ε restent constants pour $x \leq 0.07$. Ceci indique que l'incorporation d'une faible quantité de fer dans la matrice ZnO ne modifie pas les propriétés structurales du réseau par rapport au ZnO non dopé. Ces mêmes paramètres sont largement modifiés pour $x \geq 0.10$. Cette variation est due au fait que les atomes de fer peuvent occuper les sites interstitiels du réseau ZnO conduisant à des effets de réorientation. La caractérisation optique UV-visible par spectrophotométrie a montré que toutes les couches minces de ZnO dopées au Fe ont une transmittance optique élevée d'environ 80% dans le domaine du visible. Pour la première fois, nous avons établi l'évolution de l'indice de réfraction n en fonction du pourcentage en fer dans l'intervalle $0 \leq x \leq 0.1$. L'indice de réfraction diminue avec l'augmentation du taux de dopage en Fe, ce qui indique une augmentation de la fraction volumique des vides sur la surface des films minces et une augmentation de la concentration des porteurs de charge. Grâce à une modélisation du Haz Factor, qui est le rapport entre la transmittance diffuse et totale, nous avons aussi établi que la rugosité de surface de nos couches est la source prépondérante dans la diffusion de la lumière. Les spectres de photoluminescence, ont montré, en plus des pics caractéristiques de la matrice et de l'excitation laser, une large bande centrée dans la gamme des longueurs d'onde du visible, qui est une caractéristique des défauts dans le réseau de ZnO comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc et d'oxygène en position interstitielle. Les mesures électriques d'effet Hall ont montré que les couches minces de ZnO non dopées et dopées au fer présentent une conductivité électrique de type n et les meilleures valeurs de la résistivité électrique sont de l'ordre de $10^{-3} \Omega.cm$ obtenues dans les couches de ZnO dopé à 3 % Fe. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles

obtenues pour des couches minces synthétisées par des techniques plus sophistiquées et nécessitant le vide.

De point de vue structural, les couches minces de $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.15$), possèdent également la structure hexagonale wurtzite de ZnO avec une orientation préférentielle le long de la direction [002]. Avec l'augmentation de la concentration de Cu, on constate un léger décalage du pic (002) vers les petits angles par rapport au film de ZnO non dopé, ce qui implique une augmentation du paramètre c du réseau hexagonal. Le coefficient de texture T_c et la taille des grains diminuent avec le taux de substitution x . Comme pour les couches minces $Zn_{1-x}Fe_xO$ cette diminution est attribuée à des effets de réorientation. L'analyse de la surface des couches minces de ZnO dopé Cu par microscopie à force atomique (AFM), a montré que la rugosité de la surface est affectée par le dopage. Les spectres de photoluminescence présentent eux aussi une large bande centrée dans la gamme des longueurs d'onde du visible, qui est due aux émissions attribuées aux défauts de ZnO comme les niveaux profonds des lacunes d'oxygène V_O dans la matrice ZnO, les atomes de zinc Zn_i et d'oxygène O_i en position interstitielle. Cette large bande diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration de Cu, indiquant une perte des lacunes d'oxygène. L'optique non linéaire a montré que les couches minces de ZnO dopées au Cu présentent un maximum des coefficients piézooptiques à $0,72 \text{ GW.cm}^{-2}$ et la valeur maximale est obtenue à 5% de Cu.

Les diffractogrammes de rayons X des films minces ZnO dopé indium non irradiée et irradiées avec différentes doses d'irradiation (1 kGy, 2 kGy, 3 kGy et 4 kGy), montrent un changement de la structure wurtzite des couches minces $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ en blende puis en wurtzite de ZnO qui est dû à l'irradiation par le faisceau d'électrons. Les images AFM, ont montré que la rugosité augmente pour les valeurs élevées de la dose d'irradiation, cette augmentation est probablement liée à l'augmentation de la taille des grains ZnO à cause de l'effet de recuit lorsque l'énergie d'irradiation varie de 1 kGy à 4 kGy. Le gap optique augmente brutalement de 3.30 eV pour le film mince $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ non irradié jusqu'à 4.02 eV pour les échantillons irradiés. L'augmentation du gap optique peut s'expliquer par l'augmentation de la concentration des porteurs due à l'irradiation par le faisceau des électrons qui déplace le seuil d'absorption vers le domaine UV. L'indice de réfraction non linéaire et la susceptibilité non linéaire du troisième ordre des couches minces de $Zn_{0.97}In_{0.03}O$ irradiés avec différentes doses d'énergie, sont très sensible à la variation de la dose d'irradiation.

L'ensemble des résultats obtenus pour les trois systèmes fait d'eux des candidats potentiels pour développer de nouveaux dispositifs optiques et optoélectroniques intégrés.

Annexe

1. Publications

1- Optically stimulated piezooptical effects in Cu-doped ZnO films.

E.M. El Jald, V.A. Franiv, A. Belayachi, M. Abd-Lefdil, Optik 124 (2013) 6302 – 6304.

2-Tuning the third-order nonlinear optical properties of In:ZnO thin films by 8MeV electron beam irradiation

Nayana Shettigar, S. Pramodini, I.V. Kityk, M. Abd-Lefdil, E.M. Eljald, M. Regragui, Albin Antony, Ashok Rao, Ganesh Sanjeev, K.C. Ajeyakashi, P. Poornesh, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 110 (2017) 260 - 265.

3- Effect of Fe Doping on structural, Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Films.

El Mustapha El jald, Ibrahim Soumaharo, Guy Schmerber, Aziz Dinia, Zouheir Sekkat, Mohamed Regragui, Azzam Belayachi, Mohammed Abd-Lefdil, IEEE Xplore. International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC'17). (2017)

4- Investigation of structural and optical properties of iron doped zinc oxide thin films

El Mustapha El Jald, Manale Battas, Ibrahima Soumahoro, Guy Schmerber, Mohamed Regragui, Azzam Belayachi, Aziz Dinia, Mohammed Abd-Lefdil (2020)(En préparation).

2. Participations

1- Participation in Workshop on Solar Energy: Renewable Energy Education for Sustainable Future October 28-29 (2014). Rabat, Morocco.

2- Participation in 7th African Laser Centre Annual Workshop and 3rd Moroccan Days on Nanoscience and Nanotechnology.

3- participation à la 5^{ème} édition des doctoriales FSR 2016 “Recherche scientifique Eco-Innovatrices: Acquisition du Savoir et Perfectionnement des Compétences’.

3. Formations

1- Maîtrise des outils de recherche et d'accès à la documentation scientifique.

2- Cours général de propriété intellectuelle.

3- Management des organisations : l'essentiel des concepts et des pratiques.

4- La méthodologie de recherche.

5- Entrepreneuriat.

6- La pédagogie universitaire.

