

UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL
FACULTÉ DES SCIENCES
RABAT



N° ordre : 2604

THÈSE DE DOCTORAT
en cotutelle internationale avec :
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Présentée par

Ibrahima SOUMAHORO

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

**Elaboration et caractérisation des couches minces
de ZnO dopées au molybdène et à l'ytterbium,
pour des applications photovoltaïques**

Soutenue le **29 octobre 2012**

Devant les membres du jury

Président :

Abdelilah BENYOUSSEF P.E.S. Faculté des Sciences de Rabat

Examineurs :

Daniel LINCOT Directeur de Recherche Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Mounir FAHOUME P.E.S. Faculté des Sciences de Kénitra

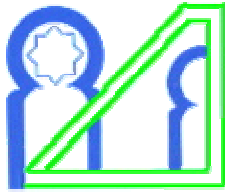
Abdelilah SLAOUI Directeur de Recherche Université de Strasbourg

Mohammed ABD-LEFDIL P.E.S. Faculté des Sciences de Rabat

Aziz DINIA P.E.S. Université de Strasbourg

Najem HASSANAIN P.E.S. Faculté des Sciences de Rabat

Faculté des Sciences, 4 Avenue Ibn Battouta B.P. 1014 RP, Rabat – Maroc
Tel +212 (0) 37 77 18 34/35/38, Fax : +212 (0) 37 77 42 61, <http://www.fsr.ac.ma>



UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL
FACULTÉ DES SCIENCES
RABAT



THÈSE DE DOCTORAT
en cotutelle internationale avec :
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Présentée par

Ibrahima SOUMAHORO

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

**Elaboration et caractérisation des couches minces
de ZnO dopées au molybdène et à l'ytterbium,
pour des applications photovoltaïques**

Soutenue le **29 octobre 2012**

Devant les membres du jury

Président :

Abdelilah BENYOUSSEF P.E.S. Faculté des Sciences de Rabat

Examineurs :

Daniel LINCOT Directeur de Recherche Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Mounir FAHOUME P.E.S. Faculté des Sciences de Kénitra

Abdelilah SLAOUI Directeur de Recherche Université de Strasbourg

Mohammed ABD-LEFDIL P.E.S. Faculté des Sciences de Rabat

Aziz DINIA P.E.S. Université de Strasbourg

Najem HASSANAIN P.E.S. Faculté des Sciences de Rabat

À ma mère

Je voudrais dédier ce manuscrit à ma défunte très chère et tendre mère, que son âme repose en paix. Que le Tout - Puissant et le très sachant Allah, ait pitié de son âme et qu'Il nous bénisse tous autant que nous sommes (amine).

À mes parents

Une pensée affectueuse pour mes parents pour m'avoir apporté leur soutien infailible, constant et pour leurs efforts qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici.

Je voudrais tout simplement vous dire, quelques soient l'endroit où vous vous trouvez, vous me manquez.

Je vous aime affectueusement !!!

Remerciements

Ce travail de recherche est le fruit d'une collaboration effectuée entre : l'Université Mohamed V Agdal Rabat (avec *Laboratoire de Physique des Matériaux (L.P.M)* de la Faculté des Sciences de Rabat) et l'Université de Strasbourg (avec l'*Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (I.P.C.M.S)*).

Je tiens d'abord à remercier très chaleureusement mon directeur de thèse Aziz DINIA, pour son aide, sa confiance, ses conseils avisés et son soutien durant toutes ces quatre dernières années, je voudrais particulièrement lui exprimer toute ma gratitude et ma plus vive reconnaissance. Ensuite je remercie mon co-directeur de thèse Najem HASSANAIN, pour sa disponibilité et son soutien tout au long de cette thèse. Enfin je remercie respectivement le responsable du *Laboratoire de Physique des Matériaux (L.P.M)* Mohammed ABD-LEFDIL et le directeur de l'*Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (I.P.C.M.S)* Marc DRILLON, qui ont eu l'amabilité de m'accueillir et fournir le cadre nécessaire à la réalisation de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury : d'abord à Abdelilah BENYOUSSEF qui me fait l'honneur de présider ce jury, ensuite à Daniel LINCOT et Mounir FAHOUME qui me font l'honneur d'accepter la charge de rapporteurs de thèse, puis à Abdelilah SLAOUI et Mohammed ABD-LEFDIL qui ont accepté d'être les examinateurs de ce jury.

Mes vifs remerciements s'adressent à Amal BERRADA, Malgré que son encadrement ne soit pas officiellement reconnu, pourtant il a été l'une des pièces maîtresses dans l'aboutissement de cette thèse. Merci pour le travail de sentinelle, effectué avec beaucoup d'intérêt, pour tous les égards et la disponibilité dont il n'a cessé de me combler. Ses conseils et ses encouragements m'ont constamment soutenu dans mes travaux. Merci encore pour la confiance accordée.

Je remercie Abdelilah SLAOUI pour son accueil à plusieurs reprises dans son équipe de l'InESS. Ces travaux de recherche ont également bénéficié des compétences scientifiques de Silviu COLIS à qui j'adresse mes sincères remerciements, sa disponibilité et son professionnalisme contagieux m'ont été très précieux tout au long de ce travail et ce fut pour moi un réel plaisir de travailler à ses côtés. J'exprime ma gratitude à Guy SCHMERBER, tout d'abord pour son dynamisme, sa confiance, pour ses encouragements et son aide à tout instant, que ce soit pour toutes les manip à effectuer ou dans la correction de mes articles et posters. Mais, aussi pour ses précieuses remarques et suggestions.

Je remercie Geneviève POURROY pour m'avoir accueilli au sein de son département de chimie des matériaux inorganiques.

Les collaborations extérieures et intérieures très fructueuses sont l'œuvre de : Dominique MULLER de l'InESS, pour les mesures de RBS, mais aussi dans l'interprétation de ces mesures. Gérard FERBLANTIER de L'InESS, à qui je suis reconnaissant de m'avoir donné accès à leurs installations et pour les discussions scientifiques fructueuses que nous avons eu à partager. Hervé RINNERT de l'Institut Jean Lamour à l'Université de Nancy, pour ces précieuses mesures de photoluminescence. Julien PETERSEN du Laboratoire de technologies industrielles du centre de recherche publique Henri TUDOR de Luxembourg pour les mesures XPS. Corinne ULHAQ-BOUILLET pour les observations de microscopie électronique en transmission. Cédric LEUVREY pour les analyses de microscopie électronique à balayage. Sophie BARRE pour les mesures de microscopie à force atomique.

À toi Sylvie MAINGÉ, je tiens à te remercier pour ta grande disponibilité, ton aide dans l'organisation des missions, ton investissement et ta gentillesse.

J'adresse ma sincère reconnaissance aux professeurs Fouzia CHERKAOUI EL MOURSLI, Azzam BELAYACHI, Mohammed LOGHMARTI et Fouad CHRAIBI de la Faculté des Sciences de Rabat dont leur disponibilité, leur compétence et leur enthousiasme m'ont été d'une aide capitale. Mes remerciements vont également à tout le personnel et collègue du Laboratoire de Physique des Matériaux de la Faculté des Sciences de Rabat. En particulier à, Oumaima CHAOUKI, Yousra BELGHAZI, Ait Aouaj MOUNIR, Abdeslam DOUAYAR, Abderrahim EL ALLATI et Hassan EL CHERKAOUI, je vous dis merci.

Je voudrais rendre un vibrant hommage à l'État de Côte d'ivoire pour avoir financé cette thèse.

A travers ces quelques lignes, je voudrais évoquer tous ceux qui de près ou de loin, par leurs conseils, par leur compétence ou tout simplement par leur chaleur humaine, ont contribué au bon déroulement de cette thèse : Delphine TOULEMON, Aurélie WALTER, Reda MOUBAH, Dris IHIAWAKRIM, Duval M'BONGO, Laï TRUONG-PHOC, Selim AZZOUNI, Laurent SCHLUR, Matteo BALESTRIERI, Marc LENERTZ, Zo RAOLISON, Walid BAAZIZ, Julien JOUHANNAUD.

Je tiens également à remercier l'ensemble des personnes du groupe DCMI pour leur bel état d'esprit d'équipe, leur aide précieuse et leur bonne humeur communicative.

Pour finir je voudrais remercier très affectueusement ma famille, mes proches et mes ami(e)s. Que leur patience, leur soutien moral et spirituel sans faille soient gratifiés.

RÉSUMÉ

L'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO transparentes conductrices dopées à l'Ytterbium (Yb : terre rare) et dopées au Molybdène (Mo : métal de transition), s'inscrit dans le développement de la filière solaire photovoltaïque (PV) pour les énergies renouvelables.

Sous forme de couche mince, ZnO a été déjà préparé par plusieurs techniques telles l'ablation laser, le spray pyrolyse, le sol-gel ou la pulvérisation cathodique. Dans tous les cas les expériences montrent que les couches sont très résistives.

Les couches minces de ZnO non dopé et dopé au Mo sont déposées par la technique de sputtering RF sur des substrats de verre et de silicium (Si) à 30 et à 300°C. Les caractérisations structurales par DRX et par MET ont montré une croissance polycristalline et une structure hexagonale de type würtzite avec une orientation préférentielle suivant la direction [002]. Les observations en vue plane et transversale en MET ont montré que les films présentent une croissance colonnaire. Les analyses RBS ont montré que le molybdène est réparti uniformément sur l'ensemble de l'épaisseur du film avec une concentration en accord avec la valeur nominale. Le MEB et l'AFM montrent que le dopage Mo à une réduction de la taille des grains et la rugosité de surface. Les états de valences atomiques (Zn, O, Mo) ont été étudiés par XPS. Elles ont montré la présence du Mo sous les degrés d'oxydation 5+ et 6+. Les mesures UV-Visible ont également révélé que, toutes les couches minces ont une transmission élevée d'environ 80% dans la région visible, avec une chute brutale de l'absorption à 380 nm environ autour de la bande interdite de ZnO. Elles ont permis d'estimer le gap des échantillons qui diminue quand on augmente la concentration en Mo, de 3.26 eV pour un film de ZnO non dopé à 3.23 eV pour $Zn_{0.98}Mo_{0.02}O$. Les mesures d'effet Hall à 30°C ont permis de montrer que la conduction est de type n pour toutes les couches, qu'elles soient dopées ou non. Elles montrent que le dopage augmente la concentration de porteurs. En conséquence, la résistivité du ZnO, qui est relativement élevée ($\approx 96 \pm 5 \Omega.cm$), diminue d'environ deux ordres de grandeur avec l'insertion de 2 % de Mo dans la matrice.

Dans le cas de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05), elles ont été réalisées par la technique « spray pyrolyse » sur des substrats de verre chauffés à 350°C. La DRX a permis de montrer des couches minces présentant une structure hexagonale wurtzite et polycristalline. Les mesures UV-Visible, ont montré que les échantillons ont une transparence comprise entre 75 et 90%. L'observation à travers les mesures PL, d'un pic bien défini dans le domaine infrarouge centré autour de 980 nm, correspond à la transition entre les niveaux électroniques $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} confirmant qu'il y a un transfert énergétique efficace de photons entre la matrice de ZnO et l'ion Yb^{3+} . Les résultats de mesures PL 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 validée. Les mesures d'effet Hall ont montré que ces films présentent un intérêt pour des dispositifs PV.

Mots - clefs: ZnO:Mo, ZnO:Yb, films minces, spray pyrolyse, RF sputtering, AFM, MEB, MET, RBS, XPS, PL, Effet Hall, Oxyde transparent conducteur

Abstract

The preparation and characterization of thin films of zinc oxide (ZnO) transparent conductive doped molybdenum (Mo: transition metal), and doped Ytterbium (Yb: rare earth), is part of the development of solar photovoltaic (PV) renewable energy. Form a thin layer, ZnO was already prepared by several techniques such laser ablation, spray pyrolysis, sol-gel or sputtering. In all cases the experiments show that the layers are highly resistive. This has led various research groups to carry out doping to modulate the transport properties.

Undoped and 2% Mo-doped ZnO films were deposited by radio-frequency magnetron sputtering on Si (100) and glass substrates at 30 and 300°C. The X-ray diffraction patterns show that all films exhibit the hexagonal wurtzite crystal structure with a preferential orientation with the [002] ZnO axis parallel to the growth direction. Plane view and cross-section transmission electron microscopy observations showed that the films present a columnar growth. Rutherford backscattering spectrometry indicates that Mo is homogeneously distributed inside the films. Scanning electron microscopy and atomic force microscopy show that Mo doping lead to a reduction of the grain size and surface roughness. According to X-ray photoelectron spectroscopy measurements, the valence of the Mo ions in the ZnO matrix is +5 and +6. Optical measurements show a transmittance of about 80% for large wavelengths with a sharp absorption onset corresponding to the fundamental absorption edge of ZnO at 3.26 eV. This gap value decreases slightly down to 3.23 eV upon Mo doping. Room-temperature Hall effect transport measurements show that both undoped and Mo-doped ZnO films present an n-type conduction. The 2% Mo doping increases the carrier concentration and decreases the resistivity (about $96 \pm 5 \Omega \cdot \text{cm}$) measured in pure ZnO by about two orders of magnitude.

In the case of Yb-doped ZnO thin films, there were prepared on glass substrates by spray pyrolysis technique in order to investigate the insertion of Yb ions in the ZnO matrix and the related optical properties of the films. The molar ratio of Yb in the spray solution was varied in the range of 0 - 5 at. %. X-ray diffraction patterns showed that the undoped and Yb-doped ZnO films exhibit the hexagonal wurtzite crystal structure with a preferential orientation along [002] direction. No secondary phase is observed in Yb-doped ZnO films. All films exhibit a transmittance between 75 and 90% in the visible range with a sharp absorption onset about 375 nm corresponding to the fundamental absorption edge at 3.3 eV. The photoluminescence measurements show a clear luminescence band at 980 nm that is characteristic of Yb³⁺ transition between the electronic levels ²F_{7/2} and ²F_{5/2}. This is an experimental evidence for an efficient energy transfer from ZnO matrix to Yb. PL measurement results have clearly demonstrated an optical coupling between ZnO and Yb with the observation of an infrared photon for a photon incident UV. This suggests that the concept of "down-shift" is likely to be validated. Hall effect measurements showed low resistivities and high carrier mobilities which makes these films of interest to photovoltaic devices.

Keywords: Mo-doped ZnO, Yb-doped ZnO, Thin films, spray pyrolyse, RF sputtering, AFM, SEM, TEM, RBS, XPS, PL, Hall effect, Transparent conductive oxides

Table des matières

Remerciements	
RÉSUMÉ	
Abstract.....	
Index des illustrations	4
Index des tableaux	8
Index des Abréviations.....	9
Introduction générale	10
Référence de l'introduction générale.....	15
1. Etude bibliographique.....	16
1.1. Contexte de l'étude	17
1.2. Quelques propriétés physiques de ZnO	20
1.2.1. Intérêt de ZnO	20
1.2.2. Structure cristalline.....	21
1.2.3. Propriétés de transports électriques.....	23
1.2.4. Propriétés optiques	24
1.2.5. Dopage de ZnO	26
1.3. Conclusion du chapitre	30
Référence du chapitre.....	31
2. Technique expérimentales	34
2.1. Introduction	35
2.2. Elaboration des couches minces par pulvérisation cathodique radiofréquence	36
2.2.1. Principe de la pulvérisation cathodique.....	36
2.2.2. Différents types de procédé de pulvérisation	38
2.2.3. Croissance de couches minces	39
2.3. Elaboration des couches minces par spray pyrolyse.....	41

2.3.1. Principe et Dispositif spray pyrolyse	41
2.3.2. Mécanisme de déposition.....	43
2.3.3. Paramètres de dépôt	44
2.5. Techniques de caractérisation	45
2.5.1. Diffraction de rayons X	45
2.5.2. Microscopie à électronique à balayage.....	47
2.5.2. Microscopie électronique à transmission	48
2.5.3. Microscopie à force atomique (AFM).....	50
2.5.3. Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible et photoluminescence.....	50
2.5.3. Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)	51
2.5.4. Spectroscopie de photoémission X	52
2.5.5. Mesures de l'Effet Hall par la méthode Van der Pauw.....	53
Référence du chapitre	58
3. Synthèse et caractérisation des films minces de ZnO non dopé et dopé Mo déposés par sputtering en mode RF	59
3.1. Introduction	60
3.2. Processus d'élaboration des films minces par la technique "Sputtering" en mode RF	61
3.2.1. Paramètres de la cible	61
3.2.2. Choix des Substrats.....	61
3.2.3. Conditions expérimentales	61
3.3. Caractérisation des couches minces de ZnO non-dopé et dopé au Mo (2 at. %)	62
3.3.1. Diffraction de rayons X	62
3.3.2. Microscopie électronique en transmission en faible résolution	66
3.3.3. Microscopie électronique à balayage	67
3.3.4. Microscopie à force atomique	70
3.3.5. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford	72
3.3.6. Spectrophotométrie UV-Visible	73

3.3.7. Spectroscopie de photoémission X	75
3.3.8. Propriétés électriques.....	78
3.4. Conclusion du chapitre	82
Référence du chapitre.....	84
4. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO non dopé et dopé Ytterbium (Yb).....	86
4.1. Introduction	87
4.2. Technique de dépôt des couches minces.....	88
4.3. Caractérisation des couches minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05)	89
4.3.1. Diffraction de rayons X	89
4.3.2. Microscopie électronique à balayage	91
4.3.3. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford	93
4.3.4. Spectrophotométrie UV-Visible	94
4.3.5. Photoluminescence (PL).....	100
4.3.6. Propriétés électriques par Effet Hall	106
4.4. Conclusion du chapitre	110
Référence du chapitre.....	112
5. Conclusion générale et perspectives	114
Annexes	118
Annexe 1. Diagrammes énergétiques des ions lanthanides trivalents [41].	119
Annexe 2. Fiche JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).....	120
Annexe 3. Listes des publications et communications.....	121

Index des illustrations

Figure 1. Mécanisme de pertes dans un système à jonction simple proposé par G. Conibeer [6]. (1) Non absorption des photons d'énergie inférieure à E_g , (2) pertes par thermalisation, (3) et (4) pertes à la jonction et aux contacts, (5) pertes par recombinaisons.

Figure 1.1. Fraction spectrale utilisée par les cellules solaires en Si [1].

Figure 1.2. Thermalisation des porteurs.

Figure 1.3. Principe de la modification du spectre solaire par down-conversion (un photon d'énergie élevée donne naissance à deux photons d'énergie modérée par désexcitation successive) [2].

Figure 1.4. Schéma de la maille élémentaire la structure würtzite de ZnO.

Figure 1.5. Structure de bande de ZnO [8].

Figure 1.6. Représentation théorique de la configuration électronique d'un ion Yb^{3+} libre et inséré à l'intérieur d'un réseau cristallin. H_{rep} , H_{SO} et H_{CC} sont respectivement l'Hamiltonien de répulsion coulombien entre les électrons, le couplage spin-orbite de type Russel-Saunders et l'Hamiltonien du champ cristallin [43].

Figure 1.9. Rayons ioniques (Å) de coordinence 6 des ions Ln^{3+} (les ions du groupe de lanthanide) [51].

Figure 2.1. Méthodes générales de dépôt de couches minces.

Figure 2.2. Principe de pulvérisation cathodique.

Figure 2.3. Mécanisme de pulvérisation du matériau cible [5].

Figure 2.4. Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [6].

Figure 2.5. Mécanisme de croissance d'une couche mince sur un substrat [7]. Θ représente le taux de recouvrement en monocouche (MC).

Figure 2.6. Schéma de la technique de pulvérisation Spray. 1-Hotte aspirante, 2-Plaque Chauffante, 3-Régulateur de température, 4-Substrat, 5-Gicleur, 6-Solution, 7-Pompe doseuse, 8-Système d'entraînement, 9-Moteur d'entraînement, 10-Pompe à air et 11-Thermocouple de contrôle.

Figure 2.7. Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz [15].

Figure 2.8. Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques.

Figure 2.9. Poire de diffusion d'un faisceau d'électrons incident sur la surface d'un échantillon [16].

Figure 2.10. Processus d'amincissement d'une couche mince en vue plane.

Figure 2.11. Processus d'amincissement d'une couche mince en vue transverse.

Figure 2.12. Mécanisme du principe de la spectroscopie de photoémission X.

Figure 2.13. Géométrie en forme de « pont » à six contacts pour réaliser les mesures par Effet Hall.

Figure 2.14. Configuration d'une mesure Van der Pauw.

Figure 2.15. Configuration d'une mesure sous champ magnétique par Effet Hall.

Figure 3.1. Diffractogramme de rayons X pour les films de ZnO non dopé déposés à 30°C, et des films de Zn_{0.98}Mo_{0.02}O déposés à 30°C et 300°C sur des substrats (a) de verre et (b) de Si (100). Les inserts dans les deux cas (a) et (b) révèlent le décalage du pic principal (002) par rapport à la valeur du ZnO de la fiche JCPDS.

Figure 3.2. (a) Image en champ clair obtenue en vue plane par microscopie électronique en transmission d'une couche mince de Zn_{0.98}Mo_{0.02}O déposée sur un substrat de verre à 30°C ; et (a1) l'image de diffraction montrant le caractère polycristallin de cette couche. (b) Image en section transverse de la même couche avec en (b1) un zoom présentant la croissance colonnaire et en (b2) l'image de diffraction suivant l'axe de croissance.

Figure 3.3. Images MEB de la surface des films minces : (a, d) ZnO pur ($T_S = 30^\circ\text{C}$) ; (b, e) Zn_{0.98}Mo_{0.02}O ($T_S = 30^\circ\text{C}$), et (c, f) Zn_{0.98}Mo_{0.02}O ($T_S = 300^\circ\text{C}$) déposés respectivement sur des substrats de verre et de Si (100).

Figure 3.4. Spectre de la couche mince de ZnO dopé Mo déposée à la température ambiante sur un substrat de verre, effectué à partir de la mesure EDX.

Figure 3.5. Images AFM de la surface des films minces : (a, d) ZnO pur ($T_S = 30^\circ\text{C}$) ; (b, e) Zn_{0.98}Mo_{0.02}O ($T_S = 30^\circ\text{C}$), et (c, f) Zn_{0.98}Mo_{0.02}O ($T_S = 300^\circ\text{C}$) déposés respectivement sur des substrats de verre et de Si (100).

Figure 3.6. Spectre RBS des films minces : (a) ZnO pur ($T_S = 30^\circ\text{C}$) ; (b) Zn_{0.98}Mo_{0.02}O ($T_S = 30^\circ\text{C}$), et (c) Zn_{0.98}Mo_{0.02}O ($T_S = 300^\circ\text{C}$) déposés sur des substrats de verre.

Figure 3.7. Courbes du produit $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident $h\nu$ de ZnO pur déposé à 30°C, Zn_{0.98}Mo_{0.02}O déposées à 30 et 300°C. Les échantillons sont déposés sur des substrats de verre. Insert montre la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde pour les mêmes échantillons considérés.

Figure 3.8. Spectres XPS de Zinc 2p_{3/2} (a) et de l'oxygène 1s (b) des couches minces de ZnO pur déposé sur le substrat de Si (100) à 30°C et de Zn_{0.98}Mo_{0.02}O déposées sur les substrats de Si (100) à 30 et 300°C. (c) Le spectre XPS de Mo 3d de la couche mince de Zn_{0.98}Mo_{0.02}O déposée sur le substrat de Si (100) à 300°C couplé avec le fit des spectres de Mo⁵⁺ et Mo⁶⁺.

Figure 3.9. Mode opératoire du contact Ti/Zn_{1-x}Mo_xO.

Figure 3.10. Courbe I – V du contact Ti/Zn_{1-x}Mo_xO (bornes ab, bc, cd et da) des échantillons de ZnO non dopé, déposé sur le substrat de verre à 30°C et dopé Mo (2%) déposés sur les substrats de verre à 30 et 300°C.

Figure 4.1. Diffractogrammes RX des couches minces Zn_{1-x}Yb_xO (x = 0.00, 0.01, 0.03 et 0.05) déposées sur des substrats de verre à 350°C.

Figure 4.2. Images MEB des films minces de Zn_{1-x}Yb_xO (x = 0.00, 0.01, 0.03 et 0.05) déposées sur des substrats de verre chauffés à 350°C.

Figure 4.3. Spectres RBS et simulations des mesures pour les films minces de (a) ZnO non dopé, (b) Zn_{0.99}Yb_{0.01}O, (c) Zn_{0.97}Yb_{0.03}O et (d) Zn_{0.95}Yb_{0.05}O.

Figure 4.4. Spectres de transmission des films minces de Zn_{1-x}Yb_xO (x = 0.00, 0.01, 0.03 et 0.05) déposés sur des substrats de verre chauffés à 350°C.

Figure 4.5. Variation du produit ($\alpha h\nu$)² en fonction de $h\nu$ des films minces de Zn_{1-x}Yb_xO (x = 0.00, 0.01, 0.03 et 0.05) déposés sur des substrats de verre chauffés à 350°C.

Figure 4.6. Détermination du désordre à partir de l'extrapolation de ln(α) en fonction de l'énergie $h\nu$ des couches minces : (a) ZnO, (b) Zn_{0.99}Yb_{0.01}O, (c) Zn_{0.97}Yb_{0.03}O, (d) Zn_{0.95}Yb_{0.05}O.

Figure 4.7. Haze Factor (H_R) des films minces de Zn_{1-x}Yb_xO (x = 0.00, 0.01, 0.03 et 0.05).

Figure 4.8. Spectres PL (300 K) des films minces de Zn_{1-x}Yb_xO (x = 0.00, 0.01, 0.03 et 0.05) déposés sur des substrats de verre chauffé à 350°C.

Figure 4.9. Spectres PL (300 K) mesurés dans le domaine IR des films minces de Zn_{1-x}Yb_xO (x = 0.00, 0.01, 0.03 et 0.05) déposés sur des substrats de verre chauffé à 350°C.

Figure 4.10. Influence de la température en fonction de l'intensité PL du film de Zn_{0.99}Yb_{0.01}O dans le domaine IR.

Figure 4.11. Spectres PL (77 K) des couches minces de Zn_{1-x}Yb_xO (x = 0.01, 0.03 et 0.05) mesuré dans le domaine IR montrant à 980 nm la caractéristique de la transition entre les

niveaux électroniques $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ de l'ion ytterbium (Yb^{3+}). L'encart montre le temps de décroissance selon l'émission à 980 nm mesuré à 77 K.

Figure 4.12. Propriétés électriques des films minces couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposées sur des substrats de verre chauffés à 350°C en fonction de x (quantité nominale Yb/Zn).

Index des tableaux

Tableau 1.1. Caractéristiques cristallographiques expérimentales de ZnO [5].

Tableau 3.1. Caractéristiques de la cible de ZnO avec ρ : la densité de la cible ZnO, ϕ : le diamètre et e : l'épaisseur de la cible ZnO.

Tableau 3.2. Paramètres de dépôt des couches minces de ZnO pur et dopé Mo.

Tableau 3.3. Paramètres des propriétés structurale et optique des films minces de $Zn_{1-x}Mo_xO$ déposées sur des substrats de verre et de Si (100).

Tableau 3.5. Paramètres XPS des couches minces de $Zn_{1-x}Mo_xO$ déposés sur des substrats de Si (100).

Tableau 3.5. Paramètres XPS des couches minces de $Zn_{1-x}Mo_xO$ déposés sur des substrats de verre.

Tableau 3.6. Propriétés de transport des films minces de $Zn_{1-x}Mo_xO$ déposés sur des substrats de verre.

Tableau 4.1. Conditions de dépôt des couches minces de ZnO non dopé et dopé Yb.

Tableau 4.2. Valeurs des paramètres de diffraction de rayons X pour les échantillons de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposés sur des substrats de verre chauffés à 350°C. d (Å) : la distance interréticulaire, FWHM (°) : la largeur à mi-hauteur et L (nm) : la taille moyenne des domaines cristallins selon le plan de diffraction(002).

Tableau 4.3. Détermination des valeurs des rapports Yb/Zn ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) et des épaisseurs des couches minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ obtenues par RBS.

Tableau 4.4. Valeurs des propriétés optiques des couches minces $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05).

Tableau 4.5. Valeurs mesurées par Effet Hall des paramètres électriques des couches minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposées sur des substrats de verre chauffés à 350°C.

Index des Abréviations

	Anglais	Français
AFM	Atomic Force Microscopy	Microscopie à force atomique
DC	Down-conversion	Conversion de photons de hautes énergies
DRX	X-Ray diffraction	Diffraction des Rayons X
EDX	Energy dispersive X ray	Rayons X dispersifs en énergie
FWMH	Full Width at Half Maximum	Largeur à mi-hauteur
JCPDS	Joint committee on Powder Diffraction Standards	
LEI	Lower Electron Image	Image par électrons de faible intensité
MBE	Molecular Beam Epitaxy	Epitaxie par jets moléculaires
MEB	Scanning Electron Microscopy	Microscopie électronique à balayage
MET	Transmission Electron Microscopy	Microscopie électronique en transmission
MT	Transition Metal	Métal de transition
PL	Photoluminescence	Photoluminescence
PV	Photovoltaic	Photovoltaïque
RBS	Rutherford Back-Scattering	Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford
RMS	Root Mean Square Roughness	Rugosité moyenne de surface
SEI	Secondary Electron Image	Image par électrons secondaires
TCOs	Transparent Conductive Oxides	Oxydes transparents conducteurs
TR	Rare Earth	Terre rare
UC	Up-conversion	Conversion de photons de basses énergies
UV	Ultra-violet	Ultra-violet
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Spectroscopie de photoémission X

Introduction générale

Introduction générale

Partant du constat que le monde traversait une crise climatique et écologique de grande ampleur, qu'en mars 2007, les États membres de l'Union Européenne (UE) ont défini une politique en faveur de l'écologie, du développement et de l'aménagement durables [1], dont les principaux objectifs sont : i) la réduction de 20% de ses émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2020, par rapport au niveau de 1990, ii) atteindre une proportion de 20% de l'énergie renouvelable par rapport à l'énergie totale consommée (en 2005 le rapport était de 8.5%) et iii) la réduction de la consommation globale d'énergie de 20%.

C'est dans cette perspective que le gouvernement français a initié « le Grenelle environnement », dès le 21 mai 2007, qui a prévu de porter la part des énergies renouvelables à au moins 23 % de la consommation d'énergie finale du pays d'ici à 2020 [2], contre une part estimée à 13.1% en 2011, en hausse de 3.4 points sur 2005, mais de seulement 0.4 point sur 2010, calculée selon la méthodologie de la directive EnR (énergie renouvelable) 2009/28/CE [3].

Parmi toutes les sources d'énergie renouvelables, l'énergie solaire présente des qualités tout à fait remarquables. Elle est disponible, à des degrés divers sur la totalité du globe, facilement accessible, abondante et sûre. De plus, la production d'électricité à partir d'un système photovoltaïque ne produit pas par elle-même de gaz à effet de serre. Le développement des installations contribue donc à l'objectif de réduction des émissions de 20 % en 2020, fixé au niveau de l'Union européenne, ou à l'objectif de division par quatre de ces émissions en France d'ici à 2050. Ainsi, ces objectifs conduisent à produire un effort de recherche important pour tirer profit de cette source énergétique solaire. L'un des enjeux majeurs dans le développement de la filière solaire photovoltaïque (PV) silicium (Si) est l'augmentation des rendements des cellules solaires. Rappelons que le rendement de conversion le plus haut relevé expérimentalement sur une cellule en silicium monocristallin est estimé à environ 24.7 % [4], avec la limite théorique de 29 % donnée par le modèle de Shockley-Queisser [5] pour le silicium, qui possède une énergie de gap de 1.12 eV. Cette limitation est essentiellement due à deux principaux mécanismes de perte dans le cas d'une cellule conventionnelle (à simple jonction) qui sont la transparence de la cellule aux photons ayant des énergies inférieures à l'énergie de gap et les pertes par thermalisation des photons excédant l'énergie de gap.

D'autres sources de diminution du rendement sont également présentes dans un système à simple jonction : ce sont les pertes engendrées par la recombinaison des paires électron-trou, dont l'impact de ce dernier peut être minimisé en maintenant des durées de vie élevées dans le matériau Si et ne contribue pas fortement à la limite du rendement théorique. Il existe également des pertes relatives à l'émission de photons produits par recombinaison radiative et les chutes de tension de la jonction au niveau des contacts sont supposées être des pertes inévitables. Le schéma de la figure 1 permet d'illustrer ces pertes liées à une cellule conventionnelle photovoltaïque.

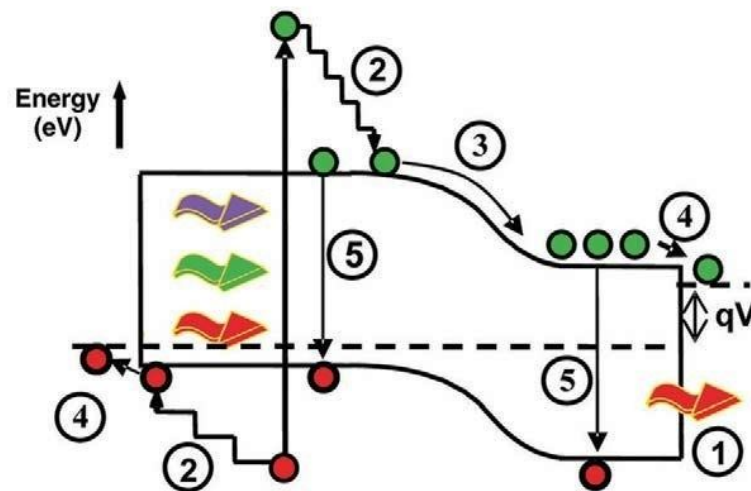


Figure 1. Mécanisme de pertes dans un système à jonction simple proposé par G. Conibeer [6]. (1) Non absorption des photons d'énergie inférieure à E_g , (2) pertes par thermalisation, (3) et (4) pertes à la jonction et aux contacts, (5) pertes par recombinaisons.

Pour augmenter le rendement des cellules solaires en tirant mieux profit de ces photons, plusieurs concepts ont été proposés. Nous pouvons citer par exemple les cellules à impuretés [7] ou à bande intermédiaire [8], pour lesquelles une modification de la partie active de la cellule est nécessaire. Des travaux de recherche portent également sur les cellules tandem [9], ou à puits [10, 11] ou îlots quantiques [12, 13]. Néanmoins, ceux-ci nécessitent la réalisation d'une structure complexe. C'est à juste titre que dans ce manuscrit, le choix a porté sur l'étude de la conversion photonique dans une couche conductrice transparente (TCO) à base de ZnO ayant déjà un rôle actif dans la cellule afin de ne pas augmenter de façon significative les procédés d'élaboration des cellules. Ainsi, cette modification spectrale basée sur le concept "down conversion (DC)" ou « down shifting (DS) » est mise en œuvre par la couche conductrice transparente de ZnO déposée en face avant des cellules. Cette matrice hôte sera dopée par de l'ytterbium (Yb) afin d'obtenir les propriétés de conversion recherchées.

Les techniques de dépôt utilisées sont des techniques compatibles avec les procédés de fabrication actuels de la cellule standard. De plus les calculs théoriques récents liés à l'utilisation du principe de DC prévoient une augmentation du rendement d'environ 38.6 % pour un gap de $E_g = 1.1$ eV pour un système à simple jonction [14]. Par ailleurs, un autre intérêt de ce travail sera porté sur la modulation des propriétés de transport de ce matériau de ZnO par un dopage à l'aide d'un métal de transition. En effet la résistivité du ZnO cristallin stœchiométrique et exempt de défauts étant relativement élevée, il semblait opportun d'améliorer les propriétés électriques de ZnO à travers un dopage au molybdène (Mo) sans compromettre sa transparence.

Le travail de cette thèse se propose de mettre en œuvre une fonctionnalisation électrique et optique en utilisant une matrice « hôte adéquate. Ceci a été rendu possible par le choix de l'oxyde de zinc comme matrice hôte permettant : i) d'obtenir un couplage optique entre la ZnO et la terre rare d'Yb et par voie de conséquence le concept de "DC" ou de "DS" est susceptible d'être observé, et ii) d'améliorer les propriétés de transport de ZnO à l'aide d'un dopage avec un métal de transition tel que le molybdène. Ce dopage va permettre de diminuer de façon significative la résistivité de ce (inférieure à 10^{-2} Ω cm) de ce matériau.

Cette étude expérimentale sera principalement basée sur les aspects "matériaux" des deux systèmes et moins sur les aspects "composant photovoltaïque" dans un souci de mieux appréhender les effets de ces deux types de dopants sur les propriétés physiques de ZnO.

Ce manuscrit est scindé en quatre chapitres. Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique rappelant quelques généralités sur les propriétés physiques du ZnO non-dopé et dopé par l'ytterbium ou le molybdène.

Le second chapitre a pour but de décrire les outils principaux que nous avons utilisés dans l'élaboration et la caractérisation de nos échantillons.

Dans le troisième chapitre, nous décrirons les conditions expérimentales de dépôt des films minces de ZnO dopé Mo préparés par pulvérisation cathodique ("Sputtering") en mode radiofréquence, ensuite nous analysons l'influence de Mo sur les propriétés physiques de ZnO lors de son insertion au sein de ce réseau.

Le quatrième et dernier chapitre du manuscrit, est structuré de la même manière que le chapitre précédent. La description expérimentale des conditions de dépôt portera sur la technique de spray pyrolyse. Cette méthode de dépôt a été employée pour synthétiser nos films minces de ZnO dopé Yb.

Les résultats des mesures de caractérisation structurales, optiques et électriques seront discutés suite à l'incorporation de l'Yb dans la matrice hôte de ZnO.

Pour finir, une synthèse des résultats obtenus dans le cadre des deux systèmes étudiés est présentée et des perspectives sont données à ce travail.

Référence de l'introduction générale

- [1] EUROPANET, "The EU climate and energy package", http://ec.europa.eu/environment/climatclimate_action.htm, accédé le 23/03/2012.
- [2] Loi « Grenelle 1 » n° 2009-967 du 3 août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement, article 2.
- [3] Commissariat général au développement durable – Service de l'Observation et des Statistiques, référence S, juillet 2012 "Bilan énergétique de la France pour 2011".
- [4] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18, 123-135 (2010).
- [5] W. Shockley, and H. J. Queisser, *Journal of Applied Physics* 32, 510 (1961).
- [6] G. Conibeer, *Materials Today* 10, 42-50 (2007).
- [7] M.A. Green, *Proceeding of 16th European Photovoltaic Conference (Glasgow Mai 2000)*.
- [8] A. Luque, A. Martí, A. Bett, V. M. Andreev, C. Jaussaud, J. A. M. van Roosmalen, J. Alonso, A. Rüber, G. Strobl, W. Stolz, C. Algora, B. Bitnar, A. Gombert, C. Stanley, P. Wahnou, J. C. Conesa, W. G. J. H. M. van Sark, A. Meijerink, G. P. M. van Klink, K. Barnham, R. Dianz, T. Meyer, I. Luque-Heredia, R. Kenny, C. Christofides, G. Sala, and P. Benítez, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 87, 467 (2005).
- [9] N. H. Karam, R. R. King, B. T. Cavicchi, D. D. Krut, J. H. Ermer, M. Haddad, L. Cai, D. E. Joslin, M. Takahashi, J. W. Eldredge, W. T. Nishikawa, D. R. Lillington, B. M. Keyes, and R. K. Ahrenkiel., *IEEE Transactions on Electron Devices* 46, 2116 (1999).
- [10] Barnham, and Duggan, *Journal of Applied Physics* 67, 3490 (1990).
- [11] S. Kiravittaya, R. Songmuang, S. Thainoi, S. Sopitpan, S. Kanjanachuchai, S. Ratanathampan, M. Sawadsaringkarn and S. Panyakeow, *28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 818 (2000).
- [12] J. Nozik, *Symposium on Photovoltaics for the 21st Century, II. Meeting of Electrochemical Society, held in Washington D. C, in March 2001*.
- [13] V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan, and K. Touryan, *Journal of Applied Physics* 89, 2268 (2001).
- [14] T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel, *Journal of Applied Physics* 92, 1668 (2002).

Chapitre 1. Etude bibliographique

1. Etude bibliographique

1.1. Contexte de l'étude

Pour améliorer le rendement d'une cellule photovoltaïque, il est important de comprendre l'origine des pertes observées lors de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. La figure 1.1 permet d'illustrer ces pertes énergétiques liées à l'utilisation d'une cellule photovoltaïque classique en silicium.

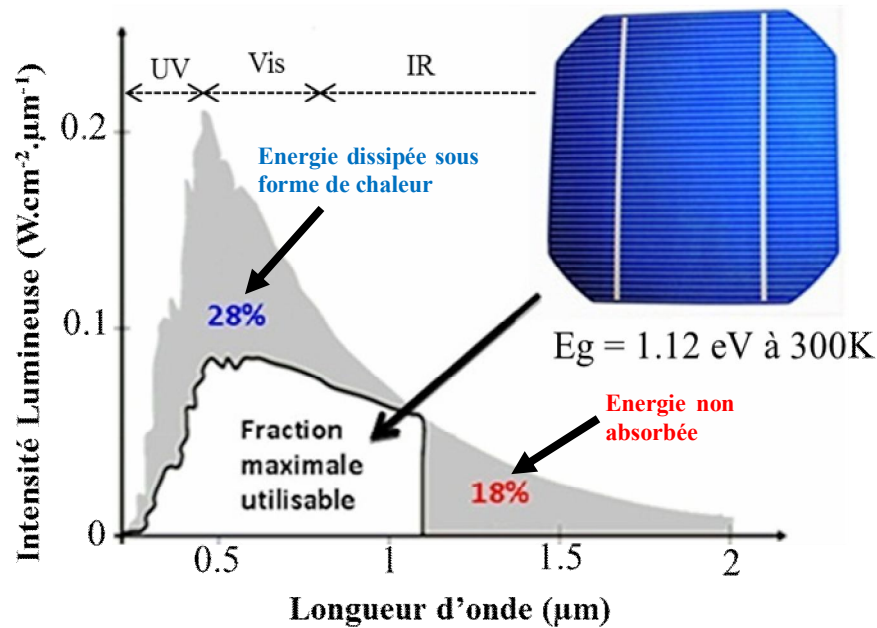


Figure 1.1. Fraction spectrale utilisée par les cellules solaires en Si [1]

À travers cette figure nous pouvons répartir en deux familles les pertes dans les cellules solaires : i) pertes liées à la nature du matériau et ii) pertes liées à la technologie utilisée.

Les pertes liées à la technologie sont principalement dues aux réflexions des photons sur la surface, à l'ombrage dû aux contacts ohmiques, au rendement de collecte limité par les recombinaisons sur des défauts ou par la limitation due à l'absorption dans le cas des technologies utilisant le semi-conducteur en couche mince. Des stratégies ont été mises en œuvre pour contrer ces verrous technologiques. Ainsi, des couches antireflets, des couches de passivation ou des couches de texturation sont aujourd'hui utilisées.

Pour augmenter les rendements de conversion, il y a donc aujourd'hui une large gamme de technologies disponibles permettant d'atteindre des rendements supérieurs à ceux des cellules silicium standard.

On peut citer :

-les cellules à hétérojonction (HIT pour Heterojonction with Intrinsic Thin layer) brièvement, il s'agit de déposer sur la face avant et la face arrière du silicium cristallin (c-Si) ou multicristallin (mc-Si) de type p ou n des couches de silicium amorphes (tel que a-Si : H) qui vont créer des hétérojonctions. Une hétérojonction est une jonction entre deux semi-conducteurs ayant des énergies de bande interdite différentes. L'intégralité du procédé est à basse température (\square 250°C voir 200°C). C'est un triple avantage : 1/ on prévient toute dégradation (notamment pour les substrats de moins de bonne qualité mais moins chers), 2/ on diminue le budget thermique (plus rentable écologiquement et économiquement), 3/ on peut utiliser plus facilement des substrats de faible épaisseur.

- les cellules à émetteur sélectif (SEC)

- les cellules à passivation arrière (PERC : passivated emitter rear cell)

- les cellules PERL (Passivated Emitter and Rear Locally-diffused) utilisant une couche texturée en face avant et une couche de réflexion en face arrière.

- les cellules à contacts arrières qui visent à supprimer l'effet d'ombrage (MWT : metal wrap through, IBC : interdigitated back contacts, RCC : Rear Contact Cell).

Les pertes liées à la nature du matériau représentent environ près de la moitié des pertes énergétiques dans une cellule photovoltaïque conventionnelle. Ces pertes sont les suivantes :

(i) les pertes par les photons d'énergie inférieure au gap : tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ne fournissent pas assez d'énergie pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Leur énergie sera alors perdue. Sous éclairnement solaire ces pertes dans des cellules à base de Si sont évaluées à 18 % (figure 1.1).

(ii) les pertes dues à l'énergie excédentaire des photons : les photons possédant une énergie supérieure au gap génèrent une seule paire d'électron-trou. L'excès d'énergie, supérieur à la largeur de la bande interdite, est dissipé sous forme de chaleur (figure 1.2). Ces pertes sont évaluées à 28 % (figure 1.1) de la puissance totale d'une cellule à base de silicium.

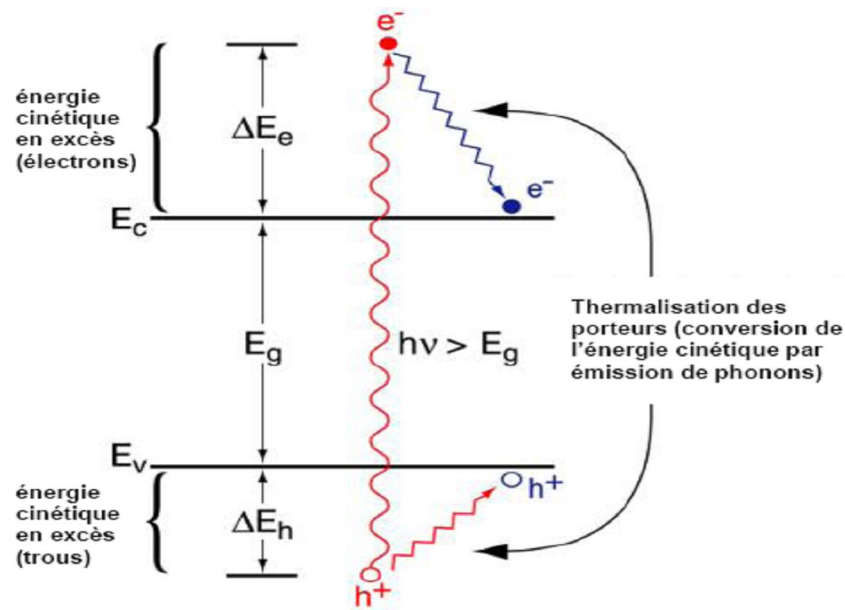


Figure 1.2. Thermalisation des porteurs

Pour augmenter les rendements en limitant ce type de pertes, deux voies sont possibles :

- l'utilisation de plusieurs semi-conducteurs de gap différents. Cette solution est utilisée dans le cas des cellules tandem ou cellules multi-gap. Ces cellules permettent en général un rendement élevé mais conservent un coût de réalisation important en raison de la superposition de plusieurs cellules.
- la modification du spectre incident. L'idée est d'adapter le spectre de la cellule à celui du spectre solaire par conversion énergétique des photons incidents selon trois mécanismes.
 - Dans le premier cas, deux photons d'énergie inférieure au gap du matériau sont transformés en un photon de haute énergie (concept appelé « up-conversion »).
 - Dans le deuxième cas, il s'agit de transformer un photon de haute énergie en deux photons de plus basse énergie (concept appelé « down-conversion » [2], noté DC par la suite et illustré figure 1.3).

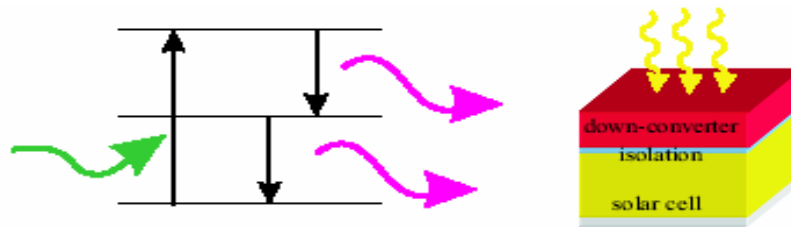


Figure 1.3. Principe de la modification du spectre solaire par down-conversion (un photon d'énergie élevée donne naissance à deux photons d'énergie modérée par désexcitation successive) [2].

- Dans le troisième cas plus simple, qui s'inspire du concept DC, c'est le concept de décalage spectral (ou « down shifting », noté DS). Il s'agit de transformer un photon de haute énergie en un photon de basse énergie. Le DS est un modèle passif qui nécessite l'utilisation d'espèces luminescentes dans une couche disposée à la surface avant de la cellule. Ceci permet de ne pas interférer de manière directe avec la partie active de la conversion photovoltaïque. De plus l'optimisation du convertisseur peut être faite de manière indépendante.

Ce sont ces deux dernières voies qui vont être explorées dans le cadre de cette thèse. Les calculs théoriques qui ont analysé le principe de DC, prévoient une augmentation du rendement d'environ 38.6 % pour un système à simple jonction [3]. Ainsi, la modification spectrale sera mise en œuvre par la couche conductrice transparente (TCOs) à base de ZnO déposée en face avant des cellules.

La matrice hôte sera dopée par l'Yb afin d'obtenir les propriétés de conversion recherchées. L'originalité de ce travail réside dans le couplage entre la matrice de ZnO et la terre rare. L'incorporation de cette couche fonctionnalisée par l'atome Yb offre la possibilité d'augmenter le rendement de conversion des cellules sans modifier et compliquer la technologie photovoltaïque existante.

1.2. Quelques propriétés physiques de ZnO

1.2.1. Intérêt de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) fait partie des semi-conducteurs d'Oxyde Transparent Conducteur (en anglais TCO : Transparent Conductive Oxide). Il a suscité un intérêt considérable dans le monde de la recherche scientifique en partie pour deux propriétés physiques fondamentales. La première propriété est liée à ses caractéristiques optiques.

En effet, il possède des propriétés optiques très intéressantes car de par son gap élevé (3.37 eV à l'ambiante), ce matériau est transparent aux photons possédant des longueurs d'onde dans le domaine du visible (400 – 800 nm). De plus, sa grande énergie de liaison excitonique (60 meV) pourrait conduire à des applications laser basées sur des effets de recombinaison des excitons à des températures mêmes supérieures à la température ambiante. La seconde, qui rend ce matériau attractif, réside dans sa capacité à conduire le courant. Cette propriété est assurée par l'existence de « défauts » liés aux atomes de zinc en position interstitielle et des lacunes d'oxygène. Ceci lui confère la possibilité d'être utilisées comme contact électrique pour récolter les photo-porteurs. Cette double fonctionnalité du ZnO würtzite fera l'objet d'applications multiples dans les dispositifs optoélectroniques et surtout dans les composants photovoltaïques.

1.2.2. Structure cristalline

L'oxyde de zinc appartient à la famille des semi-conducteurs binaires de groupe II-VI. Dans les conditions thermodynamiques normales (à la température ambiante), il cristallise dans le groupe d'espace à symétrie hexagonale würtzite $P6_3mc$. Chaque cation (Zn^{2+}) est en configuration tétraédrique, entourés par quatre anions (O^{2-}) et vice versa. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente sp^3 .

Les positions particulières sont données dans la notation de Wyckoff :

Pour O : 2b (2 étant la multiplicité) de coordonnées $(1/3; 2/3; 0.3826)$, qui est un site de symétrie 3m.

Pour Zn : 2b de coordonnées $(1/3; 2/3; 0)$.

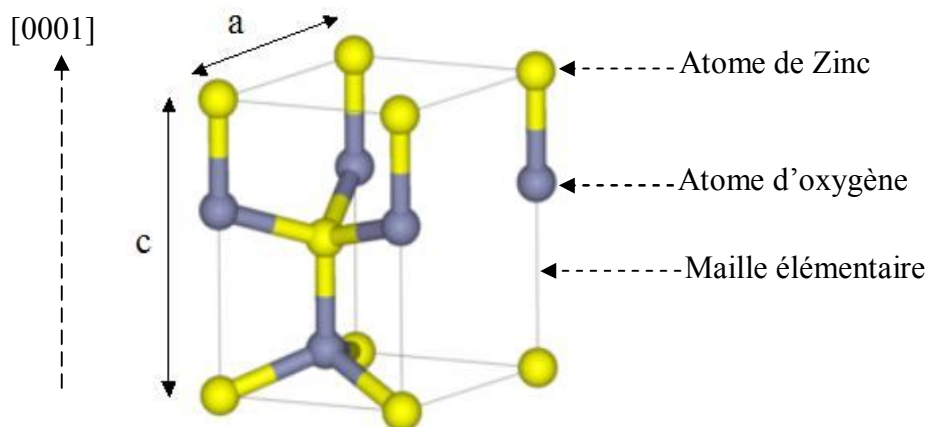


Figure 1.4. Schéma de la maille élémentaire la structure würtzite de ZnO.

Partant de ces positions particulières, il est donc possible de générer toutes les autres positions atomiques avec deux motifs ZnO par maille élémentaire et d'obtenir la structure cristallographique donné en figure 1.4.

La masse volumique et les paramètres de maille de ZnO sont rapportés dans le tableau 1.2. Dans une structure würtzite idéale, le rapport c/a vaut $\sqrt{8/3} \approx 1.633$. L'écart entre cette valeur et la valeur observée expérimentalement est corrélé au caractère ionique de liaison entre les atomes d'oxygène et de zinc [4].

a (Å)	c (Å)	c/a	ρ (g/cm ³)
3.24982	5.20661	1.602	5.675

Tableau 1.1. Caractéristiques cristallographiques expérimentales de ZnO [5]

Il faut savoir que ZnO peut exister sous forme de structure zinc blende lorsqu'il est déposé sur un substrat ayant une géométrie cubique [6] et il peut également se stabiliser sous la forme rocksalt sous une forte pression de 10 GPa [6].

Structure électronique de bande

La fonctionnalisation des films minces de ZnO par dopage au Mo ou Yb, afin d'obtenir des propriétés optoélectroniques intéressantes, peut se faire uniquement si on arrive à contrôler le type de dopage de ZnO et moduler la largeur de la bande interdite. Ainsi pour réaliser des dispositifs pour des applications photovoltaïques, il est important de connaître de manière précise la structure de bande de ZnO. La structure de bande de ZnO est liée d'une part à sa structure cristallographique et d'autre part aux configurations électroniques de l'oxygène ($1s^2 2s^2 2p^4$) et du zinc ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$), où les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur de ZnO. La séparation de ces deux bandes est illustrée par la figure 1.5. Elle représente l'allure de la structure de bande du ZnO et permet de montrer dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin au point Γ ($k = 0$) que le matériau de ZnO est un semi-conducteur à gap direct, caractéristique de l'existence d'une énergie minimale dans la bande de conduction et une énergie maximale dans la bande de valence. La valeur de cette bande interdite est d'environ 3.37 eV à 300 K [7], correspondant à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet d'environ 380 nm.

Cette bande interdite qui correspond à l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un électron pour le faire passer de la bande de valence à la bande de conduction est un point important pour les propriétés optique et électronique de ZnO. Nous allons donc, utiliser les mesures expérimentales de spectrophotométrie UV - Visible et de photoluminescence pour étudier la structure électronique de bande de nos échantillons.

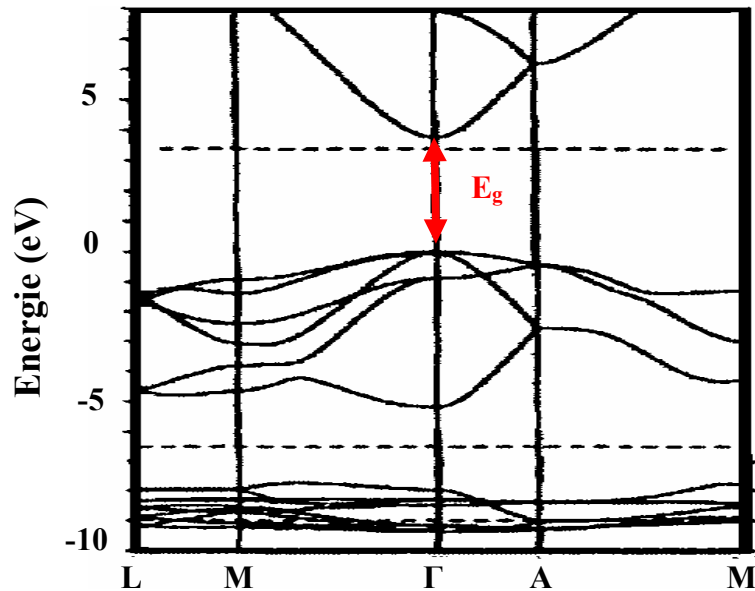


Figure 1.5. Structure de bande de ZnO [8].

1.2.3. Propriétés de transports électriques

Les travaux d'investigation sur les propriétés de transport électrique s'effectuent généralement en utilisant la technique de mesure de l'Effet Hall. Ces mesures électriques se font sous un champ électrique suffisamment faible à fin de ne pas affecter la distribution énergétique des électrons, qui est dominée par l'agitation thermique. D'où l'application d'un champ électrique suffisamment faible permettant d'une part de conserver l'indépendance de la mobilité des électrons vis-à-vis de ce champ et d'autre part de satisfaire la loi d'Ohm. Cette technique permet d'estimer la concentration des porteurs libres (électrons ou trous), leur type (n ou p), la résistivité et la mobilité de ces porteurs. Quel que soit le moyen d'élaboration utilisé, les mesures de l'Effet Hall ont montré que le ZnO est naturellement un semi-conducteur intrinsèque de type *n* d'environ 10^{18} cm^{-3} en raison d'ions Zn^{2+} en position interstitielle [9] et des lacunes d'oxygène [10]. La synthèse de ZnO de type p est très difficile à stabiliser au cours du temps [11]. Malgré des efforts déployés lors de la synthèse du ZnO de type p, la reproductibilité et la qualité requise surtout en couches minces demeurent un défaut.

Cette instabilité thermodynamique est essentiellement attribuable au phénomène d'auto-compensation des donneurs par autant d'accepteurs [12].

La valeur de la mobilité calculée à partir des calculs *ab initio* par Albrecht et al est de l'ordre de $300 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [13], en appliquant la méthode de simulation Monte Carlo. Cependant, les études expérimentales, malgré des valeurs de concentration de porteurs atteintes aussi élevées que 10^{21} cm^{-3} , montrent des valeurs de la mobilité qui dépassent très rarement $50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, alors que dans les films de ZnO disponibles sur le marché, les mobilités sont aux alentours de $20 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [14]. On constate que nous sommes loin de la valeur de mobilité prédite théoriquement. Cette limitation des valeurs de mobilité est régie par différents mécanismes de diffusion. Ces mécanismes de diffusion sont d'origine multiple. La diffusion peut être causée par i) la présence d'impuretés ionisées interagissant avec les porteurs libres, ii) les interactions vibrationnelles du réseau avec les phonons acoustiques ou longitudinaux optiques, iii) l'existence d'un champ piézoélectrique provenant d'une déformation mécanique du matériau qui induit un champ électrique en son sein, iv) des défauts cristallins (atomes interstitiels, les lacunes, les anti-sites...), v) des défauts étendus (les dislocations), ou même vi) les molécules adsorbées à la surface.

Ainsi, comme nous pouvons le voir, la mobilité électronique dépend fortement de la bonne qualité cristalline et la pureté du matériau. C'est l'une des raisons qui nous amène à focaliser globalement ce travail sur les aspects "matériaux". Par ailleurs, pour améliorer la conductivité du semi-conducteur de ZnO afin de diminuer sa résistivité, l'on procède par dopage suivant :

- soit en modifiant la stœchiométrie de ZnO, par introduction d'atome de zinc en excès en position interstitielle, ou par création de lacunes d'oxygène [15] ;
- soit en substituant des atomes de zinc du réseau par des atomes étrangers de valence différente (les métaux, H, F-, Cl-,...).

Dans notre étude, nous optons pour la substitution des atomes de zinc par le molybdène, dont nous expliquerons par la suite notre choix.

1.2.4. Propriétés optiques

La structure électronique du ZnO würtzite a permis de montrer que ce matériau est un semi-conducteur à large bande interdite (gap) directe. Ceci confère au matériau des propriétés de luminescence intéressantes dans les domaines du proche ultra-violet (UV) et du visible. En particulier, dans des conditions de qualité cristalline suffisante, ce matériau est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90 % du fait de son grand gap.

En fonction des conditions d'élaboration et de traitements ultérieurs, la luminescence de ZnO est principalement observée dans deux domaines : l'ultraviolet (UV) et le visible (rayonnement de couleur verte). D'autres bandes dans la région du visible sont quelques fois observées, on peut citer par exemple le bleu (2.88 eV – 430 nm) [16] ou le jaune (2.2 eV – 564 nm) [17] ou rouge (1.9 eV – 640 nm) [18].

La partie UV du spectre de luminescence (environ à 3.36 eV – 369 nm) correspond à l'exciton [19 - 20], tandis que la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [21 - 22].

L'étude des mesures de photoluminescence des films minces de ZnO dans le domaine visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Influence des défauts

Dans le ZnO hexagonale, il existe en générale deux types de défauts. Les défauts dits "profonds" et ceux "peu profonds". Les défauts profonds peuvent résulter des impuretés, des défauts cristallins (atomes interstitiels, lacunes, dislocations) ou des molécules adsorbées. Ces défauts se situent à quelques eV des bandes de valence et de conduction. Par contre les défauts "peu profonds" qui sont plus proches de ces mêmes bandes, sont quant à eux, liés aux dopages de la matrice de ZnO. Ces défauts vont éventuellement induire des niveaux énergétiques discrets dans le gap de ZnO würtzite et ils vont, par conséquent, influencer de façon considérable les propriétés optoélectroniques de ce matériau. L'influence de ces défauts sur les propriétés optique et électrique dépend fortement des techniques et des conditions de dépôt utilisées. Sur la base des résultats expérimentaux [23, 24] et des calculs théoriques basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) effectués par Xu et al. [25], Erhart et al. [26], Van Dijken et al. [27] et Egelhaaf et al. [28], divers modèles ont été proposés pour essayer d'expliquer les effets des défauts sur les bandes d'émission observées dans la structure de ZnO würtzite.

L'existence de défauts profonds dans la bande interdite de ZnO hexagonale induit une luminescence visible qui s'étend du bleu au rouge suivant les défauts choisis. Ces défauts sont souvent attribués aux lacunes et des positions interstitielles de zinc ou/et des lacunes d'oxygène et qui par la même occasion traduisent la conductivité naturelle de type *n* à travers les mesures d'Effet Hall.

1.2.5. Dopage de ZnO

L'amélioration de la conductivité du ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage. Cette opération, selon le type de dopant, permet d'augmenter le nombre de porteurs de charges libres. Selon l'état de valence du dopant, le dopage des sites substitutionnels ou interstitiels au sein de la matrice de ZnO, la conductivité de ce matériau peut être de type n ou p .

A cet effet, ils existent plusieurs études et résultats dans la littérature montrant qu'il est possible de doper la matrice de ZnO avec les éléments généralement métalliques selon les propriétés physiques souhaitées. Nous pouvons citer par exemples :

- (i) pour les propriétés optoélectroniques Al [29], In [30], Ga [31], Mo [14], Eu [32], Er [34], Yb [35],...
- (ii) pour les propriétés magnétiques Cu [36], Fe [37], Co [38], Mn [39], etc.

Dans ce manuscrit, nous nous intéressons exclusivement aux propriétés optoélectroniques du ZnO hexagonale dopé soit par le molybdène, soit par l'ytterbium.

- Dopage de ZnO par le molybdène (Mo)

Le molybdène (Mo) à l'état pur est en abondance dans la croûte terrestre. Avec un numéro atomique $Z = 42$, sa structure électronique montre qu'il possède deux couches électroniques externes incomplètes : $Mo : [Kr]4d^5 5s^1$. Faisant partie de la famille des métaux de transition et fait partir des éléments du groupe VIB du tableau périodique. Le dopage de la matrice de ZnO par l'atome de molybdène à travers la substitution partielle des ions Zn^{2+} par des ions Mo^{5+} et/ou Mo^{6+} contribuerait à apporter respectivement trois et quatre électrons libres supplémentaires dans la bande de conduction de ZnO. Ce qui permettra d'améliorer les propriétés électriques de ZnO de façon significative sans compromettre sa transparence. Ceci a conduit divers groupes de recherche à mener des investigations dans le cadre du dopage de ce matériau par l'atome de Mo.

Par exemple, Duenow et al. [14] ont élaboré des films de ZnO : Mo (2 at.% Mo) par sputtering en mode radio-fréquence (RF). Ces films présentent un dopage de type n et une mobilité de $17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, malgré qu'ils dénotent des performances électrique et optique de ces films inférieures à celle du ZnO dopé Al. Dans les travaux de C. Wu et al. [40] sur les films de ZnO dopé Mo préparés par sputtering réactif en mode DC, ils ont rapporté des films dopés de type n , une mobilité Hall de $27.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, une résistivité de $7.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ et une transparence de plus de 85 %.

J. Shi et al. [41], pour des films de ZnO dopé Mo fabriqués par la méthode sputtering en mode DC, ont également obtenu une conductivité de type n , une résistivité de $2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ et une mobilité de porteurs libres de $36.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

À travers ces études expérimentales, nous pouvons constater que le dopage de la matrice hôte de ZnO par le molybdène peut contribuer à améliorer les propriétés de transport de ZnO.

À cet effet, dans ce manuscrit, un chapitre sera consacré au ZnO dopé Mo déposé sur des substrats de verre et silicium par la technique de pulvérisation cathodique (ou sputtering) en mode RF. On se propose donc, d'étudier les effets du Mo sur les propriétés structurale, optique et électrique du ZnO.

- Dopage de ZnO par l'ytterbium (Yb)

L'atome d'ytterbium (Yb : $Z = 70$) est un lanthanide (appelé couramment terre rare) possédant une configuration électronique égale à $[Xe]4f^{14}6s^2$. Il forme dans son état thermodynamique le plus stable l'ion trivalent Yb^{3+} par perte de deux électrons de la couche 6s et d'un électron de la couche 4f, dont la configuration électronique est donnée par $[Xe]4f^{13}6s^0$ en partant du niveau le moins énergétique et en respectant le principe d'exclusion de Pauli. Comme la plupart des ions terres rares, les propriétés optiques de l'ion Yb^{3+} découlent principalement des propriétés de l'unique électron célibataire de la couche 4f incomplète, où il lui manque un électron. La représentation de la configuration électronique de l'ion libre (Yb^{3+}) et inséré dans une matrice cristalline est donnée par la figure 1.6.

Selon les règles de Hund et le principe d'exclusion de Pauli, la configuration électronique de l'ion Yb^{3+} libre à son moment de spin total $S = 1/2$, son moment angulaire orbital total $L = 3$ et son moment angulaire total J qui ne peut prendre que deux valeurs : $J = 5/2$ ou $J = 7/2$. Ainsi, selon la notation des niveaux énergétiques perturbés par le couplage spin-orbite matérialisé par $^{2S+1}L_J$, le niveau 2F qui découle de la répulsion coulombienne entre les électrons de la couche 4f est séparé par deux niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ qui sont dégénérés respectivement 8 et 6 fois ($2J+1$). L'état fondamental correspond au niveau $^2F_{7/2}$ et le niveau $^2F_{5/2}$ correspond à l'état excité. La grandeur énergétique (E) de ces deux niveaux est définie par la règle de l'intervalle de Landé et est équivalente à : $E = E_0 + (\lambda/2) * [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$, avec E_0 l'énergie du niveau électronique non perturbé par le couplage spin-orbite (2F) [42].

La différence énergétique qui sépare ces deux niveaux est approximativement égale à 10150 cm^{-1} soit une longueur d'onde d'environ 985 nm .

Dans ce qui précède nous avons présenté la configuration électronique théorique de l'ion Yb^{3+} dans le cas où il est libre, par contre lorsqu'il est inséré à l'intérieur d'un réseau cristallin, il peut subir ce qu'on appelle l'effet d'un champ cristallin qui est un champ électrique créé par les ions voisins. Bien que cet effet soit moins important dans le cas des terres rares, ce champ cristallin peut être considéré comme une perturbation causée par l'influence de la matrice cristalline sur les niveaux électroniques de l'ion Yb^{3+} , permettant de donner une représentation théorique de la configuration électronique de l'ion Yb^{3+} dans un réseau cristallin.

La figure 1.6 montre la représentation théorique de la configuration électronique de l'ion Yb^{3+} incorporé au sein d'une matrice cristalline. Nous pouvons voir que les niveaux ${}^2F_{7/2}$ et ${}^2F_{5/2}$ induisent respectivement 4 et 3 sous-niveaux séparés d'une énergie proche de 10^2 cm^{-1} , dont chacun est dégénéré 2 fois (doublet de Kramers) lorsqu'on applique un champ magnétique externe (Effet Zeeman). Il faut ajouter que l'ion ytterbium libre possède une structure électronique très simple comparée aux autres ions terres rares (annexe I). Celle-ci est composée de deux niveaux énergétiques (${}^2F_{7/2}$ et ${}^2F_{5/2}$) permettant de s'affranchir des phénomènes d'absorption à partir de son état excité (${}^2F_{5/2}$).

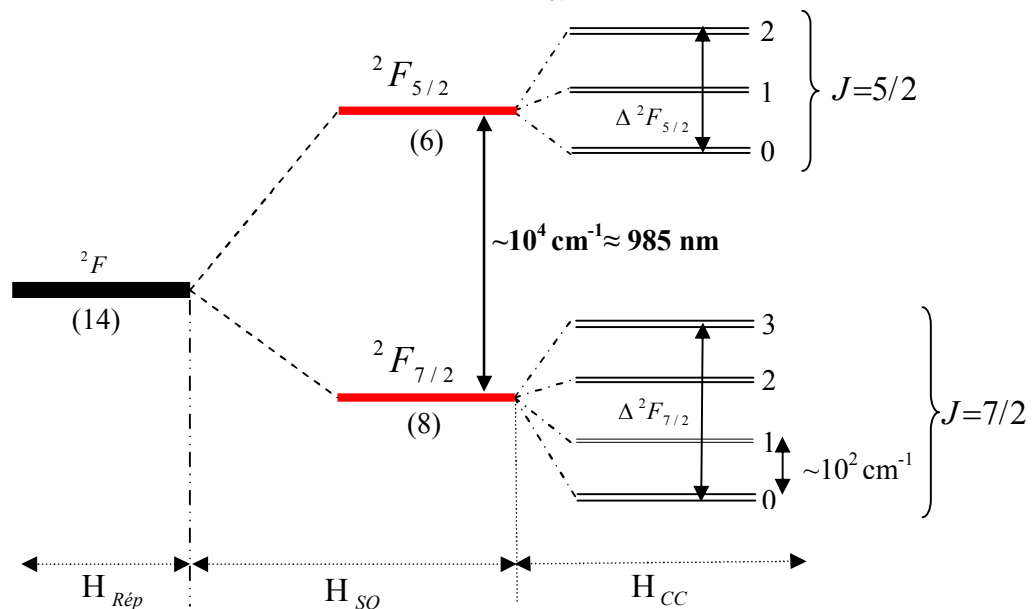


Figure 1.6. Représentation théorique de la configuration électronique d'un ion Yb^{3+} libre et inséré à l'intérieur d'un réseau cristallin. $H_{\text{rép}}$, H_{SO} et H_{CC} sont respectivement l'Hamiltonien de répulsion coulombien entre les électrons, le couplage spin-orbite de type Russel-Saunders et l'Hamiltonien du champ cristallin [43].

Une autre caractéristique intéressante est le rayon ionique d' Yb^{3+} (figure 1.7). Bien que l'ion Lutécium (Lu^{3+}) possède un rayon plus faible que celui d' Yb^{3+} , son désavantage se situe au niveau de la saturation de sa couche $4f$ ($[\text{Xe}]4f^{14}$). Le dopage de la matrice hôte de ZnO par l'ion Yb^{3+} , où ce dernier est "à priori" susceptible d'occuper les sites substitutionnels en remplaçant des ions Zn^{2+} (0.076 nm) au sein du ZnO. Yb peut induire une modification du réseau hôte à cause de son état d'oxydation et son rayon ionique différents par rapport à ceux du Zn^{2+} . Cependant, le dopage du ZnO par les terres rares tels que Er^{3+} [44], Eu^{3+} [45], Tb [46], Nd^{3+} [47], Dy^{3+} [48], Yb^{3+} [49] est susceptible d'apporter une meilleure absorption des photons solaires perdus par thermalisation ou par transparence à travers une cellule photovoltaïque conventionnelle. Ces lanthanides sont en effet connus pour améliorer l'activité optique de ce type de matériau. Ceci s'explique par la configuration électronique de leur couche $4f$ qui semble être la source des propriétés de luminescence par excellence pouvant générer des pics d'émissions très fins et intenses [50].

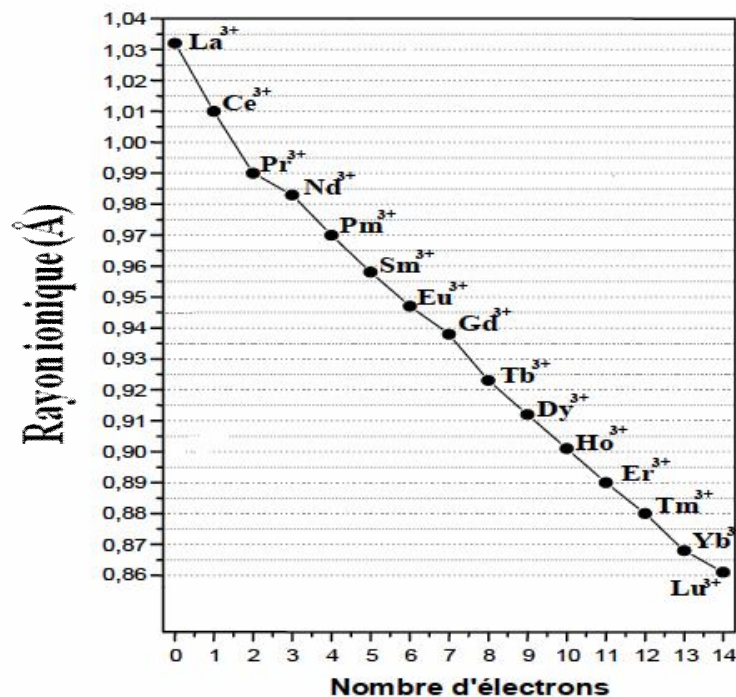


Figure 1.7. Rayons ioniques (Å) de coordinaence 6 des ions Ln^{3+} (les ions du groupe de lanthanide) [51].

Ces propriétés de luminescences et les études expérimentales basées généralement sur les effets optiques des ions terres rares trivalents lors de leurs insertions dans le réseau de ZnO sont très intéressantes pour réaliser de nombreuses applications notamment en photovoltaïque. L'intégration de convertisseurs de photons peut être exploitée pour augmenter l'absorption de photons et générer plus de porteurs pour une meilleure utilisation du spectre solaire.

1.3. Conclusion du chapitre

Les pertes liées à la conversion photovoltaïque et les approches proposées pour contourner ces limites thermodynamiques afin de pouvoir améliorer drastiquement son rendement ont été exposées dans ce chapitre. Nous optons pour l'approche de modification spectrale par le concept « down-conversion (DC) » et/ou « down shifting (DS) » pour contrer les pertes liées par l'effet de thermalisation. Ce choix est motivé par les propriétés optoélectroniques de ZnO, les propriétés optiques de l'ytterbium et les propriétés de transport du molybdène. A partir de l'état de l'art sur les propriétés physiques de ces différents matériaux, il est possible de matérialiser ces concepts dans le souci de diminuer de façon considérable le rendement des cellules photovoltaïques conventionnelles. Afin d'y parvenir, nous allons élaborer des couches minces de ZnO fonctionnalisées par dopage avec l'ion Yb^{3+} d'une part et d'autre synthétiser des couches minces de ZnO fonctionnalisées la molybdène. Ces couches seront caractérisées de manière à pouvoir étudier leurs propriétés structurales et chimico-physiques.

Référence du chapitre

- [1] W. Shockley, and H. J. Queisser, *Journal of Applied Physics* 32, 510 (1961).
- [2] M.C. Hanna, and A.J. Nozik, *Journal of Applied Physics* 100, 7451 (2006).
- [3] T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel, *Journal of Applied Physics* 92, 1668 (2002).
- [4] P. Lawaetz, *Physical Review B* 5, 4039 (1972).
- [5] H. McMurdie, M. Morris, E. Evans, B. Parentzkin, W. Wong-Ng, L. Ettinger, and C. Hubbard, *Power Diffraction* 1, 76 (1986).
- [6] L. Gerward, and J. S. Olsen, *Journal of Synchrotron Radiation* 2, 233 (1995).
- [7] H. Morkoç, and Ü. Özgür, *General Properties of ZnO*, in *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009).
- [8] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, *Physical Review B* 52, 14316 (1995).
- [9] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, *Physical Review Letters* 82, 2552 (1999).
- [10] A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Applied Physics Letters* 87, 122102 (2005).
- [11] B. Xiang, P. Wang, X. Zhang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, C. Soci, D. Yu et D. Wang, *Nano Letters* 7, 323 (2007).
- [12] L. G. Wang, and A. Zunger, *Physical Review Letters* 90, 04552 (2003).
- [13] J. D. Albrecht, P. P. Ruden, S. Limpijumnong, and W. R. L. Lambrecht, *Journal of Applied Physics* 86, 6864 (1999).
- [14] J. N. Duenow, T. A. Gessert, D. M. Wood, T. M. Barnes, M. Young, B. To, and T. J. Coutts, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 25, 955 (2007).
- [15] A. F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Physical Review B* 61, 15019 (2000).
- [16] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, and X. Liu, *Optical Materials* 26, 239 (2004).
- [17] C. Jagadish, and S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin films and nanostructures*, Elsevier (2006).
- [18] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, G. Schmerber, P. Gillot, B. Hönerlage, C. Ulhaq-Bouillet, J. L. Rehspringer, C. Leuvrey, S. Colis, H. Aubriet, C. Becker, D. Ruch, A. Slaoui, and A. Dinia, *Journal of Applied Physics* 104, 113539 (2008).
- [19] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Se, *Solid State Communications* 103, 459 (1997).
- [20] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, *Chinese Physics Letters* 16, 146 (1999).

- [21] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, *Applied Physics Letters* 68, 403 (1996).
- [22] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *Journal of Luminescence* 54, 35 (1992).
- [23] G. H. Schoenmakers, D. Vanmaekelbergh, and J. Kelly, *Journal of Physical Chemistry* 100, 7983 (1996).
- [24] M. Liu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *Journal of Luminescence* 54, 35 (1992).
- [25] P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, and H.B. Pan, *Nuclear Instruments Methods in Physics Research B* 19, 286 (2003).
- [26] P. Erhart, K. Albe, and A. Klein, *Physical Review B* 73, 205203 (2006).
- [27] A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, *Journal of Luminescence*, 87–89, 454 (2000).
- [28] H.J. Egelhaaf, and D. Oelkrug, *Journal of Crystal Growth* 161, 190 (1996).
- [29] M. V. Ponomarev, K. Sharma, M. A. Verheijen, M. C. M. van de Sanden, and M. Creatore, *Journal of Applied Physics* 111, 063715 (2012).
- [30] E.J. Luna-Arredondo, A. Maldonado, R. Asomoza, D.R. Acosta, M.A. Meléndez-Lira, and M. de la L. Olvera, *Thin Solid Films* 490, 132 (2005).
- [31] R. Wang, A. W. Sleight, and D. Cleary, *Chemistry of Materials* 8, 433 (1996).
- [32] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, G. Schmerber, P. Gilliot, C. Ulhaq-Bouillet, J. L. Rehspringer, S. Colis, C. Becker, A. Slaoui, and A. Dinia, *Journal of Applied Physics* 107, 123522 (2010).
- [34] X. Wang, X. Kong, Y. Yu, Y. Sun, and H. Zhang, *Journal of Physical Chemistry C* 111, 15119 (2007).
- [35] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, A. Berrada, N. Hassanain, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, and A. Dinia, *Journal of Applied Physics* 109, 033708 (2011).
- [36] S. Yilmaz, E. McGlynn, E. Bacaksız, İ. Özcan, D. Byrne, M. O. Henry, and R. K. Chellappan, *Journal of Applied Physics* 111, 013903 (2012).
- [37] I. Soumahoro, R. Moubah, G. Schmerber, S. Colis, M. Ait Aouaj, M. Abd-lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, and A. Dinia, *Thin Solid Films*, 518, 4593 (2010).
- [38] Y. Belghazi, D. Stoeffler, S. Colis, A. Berrada, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, J. L. Rehspringer, A. Berrada, H. Aubriet, J. Petersen, C. Becker, D. Ruch, and A. Dinia, *Journal of Applied Physics* 105, 113904 (2009).

- [39] L. Zhang, J. Q. Wang, J. Li, S. Zhang, Z. Jiang, J. Zhou, J. Cheng, T. Hu, W. Yan, X. Wei, and Z. Wu, *Chemistry of Materials*, 24, 1676 (2012).
- [40] C. Wu, J. Shen, J. Ma, S. Wang, Z. Zhang, and X. Yang, *Semiconductor science and Technology* 24, 125012 (2009).
- [41] J. Shi, H. Ma, G. Ma, H. Ma, H. Shen, *Applied Physics A* 92, 357 (2008).
- [42] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, et F. Laloë. *Mécanique quantique I et II*. HERMANN, Éditeurs des sciences et des arts, (2000).
- [43] Y. Lévesque, Thèse de Doctorat, Etude optique de matériaux laser : $\text{Yb}_x(\text{Lu,Nd})_{1-x}\text{VO}_4$, Faculté des Sciences Université de Sherbrooke (Québec, Canada, 31 mars 2011).
- [44] Xin Wang, Xianggui Kong, Yi Yu, Yajuan Sun, and Hong Zhang, *Journal of Physical Chemistry C* 111, 15119 (2007).
- [45] T. Pauporté, F. Pellé, B. Viana, and P. Aschehoug, *Journal of Physical Chemistry C* 111, 15427 (2007).
- [46] X.M. Teng, H.T. Fan, S.S. Pan, C. Ye, and G.H. Li, *Journal of Applied Physics* 100, 053507 (2006).
- [47] W.M. Jadwisienczak, H.J. Lozykowski, A. Xu, and B. Patel, *Journal of Electronic Materials* 31, 776 (2002).
- [48] R.S. Ajimshan, A.K. Das, B.N. Singh, P. Misra, and L.M. Kukreja, *Physica E* 42, 1838 (2010).
- [49] U. Pal, R. Meléndrez, V. Chernov, and M. Barboza-Flores, *Applied Physics Letters* 89, 183118 (2006).
- [50] Y.-K. Park, J.-I. Han, M.-G. Kwak, H. Yang, S.-H. Ju, and W.-S. Cho, *Applied Physics Letters* 72, 668 (1998).
- [51] R. D. Shannon, *Acta crystals*, A 32, 751 (1976).

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

2. Technique expérimentales

2.1. Introduction

Les principales techniques de dépôt employées pour préparer les couches minces peuvent être classées en deux familles. Nous avons les méthodes de dépôt par voie chimique et les méthodes de dépôt par voie physique. La classification de ces méthodes est présentée dans la figure 2.1.

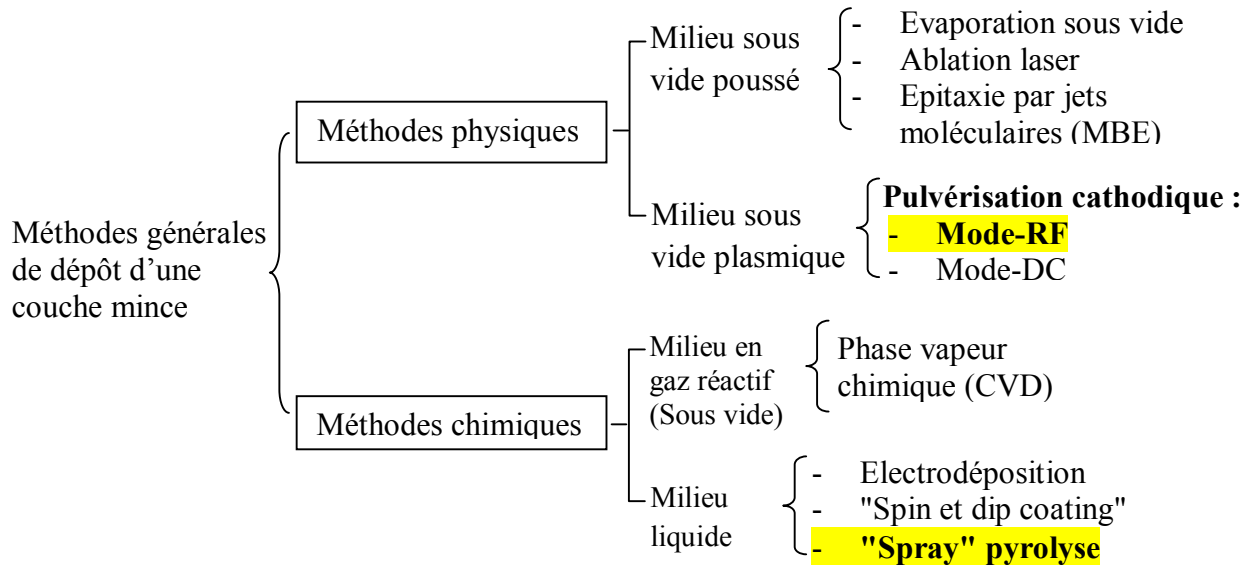


Figure 2.1. Méthodes générales de dépôt de couches minces.

Dans ce chapitre nous effectuons une description des différentes méthodes utilisées pour la synthèse de nos films minces. D'abord nous décrivons le principe et le dispositif expérimental de la technique de dépôt par pulvérisation cathodique radiofréquence (ou "*sputtering*" en mode RF) dont nous avons fait usage pour fabriquer nos films minces de ZnO dopé par le molybdène. Ensuite nous présentons le principe et la description expérimentale de la méthode de dépôt par la pulvérisation chimique réactive (appelée "*spray pyrolyse*") utilisée dans l'élaboration des couches minces de ZnO dopé par l'ytterbium. Le choix porté vers ces deux techniques de dépôt était basé sur le fait que la technique de la pulvérisation réactive est une technique simple peu coûteuse et donne lieu à des couches minces de bonne qualité cristalline. De plus, cette technique est bien maîtrisée à la Faculté des sciences de Rabat. Quant à la pulvérisation radio fréquence, c'est une technique qui a largement fait ses preuves dans le domaine des couches minces et c'est une technique bien maîtrisée à l'IPCMS. Enfin, nous allons présenter les techniques de caractérisations structurale, chimique, optique et électrique qu'on a employées pour la caractérisation de nos échantillons.

2.2. Elaboration des couches minces par pulvérisation cathodique radiofréquence

Le phénomène d'apparition d'une couche mince à l'anode provenant du composé constituant la cathode a été mis en évidence en 1852 par J. Plücker [1]. Il montre qu'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices confinées dans une enceinte sous pression réduite d'un gaz inerte entraîne une perte de matière au sein de la cathode. Ce n'est qu'après 1950 que ce phénomène fut repris par C. Bradley [2], F. Keywell [3], W. J. Moore [4], pour être étudié et développé dans les applications des couches minces. De nos jours ces systèmes de pulvérisation cathodique connaissent une grande utilisation dans le monde industriel. La réalisation des couches de matériaux solides (métalliques ou diélectriques) à température ambiante à travers cette technique est simple à mettre en œuvre. Cependant à cause de l'augmentation de la température, les solides organiques peu stables ne peuvent être déposés par ces systèmes.

2.2.1. Principe de la pulvérisation cathodique

Le principe est fondé sur un mécanisme d'éjection des particules émanant de la surface du matériau à déposer, lorsque ce dernier est bombardé par un flux de particules énergétiques. Ce mécanisme est un processus mécanique où l'on assiste à un transfert de quantité de mouvement des particules incidentes aux atomes du matériau cible. La figure 2.2 présente le schéma de principe de pulvérisation cathodique.

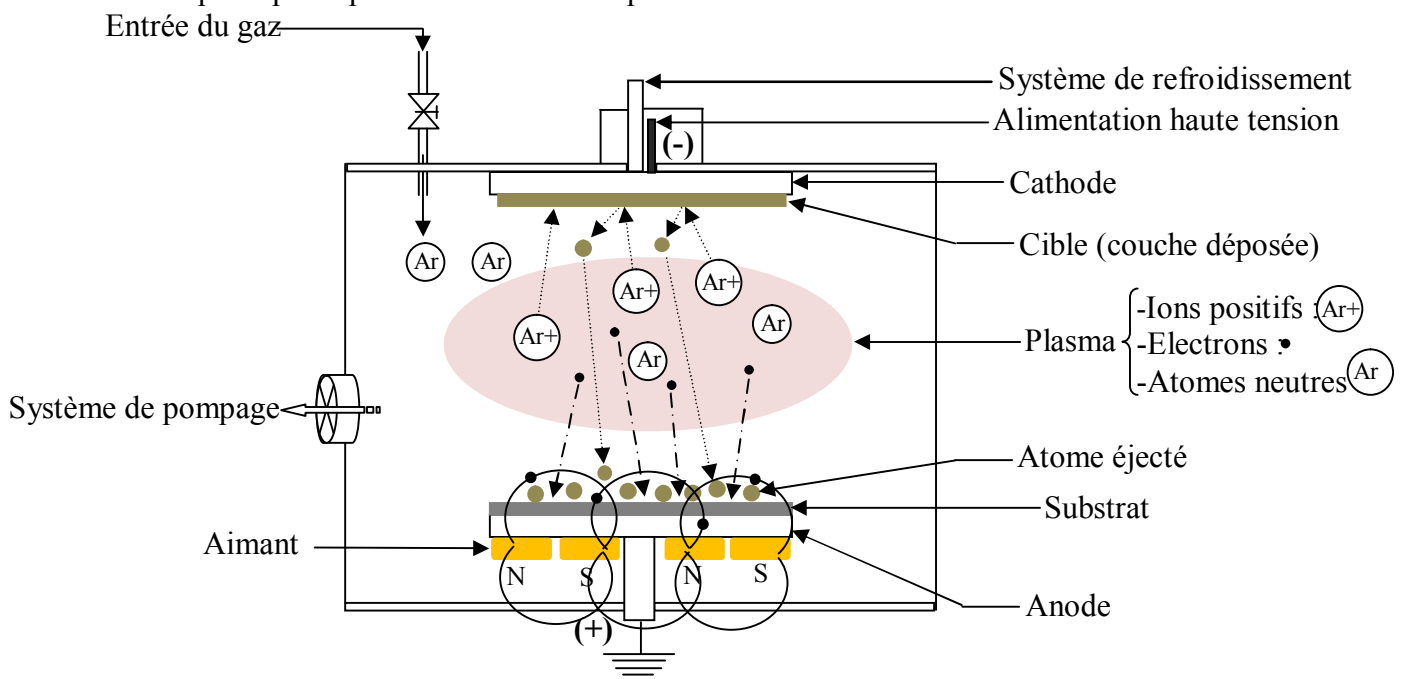


Figure 2.2. Principe de pulvérisation cathodique.

Le matériau à déposer, appelé cible, est fixé sur une électrode refroidie (cathode) que l'on porte à une tension négative de 3 à 5 kV. En face de cette cible est placée parallèlement une seconde électrode (l'anode) servant généralement de porte-substrat.

Sous une pression résiduelle élevée (environ entre 10^{-1} et 10^{-2} torr), la différence de potentiel entre la cible et les parois de l'enceinte où règne un gaz raréfié (généralement de l'Ar) induit un champ électrique qui permet de créer un plasma froid entre les deux électrodes. Ce plasma lumineux contient des électrons (attirés vers l'anode), des ions positifs d'argon (Ar^+ attirés par la cible) et des atomes neutres d'argon.

Ces ions positifs d'argon sont attirés par la cathode et entrent en collision avec la cible. L'expulsion d'atomes de la cible est purement mécanique. Elle est mise en œuvre par des collisions entre les ions incidents du gaz et le matériau (cible) à déposer. Ces ions à travers ces chocs, communiquent à l'échelle atomique sa quantité de mouvement aux atomes environnant et de proche en proche, jusqu'à expulser les atomes de surface de la cible. La figure 2.3 illustre le mécanisme de pulvérisation cathodique du matériau cible dans le cadre du modèle proposé par G. K. Wehner [5]. Ces atomes sous forme de particules neutres traversent le plasma et viennent se condenser sur le substrat pour former une couche mince.

La collision entre cible et les ions Ar^+ engendre d'éventuelles émissions d'électrons secondaires qui à leur tour peuvent ioniser les molécules de gaz rencontrées lorsqu'ils traversent le plasma. Ce phénomène permet d'auto-entretenir la décharge électrique.

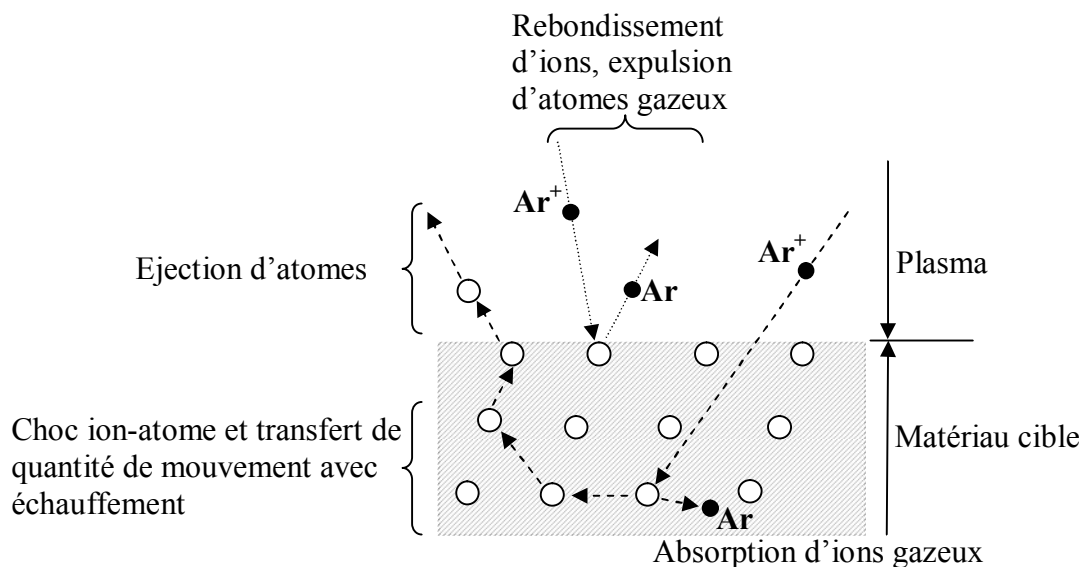


Figure 2.3. Mécanisme de pulvérisation du matériau cible [5].

2.2.2. Différents types de procédé de pulvérisation

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide d'environ 10^{-6} torr, où l'on injecte le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Par contre dans la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire qu'on introduit un certain pourcentage de gaz actif tel l'oxygène (O_2) ou l'azote (N_2) dans l'argon.

Selon le mode de création du plasma et la nature de la cible (conductrice, semi-conductrice ou isolante), il existe divers types de systèmes de pulvérisation cathodique pour élaborer les films minces. La pulvérisation cathodique en courant continu (DC : direct current) s'emploie exclusivement pour les cibles métalliques. Quant à la pulvérisation des cibles semi-conductrices ou isolantes, elle n'est pas possible par ce procédé. L'effet d'accumulation de charges des ions Ar^+ à la surface de la cible ne peut être neutralisée ce qui entraîne l'arrêt de la pulvérisation. Pour contourner cette accumulation, l'on utilise la pulvérisation cathodique en courant alternatif à haute fréquence (RF : radiofréquence).

La pulvérisation cathodique RF emploie un champ électrique alternatif à haute fréquence fixée conventionnellement à 13.56 MHz.

L'utilisation de ce champ électrique alternatif permet de neutraliser les charges positives accumulées sur la cible par les électrons lors de l'alternance positive. Pendant l'alternance négative, nous avons la création d'une charge statique négative au niveau de la cathode (la cible) ce qui permet d'accélérer davantage ces charges positives et de leur permettre d'acquérir des énergies cinétiques suffisantes pour favoriser la pulvérisation du matériau cible. Ce procédé permet de pulvériser aussi bien des matériaux métalliques que des matériaux isolants. De plus, il favorise une légère augmentation de la vitesse de dépôt et permet de travailler à des pressions relativement plus basses (entre 10^{-2} et 10^{-4} torr) comparé au procédé DC. En effet, l'usage d'une tension haute fréquence (RF) à la cathode permet de créer un potentiel d'auto-polarisation négative à la surface de la cible par la différence de mobilité entre les ions positifs du gaz et les électrons du plasma. Ces électrons très énergétiques contribueront donc à augmenter le taux de croissance d'ionisation du gaz. Du fait de la nature semi-conductrice de notre matériau cible de ZnO utilisée, la pulvérisation cathodique simple en mode RF sera donc employée pour élaborer nos couches minces de ZnO dopé au molybdène.

Par ailleurs, il faut ajouter qu'à ces deux dispositifs (DC et RF), il est possible de coupler à leur cathode avec des aimants pour créer l'effet magnétron, on parle de pulvérisation cathodique magnétron. Cette cathode magnétron induit un champ magnétique \vec{B} intense au voisinage de la cible, perpendiculaire au champ électrique \vec{E} créé par la cathode et donc parallèle à cible. Ceci permet d'entretenir des électrons secondaires provenant de la cathode à l'issue du choc entre la cible et les particules ioniques du gaz. Ces électrons s'enroulent autour des lignes magnétiques et contribuent à augmenter de façon significative la probabilité d'ionisation de la molécule de gaz proche de la cathode. De ce fait, ce procédé permet : (i) d'améliorer la vitesse de dépôt, ii) de diminuer la pression de maintien du plasma et iii) de réduire le bombardement électronique du substrat au cours du dépôt entraînant une baisse de l'échauffement de la couche en croissance. Cette technique est couramment utilisée en industrie, pour les raisons suivantes : vitesse de dépôt importante, uniformité des dépôts et une assez bonne reproductibilité des couches.

2.2.3. Croissance de couches minces

Le dépôt d'un film mince s'effectue à travers une condensation des atomes incidents (adatomes) à la surface d'un substrat. Pendant cette condensation se met en place un processus de nucléation et de croissance.

La nucléation

Les atomes incidents se déposent à la surface du substrat. Ces adatomes étant thermodynamiquement instables à la surface, certains seront ré-évaporés, d'autres éjectés par rétro-pulvérisation, par contre ceux qui se lient faiblement en transférant leurs énergies cinétiques au réseau du substrat, vont diffuser et sont piégés sur d'autres atomes incidents adsorbés pour former des clusters (figure 2.4). Ensuite, ces clusters s'associent à d'autres clusters pour créer des îlots. En retour ces îlots vont s'accroître et coalescer pour s'étendre sur toute la surface du substrat.

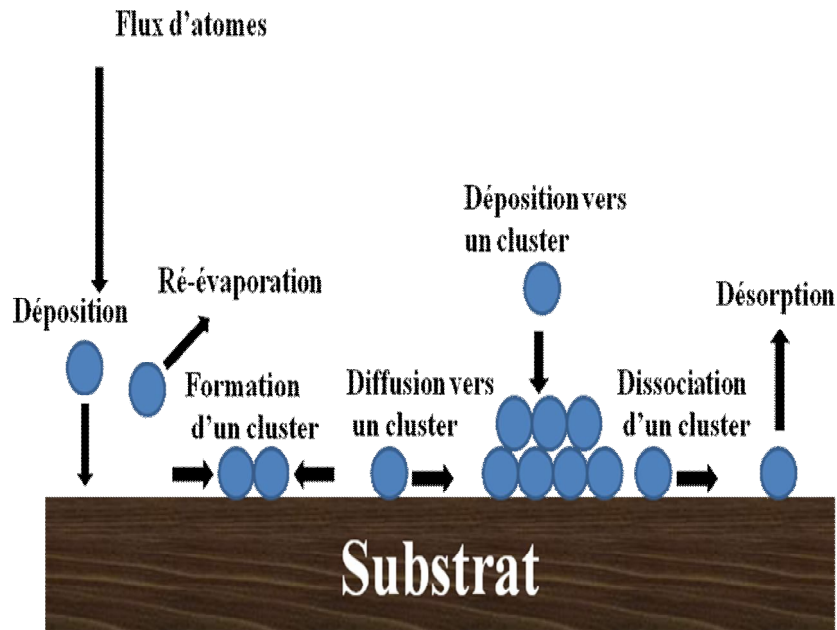


Figure 2.4. Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [6].

La croissance

La croissance du dépôt commence une fois la phase de nucléation terminée. Selon les énergies d'interactions entre les atomes du substrat et des atomes de la couche à déposer, trois modes de croissance (figure 2.5) peuvent éventuellement se produire.

- Le mode Frank-van der Merve (croissance couche par couche). Les couches du matériau se déposent les unes au-dessus des autres. L'interaction entre les atomes du substrat et la première couche est plus forte qu'entre les atomes des films adjacents.
- Le mode Volmer-Weber (croissance en îlot). Les îlots issus de la nucléation croissent verticalement avant que la surface du substrat ne soit complètement recouverte. Dans ce cas l'interaction entre les atomes du film est plus grande qu'entre les atomes du substrat et un film adjacent.
- Le mode Stranski-Krastanov (croissance couche et îlot). On assiste au préalable à une croissance couche par couche (le mode Frank-van der Merve) suivie de la croissance en îlot (Volmer-Weber).




	$\Theta < 1 MC$ 	$1 MC < \Theta < 2 MC$ 	$\Theta > 2 MC$ 
Volmer-Weber			
Frank-van der Merve			
Stranski-Krastanov			

Figure 2.5. Mécanisme de croissance d'une couche mince sur un substrat [7]. Θ représente le taux de recouvrement en monocouche (MC).

2.3. Elaboration des couches minces par spray pyrolyse

La technique de dépôt spray pyrolyse fait partie des méthodes de dépôt chimique. Elle est très simple à réaliser et relativement efficace en termes de qualité des couches par rapport au coût de l'équipement. Elle permet d'obtenir en une seule synthèse un grand nombre d'échantillons. La méthode a été employée pour le dépôt de films minces ou épais, des films poreux, mais également pour le revêtement des céramiques et pour la production de poudre.

Cette technique polyvalente peut être également utilisée pour la préparation des films multicouches.

Depuis plusieurs décennies, elle est utilisée dans le monde industriel [8] tel celui des cellules solaires [9]. Nous allons utiliser cette méthode pour élaborer des couches minces de ZnO dopé à l'ytterbium (Yb) déposées sur des substrats de verre et de silicium. Les conditions de dépôt et de caractérisation seront exclusivement traitées dans le chapitre 4.

2.3.1. Principe et Dispositif spray pyrolyse

Le dépôt à partir d'une phase aérosol est un processus de dépôt chimique, à travers lequel des fines gouttelettes de la solution sont pulvérisées sur la surface du substrat chauffé. Sous l'action de cette chaleur, on assiste à la décomposition chimique des fines gouttelettes, formant ainsi le matériau souhaité. La figure 2.6, montre un système typique utilisé pour la déposition spray pyrolyse.

Les principaux composés de ce système sont un pulvérisateur (appelé gicleur), un récipient contenant la solution, une plaque chauffante, un contrôleur de température, un compresseur d'air ou propulseur de gaz et une hotte. La hotte est un système d'aspirateur qui doit satisfaire deux conditions. Pour des raisons de sécurité, elle permet d'abord de supprimer les effluents de gaz présents dans l'enceinte.

Ceci est nécessaire car les composés chimiques utilisés dans la préparation de la solution sont souvent toxiques. Deuxièmement, il faut veiller à ce que le mélange gazeux circule à proximité de la surface du substrat à revêtir. Pour mesurer le flux de la solution précurseur et de l'air, des pompes doseuses sont utilisées. Pour réaliser un dépôt uniforme, notre système de pulvérisation spray est équipé d'un moteur d'entraînement et couplé au gicleur. Il permet de pulvériser le substrat soit par un mouvement stationnaire (le moteur est en mode arrêt) soit par un mouvement dynamique qui se fait parallèlement à la surface du substrat. Cette méthode classique, correspond à la pulvérisation par jet d'air (le liquide est exposé à un courant d'air) [10]. D'autres approches visant à améliorer la technologie de pulvérisation pyrolyse peuvent être trouvées dans le travail de Patil [11]. Ces approches sont fondées principalement sur : (i) la préparation uniforme des gouttelettes fines de la solution, et (ii) le contrôle de la décomposition thermique de ces gouttelettes.

Ceci a conduit à plusieurs techniques d'atomisation telle l'atomisation ultrasonique (la solution précurseur est pulvérisée avec des fréquences ultrasoniques) [12], électrostatique (un champ électrique appliqué aux gouttelettes fines) [13], par microprocesseur (contrôle le mouvement linéaire harmonique simple d'un gicleur sur toute la longueur désirée) [14], etc.

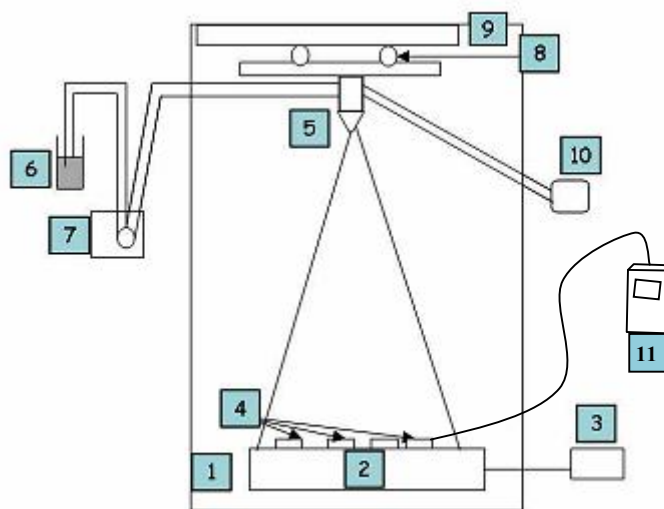


Figure 2.6. Schéma de la technique de pulvérisation Spray. 1-Hotte aspirante, 2-Plaque Chauffante, 3-Régulateur de température, 4-Substrat, 5-Gicleur, 6-Solution, 7-Pompe doseuse, 8-Système d'entraînement, 9-Moteur d'entraînement, 10-Pompe à air et 11-Thermocouple de contrôle.

2.3.2. Mécanisme de déposition

Les gouttelettes fines pulvérisées, sont transportées dans l'aérosol et évaporées. Lors du transport, il est important qu'autant de gouttelettes arrivent à être transportées sur la surface sans former de poudre ou de particules de sel.

Viguié et Spitz [15] ont proposé des processus qui permettent de suivre la décomposition des gouttelettes en fonction de la température du substrat. Dans le processus A, les projections de gouttelettes sur le substrat, s'évaporent et laissent un précipité sec dans laquelle la décomposition se produit. Dans le processus B, évaporation du solvant avant l'arrivée des gouttelettes sur la surface du substrat et la décomposition qui se produit, les précipités formés arrivent sur le substrat chaud. Dans le processus C, le solvant se vaporise lorsque la gouttelette s'approche du substrat, à ce moment les précipités formés après décomposition, se dissipent et se subliment (passage direct de l'état solide à l'état gazeux), ensuite la vapeur diffuse sur le substrat et conduit à une réaction hétérogène. Dans le processus D, à haute température, le composé métallique se vaporise avant qu'il arrive sur le substrat et la réaction chimique a lieu dans la phase de vaporisation. La figure 2.7 permet de matérialiser ces quatre processus, qui pourraient avoir lieu lors de la décomposition des gouttelettes. La plupart des dépôts spray pyrolyse est de type A ou B, plus particulièrement de type A dans notre cas, où tous nos films minces de ZnO dopé Yb sont déposés sur des substrats chauffés à la température fixe d'environ 350°C.

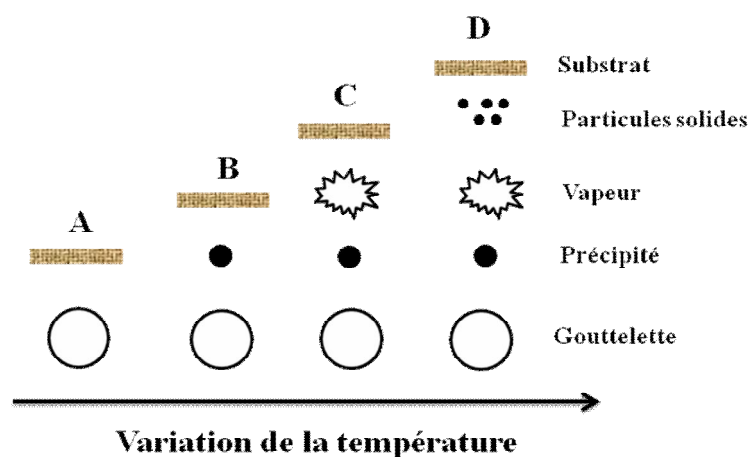


Figure 2.7. Processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température proposé par Viguié et Spitz [15].

2.3.3. Paramètres de dépôt

Les propriétés chimique et physique des films déposés dépendent de plusieurs paramètres de dépôt, tels que la température du substrat, la nature de pulvérisation, le mouvement du gicleur, la vitesse de pulvérisation, le type du porteur gaz, la nature des précurseurs et du solvant utilisés.

- La source du précurseur dans la pulvérisation spray pyrolyse doit satisfaire un certain nombre de conditions. Ce composé doit être stable à basse température, il ne doit pas être oxydé dans l'air ou en présence de vapeur d'eau, et il doit avoir une température de décomposition en dessous de 500°C, de préférence plus grande que sa température d'ébullition ou de sublimation. Généralement, les produits employés sont des composés organométalliques (acétylacetates, alcoolates, etc.) et les sels minéraux (chlorures, fluorures, etc.).
- Le type de solvant est choisi en fonction de la nature du précurseur. La viscosité de la solution doit aussi permettre d'avoir un flux d'aérosol élevé. En outre, il est conseillé de choisir un solvant qui n'est pas hautement inflammable, pour éviter la combustion soudaine dans l'enceinte de dépôt. Les solvants les plus utilisés sont l'acétylacetone, le méthanol et l'eau distillée.
- Le porteur de gaz est choisi pour son aptitude à réagir avec les éléments chimiques présents, lors de la réaction chimique ayant lieu pendant le dépôt du film. Par exemple, l'air peut être dans un dépôt de film oxyde, fournisseur d'oxygène nécessaire à la réaction. Dans d'autres cas, un gaz neutre, tel que l'azote, l'argon, ou l'hélium peut être utilisé.
- Le taux de dépôt du film dépend d'un certain nombre de paramètres expérimentaux, incluant la température du substrat, les flux de l'aérosol et du porteur de gaz, la vitesse à laquelle l'aérosol traverse, se déplace ou tourne dans la zone de réaction par rapport à la surface du substrat. Il dépend également de la distance entre le gicleur et le substrat, de la concentration du composé dans la solution [17] et de la teneur en dopant [18].
- La température du substrat est le facteur le plus important et doit être contrôlée avec précision. Une variation de température de quelques degrés se traduit par des différences considérables dans l'épaisseur de la couche mince.

Les conditions de dépôt optimales dans l'élaboration des couches minces de ZnO dopé Yb par la technique de pulvérisation par spray pyrolyse décrite dans le chapitre 4, ont été déterminées sur la base de l'interaction de différents paramètres mentionnés ci-dessus.

2.5. Techniques de caractérisation

2.5.1. Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, privilégiée pour les analyses structurales des matériaux. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, polycristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince.

Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Bragg. En considérant qu'un matériau est composé d'un ensemble de N plans atomiques équidistants avec une distance d de séparation entre le réseau cristallin, ce matériau est excité avec une onde incidente monochromatique de longueur λ et faisant un angle θ avec les plans atomiques (figure 2.8).

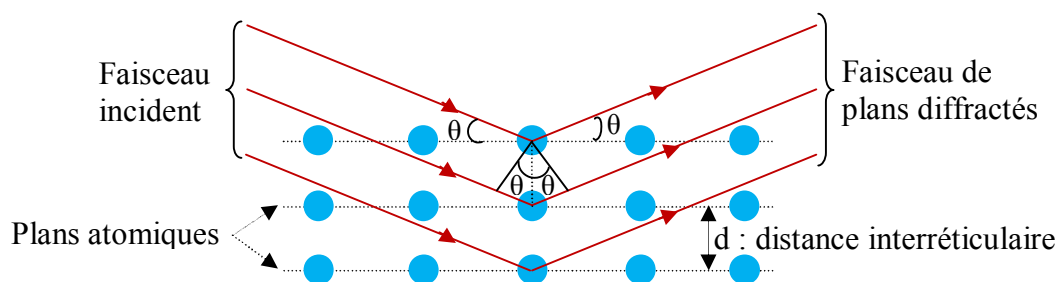


Figure 2.8. Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques. La diffraction de rayons X apparaîtra que si la loi de Bragg est vérifiée, par la relation : $2 * d_{hkl} * \sin \theta = n\lambda$ avec d_{hkl} la distance interréticulaire de la famille de plans d'indice de Miller (hkl), θ l'angle incident entre le faisceau incident et les plans diffractants du matériau, n (nombre entier) représentant l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde monochromatique incidente.

La géométrie du diffractomètre engendre trois types de modes de diffraction :

- Diffraction symétrique en mode θ - 2θ : le faisceau des rayons X incident est fixe, l'échantillon et le détecteur sont déplacés simultanément respectivement avec un angle θ et 2θ .

- Diffraction asymétrique en mode $\omega-2\theta$: le détecteur reste immobile avec un angle 2θ et on fait tourner l'échantillon autour de sa normale d'un angle ω par rapport à l'angle θ du faisceau incident. Elle permet d'étudier la répartition des orientations cristallographiques des domaines cristallins autour de l'axe de croissance de l'échantillon (mosaïcité).

- Diffraction en mode φ scan : c'est une mesure qui consiste à effectuer un balayage selon un angle φ (φ scan). L'échantillon pivote avec un angle φ autour d'une direction asymétrique en géométrie ($\omega-2\theta$) fixe. Où ω correspond à l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon et 2θ est l'angle entre le détecteur et l'échantillon. Elle permet d'estimer la texture du matériau dans le plan.

Dans ce manuscrit, les acquisitions de données ont été faites uniquement en géométrie $\theta-2\theta$. Ces mesures de diffraction de rayons X des échantillons ont été effectuées en utilisant les diffractomètres "Rigaku Smartlab" et "Siemens D 5000" dotés tous deux, d'une source au cuivre de longueur d'onde monochromatique $K\alpha_1 - \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

Diffraction symétrique en mode $\theta-2\theta$

Cette géométrie ($\theta-2\theta$), permet de sonder des familles de plans parallèles à la surface et d'estimer la taille moyenne des grains. L'indexation des plans par les indices de Miller (hkl) se fait à travers la comparaison des valeurs 2θ mesurées et les valeurs 2θ répertoriées dans les fiches JCPDS.

Le calcul des paramètres de maille (a et c) du ZnO hexagonale se fait en utilisant les relations suivantes :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{4/3(h^2 + k^2 + hk) + l^2(a^2/c^2)}} \quad (2.1) \quad \text{et} \quad 2 * d_{hkl} * \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

Pour calculer la taille moyenne des cristallites, on utilisera la formule de Debye-Scherrer :

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{FWHM * \cos \theta} \quad (2.3) \quad \text{avec} :$$

L_{hkl} : la taille moyenne des cristallites (\AA ou nm)

K : constante égale à 0.9

$FWHM$: la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum) de la raie (en radian)

λ : la longueur d'onde incidente ($Cu - K\alpha_1, \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

2.5.2. Microscopie à électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique couramment utilisée dans l'imagerie de surface des matériaux.

Cette technique consiste à balayer à l'aide d'un faisceau d'électrons la surface d'un matériau. Ce faisceau entre en interaction avec la matière et induit la rétrodiffusion des électrons du faisceau incident, l'émission d'électrons secondaires de faible énergie issus des couches externes des atomes, de rayons X, d'électrons Auger, et de photons. Cette interaction entre les électrons et la matière a lieu dans un volume d'interaction appelée poire de diffusion (figure 2.9), dont la taille dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique des éléments constituant l'échantillon.

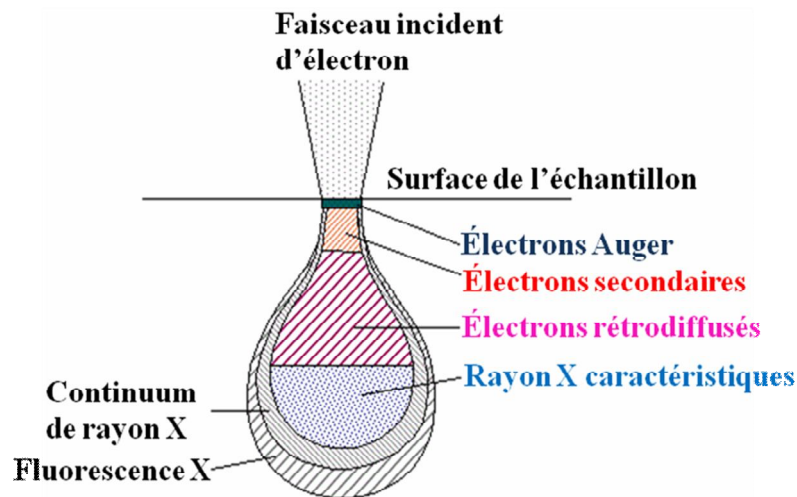


Figure 2.9. Poire de diffusion d'un faisceau d'électrons incident sur la surface d'un échantillon [16].

Les acquisitions de ces émissions se font à l'aide de détecteurs spécifiques. Ces informations acquises constituent une cartographie de l'intensité de ces signaux, donnant lieu à une imagerie de la surface de l'échantillon. La détection d'électrons secondaires permet d'obtenir une imagerie topologique de surface et peu sensible à la composition (mode SEI – Secondary Electron Image : imagerie en électron secondaire). L'acquisition sélective d'électrons rétrodiffusés va permettre une imagerie dont le contraste dépend essentiellement de la composition chimique, c'est à dire du numéro atomique (Z) des éléments présents dans le matériau (mode LEI - Low Electron Image : image des électrons ou mode COMPO). Le signal des éléments lourds est plus intense que celui des éléments légers.

À l'aide d'un microanalyseur, il est possible d'analyser également la distribution d'énergie en fonction de l'intensité détectée des rayons X émis et propres à chaque élément. Ceci permet d'effectuer une analyse semi-quantitative des éléments chimiques de l'échantillon.

Le MEB utilisé pour sonder la surface de nos échantillons est un JEOL JSM-67000F ayant une tension accélératrice maximale de 20 kV, couplé d'un microanalyseur dispersif en énergie (EDX : Energy Dispersive X-ray Spectrometry).

2.5.2. Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique qui permet de travailler en haute résolution spatiale pour caractériser localement les propriétés structurale et chimique des matériaux. Le MET utilise un faisceau d'électrons à haute énergie, ces électrons sont accélérés à plusieurs centaines de kV et guidés à l'aide de lentilles électromagnétiques. Les images sont formées sur un écran fluorescent et observées à travers une caméra CCD. Un outil très puissant pour la caractérisation structurale est la diffraction électronique. Les clichés de diffraction sont spécifiques à chaque structure cristalline et peuvent être utilisés pour l'identification des cristaux. Il est possible de faire de la diffraction sur des régions ayant la grandeur d'une centaine de nanomètres, en utilisant des diaphragmes pour réduire la taille du faisceau électronique sur l'échantillon. À l'aide des diaphragmes mis dans le plan focal, où le cliché de diffraction se forme, on peut sélectionner soit le faisceau transmis soit un faisceau diffracté pour former l'image. Dans le premier cas on obtient une image en champ clair, et dans le deuxième on obtient une image en champ sombre. Sur le même écran fluorescent on peut former une image en champ sombre ou en champ clair ainsi que des clichés de diffraction; il faut simplement ajuster la distance focale de la lentille de l'objectif pour former dans le plan de l'écran, soit les images, soit les clichés de diffraction.

Cela équivaut à passer du mode de fonctionnement image en mode diffraction. Les propriétés chimiques sont obtenues à l'aide d'un détecteur EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy). Dans cette technique où seuls les électrons traversant l'échantillon sont analysés. Il est donc impératif d'effectuer une préparation des échantillons dans le but d'obtenir des épaisseurs relativement faibles, assurant la transparence des échantillons aux électrons du faisceau incident. Le processus de préparation d'amincissement des échantillons se fait suivant le mode de propagation du faisceau d'électrons incidents par rapport à la surface de l'échantillon.

Nous avons :

(a) La vue Plane : qui correspond à la propagation normale du faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon. La figure 2.10 montre le processus de préparation d'un échantillon sous forme de couche mince pour observation MET en vue plane.

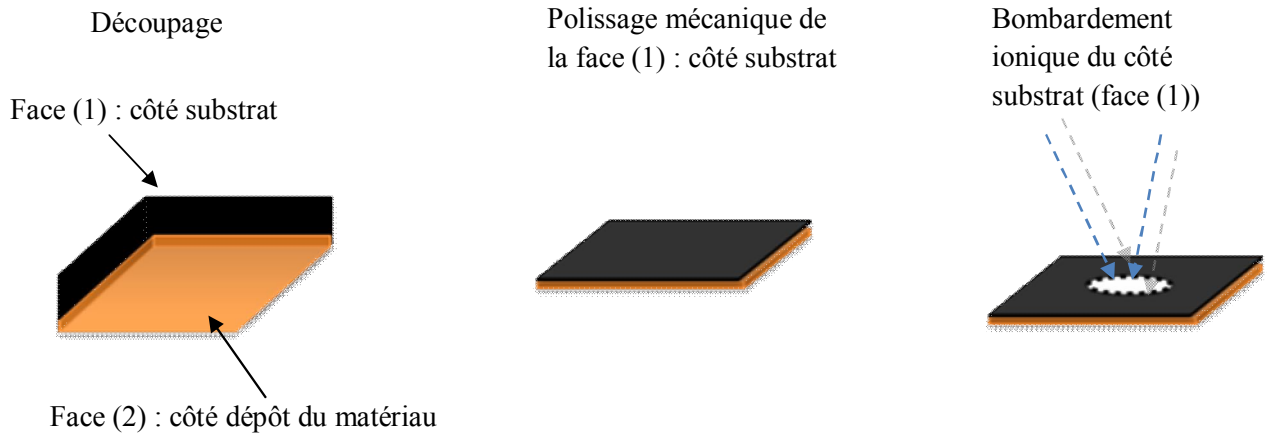


Figure 2.10. Processus d'amincissement d'une couche mince pour une observation en vue plane.

(b) La vue transverse : le faisceau d'électrons se propage parallèlement aux plans des couches. La figure 2.11, illustre le processus de préparation de l'échantillon pour étude en section transverse du MET dans le cas d'une couche mince. Ce mode d'observation permet la détermination de l'épaisseur des couches et l'étude de la qualité des interfaces.

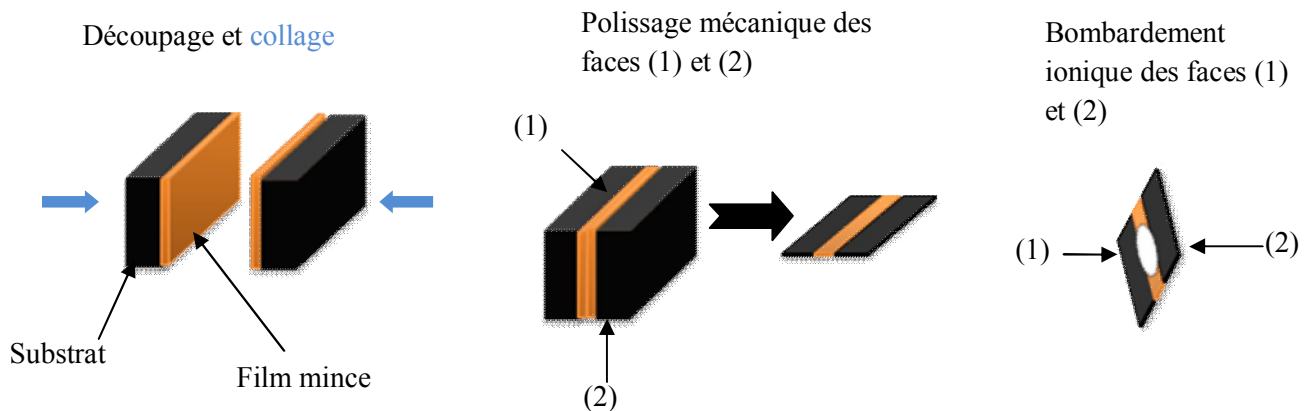


Figure 2.11. Processus d'amincissement d'une couche mince pour une observation en vue transverse.

Dans ce manuscrit, nous avons utilisé un microscope à haute résolution TOPCON EM002B avec une tension accélératrice de 200 kV et une résolution spatiale de 0.18 nm. Les films ont été observés en sections plane et transverse.

L'imagerie des films par la microscopie électronique à transmission a permis d'estimer l'épaisseur des couches, l'orientation des grains, le type de croissance, la qualité des interfaces et la présence éventuelle de phases parasites.

2.5.3. Microscopie à force atomique (AFM)

En 1986, Binnig, Quate et Gerber inventèrent la microscopie à force atomique [17]. Cette technique dénommée en anglais par « Atomic Force Microscopy (AFM) » permet, dans le cas des couches minces d'observer la topographie et d'estimer avec précision la rugosité de la surface des échantillons. Cette méthode consiste à approcher sur la surface d'un échantillon, une pointe extrêmement fine fixée à l'extrémité d'un cantilever, afin de mesurer la force entre la pointe et la surface. À la verticale de la pointe, un faisceau laser focalisé à l'extrémité du cantilever (micro-levier) est réfléchi et détecté par un système photodiode de position, permettant ainsi de suivre et d'enregistrer les déflexions de la pointe. Ce fonctionnement du microscope est appelé "mode contact". Les déplacements tridimensionnels (X, Y, et Z) du cantilever s'effectuent à l'aide d'une céramique piézoélectrique. Notre microscope peut fonctionner également en "mode tapping". Ce mode correspond à l'oscillation du cantilever, dont la fréquence est proche à sa fréquence de résonance propre. Une boucle d'asservissement permet de garder l'amplitude des oscillations constante et de réajuster continuellement le déplacement suivant l'axe Z.

Ceci permet de suivre la topographie de la surface de l'échantillon. Les mesures de nos couches minces ont été réalisées en "mode tapping" avec un cantilever en Si_3N_4 .

2.5.3. Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible et photoluminescence

La spectrophotométrie ultraviolette (UV) - visible et la photoluminescence sont des techniques de caractérisation employées pour étudier les propriétés optiques d'un matériau.

La spectrophotométrie UV-visible est fondée sur le phénomène de transitions électroniques. Le principe repose sur l'émission d'un rayonnement dans le domaine de longueur d'onde de la lumière visible et du proche UV, qui induit l'absorption de photons par le matériau en fonction de la longueur d'onde émise. Cette absorption est caractéristique d'une transition électronique entre deux niveaux énergétiques différents.

Pour les mesures nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Perkin-Elmer Lambda 950, équipé d'une source lumineuse à double faisceau lumineux.

Une première lampe à filament de tungstène (W) émet de la lumière dans le visible (VIS) jusqu'au proche infrarouge (IR) (400 – 800 nm) et une seconde lampe à arc au deutérium (^2H ou D) émet un spectre continu dans la zone ultraviolette (200-400 nm). Les intensités émises par ces lampes lorsqu'elles traversent l'échantillon seront détectées par un photomultiplicateur raccordé à un système informatique pour obtenir le spectre.

Pour nos films minces déposés sur des substrats de verre, les grandeurs mesurées sont la transmittance T , définie par l'expression : $T = \frac{I}{I_0}$, avec I_0 l'intensité du faisceau incident et

I l'intensité du faisceau transmis.

La photoluminescence (PL) est un processus de relaxation, pendant lequel on excite les électrons d'un matériau étudié à l'aide d'un rayonnement généralement monochromatique et l'on analyse en réponse la lumière émise par ce dernier. En absorbant une particule de rayonnement, les électrons du matériau passent d'un état d'énergie inférieur à un état d'énergie supérieur, puis ils réémettent des photons en se désexcitant afin de retourner à un état d'énergie stable. Les différents états d'énergie et les transitions entre ceux-ci sont régis par les lois de la physique quantique. L'intensité des photons émis est plus faible que la source de radiation. Nous avons utilisé comme source excitatrice un laser Nd-YAG (Grenat d'Yttrium-Aluminium dopé au Néodyme ($\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)) dont la longueur d'onde est de 1064 nm triplé en fréquence pour atteindre 355 nm.

2.5.3. Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) permet d'obtenir des informations sur la composition chimique et le profil en profondeur des éléments contenus dans l'échantillon. De plus, il est possible d'estimer l'épaisseur des films minces.

Le principe de la RBS s'appuie sur les interactions élastiques entre un faisceau incident de particules alpha (ions d' He^+) et les noyaux des atomes constitutifs de l'échantillon cible. Afin d'éviter de détériorer l'échantillon et surtout de favoriser les interactions élastiques souhaitées dans cette méthode, le faisceau incident doit posséder une énergie cinétique inférieure à l'énergie de liaison des atomes de l'échantillon. Ceci amène à bombarder l'échantillon avec un faisceau ionique d'énergie de l'ordre du MeV (généralement compris entre 0.5 et 4 MeV). Dans notre cas, c'est un faisceau incident d'hélium (He^+) possédant une énergie 2 MeV.

Durant l'expérience, les particules incidentes d' He^+ entrent en collision élastique avec la cible en lui communiquant une partie de leur énergie et se trouvent déviées de leur trajectoire initiale. Ces particules rétrodiffusées ressortent de l'échantillon et leur énergie est mesurée. Cette énergie est fonction de l'énergie des particules incidentes E_0 avant le choc, la masse des particules incidentes M_i , la masse des éléments présents dans l'échantillon M_e , l'angle θ correspondant à la déviation, et la profondeur de pénétration x . La prise en compte de ce paramètre x , est liée au fait que le faisceau incident subit des pertes d'énergie avant, pendant et après la collision avec l'échantillon sur une profondeur x . On définit cette énergie E par la relation :

$$E = E_0 \left[\frac{M_i \cos \theta + \sqrt{M_e^2 - M_i^2 \sin^2 \theta}}{M_i + M_e} \right]^2 \quad (2.4)$$

Selon le pouvoir d'arrêt du matériau, lorsque les particules incidentes pénètrent dans la cible elles perdent de l'énergie. Alors le pic RBS d'un élément chimique, sur une échelle d'intensité en fonction d'énergie, est élargi en fonction de l'épaisseur de la couche qui le contient. L'intensité des pics RBS dépend de la probabilité de diffusion dans l'angle solide des particules incidentes alpha sur les atomes cibles, et est définie par la section efficace de diffusion Rutherford [18]. Ce qui fait que la RBS possède une sensibilité particulièrement élevée pour les éléments lourds, mais basse pour les éléments légers.

2.5.4. Spectroscopie de photoémission X

La spectroscopie des photoélectrons X (abrégée XPS de l'anglais X – ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique basée sur la photo émission. À travers l'analyse de surface des couches minces par cette méthode, on peut obtenir des informations sur la composition chimique de l'échantillon, l'environnement des éléments présents, leur type de liaisons avec les atomes voisins et leurs états de valence.

Le principe de l'XPS, décrit dans la figure 2.12, consiste à effectuer une analyse en énergie cinétique des électrons photo émis induit lors de l'excitation sous vide des atomes de surface de l'échantillon par un faisceau de rayons X. Un détecteur d'électrons placé dans le dispositif, permet de quantifier le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison (E_ℓ) des électrons au sein de l'atome.

Cette énergie de liaison qui est caractéristique de l'orbitale sondée, est directement accessible par la mesure de l'énergie cinétique des électrons via la relation suivante : $E_e = h\nu - E_c - \phi$, où $h\nu$ est l'énergie du faisceau incident de rayons X, E_c l'énergie cinétique du photoélectron,, ϕ l'énergie de travail de sortie de l'analyseur.

L'acquisition des valeurs de l'énergie de liaison E_e est caractéristique de chaque élément mais aussi de l'état d'oxydation dans lequel se trouve cet élément au sein de l'échantillon. En effet, selon l'état d'oxydation de l'atome, ses électrons vont être partiellement délocalisés, ce qui va perturber leur effet d'écrantage. Il en résulte une modification de l'énergie de liaison des électrons de cœur qui se répercute sur l'énergie cinétique des photoélectrons mesurés.

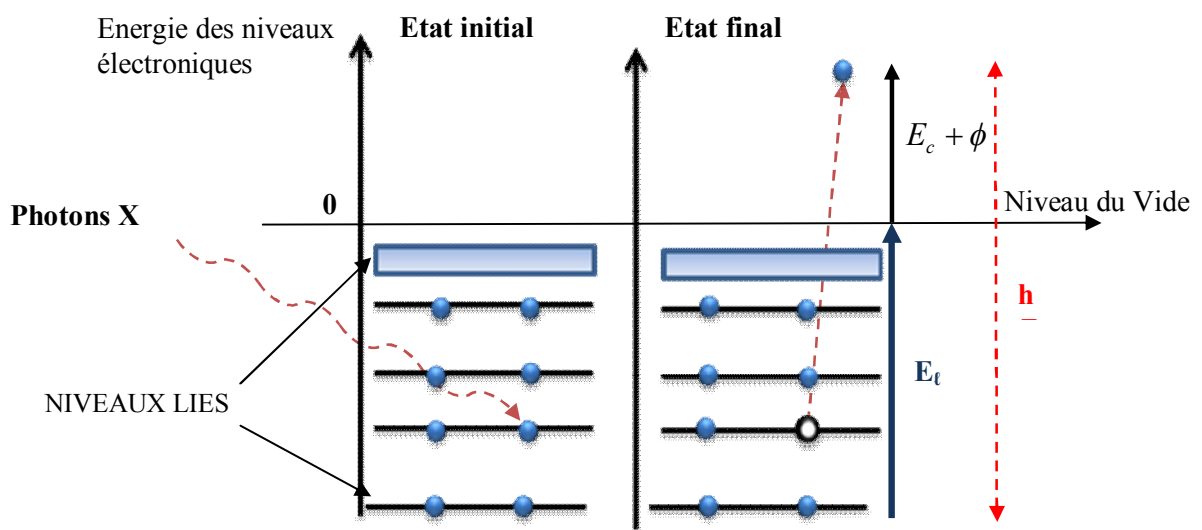


Figure 2.12. Principe de la spectroscopie de photoémission X.

Les mesures de caractérisation des échantillons par la spectroscopie XPS ont été réalisées au sein du Laboratoire de Technologies Industrielles de Luxembourg. L'irradiation des échantillons a été faite par des photons d'énergie 1486.74 eV équivalent au rayonnement de la raie $K\alpha$ de l'aluminium.

2.5.5. Mesures de l'Effet Hall par la méthode Van der Pauw

La méthode « classique » de mesure par Effet Hall nécessite que l'échantillon à analyser possède une géométrie particulière en forme de barreau (figure 2.13) couplée à six contacts. Un courant électrique est appliqué entre les deux bornes 1 et 2, puis aux quatre autres extrémités (3, 4, 5, et 6) du barreau, des mesures i) de tension longitudinale (V_{34} et V_{56}) sans champ sont faites pour déterminer sa résistivité et ii) de tension transverse (V_{35} et V_{46}) sont effectuées sous l'influence d'un champ magnétique afin de mesurer la tension Hall.

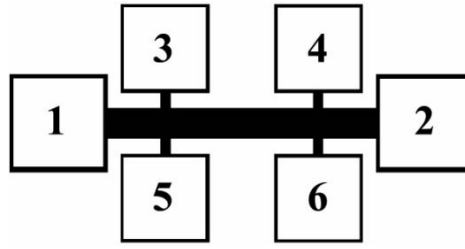


Figure 2.13. Géométrie en forme de « pont » à six contacts pour réaliser les mesures par Effet Hall.

Cependant, dans le cas de nos échantillons, où nous n'avons pas cette configuration géométrique, cette méthode n'est pas applicable. Ainsi L. J. Van der Pauw a proposé une technique [19, 20] de mesure dans le cas des échantillons relativement plats à forme géométrique quelconque. Il définit pour un échantillon de forme quelconque, d'épaisseur d , de résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) et sur ces bords quatre contacts A, B, C et D de très petite taille (figure

2. 14), la résistance $R_{AB,CD}$ comme suit : $R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}$, où V_{CD} est la différence de potentiel

mesurée entre les contacts D et C, I_{AB} le courant à travers les contacts A et B. La même définition est donnée pour $R_{BC,DA}$. Partant de cette définition Van der Pauw a établi dans ses investigations [19, 20] l'équation suivante :

$$e^{\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_{AB,CD}\right)} + e^{\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_{BC,DA}\right)} = 1$$

Cette équation a pour solution l'expression suivante :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (2.5)$$

$f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$ est un facteur de forme intimement dépendant de la répartition des contacts et

découle de la relation : $\cosh\left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \frac{\ln 2}{f}\right) = \frac{1}{2} e^{\left(\frac{\ln 2}{f}\right)}$.

Ces relations sont donc valables dans le cas d'un échantillon de forme quelconque dont les contacts de petite taille sont disposés sur les extrémités des échantillons.

En outre, ces expressions se simplifient significativement si la géométrie de l'échantillon et si la position des contacts sont symétriques comme dans le cas de nos échantillons de forme carré dont les contacts de petite taille sont disposés sur les extrémités des échantillons (figure

2. 14). On a : $R_{AB,CD} = R_{BC,DA} = R$ et $f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) = 1$. Ainsi, à partir de l'équation (2.5) nous

$$\text{obtenons : } \rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} R \quad (2.6)$$

Lorsque l'échantillon est sous l'influence d'un champ magnétique placé à la verticale de sa surface comme le montre la figure 2.15, on mesure une tension de Hall (V_H) entre deux contacts.

D'après la théorie d'Effet Hall, la concentration de porteurs volumique N_V (cm^{-3}) est calculée à partir de la tension Hall selon la formule suivante :

$$N_V = \frac{I \cdot B}{V_H \cdot e \cdot d} \quad (2.7)$$

où I : est le courant injecté

B : le champ magnétique appliqué

e : la charge électrique élémentaire de l'électron ($1.6 \times 10^{-19} \text{C}$)

d : l'épaisseur de l'échantillon

La mobilité μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) des porteurs est déterminée par définition selon la relation :

$$\mu = \frac{1}{e \cdot N_V \cdot \rho} \quad (2.8)$$

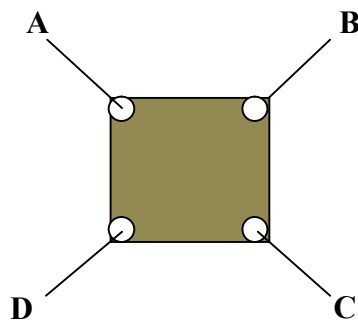


Figure 2.14. Configuration d'une mesure Van der Pauw.

Nos analyses sur les propriétés électriques des couches minces élaborées par « sputtering » ou par « spray » visent à déterminer le **type de conduction (type n ou p)**, le **concentration volumique des porteurs** de charge libre N_v , le **résistivité électrique ρ** , le **mobilité des porteurs μ** . A cet effet, un dispositif HMS – 5000 version 5.6 de la société "ECOPIA equipment" a été employé. Nos mesures sont entièrement automatisées, excepté les valeurs du courant injecté et le champ magnétique sont introduites par l'utilisateur. Pour améliorer la conduction entre les échantillons et les pointes métalliques, quatre contacts électriques sont réalisés sur les échantillons (figure 2.14). Pour cette raison, nous avons déposé soit une goutte de la laque d'argent, soit nous avons pulvérisé du titane sur les extrémités des échantillons à travers un masque d'aluminium. Les mesures courant-tension ont été faites de manière à vérifier la qualité ohmique des contacts. D'abord le dispositif teste la qualité des quatre contacts en effectuant des mesures de résistances, puis trace la courbe $I = f(V)$ entre les contacts A-B et C-D. L'obtention de droites passant par l'origine confirme le bon contact ohmique aux extrémités de l'échantillon. Cette opération est nécessaire pour une meilleure précision de mesures. Ensuite, la résistivité de l'échantillon est déterminée par la méthode Van Der Pauw, en s'appuyant sur la mesure de la résistance $R_{AB,CD}$ qui est la résistance mesurée entre les contacts A et B lorsque le courant est injecté entre C et D. Pour améliorer la précision de la mesure, notre appareillage mesure automatiquement les résistances aux bornes des contacts (A-B, C-D, B-C, A-D, C-B, B-A, D-C et D-A), afin de donner une valeur moyenne de la résistivité. Puis à l'aide d'un aimant intégré dans le système, un champ magnétique de 0.55 T est délivré perpendiculaire à la surface de l'échantillon (figure 2.15). Sous un champ magnétique, si le courant est appliqué entre le contact A et C, la tension Hall est mesurée entre les bornes B et D.

Pour inverser le signe du champ magnétique, le système est conçu de telle sorte que l'aimant puisse pivoter automatiquement autour de l'échantillon. Pour les mêmes raisons que la mesure de résistivité, cette opération est répétée aux bornes des contacts (V_{ACn} , V_{ACp} , V_{CAn} , V_{CAp} , V_{BDn} , V_{BDp} , V_{DBn} , V_{DBp}) où n et p indique la polarité du champ magnétique pendant la mesure. Une fois cette opération terminée, la résistivité, la concentration volumique des porteurs de charges et la mobilité de conduction de l'échantillon étudié sont données par notre appareillage.

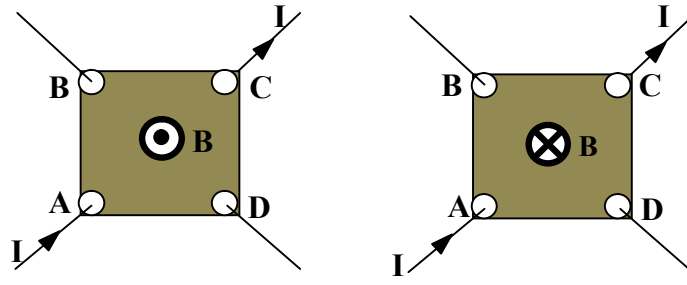


Figure 2.15. Configuration d'une mesure sous champ magnétique par Effet Hall.

Référence du chapitre

- [1] J. Plücker, Annual Review Physical Chemistry 13, 88 (1858).
- [2] R.C. Bradley, Physical Review 93, 719 (1954).
- [3] F. Keywell, Physical Review, 97, 1611 (1955).
- [4] W.J. Moore, Amer. Sci. 48, 109 (1960).
- [5] G.K. Wehner, Physical Review 102, 690 (1956).
- [6] L. Pawlowski, "Dépôts physiques", presses polytechniques et universitaires (2003).
- [7] N. Kaiser, Applied optics 41, 3053 (2002).
- [8] J.M. Mochel, US Patent 2, 564, 707 (1951).
- [9] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 148, 084 (1964).
- [10] A.R. Balkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, R.R.M. Tjiburg, and H.X. Willems, Philips Journal of Research 50, 365 (1996).
- [11] P. S. Patil, Materials Chemistry and Physics 59, 185 (1999).
- [12] S.P.S. Arya and H.E. Hinterman, Thin Solid Films 841, 193 (1990).
- [13] C. H. Chen, A. A. J. Buysman, E. M. Kelder, J. Snoonman, Solid State Ionic 80, 1, (1995).
- [14] V.V. Killedar, M.D. Uplane, C.D. Lokhande, C.H. Bhosale, Indian Journal of Pure and Applied Physics 33, 773 (1995).
- [15] J. C. Viguié, and J. Spitz, Journal of the Electrochemical Society: Solid State Science and Technology 122, 585, (1975).
- [16] F. Maurice, L. Meny, and R. Tixier : Microanalyse et microscopie à balayage. Les Editions de Physique (1978).
- [17] G. Binning, C.F. Quate, and C. Gerber, Physical Reviews Letters 56, 930, (1986).
- [18] E. Rutherford, Philosophical Magazine 21, 668, (1911).
- [19] L. J. Van Der Pauw, Philips Research Reports 13, 1, (1958).
- [20] L. J. Van der Pauw, Philips Technical Review 20, 220, (1958).

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation des films minces de ZnO non dopé et dopé Mo déposés par sputtering en mode RF

3. Synthèse et caractérisation des films minces de ZnO non dopé et dopé Mo déposés par sputtering en mode RF

3.1. Introduction

ZnO est un matériau semi-conducteur qui présente des propriétés remarquables qui le rendent attractif dans de nombreux domaines. L'existence de sa double propriété, sa transparence dans le domaine du visible et sa conductivité électrique, fait de lui un candidat idéal dans d'intense activité de recherche en optoélectronique et qui vise entre autres des applications liées à la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Mais les expériences montrent que les couches minces de ZnO sont très résistives quand elles sont stœchiométriques. Afin d'améliorer la conductivité de ce type de matériau, le nombre de porteurs de charges est augmenté par dopage. Ceci a amené différents groupes de recherche à réaliser des dopages afin d'améliorer les propriétés de transport. A cet effet, il est possible de doper la matrice de ZnO par de nombreux éléments généralement métalliques tels que : Al, Ga, In, etc. Ainsi, la modulation des propriétés de conductivité électrique de la couche mince de ZnO sera mise en jeu par le dopage au Mo. Le choix de cet élément métallique repose en partie sur sa configuration électronique ($Mo : [Kr]4d^5 5s^1$) avec un état de valence Mo^{6+} . Cette différence de valence entre Mo^{6+} et Zn^{2+} devrait amener des porteurs supplémentaires libres dans le système.

Le but de notre étude, étant de moduler les propriétés de transport de la matrice de ZnO par le dopage au Mo, il nous semble opportun de focaliser nos efforts sur les aspects élaboration et caractérisation de ce matériau, afin de comprendre ses propriétés structurales et optoélectroniques. Pour y parvenir nous avons donc commencé par élaborer des couches minces de ZnO non dopé et dopé Mo en utilisant une méthode adaptée à ce genre de dépôt et bien maîtrisée à l'IPCMS, la pulvérisation cathodique (« sputtering ») en mode radiofréquence (RF). Ensuite pour la compréhension des propriétés physiques des échantillons, nous avons réalisé d'une part, une étude de caractérisation structurale, morphologique de ces couches minces en utilisant différentes techniques : diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, microscopie électronique en transmission, microscopie à force atomique, spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford et spectroscopie de photoémission. D'autre part, les propriétés optique et électrique seront respectivement étudiées à travers des mesures de spectrophotométrie UV-Visible et de l'effet Hall.

3.2. Processus d'élaboration des films minces par la technique "Sputtering" en mode RF

3.2.1. Paramètres de la cible

Les échantillons de ZnO non dopé ont été déposés sur des substrats de verre et de Si (100) à des températures (T_s) de 30 et 300°C. Les films minces ont été réalisés à partir d'une cible de ZnO commercialisée par l'entreprise « Neyco Co. », spécialisée dans les domaines du vide, des matériaux inorganiques et des couches minces. Les caractéristiques de la cible sont regroupées dans le tableau 3.1.

Cible	Formule	Pureté (%)	ρ (g/cm ³)	Z-factor	ϕ (mm)	e (mm)
Oxyde de zinc	ZnO	99.999	5.61	0.556	50.16	4

Tableau 3.1. Caractéristiques de la cible de ZnO avec ρ : la densité de la cible ZnO, ϕ : le diamètre et e : l'épaisseur de la cible ZnO.

Les films minces de ZnO dopé Mo sont préparés à partir de la même cible de ZnO sur laquelle nous avons collé un petit morceau métallique de molybdène fabriqué par la société « Alfa Aesar Co. » avec une pureté de 99.999 %, un diamètre d'environ 4 mm et une épaisseur de 2 mm. L'usage d'une bande scotch à double face en carbone (et donc conductrice) a permis de coller ce petit morceau métallique de Mo sur la cible du ZnO.

3.2.2. Choix des Substrats

Le choix des substrats est généralement guidé par le type de caractérisation désirée. En effet, pour éviter de fausser les mesures de transport des couches minces concernant l'étude des propriétés électroniques ou la transparence des films dans le cas des mesures optiques par exemple, l'utilisation des substrats de verre est plus appropriée. Pour des besoins de compatibilité des films minces de ZnO dopé Mo avec les applications microélectroniques nous avons utilisé le Si (100) comme substrat de dépôt. Il faut noter que ces derniers échantillons peuvent supporter des recuits à plus haute température en comparaison à ceux déposés sur verre.

3.2.3. Conditions expérimentales

Les conditions de dépôt appliquées dans la synthèse des échantillons sont reportées dans le tableau 3.2. Tous les échantillons déposés sur des substrats de verre et de Si (100), ont été élaborés avec des paramètres tels une pression de travail de $8,5 \cdot 10^{-3}$ Torr, une distance cible-

substrat de 5 cm, une durée de dépôt de 25 min, une puissance de 100 W, et une température des substrats (T_S) qui a pu être modifiée. Deux séries d'échantillons ont été réalisées : une première série à $T_S = 30^\circ\text{C}$ et une seconde à $T_S = 300^\circ\text{C}$.

Variables Sputtering-RF	Conditions de dépôt	
	ZnO pure	ZnO dopé Mo (2 at. %)
Cible		
Pression de basse	10 ⁻⁶ Torr	
Flux d'argon	20 sccm	
Pression de travail	8.5 x 10 ⁻³ Torr	
Puissance RF	100 W	
Distance cible-substrat	5 cm	
Temps de dépôt	25 min	

Tableau 3.2. Paramètres de dépôt des couches minces de ZnO non dopé et dopé au Mo.

Pour un temps de dépôt fixe de 25 minutes, tous les films ont une valeur d'épaisseur similaire d'environ 1 μm . Afin d'éliminer les contaminants liés à la surface de la cible et des oxydes susceptibles d'être présents à la surface de notre morceau métallique du Mo, nous avons réalisé une pré-pulvérisation de 10 minutes pour chaque dépôt effectué.

3.3. Caractérisation des couches minces de ZnO non-dopé et dopé au Mo (2 at. %)

3.3.1. Diffraction de rayons X

Les propriétés structurales des films ont été obtenues par diffraction de rayons X en utilisant le diffractomètre Rigaku Smartlab (9 kW) équipé d'une source monochromatique $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). La figure 3.1 présente à la fois des films de ZnO non dopé et de $\text{Zn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}$ (ZMO) déposés sur des substrats de verre et de Si (100) à des températures de substrat $T_S = 30$ et 300°C . Nous pouvons observer que toutes les couches sont polycristallines et présentent la structure hexagonale de type würtzite souhaitée. Les couches montrent une orientation préférentielle avec l'axe c perpendiculaire aux substrats.

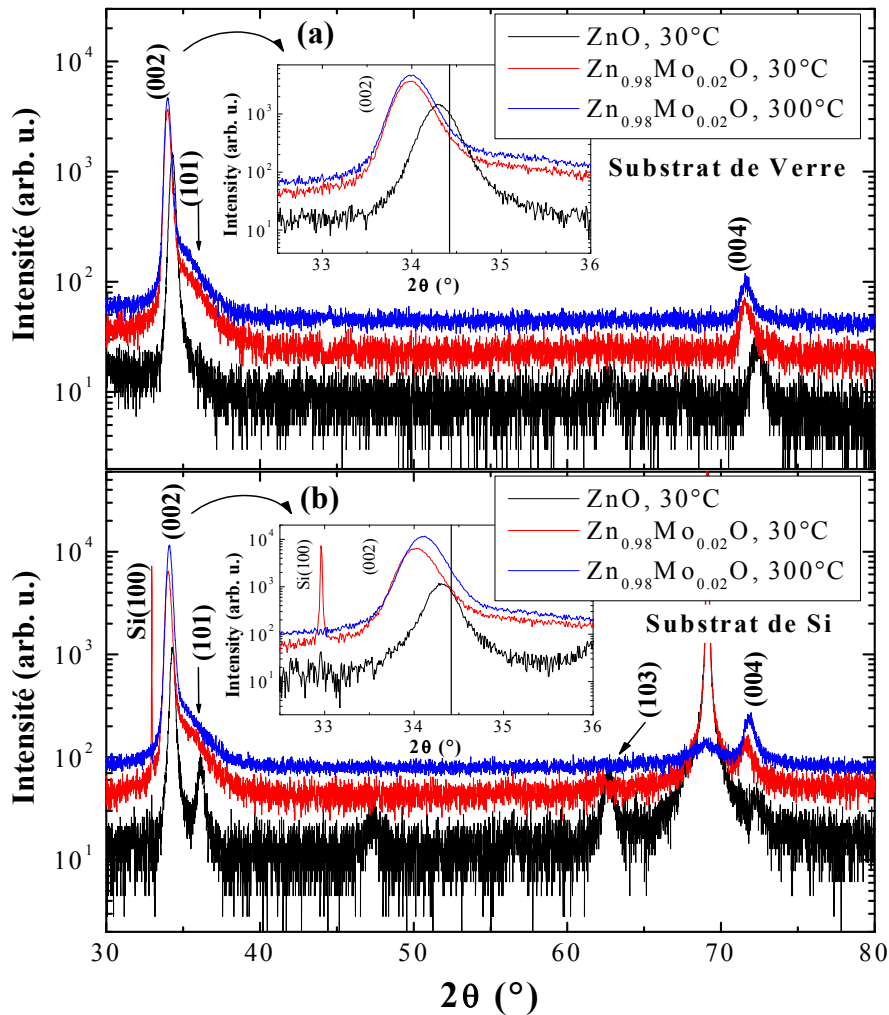


Figure 3.1. Diffractogramme de rayon X pour les films de ZnO non dopés déposés à 30°C, et des films de $Zn_{0.98}Mo_{0.02}O$ déposés à 30°C et 300°C sur des substrats (a) de verre et (b) de Si (100). Les encarts dans les deux cas (a) et (b) révèlent le décalage du pic principal (002) par rapport à la valeur du ZnO de la fiche JCPDS.

La taille des cristallites des films (attribuée dans notre cas à la longueur de corrélation des rayons X suivant la direction de croissance) est évaluée à partir de la détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie de diffraction (002) en utilisant l'expression de la formule de Scherrer, donnée dans l'équation (2.3) du chapitre 2. Les valeurs de l'angle de diffraction de Bragg, la FWHM, la taille des grains et le paramètre de maille c selon la raie de diffraction (002) ont été reportées dans le tableau 3.3. On note que, dans le cas des échantillons déposés sur le substrat de verre, la taille des grains est de l'ordre de 29 ± 1 et 27 ± 1 nm respectivement pour les films non dopés et dopés Mo.

Echantillon	Temp. / Substrat	DRX pic (002)				Gap optique	
		2θ (°)	FWHM (°)	Taille des grains (nm)	c (Å)	E_g (eV)	
$Zn_{1-x}Mo_xO$	TS (°C) / -						
$x = 0.00$	30 / verre	34.3 ± 1	0.30 ± 0.1	28.8 ± 3.5	5.22 ± 0.01	3.26 ± 0.01	
$x = 0.02$	30 / verre	34.0 ± 1	0.32 ± 0.1	27.4 ± 1.5	5.27 ± 0.01	3.24 ± 0.01	
$x = 0.02$	300 / verre	34.0 ± 1	0.32 ± 0.1	27.0 ± 1.5	5.27 ± 0.01	3.23 ± 0.01	
$x = 0.00$	30 / Si	34.3 ± 1	0.26 ± 0.1	34.0 ± 3.5	5.22 ± 0.01	-	
$x = 0.02$	30 / Si	34.0 ± 1	0.31 ± 0.1	28.3 ± 1.5	5.26 ± 0.01	-	
$x = 0.02$	300 / Si	34.1 ± 1	0.31 ± 0.1	27.6 ± 1.5	5.25 ± 0.01	-	

Tableau 3.3. Paramètres des propriétés structurale et optique des films minces de $Zn_{1-x}Mo_xO$ déposées sur des substrats de verre et de Si (100).

La figure 3.1 montre la présence d'un léger décalage des raies de diffraction (002) vers les faibles angles lors de l'incorporation du Mo au sein de la matrice de ZnO, ce qui traduit une légère augmentation du paramètre de maille c qui passe de 5.22 ± 0.01 Å pour un film de ZnO à 5.27 ± 0.01 Å dans le cas du ZMO. Ceci est d'autant plus surprenant, vu les rayons ioniques du Mo^{5+} (0.06 nm [1]) et Mo^{6+} (0.055 nm [2]) qui sont légèrement plus faibles que le rayon ionique du Zn^{2+} (0.074 nm [1]).

En principe, on s'attendrait à suivre la loi de Vegard qui prédit une diminution des paramètres cristallins lors d'une substitution dans la maille d'un élément par un élément plus petit. Cet effet d'augmentation du paramètre c a déjà été observé dans les travaux de thèse d'Herrade BIEBER [3] lors de l'élaboration de couches minces de ZnO et $Zn_{0.90}Co_{0.10}O$ déposées par ablation laser. Ceci traduit l'existence de défauts supplémentaires (tels que les défauts ponctuels et/ou de dislocations, joints de grains) au sein de la matrice du ZnO lié à l'insertion du dopant (Mo). Ces défauts sont probablement plus importants que les atomes de molybdène insérés dans la matrice de ZnO. Un tel désordre structural pourrait conduire à un léger accroissement du paramètre de maille c . Ces défauts peuvent être également à l'origine de l'épaule observé sur le pic de la raie (002) dans le cas des films ZMO, situé approximativement à 35.7° .

Malgré l'apparition du pic de diffraction (101), nettement visible dans le cas des échantillons de ZnO, l'épaulement concernant les couches de ZnO dopé Mo semble être associé à un pic petit et large probablement lié à la croissance de petites cristallites propres aux phases parasites (les oxydes de Mo). Par conséquent, il est possible que l'incorporation des ions Mo soit dominé par deux phénomènes : i) d'une part le Mo crée des défauts conduisant à un décalage de la raie principale (002) vers les faibles angles de diffraction, et ii) d'autre part, le Mo induit la formation de petits grains susceptibles d'être des oxydes de molybdène tels que MoO₂ et/ou MoO₃. Il faut noter que des phases secondaires tels Zn métal et les oxydes de Mo (ZnMo₂O₇) ont été déjà observés dans l'élaboration par "sputtering" des échantillons de ZMO déposés dans des conditions particulières [4]. Cette hypothèse est en accord avec la petite taille des grains de nos échantillons obtenue par DRX. Nous faisons remarquer que le paramètre de maille c de nos échantillons de ZnO pur (5.22 Å) est plus grand que celui de ZnO (5.206 Å) de la fiche JCPDS illustrée dans l'annexe 2. Ceci suggère que nos couches minces de ZnO synthétisées par "sputtering" contiennent déjà des défauts dus à la technique de dépôt. Il a été montré que ces défauts présents au sein de la matrice de ZnO peuvent être réduits de façon significative en effectuant un recuit à 200°C pendant 15 min, à l'air, ce qui permet de ramener le paramètre de maille c à une valeur de l'ordre de 5.201 Å [5]. Même si la valeur du paramètre c est grande dans le cas de nos films de ZnO par rapport à la valeur théorique (5.206 Å), cette valeur de c augmente de manière continue avec le dopage au Mo pour les dépôts préparés à la température ambiante ($c = 5.27$ Å) et demeure quasi constante pour des dépôts faits à $T_s = 300^\circ\text{C}$. Ceci nous laisse penser que l'incorporation du Mo dans la matrice hôte de ZnO a des effets très complexes sur les propriétés structurales de nos échantillons. En particulier dans notre système, il contribuerait à augmenter la concentration des défauts dans le réseau cristallin de ZnO, effet contraire à celui observé à 300°C qui a tendance à réduire les défauts (ce qui est observé dans le cas du ZnO pur). Finalement, d'après les diffractogrammes de la figure 3.1, nous avons noté que le substrat ne joue aucun rôle particulier dans la qualité cristalline des échantillons. Ceci est visible aussi dans la similarité des valeurs rapportées dans le tableau 3.3, portant sur les intensités et les décalages du pic de diffraction ZnO(002), quel que soit la nature du substrat de dépôt (verre ou Si (100)) utilisée dans cette étude.

La grande similarité entre les deux séries d'échantillons (série 1 : substrat de verre et série 2 : substrat Si (100)) peut être liée : i) à la valeur relativement importante de l'épaisseur des films (environ 1 μm), ii) à leur caractère polycristallin et / ou iii) aux conditions de dépôt des échantillons.

3.3.2. Microscopie électronique en transmission en faible résolution

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur les propriétés structurales des échantillons, une étude par microscopie électronique en transmission (TEM) a été réalisée sur une couche mince de $\text{Zn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}$ de 1 μm d'épaisseur déposée sur un substrat de verre à une température de 30°C. A cet effet la figure 3.2 (a), montre une image TEM en champ clair, obtenue en vue plane où l'on peut facilement observer les grains. Bien que l'on ne puisse pas déterminer de manière précise la taille des grains à partir de cette observation, nous pouvons cependant estimer que la plupart des grains ont des tailles latérales supérieures à 50 nm. Cependant, la taille moyenne des grains des échantillons, dans la direction de croissance mesurée par DRX est estimée à environ 30 nm. L'image TEM présente des domaines où les grains commencent à se superposer le long de la direction de croissance conduisant à une taille des grains beaucoup plus petite que l'épaisseur du film. La figure 3.2 (a1) montre un cliché de diffraction enregistré en vue plane. Ce cliché confirme le caractère polycristallin de l'échantillon, mis en évidence par la présence d'anneaux continus de diffraction, dont l'indexation a été faite selon la structure hexagonale de ZnO. Les observations TEM en section transverse de la figure 3.2 (b) ont été réalisées sur le même échantillon ($\text{Zn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}$ déposé sur le verre à $T_S = 30^\circ\text{C}$). Comme nous pouvons le voir, l'interface film / substrat est assez nette. Le film est continu, avec une épaisseur uniforme proche de 1.1 μm . Il présente aussi une croissance colonnaire (figure 3.2 (b1)) sur toute son épaisseur. Le diamètre des colonnes est approximativement égal à 50 nm, comme cela a déjà été montré dans l'observation TEM en vue plane. De plus la taille verticale des colonnes est plus grande que la taille des cristallites déterminée par DRX (attribué à la longueur de cohérence des rayons X). Ceci indique clairement que les colonnes présentent des défauts structuraux. L'image de diffraction de la figure 3.2 (b2) révèle des anneaux discontinus montrant un effet de texture. A cet effet, selon la direction de croissance, seules les tâches de diffraction correspondant au ZnO(002) et (004) sont visibles. Ces tâches étant assez larges, permettent de montrer l'existence d'une mosaïcité (désorientation des grains autour de la direction de croissance) de la couche mince.

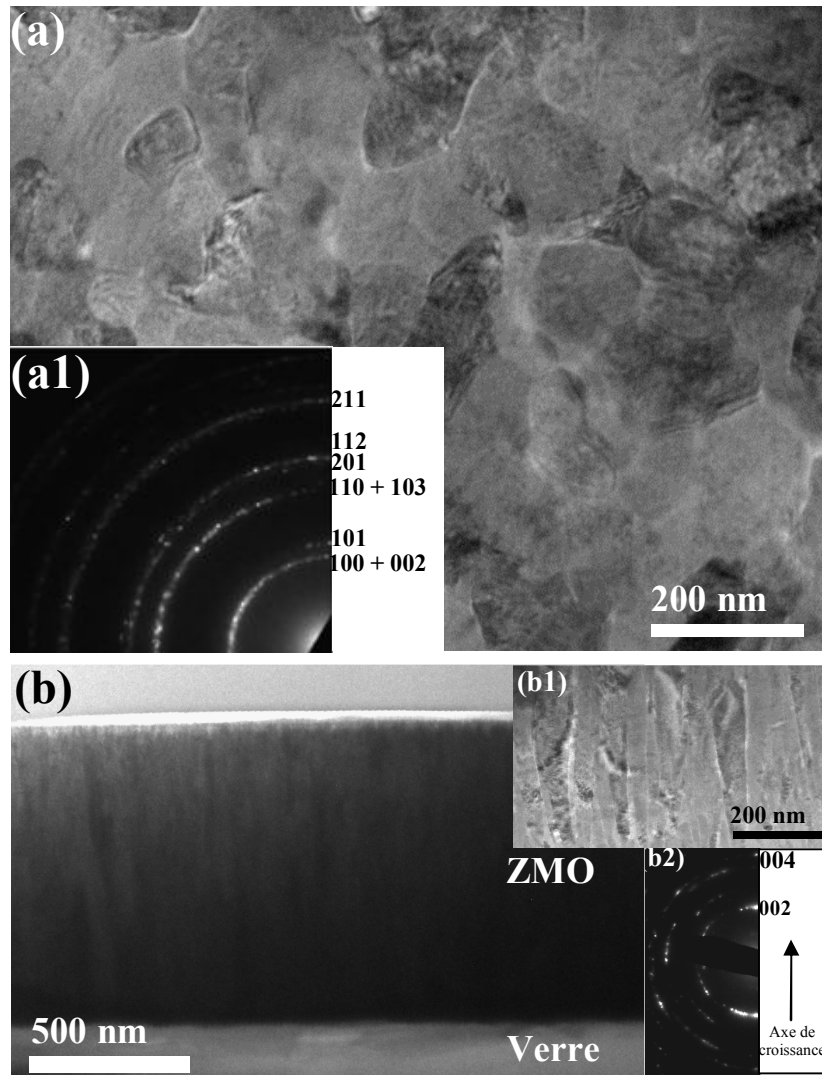


Figure 3.2. (a) Image en champ clair obtenue en vue plane par microscopie électronique en transmission d'une couche mince de $Zn_{0.98}Mo_{0.02}O$ déposé sur un substrat de verre à $30^{\circ}C$ et (a1) image de diffraction correspondante montrant le caractère polycristallin de cette couche. (b) Image en section transverse de la même couche et (b1) zoom présentant la croissance colonnaire avec (b2) son image de diffraction suivant l'axe de croissance.

3.3.3. Microscopie électronique à balayage

La morphologie des couches a été examinée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB des films minces de ZnO pur ($T_S = 30^{\circ}C$) et $Zn_{0.98}Mo_{0.02}O$ ($T_S = 30$ et $300^{\circ}C$) déposés sur les substrats de verre et Si (100) sont présentées dans la figure 3.3. Ces images montrent que les films sont homogènes et exempts de porosité. Elles montrent également que la taille des grains observée, est en accord avec les valeurs moyennes de taille de grains données par DRX. Cette taille de grains peut donner lieu à une rugosité assez élevée dans nos échantillons, qui sera estimée par la suite dans ce travail.

La température et la nature du substrat ne jouent pas de rôle crucial dans la morphologie des échantillons comme l'indique l'image des figures 3.3 (b), (c), (e) et (f) qui sont toutes similaires.

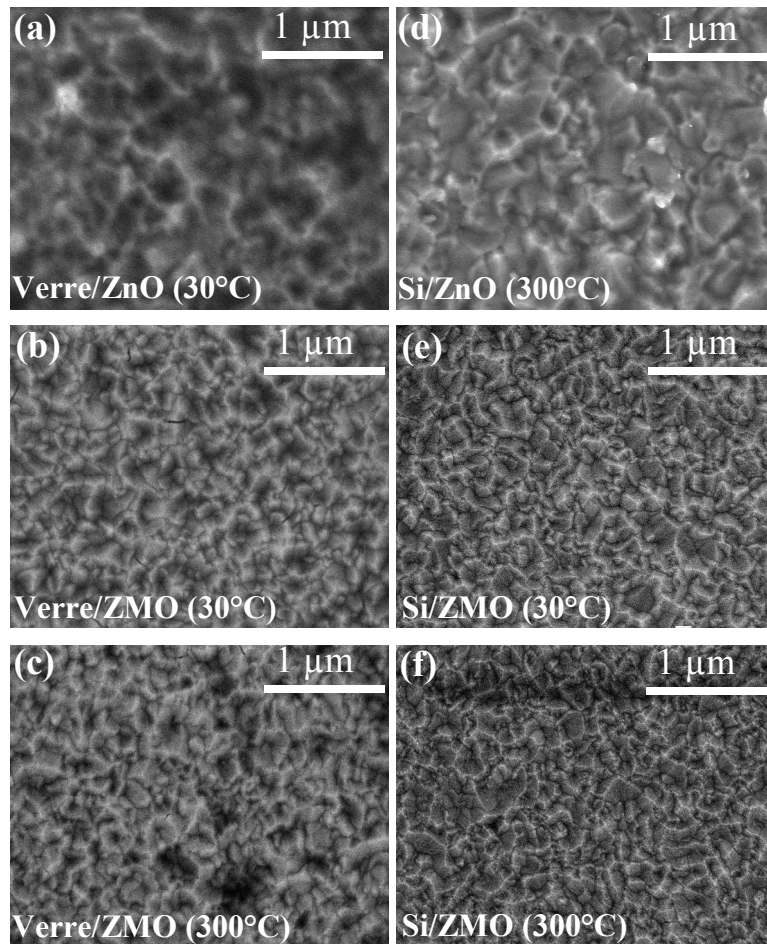


Figure 3.3. Images MEB de la surface des films minces : (a, d) ZnO non dopé ($T_S = 30^\circ\text{C}$) ; (b, e) $\text{Zn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}$ ($T_S = 30^\circ\text{C}$), et (c, f) $\text{Zn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}$ ($T_S = 300^\circ\text{C}$) déposés respectivement sur des substrats de verre et de Si (100).

La composition chimique des éléments des films minces de ZMO a été vérifiée par EDX. Nous avons présenté à partir de la figure 3.4, le spectre de la couche mince de ZnO dopé Mo déposée à l'ambiante sur un substrat de verre. Elle met en évidence la présence de zinc, oxygène, molybdène et carbone.

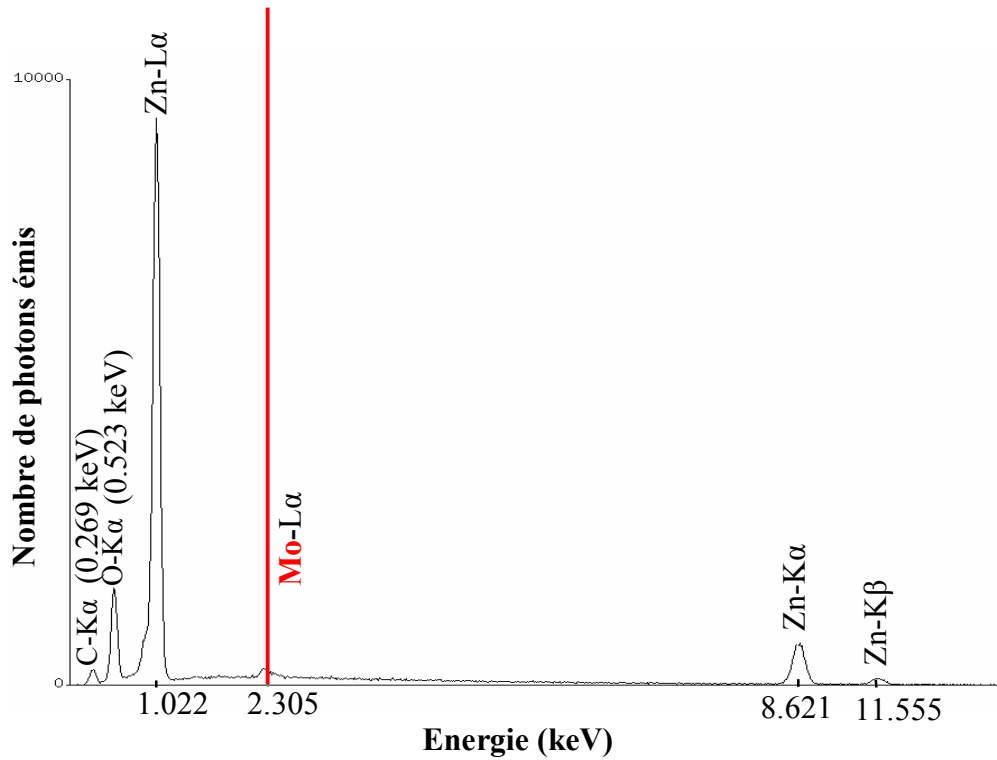


Figure 3.4. Spectre de la couche mince de ZnO dopé Mo déposé à la température ambiante sur un substrat de verre, effectué à partir de la mesure EDX.

Les analyses EDX pour la détermination de la composition montrent une surstœchiométrie et ne permettent pas une quantification de l'oxygène, qui est un élément léger, pas uniquement présent dans la couche. Ainsi la seule quantification possible est le rapport Zn/Mo pour voir si la concentration nominale attendue est bien atteinte. La quantification de Zn et de Mo dans la matrice de ZnO est rassemblée dans le tableau 3.4 et donne une composition moyenne en pourcentage pondéral (atomique) de Zn et Mo pris dans différentes zones de la surface analysée. Comme nous pouvons le voir, les valeurs en pourcentage de la concentration en Mo sont légèrement surestimées par rapport à la valeur nominale.

Concentration nominale en Mo (%)	Temp./Substrat TS (°C)/-	Concentration en Mo (%)	Concentration en Zn (%)
2	30 / verre	2.3 ± 0.1	97.7 ± 5
2	300 / verre	2.2 ± 0.1	97.8 ± 5
2	30 / Si	2.3 ± 0.1	97.7 ± 5
2	300 / Si	2.3 ± 0.1	97.7 ± 5

Tableau 3.4. Composition des couches minces de ZnO dopé Mo en fonction de la concentration nominale en Mo.

3.3.4. Microscopie à force atomique

Dans le but d'évaluer la valeur de la rugosité des couches minces, des mesures AFM ont été menées (figure 3.5). Comme il a été suggéré par les images MEB, la rugosité (rms) des échantillons diminue fortement de 28 à 8.5 nm lorsqu'on dope le réseau de ZnO par Mo quelle que soit la nature du substrat utilisé. Ceci peut être expliqué, par la diminution de la taille des grains avec le dopant à travers les mesures DRX. Aussi, le fait qu'on assiste à une croissance colonnaire beaucoup plus dense dans le cas des films minces de ZnO dopé Mo, par rapport aux couches minces de ZnO non dopé où la croissance colonnaire est moins dense et favorise des zones creuses à la surface, augmentant ainsi leur rugosité.

Ces valeurs de rugosité obtenues pour les échantillons dopés sont du même ordre de grandeur que celles rapportés par Xiu et al. [6].

La croissance à haute température (300°C) des couches minces de $Zn_{0.98}Mo_{0.02}O$ n'influence presque pas la rugosité des films. Par conséquent, compte tenu des similitudes entre les deux séries d'échantillons (dépôt sur les substrats de verre et de Si), illustrées par les mesures de DRX, MEB et AFM, nous pouvons pratiquement conclure que l'effet du choix des substrats ne joue pas un rôle essentiel sur les propriétés physiques des films minces de ZnO et ZnO dopé Mo, du moins dans le cas où nos films sont relativement épais et polycristallins.

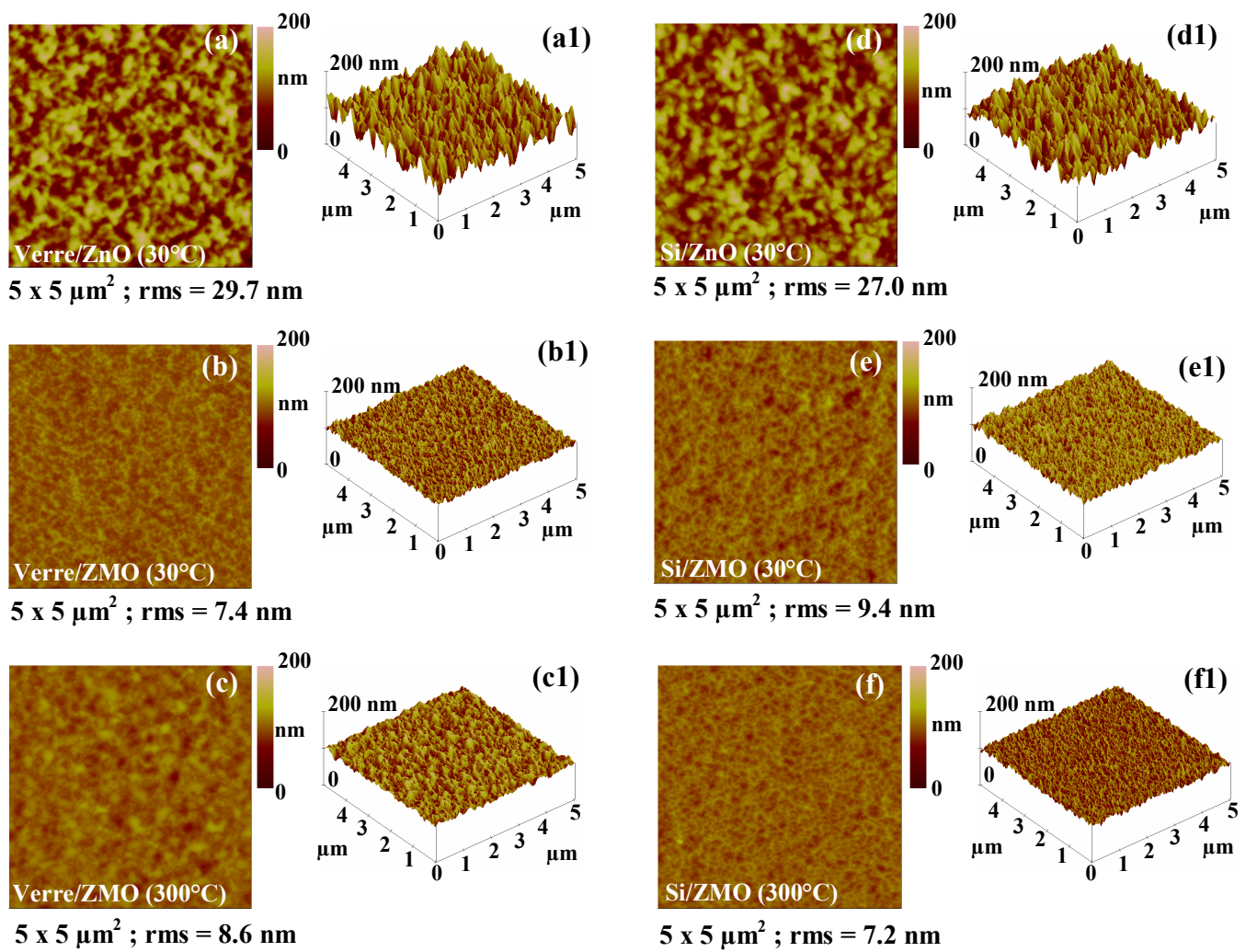


Figure 3.5. Images AFM de la surface des films minces : (a, d) ZnO pur ($T_s = 30^\circ\text{C}$) ; (b, e) $\text{Zn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}$ ($T_s = 30^\circ\text{C}$), et (c, f) $\text{Zn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}$ ($T_s = 300^\circ\text{C}$) déposés respectivement sur des substrats de verre et de Si (100).

3.3.5. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford

Les mesures par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) ont été réalisées sur les couches minces de ZnO non dopé ($T_s = 30^\circ\text{C}$) et dopé au Mo ($T_s = 30$ et 300°C) déposées uniquement sur des substrats de verre. Ces mesures ont permis de déterminer l'épaisseur des films, leur composition et le profil en profondeur des éléments chimiques présents au sein des couches par simulation du spectre obtenu. La figure 3.6 présente le spectre expérimental et sa simulation pour chaque film concerné. La présence des lignes caractéristiques correspondant à chaque élément chimique (O, Si, Zn et Mo) est clairement observée, en accord avec les analyses EDX faites au MEB et MET. La faible pente du pic de Si traduit l'existence d'une possible diffusion et / ou d'une rugosité assez importante au niveau de l'interface Verre / ZnO. Ceci peut s'expliquer par un temps de dépôt (25 min) relativement long associée en grande partie à l'énergie élevée des atomes qui arrivent sur le substrat, phénomène inhérent au processus de pulvérisation.

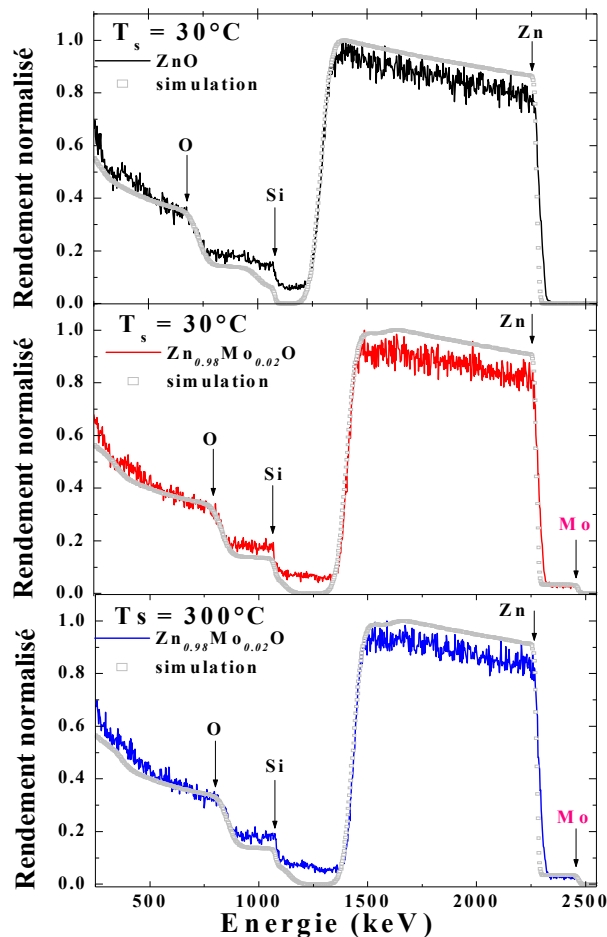


Figure 3.6. Spectre RBS des films minces de (a) ZnO non dopé ($T_s = 30^\circ\text{C}$) ; (b) $\text{Zn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}$ ($T_s = 30^\circ\text{C}$), et (c) $\text{Zn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}$ ($T_s = 300^\circ\text{C}$) déposés respectivement sur des substrats de verre.

La simulation des lignes de chaque élément chimique effectuée à travers les spectres de RBS des couches minces comme l'indique la figure 3.6, permet une analyse quantitative de la composition chimique et une estimation de l'épaisseur de chaque couche. La quantification donnée par le fit donne une valeur effective de la concentration en Mo de 2%. De plus, la distribution des ions Mo dans la matrice hôte de ZnO montre que le Mo est réparti de manière uniforme tout au long de l'épaisseur de la couche mince et sans aucune accumulation à l'interface ou à la surface, comme on peut l'observer dans le cas d'un dopage d'un film de ZnO par les ions de grandes tailles tels les ions de terres rares [7]. Il faut rappeler que la technique RBS ne permet pas de faire la différence entre Mo ionique et Mo métallique ni de séparer la contribution de l'oxygène de la couche de celle de l'oxygène provenant de nos substrats de verre. Il est donc impossible de voir l'évolution des sites d'oxygène dans le ZnO par RBS. Par ailleurs, l'épaisseur des films obtenue via la simulation est, comme prévu, de l'ordre de 1 μm .

3.3.6. Spectrophotométrie UV-Visible

La détermination de l'énergie de la bande interdite et la présence de niveaux intermédiaires dans cette bande ont été réalisées par des mesures de spectroscopie UV-Visible sur les couches minces de ZnO non dopé et dopé au Mo. Pour ces mesures nous avons utilisé la série des échantillons déposés sur les substrats de verre. L'encart de la figure 3.7 illustre les spectres de transmittance dans le domaine UV-Visible des couches minces de ZnO pur ($T_s = 30^\circ\text{C}$), $\text{Zn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}$ ($T_s = 30^\circ\text{C}$), et $\text{Zn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}$ ($T_s = 300^\circ\text{C}$). Ces spectres montrent un gap abrupt situé à une longueur d'onde autour de 375 nm. Des franges d'interférences sont aussi observées dans le domaine du visible dont la présence est liée à l'épaisseur importante des échantillons. La transmittance de tous les films se trouve approximativement égale à 80% dans la région du visible entre 400 et 800 nm. Les valeurs de l'énergie du gap (E_g) et le coefficient d'absorption (α) des films sont données par l'expression suivante [8, 9] : $\alpha = (\hbar\nu - E_g)^{1/2}$, où h est la constante de Planck et ν la fréquence du photon incident. La linéarité de $(\alpha\hbar\nu)^2$ par rapport à $(\hbar\nu)$ indique que les films minces de ZnO pur et dopé Mo sont des semi-conducteurs à bande de transition de type direct. Le calcul de la largeur du gap (E_g) s'effectue par extrapolation de la partie linéaire de la courbe vers $(\alpha\hbar\nu)^2 = 0$ suite au tracé de la courbe $(\alpha\hbar\nu)^2$ en fonction de $(\hbar\nu)$, illustré par la figure 3.7.

L'insertion de 2% de Mo au sein de la matrice de ZnO, entraîne un décalage de la limite d'absorption vers la région des grandes longueurs d'onde et une légère diminution du gap qui passe d'environ 3.26 à 3.23 eV. Un tel décalage a été déjà observé [10] et expliqué sur la base des interactions d'échange $sp - d$ entre les électrons de bandes (conduction et valence) et les électrons localisés de la couche d des ions Mo substituant les ions Zn. De plus ces valeurs restent petites par rapport à la valeur de ZnO massif (3.37 eV à 300 K [11]). Ceci confirme l'existence de défauts structuraux au sein du réseau de ZnO non dopé tel que cela a été mis en évidence par DRX.

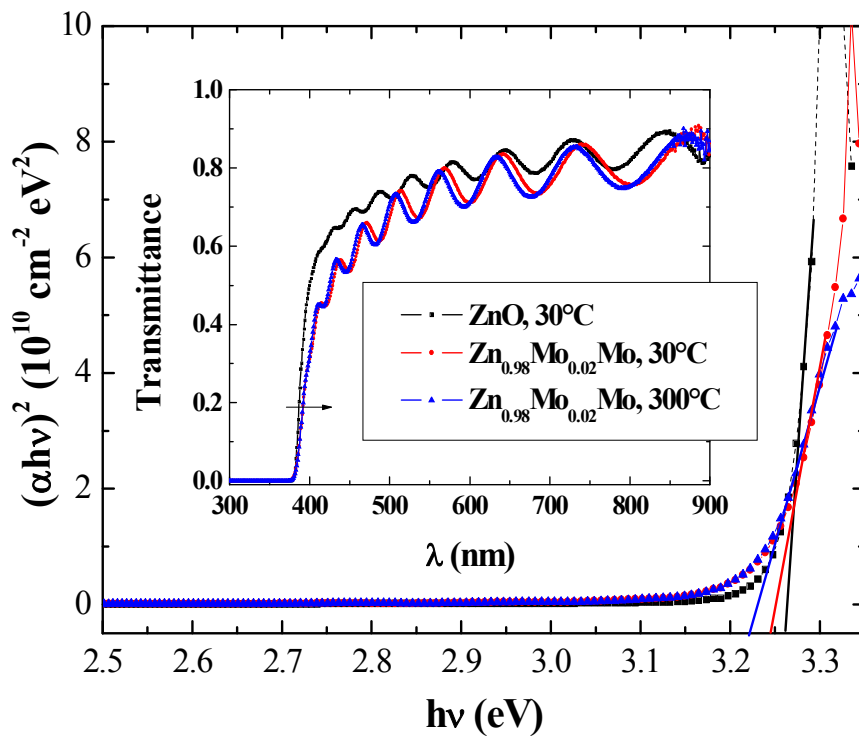


Figure 3.7. Courbes du produit $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident hv pour le ZnO non dopé déposé à 30°C, $Zn_{0.98}Mo_{0.02}O$ déposé à 30 et 300°C. Les échantillons sont déposés sur des substrats de verre. L'encart montre la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde pour les mêmes échantillons considérés.

3.3.7. Spectroscopie de photoémission X

Afin d'obtenir des informations sur les états de valence du Zn, Mo et O pouvant révéler d'éventuelles différences selon leur environnement atomique, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie de rayons X (XPS) sur les couches minces de ZnO et $Zn_{0.98}Mo_{0.02}O$ déposées sur des substrats de Si (100). La calibration des énergies de liaison a été effectuée suivant la référence du pic 1s du carbone (C 1s) à une énergie théorique de 284.6 eV.

- **Raie XPS de l'orbitale Zn 2p_{3/2}**

La figure 3.8 (a) montre les spectres XPS du niveau 2p_{3/2} du Zn des couches de ZnO ($T_S = 30^\circ C$) et $Zn_{0.98}Mo_{0.02}O$ ($T_S = 30$ et $300^\circ C$). La raie centrée autour de 1022 eV est symétrique et reflète le même état de valence de l'ion Zn^{2+} dans tous les échantillons, en accord avec les valeurs des études antérieures [12, 13].

- **Raie XPS de l'orbitale O 1s_{1/2}**

La figure 3.8 (b) représente les raies XPS de l'oxygène (O 1s_{1/2}) des films de ZnO pur et dopé Mo (2%) déposés sur des substrats de Si (100). La position du pic O 1s_{1/2} est située à 530.5 ± 0.1 eV et correspond à l'énergie de liaison de l'ion O^{2-} au sein de la structure Würzite de ZnO [12, 14]. Excepté ce pic principal, un pic additionnel se trouvant approximativement à 532.5 eV est observé. Ceci est attribué à l'effet d'adsorption chimique (chimisorption) à la surface des couches minces [15].

Il est important de noter que cet épaulement devient beaucoup moins important dans le cas du dopage et continue de diminuer lorsqu'on augmente la température de dépôt du film mince de ZMO à $300^\circ C$. Ceci laisse penser qu'il y a moins de contamination à la surface des films par les impuretés adsorbées dans le cas des échantillons dopés [16] et que le Mo favorise la réduction des défauts liés aux lacunes d'oxygène présentes dans la matrice de l'oxyde de zinc. D'autre part, cette diminution de l'épaulement peut être liée à l'apparition de $ZnMoO_4$ [17] constituant une phase parasite riche en oxygène. Par conséquent, l'oxygène chimisorbé en surface peut diffuser plus facilement à l'intérieur de l'échantillon pour combler les lacunes d'oxygène qui apparaissent naturellement dans le ZnO.

Cette hypothèse est également confortée par les valeurs d'enthalpie de formation de MoO_3 (-188.1 kcal/mol) comparée à celle de ZnO (-83.17 kcal/mol) [18]. Il est donc possible que des phases secondaires d'oxyde de molybdène se forment en pompant l'oxygène provenant de la surface du film et du reste de la matrice hôte de ZnO. La grande mobilité de l'oxygène à $300^\circ C$ favorise de tels phénomènes et explique l'épaulement à 532.5 eV observé dans le ZMO

déposé à cette température, qui est beaucoup plus faible par rapport à celui des autres échantillons.

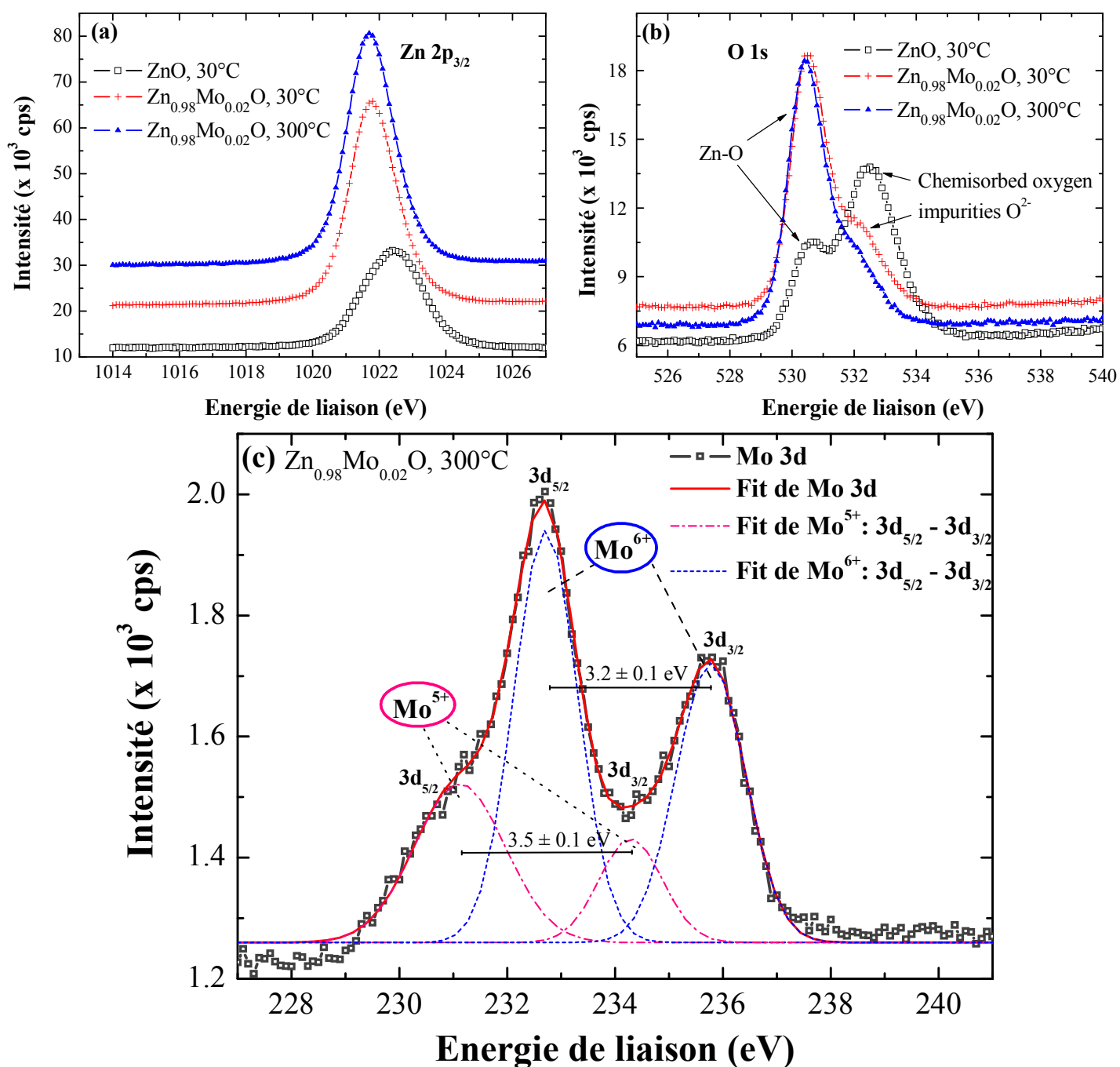


Figure 3.8. Spectres XPS de zinc 2p_{3/2} (a) et de l'oxygène 1s (b) des couches minces de ZnO pur déposées sur le substrat de Si (100) à 30°C et de Zn_{0.98}Mo_{0.02}O déposées sur les substrats de Si (100) à 30 et 300°C. (c) Le spectre XPS de Mo 3d de la couche mince de Zn_{0.98}Mo_{0.02}O déposée sur le substrat de Si (100) à 300°C couplé avec le fit des spectres de Mo⁵⁺ et Mo⁶⁺.

- **Raie XPS de l'orbitale Mo 3d**

Afin de vérifier l'état de valence de Mo, le spectre XPS de l'échantillon $Zn_{0.98}Mo_{0.02}O$ déposé à 300°C est présenté dans la figure 3.8 (c). Le spectre est caractérisé par la présence d'un doublet qui apparaît à environ 233 ± 0.1 et 236 ± 0.1 eV correspondant respectivement aux énergies des seuils du Mo-3d_{3/2} et Mo-3d_{5/2} et indiquant que Mo est principalement sous la forme d'ions Mo⁶⁺ [19]. L'allure du spectre du Mo 3d dans le cas des films minces de ZMO fait apparaître un épaulement sur le flanc en basse énergie de Mo⁶⁺ (3d_{5/2}), la position de cet épaulement situé approximativement à 230.9 ± 0.1 eV, correspond à la valeur en énergie du pic 3d_{5/2} du Mo⁵⁺ [19, 20]. Nous avons à partir d'un fit reconstitué le spectre expérimental XPS de Mo 3d de la figure 3.8 (c) et a permis de calculer la différence énergétique entre les pics de Mo3d_{3/2} et Mo3d_{5/2}, mais également a effectué une analyse semi-quantitative à travers un rapport des aires Mo⁵⁺/Mo⁶⁺. Cet écart énergétique entre les raies 3d_{3/2} et 3d_{5/2} correspond aux valeurs du spin orbite Mo (3d) des ions Mo⁵⁺ et Mo⁶⁺. Dans le cas Mo⁵⁺, la valeur de cet écart est d'environ 3.5 ± 0.1 eV pour la couche mince de $Zn_{0.98}Mo_{0.02}O$ déposée respectivement sur le substrat de Si (100) à 30 et à 300°C. Cette valeur corrobore celle obtenue par X. Li et al. [14]. Par contre dans le cas Mo⁶⁺, cette valeur diminue légèrement. Elle est respectivement égale 3.0 ± 0.1 eV pour la couche mince de $Zn_{0.98}Mo_{0.02}O$ déposé sur le substrat de Si (100) à 30°C et de 3.2 ± 0.1 eV pour le film mince de $Zn_{0.98}Mo_{0.02}O$ déposé sur le substrat de Si (100) à 300°C. Ces dernières valeurs de la séparation énergétique sont proches de celle enregistrée par Z. C. Wang et al. [21]. Les valeurs de la position des pics de Zn (2p), O (1s) et Mo (3d) dans le cas des deux films dopés ainsi que celui du ZnO sont répertoriées dans le tableau 3.5.

Echantillon	Température (°C)	Niveau d'énergie XPS ± 0.1 (eV)					
		Zn ²⁺ 2p _{3/2}	O ²⁻ 1s _{1/2}	Mo ⁵⁺		Mo ⁶⁺	
Zn _{1-x} Mo _x O				3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}
x = 0.00	30	1022.5	530.6	-	-	-	-
x = 0.02	30	1021.8	530.5	230.8	234.3	232.7	235.7
x = 0.02	300	1021.7	530.5	231	234.5	232.8	236.0

Tableau 3.5. Paramètres XPS des couches minces de Zn_{1-x}Mo_xO déposées sur des substrats de Si (100).

Dans la limite de résolution de notre appareillage, aucune phase métallique de Mo n'a été détectée. Le fit XPS du spectre Mo 3d_{5/2} a permis d'estimer quantitativement le rapport des aires Mo⁵⁺/Mo⁶⁺, qui se situe respectivement autour de 43 ± 4 et 34 ± 3 % pour les échantillons de Zn_{0.98}Mo_{0.02}O déposés à 30 et 300°C. Ce rapport des aires Mo⁵⁺/Mo⁶⁺ semble diminuer légèrement quand on augmente la température de dépôt. Sur cette base, il est possible d'envisager, au vue des configurations électroniques des ions Mo⁵⁺ et Mo⁶⁺ supposés se substituer au Zn²⁺ dans la matrice hôte de ZnO que ces ions pourront fournir respectivement 3 et 4 électrons, afin de pouvoir contribuer en tant que porteurs libres à l'amélioration des propriétés de transport des couches minces élaborées.

3.3.8. Propriétés électriques

L'évaluation de l'impact du dopant (Mo) lors de son incorporation dans ZnO sur les propriétés de transport a été estimée par des mesures d'Effet Hall sur les échantillons de ZnO pur (T_S = 30°C) et de Zn_{0.98}Mo_{0.02}O (T_S = 30 et 300°C) déposés sur des substrats de verre.

Le choix d'effectuer des mesures d'Effet Hall sur les échantillons déposés uniquement sur les substrats de verre permet de s'affranchir de la contribution électrique du substrat.

Préparation du contact Ti/Zn_{1-x}Mo_xO

Pour l'évaluation des propriétés de transport des échantillons des contacts en titane ont été déposés sur les quatre coins de l'échantillon. Les contacts ont été déposés par pulvérisation cathodique en mode RF à travers un masque en aluminium (figure 3.9). Le dépôt a été effectué sous une pression de basse d'environ 10⁻⁶ Torr, avec une pression de travail de 7.8.10⁻³ Torr (correspondant à un flux d'argon de 20 sccm). La cible de Ti utilisée, a une pureté de 99.995%, fournie par la société Neyco Co. Le temps de dépôt du film de Ti est de 5 minutes avec une puissance RF fixe de 100 W. L'épaisseur du film de Ti déposé est estimée in-situ à environ 200 nm par une balance oscillateur en quartz. Avant le dépôt de Ti, une pré-pulvérisation de 10 minutes est réalisée pour supprimer toutes les contaminations à la surface de la cible. La distance cible-substrat est autour de 5 cm.

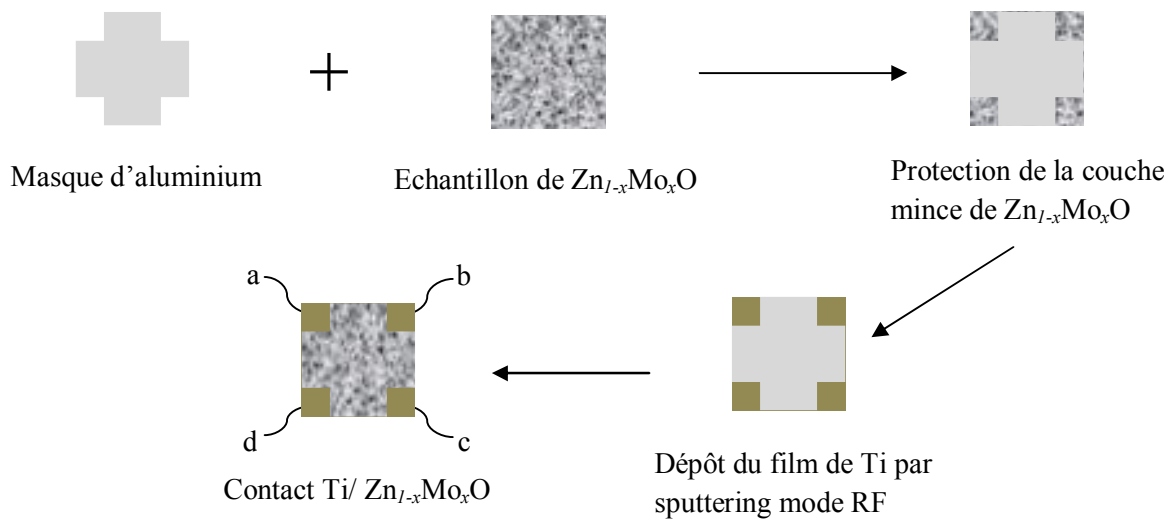


Figure 3.9. Mode opératoire du contact Ti/ $Zn_{1-x}Mo_xO$

Mesure des propriétés électriques

Afin de vérifier la qualité de nos contacts Ti/ $Zn_{1-x}Mo_xO$, les mesures I – V (figure 3.10) ont été réalisées entre les contacts (ab, bc, cd et da) à la température ambiante sur les échantillons de ZnO ($T_S = 30^\circ C$) et ZMO ($T_S = 30$ et $300^\circ C$). Le tracé I – V au niveau des bornes (ab, bc, cd et da) présente dans chacune des configurations une forme linéaire. Ce qui signifie que les contacts sont de type ohmique, rendant ainsi possible la mesure des propriétés de transport de nos échantillons. De plus ces courbes suggèrent une grande résistivité du film de ZnO non dopé ($T_S = 30^\circ C$) par rapport aux films de ZMO ($T_S = 30$ et $300^\circ C$), vue la valeur de la tension (V) de ZnO pur qui est d'environ trois ordres de grandeur plus grande que pour les films de ZnO dopé Mo (2%).

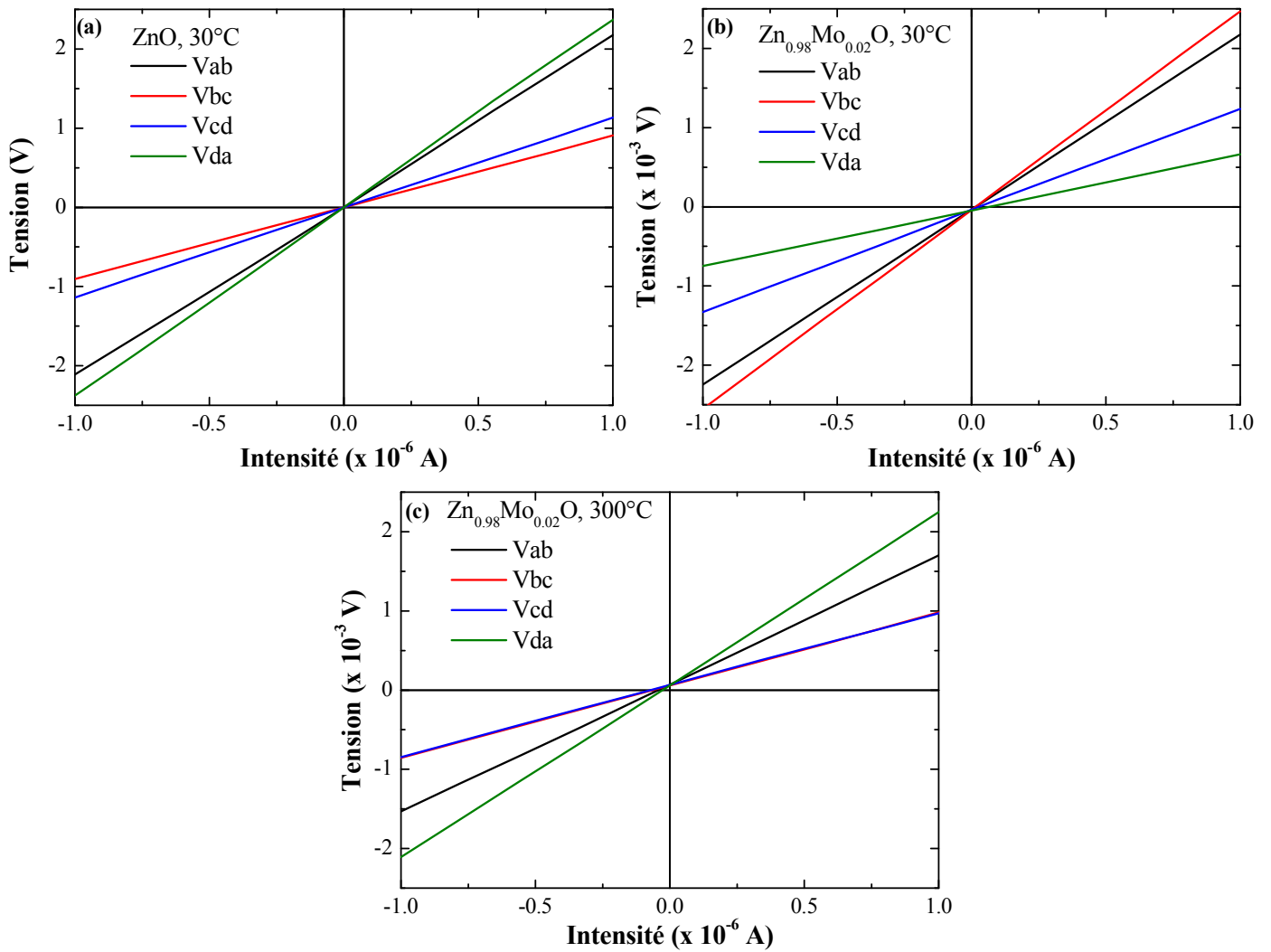


Figure 3.10. Courbe I – V du contact Ti/Zn_{1-x}Mo_xO (bornes ab, bc, cd et da) des échantillons de ZnO non dopé, déposé sur le substrat de verre à 30°C et dopé Mo (2%) déposés sur les substrats de verre à 30 et 300°C.

Les valeurs de la mobilité Hall μ , la concentration des électrons libres n et de la résistivité ρ mesurées à la température ambiante sont regroupées dans le tableau 3.6. Ces mesures indiquent une conduction de type n pour toutes les couches minces, qu'elles soient dopées (ZMO) ou non (ZnO pur). Comme attendu, les mesures ont montré que le dopage augmente la concentration de porteurs de charges libres d'environ trois ordres en puissance de grandeur pour l'échantillon déposé à la température ambiante. En conséquence, la résistivité du ZnO (96 Ω .cm), qui est relativement élevée, diminue d'environ trois ordres de grandeur après insertion de 2 % de Mo dans la matrice de ZnO.

Echantillon $Zn_{1-x}Mo_xO$	Température (°C)	n (cm^{-3})	ρ ($\Omega.cm$)	μ ($cm^2/V.s$)
$x = 0.00$	30	$(7.5 \pm 0.5) \times 10^{16}$	96 ± 5	1 ± 0.05
$x = 0.02$	30	$(5.1 \pm 0.5) \times 10^{19}$	0.15 ± 0.01	0.85 ± 0.05
$x = 0.02$	300	$(3.6 \pm 0.2) \times 10^{20}$	0.2 ± 0.01	0.1 ± 0.005

Tableau 3.6. Propriétés de transport de des films minces de $Zn_{1-x}Mo_xO$ déposé sur des substrats de verre.

Concernant la couche mince de ZMO déposée à 300°C, la concentration des porteurs continue d'augmenter par rapport à celle de ZMO élaborée à température ambiante. Toutefois, l'amélioration des propriétés de transport semble encore limitée car la mobilité des porteurs demeure assez faible et diminue légèrement suite au dopage. Il est important de rappeler que les valeurs de conductivité, de la concentration de porteurs et de la mobilité des porteurs sont toutes plus petites que celles rapportées dans d'autres échantillons de $Zn_{0.98}Mo_{0.02}O$ synthétisés par pulvérisation cathodique en mode RF [22, 23]. Généralement, la petite taille des grains est invoquée pour expliquer la diffusion des électrons au sein des échantillons, contenant une importante quantité de joints de grains. Ceci entraîne une diminution du temps de vie des porteurs, engendrant à son tour une diminution de la mobilité et de la concentration des porteurs, conduisant finalement à une faible conductivité des films. Bien que la texture, la taille des grains, la rugosité et les propriétés optiques de nos couches soient assez similaires à ceux rapportés par X. Xiu et al. [8], la mobilité et la concentration des porteurs dans le cas de nos échantillons sont cependant plus faibles, comme indiqué par DRX. De plus, la présence de phases parasites potentielles au sein des échantillons peut aussi y jouer un rôle non négligeable. Bien que de telles phases secondaires n'aient pu être mises en évidence par TEM, leur absence ne peut être exclue. Ces phases parasites provenant des oxydes de Mo, peuvent conduire à une faible incorporation de concentration d'ions Mo dans les sites substitutionnels des ions Zn^{2+} au sein de la matrice de ZnO, de sorte que la concentration effective de Mo en position substitutionnelle (et donc la concentration des porteurs) soit plus petite que la concentration effective totale de Mo mesurée par EDX (dans le cas des techniques MEB et MET) et RBS.

3.4. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a porté sur la fonctionnalisation électrique des couches minces de ZnO. Ceci a été possible grâce à l'élaboration et la caractérisation de nanostructures d'oxyde de zinc dopé au Mo. Le choix du Mo a été motivé par la différence de valence entre Mo^{6+} et Zn^{2+} qui est censée amener des porteurs supplémentaires dans le système. Des couches minces de ZnO non dopé et dopé au Mo (2 %) (ZnO : Mo) ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron (sputtering) sur des substrats de verre et de silicium (Si) à température ambiante et 300 °C.

Les diffractogrammes de rayons X ont montré que ZnO et ZnO : Mo ont une structure hexagonale de type würtzite et une orientation préférentielle suivant la direction [002]. De plus, par rapport à la position attendue des pics du ZnO, un léger décalage vers les faibles angles du pic principal (002) des films de ZnO : Mo a été observé. Ceci constitue une évidence expérimentale de l'insertion par substitution du Mo dans les sites occupés par Zn^{2+} au sein de la matrice du ZnO. Les analyses effectuées par microscopie électronique en transmission (MET) en vue transverse ont montré que la couche est homogène avec une épaisseur d'environ 1.1 μm . Le film présente une croissance colonnaire sur toute l'épaisseur. Le diamètre des colonnes est d'environ 50 nm. La taille verticale des colonnes est beaucoup plus grande que la taille des cristallites (≈ 30 nm) déterminée par diffraction des rayons X ce qui indique la présence de défauts structuraux dans ces colonnes. L'image de diffraction électronique présente des anneaux discontinus montrant la polycristallinité des échantillons. En effet, le long de la direction de croissance suivant les plans (002) et (004) du ZnO, des taches de diffraction sont visibles, en accord avec les données de DRX. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent une surface homogène, sans porosité. Les mesures de rugosité des échantillons faites par microscopie à force atomique (AFM) ont montré que celle-ci diminue de façon drastique lors de l'insertion du Mo quelle que soit la nature du substrat. La rugosité passe respectivement d'environ 28 nm pour un film de ZnO à 8.5 nm pour une couche mince de ZnO : Mo. Les analyses par spectroscopie des ions rétrodiffusés Rutherford (RBS) ont montré que le molybdène est réparti uniformément sur l'ensemble de l'épaisseur du film avec une concentration en accord avec la valeur nominale. L'épaisseur des couches a été également déterminée et correspond à environ 1 μm , ce qui est en accord avec la valeur déterminée par MET.

Les mesures de spectroscopie UV-Visible ont révélé que, toutes les couches minces ont une transmission élevée d'environ 80% dans la région visible, avec une chute brutale de l'absorption à 380 nm environ autour de la bande interdite de ZnO. Les états de valences atomiques (Zn, O, Mo) ont été étudiés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Ces mesures ont montré la présence du molybdène sous des valences mixtes de Mo⁵⁺ (minoritaire) et Mo⁶⁺ (majoritaire).

Les propriétés de transport ont été étudiées par effet Hall à température ambiante. Ces mesures indiquent une conduction de type n pour toutes les couches, qu'elles soient dopées ou non. Elles montrent que le dopage augmente, comme attendu, la concentration de porteurs. En conséquence, la résistivité du ZnO, qui est relativement élevée (de l'ordre de $96 \pm 5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$), diminue d'environ trois ordres de grandeur avec l'insertion de 2 % de Mo dans la matrice.

Référence du chapitre

- [1] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica A* 32, 751, (1976).
- [2] Y. H. Huang, G. Liang, M. Croft, M. Lehtimäki, M. Karppinen, and J. B. Goodenough, *Chemistry of Materials* 21, 2319, (2009).
- [3] Thèse présentée par Herrade BIEBER « Couches minces de ZnCoO déposées par ablation laser pulsée: effet de dopage sur les propriétés structurales et magnétiques », Université de Strasbourg - Soutenue à l'IPCMS, le 29 septembre 2009.
- [4] X. Xiu, Y. Cao, Z. Pang, and S. Han, *Journal of Materials Science and Technology* 25, 785, (2009).
- [5] Y. Jouane, S. Colis, P. Lévêque, G. Schmerber, C. Leuvrey, T. Heiser, A. Dinia, and Y. A. Chapuis, *Journal of Materials Chemistry* 22, 1606, (2012).
- [6] X. Xiu, Z. Pang, L. V. Maoshui, Y. Dai, L. Ye, and S. Han, *Journal of Materials Science and Technology* 23, 509, (2007).
- [7] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, and A. Dinia, *Journal of Applied Physics* 108, 033708, (2011).
- [8] Y. C. Lin, B. L. Wang, W. T. Yen, C. T. Ha, and C. Peng, *Thin Solid Films* 518, 4928, (2010).
- [9] L. Li, L. Fang, X. M. Chen, J. Liu, F. F. Yang, Q. J. Li, G. B. Liu, and S. J. Feng, *Physica E* 41, 169, (2008).
- [10] M. Bouloudenine, N. Viart, S. Colis, and A. Dinia, *Catalysis Today* 113, 240, (2006).
- [11] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, *Progress in Materials Science* 50, 293, (2005).
- [12] C. Wu, J. Shen, J. Ma, S. Wang, Z. Zhang, and X. Yang, *Semiconductor Science And Technology* 24, 125012, (2009).
- [13] D. Briggs, and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, Vol. 1*, (Wiley, Chichester, 1990).
- [14] X. Li, W. Miao, Q. Zhang, L. Huang, Z. Zhang, and Z. Hua, *Semiconductor Science And Technology* 20, 823, (2005).
- [15] B. G. Choi, I. H. Kim, K. S. Lee, T. S. Lee, B. Cheong, Y. J. Baik, and W. M. Kim, *Journal of the European Ceramic Society* 25, 2161, (2005).
- [16] E. De la Rosa, S. Sepulveda-Guzman, B. Reesha-Jayan, A. Torres, P. Salas, N. Elizondo, and M. J. Yacamán, *Journal of Physical Chemistry C* 111, 8489, (2007).

- [17] L. I. Ivleva, I. S. Voronina, L. Yu. Berezovskaya, P. A. Lykov, V. V. Osiko, and L. D. Iskhakova, *Crystallography Reports* 53, 1087, (2008).
- [18] CRC Handbook of Chemistry and Physics, R. C. Weast and M. J. Astle, 59th ed. (CRC Press, Boca Raton, 1978).
- [19] T. Itoh, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu, and M. Nishibori, *Journal of Ceramic Society of Japan* 118, 171, (2010).
- [20] S. S. Sunu, E. Prabhu, V. Jayaraman, K. I. Gnanasekar, T. K. Seshagiri, and T. Gnanasekaran, *Sensors Actuators B* 101, 161, (2004).
- [21] Z. C. Wang, and X .F. Hu, *Thin Solid Films* 392, 22, (2001).
- [22] X. Xiu, Y. Cao, Z. Pang, and S. Han, *Journal of Materials Science and Technology* 25, 785, (2009).
- [23] J. N. Duenow, T. A. Gessert, D. M. Wood, T. M. Barnes, M. Young, B. To, and T. J. Coutts, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 25, 955, (2007).

Chapitre 4. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO non dopé et dopé Ytterbium (Yb)

4. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO non dopé et dopé Ytterbium (Yb)

4.1. Introduction

Le premier chapitre a permis de mettre en avant l'intérêt d'utiliser l'oxyde de zinc comme oxyde transparent conducteur et sa fonctionnalisation par des ions de terres rares pour l'activer optiquement pour des d'éventuelles applications dans des cellules photovoltaïques. L'idée est de limiter très fortement les pertes d'énergie générées par la thermalisation des porteurs produits par les photons de hautes énergies à travers le concept du décalage spectrale. Le processus physique mis en jeu pour la conversion photonique est la luminescence d'ions optiquement actifs. Or, les ions de la famille des terres rares de par leur configuration électronique sont connus pour leur activité optique. Parmi les éléments de cette famille, nous portons notre choix sur l'ion Yb^{3+} qui, inséré dans une matrice cristalline possède une structure électronique très simple comparée aux autres terres rares. Cet ion possède deux niveaux énergétiques ; l'état fondamental ($^2F_{7/2}$) et l'état excité ($^2F_{5/2}$), permettant de s'affranchir des phénomènes d'absorption à partir de son état excité. De plus son rayon ionique est plus petit que ceux des autres éléments terres rares. Ainsi, son insertion dans la matrice oxyde sera plus facile et la modification spectrale sera mise en œuvre par la couche conductrice transparente de ZnO dopée à l'Yb déposée en face avant des cellules. Le rôle de cette matrice hôte est double : produire la conversion photonique et d'avoir un rôle actif dans la cellule afin de ne pas augmenter de façon significative les procédés d'élaboration des cellules. La technique de dépôt utilisée pour l'élaboration de ces couches minces de ZnO fonctionnalisées par l'ion Yb^{3+} est la méthode chimique par spray pyrolyse. Ces couches seront caractérisées structurellement et leur composition sera déterminée. Les propriétés physiques seront étudiées par les mesures optiques (photoluminescence, spectrophotométrie...) et par les mesures de transport de charges (mesures par effet Hall).

4.2. Technique de dépôt des couches minces

L'optimisation des conditions expérimentales visant la croissance de couches minces de ZnO par « spray pyrolysis » a déjà été effectuée dans le cadre des travaux de thèses réalisés par M. Ait Aouaj [1] et Y. Belghazi [2]. Les conditions de dépôt utilisées pour nos couches minces sont présentées dans le tableau 4.1.

Il faut ajouter que la préparation de ces échantillons a été effectuée au Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) situé à la Faculté des Sciences de Rabat (FSR) au MAROC.

Variable spray pyrolyse	Conditions de dépôt	
Echantillon	ZnO pur	ZnO dopé Yb ³⁺
Précurseurs	ZnCl ₂	ZnCl ₂ et YbCl ₃ , 6H ₂ O
Substrat de dépôt	Verre	
Solvant	Eau distillée	
Concentration de la solution	0.05 mol.l ⁻¹	
Volume de la solution	200 ml	
Porteur de gaz	Air atmosphérique	
Température de dépôt	350°C	
Débit de la solution	2.6 ml/ min soit un temps dépôt d'environ 77 min	

Tableau 4.1. Conditions de dépôt des couches minces de ZnO non dopé et dopé Yb.

Pour le dépôt des couches minces de ZnO non dopé et dopé Yb, nous avons utilisé des substrats de verre. Ce choix a été motivé par le coût et par le fait que la croissance de ZnO est possible sur tout type de substrat. Pour éliminer, toutes traces de graisses, ces substrats ont été nettoyés avec un détergent, puis rincés à l'eau distillée et à l'acétone. Ils sont rincés une seconde fois avec de l'eau distillée et sont ensuite trempés dans un béccher contenant de l'alcool (éthanol ou méthanol) pendant environ un dizaine de minute. Ils sont enfin rincés après le trempage dans l'alcool par de l'eau distillée et séchés à l'aide d'un séchoir. Après cette opération de nettoyage, les substrats sont placés sur une plaque chauffante en céramique. De sorte à éviter un choc thermique, la plaque est chauffée lentement à partir de la température ambiante jusqu'à atteindre progressivement la température de dépôt souhaitée. Une fois cette température atteinte, on met en marche le système de pompage permettant de faire remonter la solution préparée jusqu'au cône du gicleur dont la vitesse du flux a été préalablement réglée et fixée à 2.6 ml/min (correspondant à un temps de dépôt de 77 min pour un volume de 200 ml de solution préparée). A cette vitesse des gouttelettes très fines sont pulvérisées à la surface des substrats chauffés.

Plusieurs concentrations du dopant (Yb) ont été utilisées dans le but d'évaluer la limite de solubilité de l'Yb dans le ZnO et aussi d'étudier l'évolution des propriétés structurales, optiques et électriques en fonction de la teneur en Yb. Les rapports des concentrations molaires d'Yb/Zn sont égaux à 0, 1, 3 et 5%. Ceci nécessite la préparation à température ambiante de deux solutions de dépôt. Pour les couches minces de ZnO non dopé ($x = 0.00$), une solution a été préparée par dissolution du chlorure de zinc ($ZnCl_2$) dans de l'eau distillée. Par contre pour les échantillons de ZnO dopé à l'Yb ($Zn_{1-x}Yb_xO$) avec $x = 0.01, 0.03$ et 0.05 , la préparation de la solution a nécessité un mélange de chlorure de zinc et de chlorure d'ytterbium hexa-hydraté ($YbCl_3 \cdot 6H_2O$) dans de l'eau distillée.

4.3. Caractérisation des couches minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05)

4.3.1. Diffraction de rayons X

Nous avons utilisé le diffractomètre Siemens D500 équipé d'une source de cuivre de longueur d'onde monochromatique $K\alpha_1 : \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Les mesures ont été faites sur des échantillons de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposés sur des substrats de verre avec une diffraction en géométrie θ - 2θ . Les diffractogrammes obtenus sont montrés sur la figure 4.1. Plusieurs pics de diffraction sont observés pour traduisant que les couches minces élaborées par cette technique présentent un caractère polycristallin. Par ailleurs, l'indexation des pics de diffraction montre que la structure obtenue est celle de la structure wurtzite. Aucune phase parasite n'est observée dans la limite de résolution de détection de l'appareil. L'incorporation d'ytterbium dans la matrice ZnO, n'induit aucun effet sur les propriétés structurales des couches puisqu'aucune différence structurale significative n'a été observée entre les diffractogrammes des couches de ZnO dopé Yb et celui du film de ZnO non dopé.

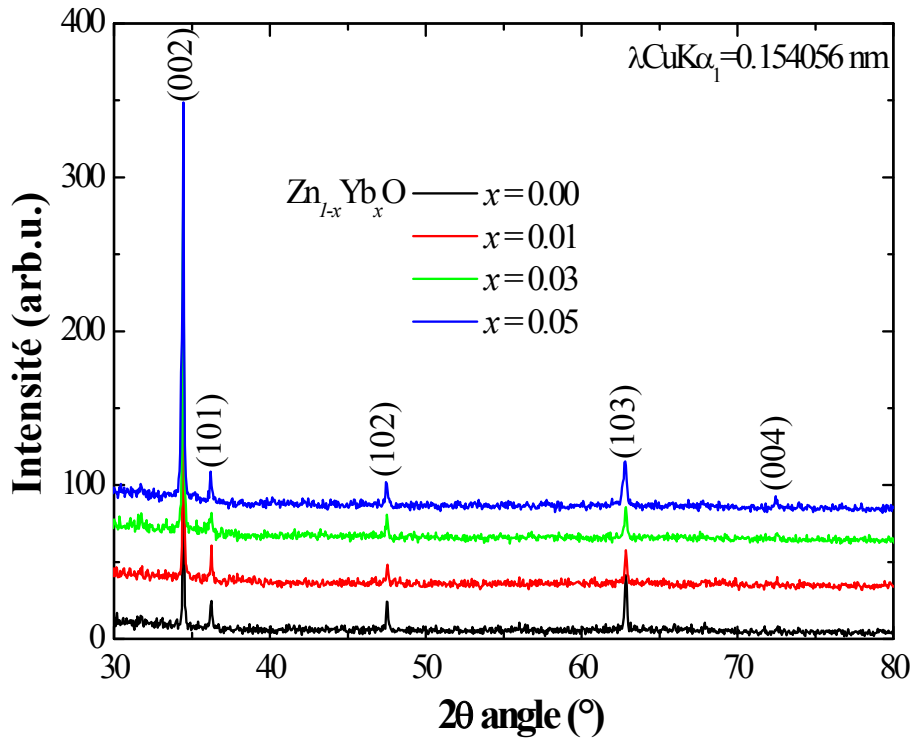


Figure 4.1. Diffractogrammes RX des couches minces $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposées sur des substrats de verre à 350°C .

Les valeurs des paramètres de maille a et c et la taille moyenne des cristallites ont été déterminées et sont regroupées dans le tableau 4.2. Les valeurs du paramètre de maille a des échantillons sont légèrement plus grandes que les valeurs du paramètre de maille de la fiche JCPDS ($a = 3.24982 \text{ \AA}$). Par contre, les valeurs de paramètre de maille c de ces échantillons sont plus petites que celle de la fiche JCPDS ($c = 5.20661 \text{ \AA}$). Il faut rappeler que cette fiche se trouve dans l'annexe 2.

La texture des échantillons a été estimée par le calcul d'un rapport d'intensités entre une raie de diffraction (hkl) et la raie dominante (002). On définit ce rapport par un coefficient de texture, noté $TC(hkl)$ et donné par l'expression [3] :

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{1/N \sum_0^N [I(hkl)/I_0(hkl)]},$$

où (hkl) sont les indices de Miller des plans de diffraction, I_0 correspond à l'intensité standard du plan (hkl) pris à partir de la base des données de la fiche JCPDS correspondant au système étudié, I est l'intensité des pics mesurée à partir du diffractogramme de rayons X et

N est le nombre de plans ayant diffractés. Ce coefficient permet d'évaluer approximativement le degré d'orientation des échantillons.

Lorsque $0 < TC(hkl) < 1$, nous assistons à une absence d'orientation préférentielle des films suivant une direction donnée. Si $TC(hkl) \approx 1$, nous avons des couches minces polycristallines sans direction préférentielle. Par contre si $TC(hkl) > 1$, alors les films sont polycristallins avec orientation préférentielle selon le plan (hkl) du pic le plus intense.

Dans notre cas, les valeurs du coefficient de texture $TC(002)$ calculées et reportées dans le tableau 4.2 confirment la forte orientation préférentielle des échantillons suivant la direction $[002]$. On peut observer qu'au-delà de la concentration nominale de 3% Yb ($x = 0.03$) la valeur de $TC(002)$ commence à diminuer. Ceci peut être interprété par l'augmentation de nombre de défauts au-dessus de la concentration de 3% et que celle-ci est proche de la limite de solubilité d'Yb dans ZnO.

La taille des cristallites des films (attribuée dans notre cas à la longueur de corrélation des rayons X suivant la direction de croissance) est évaluée à partir de la détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie de diffraction (002) en utilisant l'expression de la formule de Scherrer, donnée dans l'équation (2.3) du chapitre 2. Les valeurs de l'angle de diffraction de Bragg, la FWHM et la taille des grains ont été reportées dans le tableau 4.2.

Paramètres suivant le plan de diffraction (002)							
x	$2\theta \pm 0.005(^{\circ})$	$d \pm 0.001 (\text{Å})$	$a \pm 0.001 (\text{Å})$	$c \pm 0.001(\text{Å})$	FWHM $\pm 0.0126 (^{\circ})$	TC ± 0.24	L ± 7 (nm)
0.00	34.462	2.6	3.26226	5.2006	0.0905	2.71	92
0.01	34.464	2.6	3.26203	5.2003	0.1002	3.05	83
0.03	34.449	2.6012	3.26203	5.2025	0.1205	3.28	69
0.05	34.450	2.6012	3.26031	5.2024	0.1002	3.15	83

Tableau 4.2. Valeurs des paramètres de diffraction de rayons X pour les échantillons de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposés sur des substrats de verre chauffés à 350°C . d (Å) : la distance interréticulaire, FWHM ($^{\circ}$) : la largeur à mi-hauteur et L (nm) : la taille moyenne des domaines cristallins selon le plan de diffraction (002)

4.3.2. Microscopie électronique à balayage

La morphologie de la surface des échantillons a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB des couches minces de ZnO non dopé et de ZnO dopé à l'Yb sont présentées dans la figure 4.2. Les images révèlent que pour les films minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.01, 0.03$ et 0.05), la croissance est de type granulaires, dont les surfaces sont assez denses et homogènes.

Ce phénomène morphologique a été observé sur des films de SnO₂ déposés par spray pyrolyse dans les travaux de G. Korotcenkov et al. [4] et par V. Brinzari et al. [5] dans le cas de dépôt des films minces d'oxyde métallique. Tous les films montrent quasiment une absence de porosité en surface.

Une étude quantitative de la composition chimique des films a été menée en utilisant un analyseur EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) couplé au MEB. Elle confirme la présence des éléments chimiques suivants : zinc, oxygène et ytterbium au sein des films minces de ZnO dopés. La détermination de la valeur effective x (le rapport Yb/Zn) ne peut pas être effectuée avec précision en raison du faible taux de dopage nominal de l'Yb par rapport à la limite de détection de l'appareillage utilisé. En revanche les valeurs de la concentration nominale ($x = 0.01, 0.03$ et 0.05) du dopant sont relativement proches de celles mesurées par EDX.

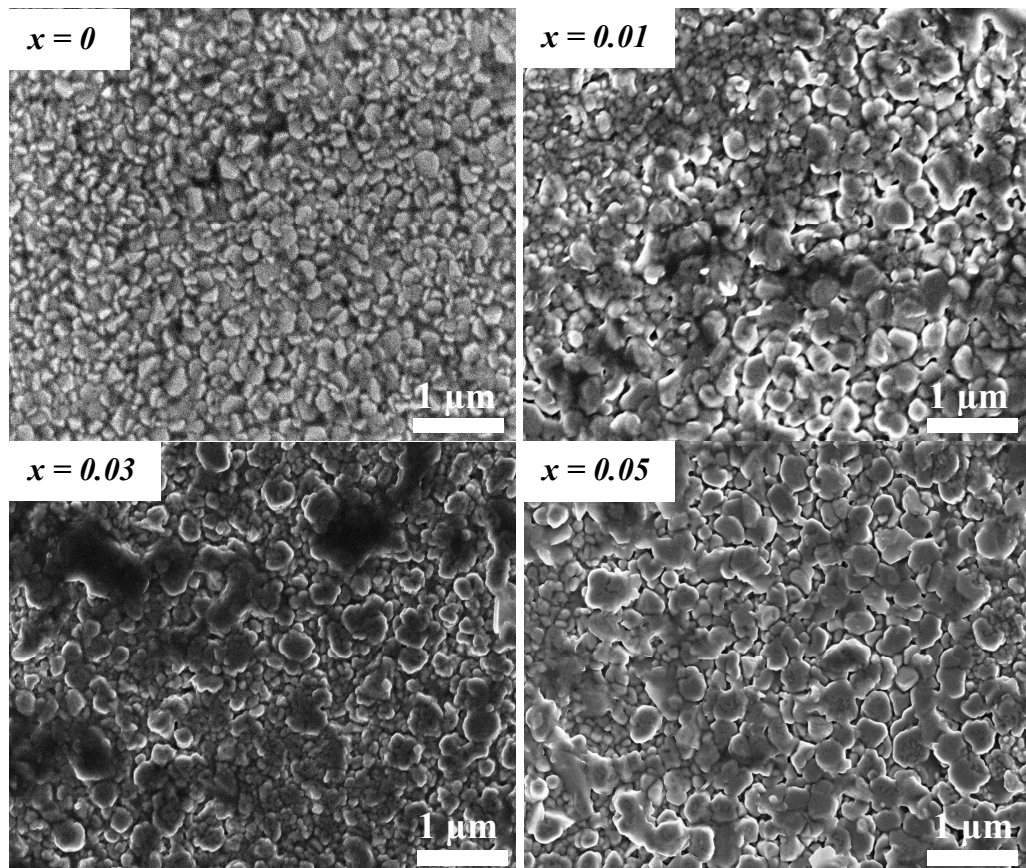


Figure 4.2. Images MEB mode SEI des films minces de Zn_{1-x}Yb_xO ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposées sur des substrats de verre chauffés à 350°C.

4.3.3. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford

Dans le but d'étudier le profil en profondeur des éléments chimiques présents au sein des couches et afin de compléter la caractérisation structurale des échantillons, les mesures par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) des échantillons de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposées sur des substrats de verre chauffés à 350°C, ont été réalisées. La figure 4.3 présente les spectres expérimentaux et simulés. La simulation a permis d'identifier la présence de quatre signaux caractéristiques des éléments Si, O, Zn et Yb. Le pic le plus intense et le plus large situé approximativement à 2.12 MeV correspond au zinc. Le signal du silicium est positionné autour de 1.6 MeV, il provient du substrat de verre (SiO₂). Celui de l'oxygène est situé à environ 1.3 MeV, correspond à un mélange d'oxygène provenant du verre et du ZnO. L'oxygène contenu dans les couches étant indissociable de l'oxygène provenant du substrat, il s'avère donc, assez difficile de quantifier le taux d'oxygène dans les films minces déposés.

En ce qui concerne le signal d'Yb, il est situé autour de 2.5 MeV, et présente une pente significative vers les faibles énergies un peu plus importante que celle du zinc. Ceci traduit la présence d'un gradient de concentration à l'interface entre le substrat et la couche ZnO : Yb alors que dans le reste de la couche la distribution des atomes d'Yb semble uniforme. Plus particulièrement, dans le cas des couches minces de $Zn_{0.97}Yb_{0.03}O$ et $Zn_{0.95}Yb_{0.05}O$ où les pics sont situés à environ 2.63 MeV, nous assistons à un enrichissement d'Yb en surface. Cet enrichissement peut s'expliquer par l'existence d'une limite de solubilité de l'Yb dans la matrice de ZnO comme indiqué auparavant par les mesures des rayons X. De plus, ces mesures ont permis de déterminer l'épaisseur des films et d'estimer la valeur effective du rapport Yb/Zn (x) à partir d'une simulation des spectres expérimentaux obtenus. Ces valeurs ont été consignées dans le tableau 4.3.

Rapport nominal (x)	Paramètres simulés par RBS	
	Rapport effectif ($x \pm 0.005$)	Épaisseur (nm)
0.00	0.000	410 ± 40
0.01	0.009	250 ± 25
0.03	0.023	455 ± 45
0.05	0.039	455 ± 45

Tableau 4.3. Détermination des valeurs des rapports Yb/Zn ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) et des épaisseurs des couches minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ obtenues par RBS.

Pour les valeurs de la concentration du dopant, on constate que la valeur du rapport nominal $x = 0.01$ est proche de celle du rapport effectif. Par contre pour les concentrations supérieures, la situation est différente. Pour les valeurs nominales de $x = 0.03$ et 0.05 , les concentrations obtenues par RBS sont inférieures et l'écart augmente avec la concentration nominale. Ce qui laisse présager une existence d'un optimum de taux d'insertion d'ytterbium dans la matrice de ZnO.

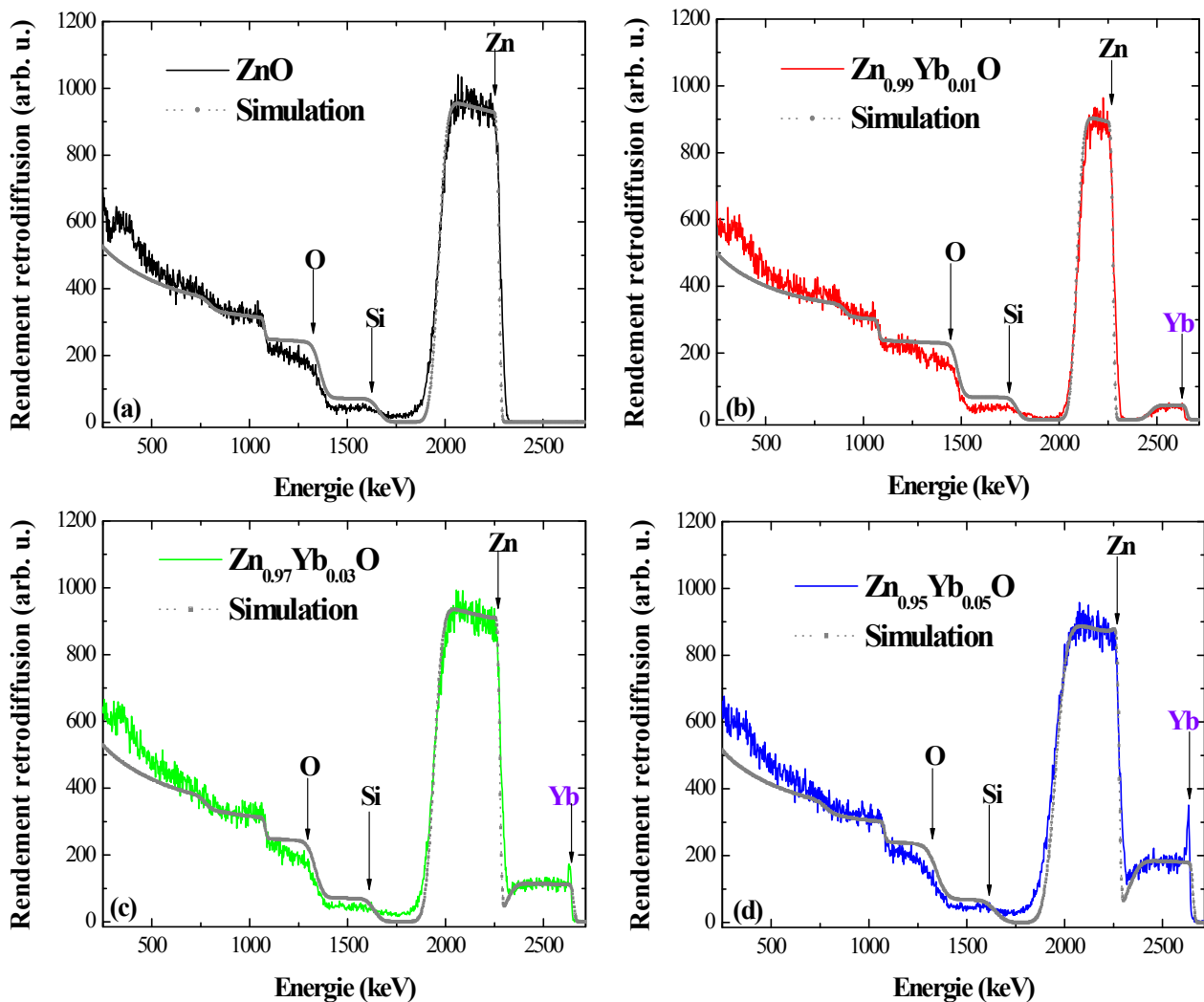


Figure 4.3. Spectres RBS et simulations des mesures pour les films minces de (a) ZnO non dopé, (b) Zn_{0.99}Yb_{0.01}O, (c) Zn_{0.97}Yb_{0.03}O et (d) Zn_{0.95}Yb_{0.05}O.

4.3.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est l'une des techniques couramment utilisée dans l'étude des propriétés optiques des matériaux oxydes transparents conducteurs. Elle permet de mieux comprendre la structure électronique et d'évaluer la transparence de couches minces.

L'étude de la transparence de ces échantillons a été effectuée à température ambiante sur des échantillons déposée à 350°C sur des substrats de verre. Les spectres UV-Visible des couches minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) sont présentés dans la figure 4.4. Ils montrent deux régions distinctes :

- La région $400 \text{ nm} < \lambda < 900 \text{ nm}$ pour laquelle les échantillons ont une transparence importante (comprises en moyenne entre 75 et 90%) avec la présence de franges d'interférence dites de "Fabry-Perot" [6]. Elles sont dues à des réflexions multiples de la lumière induites entre la surface libre et l'interface couche / substrat.
- La région $\lambda < 400 \text{ nm}$ où l'absorption de photons par l'échantillon est élevée. Elle est matérialisée par la chute abrupte du spectre de transmission. L'incorporation d'Yb dans la matrice de ZnO a un effet sur la limite d'absorption du ZnO, ce qui se traduit par une faible variation de la bande interdite qui diminue quand on augmente la concentration en Yb, de 3.27 eV pour un film de ZnO non dopé à 3.23 eV pour $Zn_{0.95}Yb_{0.05}O$.

La détermination du coefficient d'absorption α (cm^{-1}) a été réalisée à l'aide des spectres de transmission (figure 4.4) en utilisant la relation suivante : $\alpha = \frac{\ln(1/T)}{e}$ [7, 8], avec T la transmittance et e l'épaisseur de la couche mince (cm).

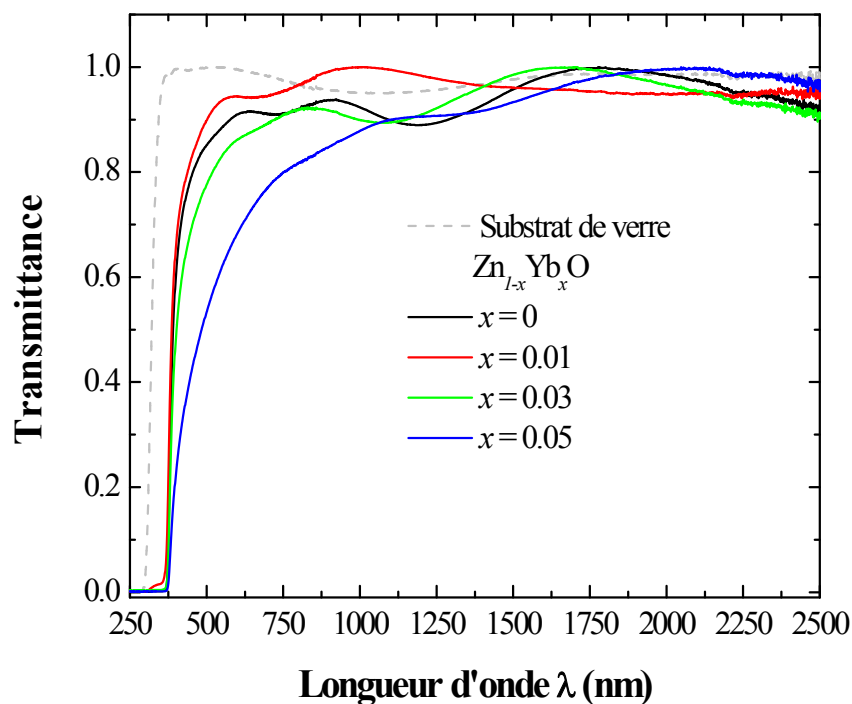


Figure 4.4. Spectres de transmission des films minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposés sur des substrats de verre chauffés à 350°C.

Il est possible d'estimer la valeur énergétique de la bande interdite des échantillons par l'expression définie par le modèle de Tauc [9] : $\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} / h\nu$ avec :

α : coefficient d'absorption (cm^{-1}),

A : constante,

E_g : énergie de la bande interdite (eV),

$h\nu$: énergie d'un photon (eV).

Le fait qu'avec la puissance $1/2$ on obtient les bonnes valeurs du gap, montre que le gap de ZnO est direct.

À partir de cette formule, l'estimation de la valeur du gap optique (E_g) se fait en traçant le produit $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, suivi d'une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe $f(h\nu)$ vers $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (figure 4.5).

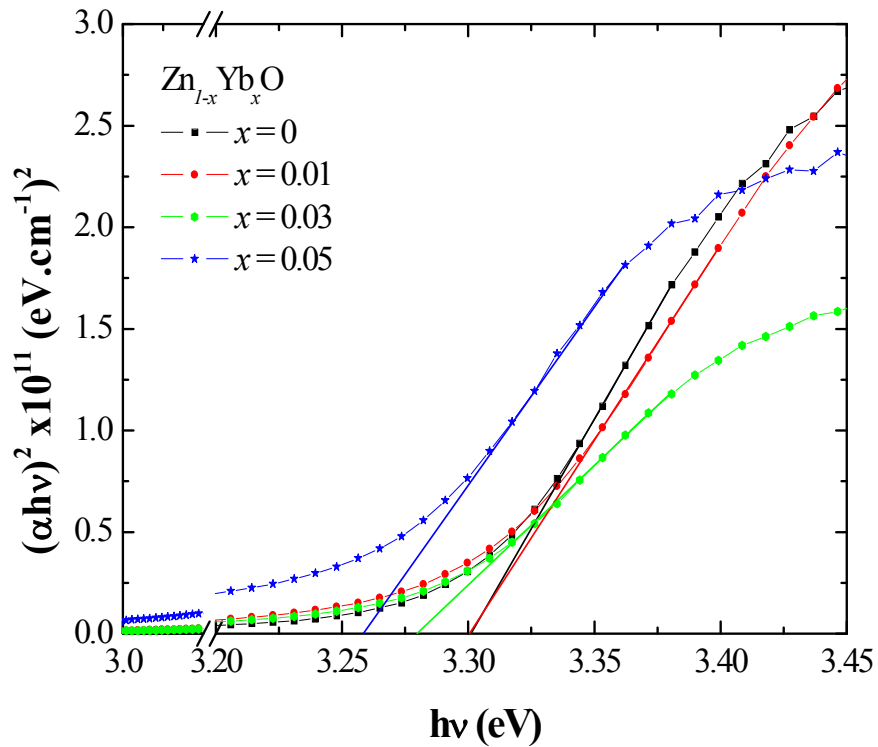


Figure 4.5. Variation du produit $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposés sur des substrats de verre chauffés à 350°C .

Les valeurs des paramètres optiques tels que le gap optique (E_g) et l'indice de réfraction (n) pour nos échantillons $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) ont été reportées dans le tableau 4.4.

On peut remarquer que la valeur de la bande interdite pour la couche mince de ZnO non dopé ($x = 0.00$), est proche de celle obtenue dans le cas de ZnO massif (3.37 eV [10]). Par contre pour les échantillons de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.01, 0.03$ et 0.05), on assiste à une légère diminution de leur gap optique lors de l'insertion d'Yb dans la matrice hôte de ZnO, ce qui traduit l'existence de défauts électroniques. Il correspond à un désordre susceptible de provoquer des états localisés. C'est-à-dire que les bords de bande délimités par les énergies de valence (E_V) et de conduction (E_C) peuvent probablement disparaître au profit des queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction [11].

Ainsi, nous avons estimé cette énergie de queue d'Urbach (E_U) caractéristique du désordre des échantillons, à partir de la loi d'Urbach [11], où le coefficient d'absorption est défini par :

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

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ comme le montre la

figure 4.6, on peut déterminer la valeur d' E_U des couches minces considérées. Ces valeurs sont notées dans le tableau 4.4. On peut observer une légère diminution de la bande interdite (E_g) et une augmentation de l'énergie d'Urbach (E_U) avec l'augmentation du dopant (Yb). Ceci suppose l'existence probable d'états localisés dus aux défauts et impuretés au sein de la bande interdite.

Les valeurs énergétiques d'Urbach pour nos films minces sont comprises entre 0.08 et 0.1 eV, et sont analogues à celles rapportées par d'autres auteurs [12, 13]. Ces auteurs assimilent cette énergie d'Urbach à la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite, provenant des niveaux de piégeage des défauts (joints de grains...) et/ou des impuretés.

x nominal	$E_g \pm 0.02$ (eV)	$E_U \pm 0.01$ (eV)	H_R ($\lambda = 550$ nm)
0	3.3	0.08	0.41
0.01	3.29	0.103	0.42
0.03	3.28	0.102	0.56
0.05	3.26	0.122	0.86

Tableau 4.4. Valeurs des propriétés optiques des couches minces $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05).

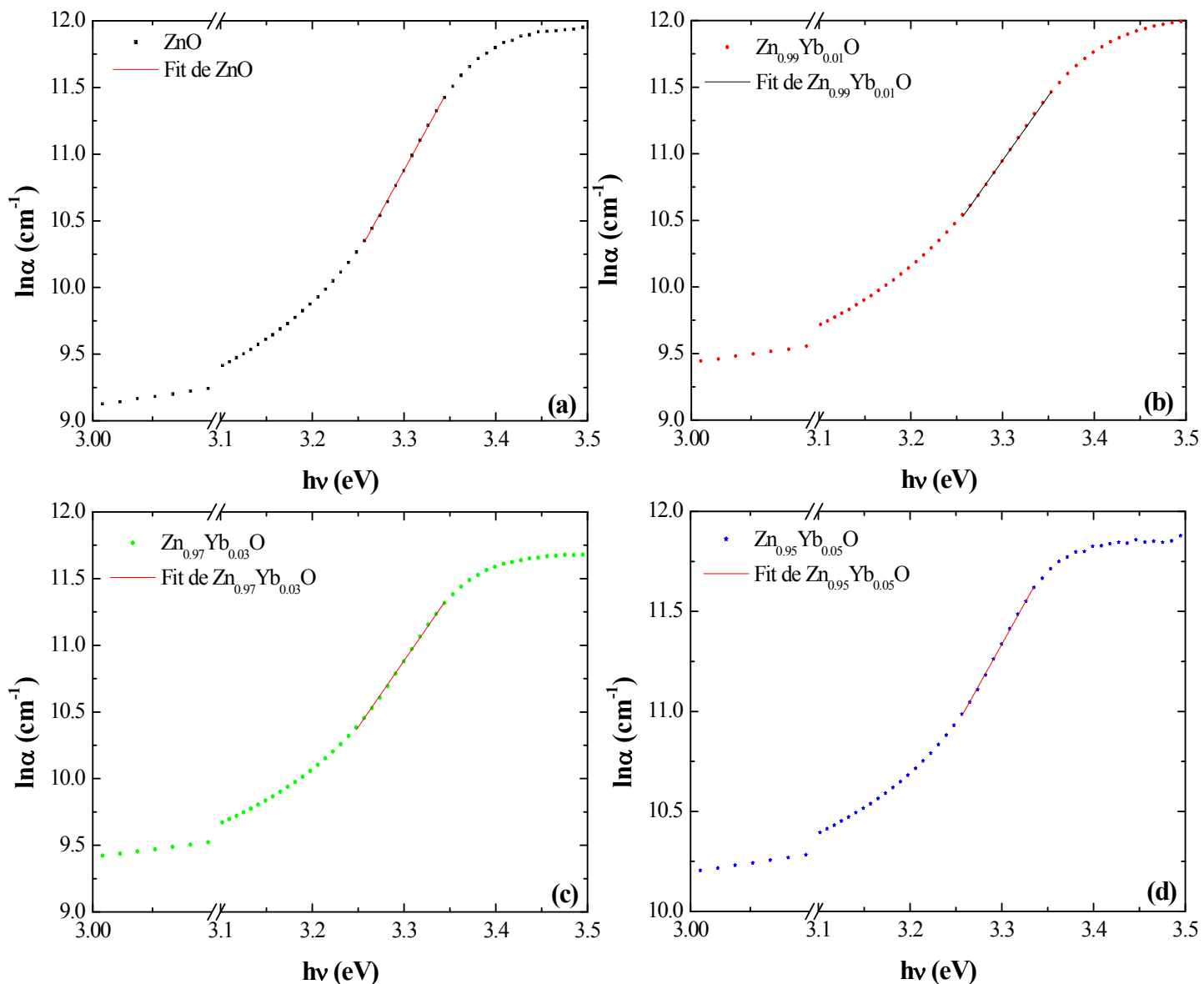


Figure 4.6. Détermination du désordre à partir de l'extrapolation de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des couches minces : (a) ZnO, (b) $\text{Zn}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{O}$, (c) $\text{Zn}_{0.97}\text{Yb}_{0.03}\text{O}$, (d) $\text{Zn}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}$.

Une étude de la reflectance des couches minces $\text{Zn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) a permis de déterminer le "Haze factor (H_R)" dans le domaine du visible des échantillons (figure 4.7). Ce facteur est corrélé à la rugosité des échantillons. En effet, on définit H_R par

l'expression suivante [14] : $H_R = \frac{R_d}{R_d + R_s}$, avec R_d la reflectance diffuse (le faisceau lumineux incident est réfléchi aléatoirement par la surface de l'échantillon et dans plusieurs directions).

R_s correspond à la reflectance spéculaire (les rayons incidents sont réfléchis avec un angle égal à l'angle qu'ils forment avec la surface de l'échantillon ; c'est une réflexion régulière de lumière).

Pour une surface rugueuse, le phénomène de la reflectance diffuse est plus important que la reflectance spéculaire ($R_d > R_s$), alors que la reflectance spéculaire est plus significative dans le cas d'une surface lisse ($R_d < R_s$). Par conséquent, dans le cas d'une surface assez rugueuse le "Haze factor (H_R)" sera plus élevé que dans le cas d'une surface assez lisse. De plus, ce facteur peut être inversement corrélé à la transmittance car une valeur élevée de H_R , conduirait à une faible valeur de la transmittance.

Pour les échantillons de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05), les valeurs de H_R sont reportées dans le tableau 4.4. Nous pouvons voir que ce facteur H_R augmente avec l'augmentation du taux de dopage Yb/Zn, ce qui signifie que la rugosité de la surface des films minces augmente avec le taux de dopage Yb/Zn. Néanmoins, ces valeurs H_R restent relativement faibles confirmant la bonne transparence de nos films dans le domaine du visible comme l'avait indiqué la spectrophotométrie UV-Visible des échantillons.

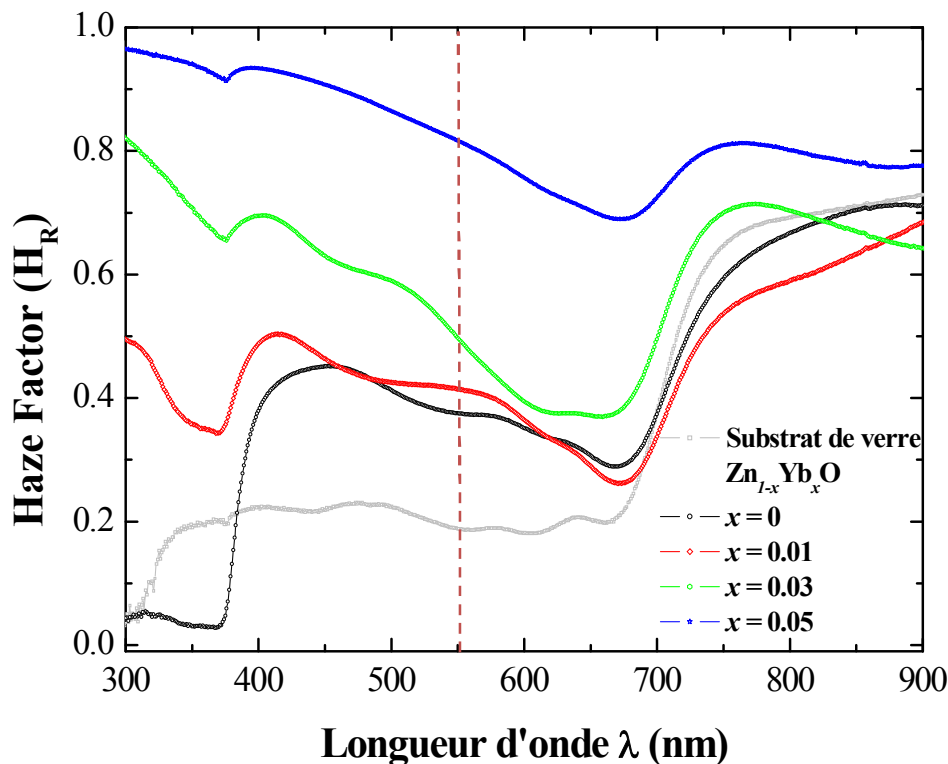


Figure 4.7. Haze Factor (H_R) des films minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05).

4.3.5. Photoluminescence (PL)

PL dans le domaine UV-Visible

La photoluminescence reflète à la fois les propriétés intrinsèques du matériau et celles des défauts donnant lieu à des niveaux d'énergie dans son "gap". Selon la nature de ces défauts, trois types de luminescence peuvent être mis en évidence : i) la luminescence de l'exciton libre intrinsèque au matériau, ii) la luminescence visible, impliquant les niveaux profonds des défauts dans la bande interdite du matériau, et iii) la luminescence UV des excitons piégés par des défauts donnant lieu à des niveaux peu profonds. Cependant, l'origine exacte de la luminescence dans le domaine du visible et l'émission excitonique de quelques pics restent encore des sujets de controverses. Les mesures PL dans le domaine UV-Visible ont été effectuées à température ambiante pour des échantillons de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposés par spray pyrolyse sur des substrats de verre chauffés à 350°C .

Pour réaliser ces mesures, un laser Nd-YAG (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet) avec une longueur d'onde de 1064 nm est utilisé. Cette longueur d'onde a été triplée en fréquence pour atteindre 355 nm (3.5 eV), afin de pouvoir exciter nos échantillons. La figure 4.8 présente le spectre PL des couches minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05). Nous observons la présence des trois pics du laser. Le premier pic se trouvant à 355 nm, le deuxième pic est situé à environ 532 nm (2.35 eV) correspondant au doublé du laser et le troisième pic à 710 nm (1.75 eV) correspond au deuxième ordre de diffraction sur le réseau du monochromateur du triplet à 355 nm. Par ailleurs, sur cette même figure, les spectres de la PL des films minces de ZnO et ZnO dopé Yb ont révélé une forte bande de luminescence située à environ 3.26 eV (380 nm) dans le domaine de l'UV, correspondant à la recombinaison d'excitons libres et piégés sur des impuretés, à une énergie proche de celle de la bande interdite de ZnO. Elle s'accompagne d'une réplique du second ordre à 760 nm. Les bandes centrées respectivement à 520 nm et 610 nm sont caractéristiques de niveaux profonds des défauts d'oxygènes dans la matrice de ZnO et de zinc en position interstitielle [15, 116]. Il faut ajouter que l'on observe une diminution de l'émission du bord de bande de ZnO due à l'insertion de niveaux pièges de l'ytterbium dans le gap.

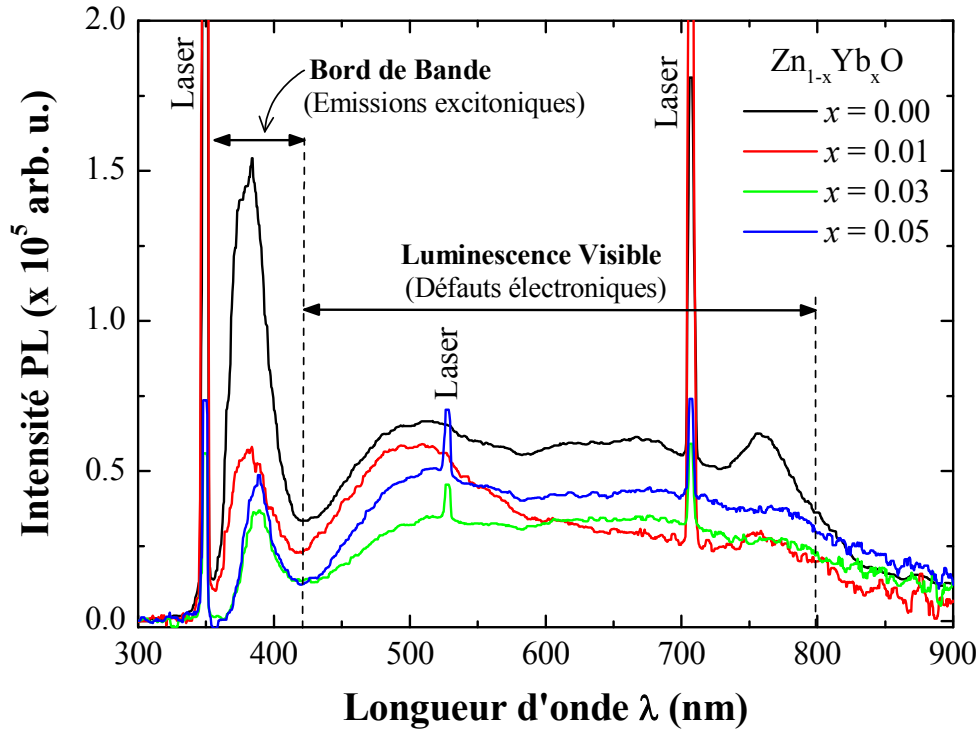


Figure 4.8. Spectres PL (300 K) des films minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposés sur des substrats de verre chauffé à $350^{\circ}C$.

Afin d'observer l'émission de l'ion Yb^{3+} appartenant au domaine des longueurs d'onde de l'infrarouge (IR), due à la transition entre les niveaux fondamental ($^2F_{7/2}$) et excité ($^2F_{5/2}$), nous avons réalisé des mesures de PL des films minces de ZnO dopé Yb dans la région spectrale infrarouge.

PL dans le domaine Infrarouge (IR)

Dans le chapitre 1 de ce manuscrit, il a été montré que le diagramme énergétique de l'ion ytterbium est composé de deux états énergétiques possibles : le niveau fondamental ($^2F_{7/2}$) et le niveau excité ($^2F_{5/2}$). La valeur énergétique d'émission entre ces deux niveaux se situe dans le domaine de l'infrarouge (IR) et elle est estimée à environ 1.26 eV (980 nm). Vue la mauvaise résolution de mesure de PL dans ce domaine spectral de notre appareillage, des mesures additionnelles de PL dans la région infrarouge ont été effectuées à l'Institut Jean Lamour (IJL) de Nancy par Hervé RINNERT.

Pour les expériences PL des états de transition dans la gamme IR, les échantillons ont été excités en utilisant un laser He – Cd avec une puissance de 30 mW et une longueur d'onde du faisceau de 325 nm.

Le temps de décroissance (τ) a été accessible par les expériences PL résolues en temps. Les échantillons ont été pompés par une longueur d'onde de 325 nm à l'aide d'un laser Nd-YAG que l'on a triplé en fréquence pour atteindre 325 nm. La fréquence d'impulsion, l'énergie et la durée d'émission du laser ont été prises égales à 10 Hz, 50 μ J et 20 ns respectivement. Pour collecter et étudier le signal de la PL émis par les échantillons, nous avons utilisé un spectromètre composé d'un analyseur monochromatique équipé d'un réseau de 600 traits / mm qui disperse le rayonnement, couplé avec un tube photomultiplicateur refroidi à 190 K. La réponse spectrale du système de détection a été précisément calibrée avec une source de calibration métallique de tungstène.

Les expériences PL ont été effectuées à la température ambiante (300 K) et à basse température (77 K) dans le domaine spectrale IR.

La figure 4.9 représente le spectre PL (300 K) des films minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) dans le domaine infrarouge. On observe une contribution très importante du substrat dans les mesures de PL. En outre, la figure montre un pic assez net autour de 978 nm pour les films de ZnO dopé Yb, caractéristique de la transition entre les niveaux électroniques $^2F_{7/2}$ et le niveau $^2F_{5/2}$ de l'ion ytterbium (Yb^{3+}). Dans la suite des mesures de PL réalisées sur les couches minces de ZnO dopé Yb, une ligne de base a été enregistrée par rapport à la réponse du substrat vu sa contribution très importante dans les mesures de PL (300 K) des échantillons de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05).

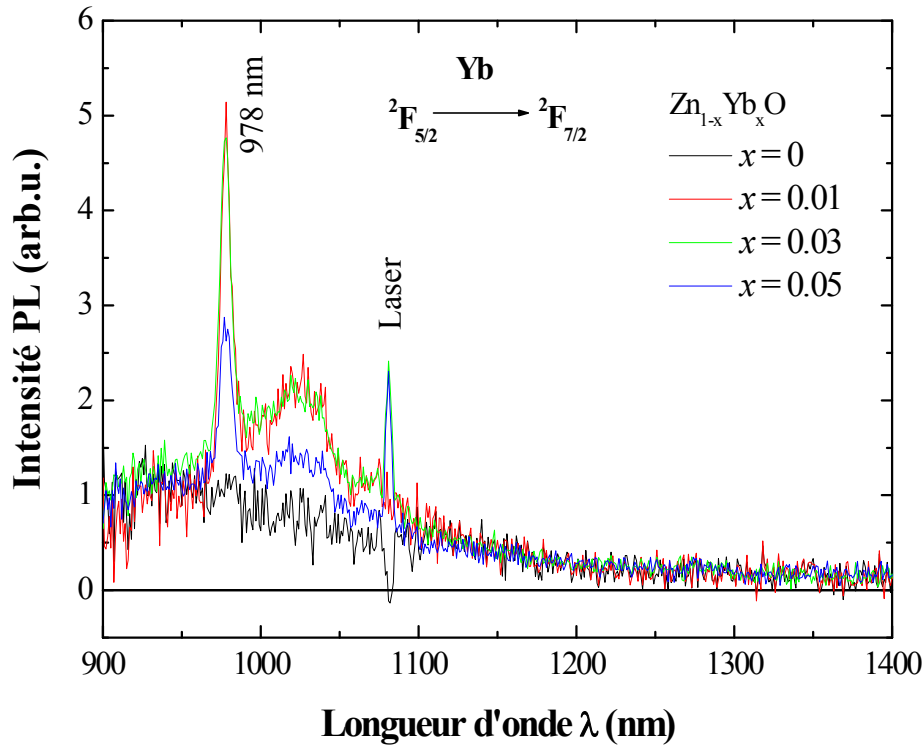


Figure 4.9. Spectres PL (300 K) mesurés dans le domaine IR des films minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposés sur des substrats de verre chauffé à 350°C .

Les mesures de photoluminescence résolues en temps qui consistent à amener le système dans un état excité pour qu'il émette des photons en revenant à son état d'équilibre, on s'intéresse à la durée de décroissance des porteurs suivant l'émission à 980 nm mesuré à 77 K. Avant de mener cette mesure sur le temps de décroissance pour une longueur d'onde d'émission donnée, nous avons étudié l'influence de la température sur l'intensité PL du film considéré. Ces résultats sont montrés dans la figure 4.10. On observe que l'intensité d'émission PL du film de $Zn_{0.99}Yb_{0.01}O$ pour une longueur d'onde de 980 nm est plus importante à basse température (77 K) qu'à température ambiante (300 K). Ceci s'explique par l'activation des centres de recombinaisons non-radiatifs lors de l'augmentation de la température. L'existence des centres de recombinaisons non-radiatifs est due aux défauts cristallins tels que les dislocations, les fautes d'empilements, les impuretés, etc.

La recombinaison non-radiative se traduit généralement par les vibrations du réseau (excitation des phonons). Le refroidissement de l'échantillon permet de minimiser ces recombinaisons non radiatives et favoriser la recombinaison radiative entraînant l'augmentation de l'intensité PL à basse température propre à l'émission à 980 nm.

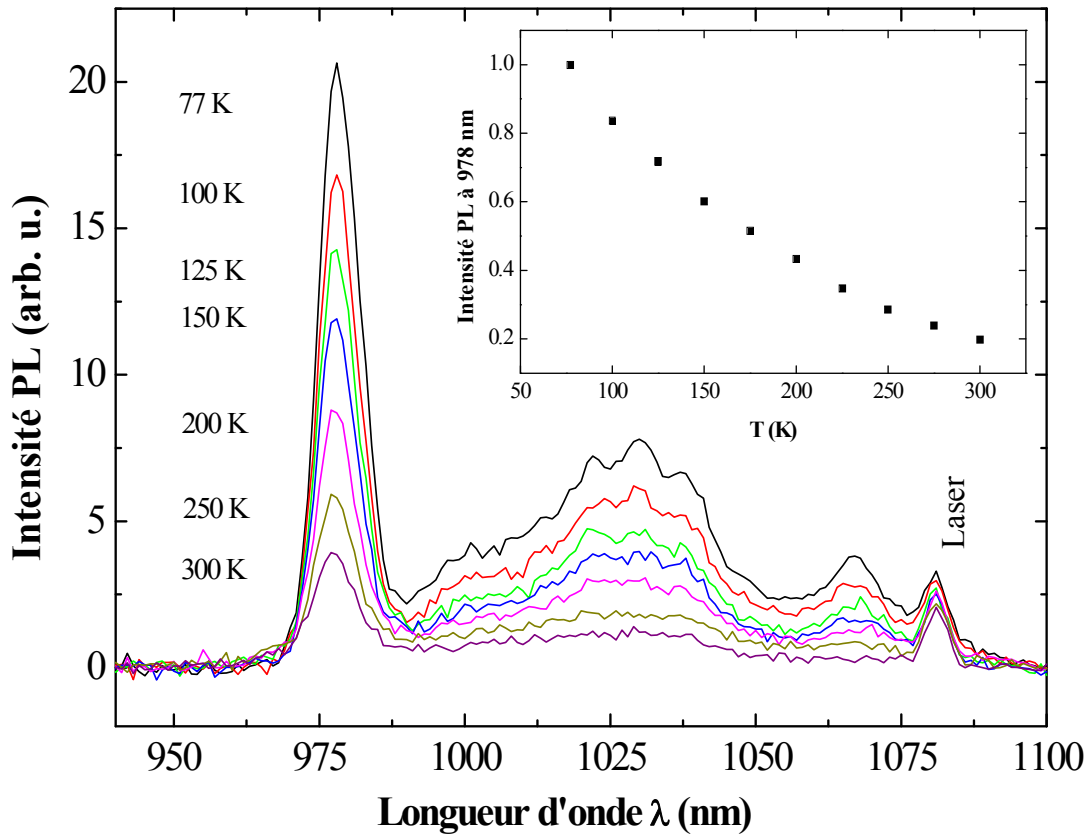


Figure 4.10. Influence de la température en fonction de l'intensité PL du film de $Zn_{0.99}Yb_{0.01}O$ dans le domaine IR.

Comme on vient de le voir précédemment, l'émission à 980 nm est plus intense à basse température (77 K). Ainsi, nous portons notre choix vers cette température pour faire les mesures PL (77 K) des films minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.01, 0.03$ et 0.05) dans le domaine IR (figure 4.11). Par la même occasion nous allons essayer d'estimer le temps de décroissance à une longueur d'onde d'émission de 980 nm pour la couche mince de $Zn_{0.99}Yb_{0.01}O$ (encart de la figure 4.11). À partir de la figure 4.11, une contribution autour de 980 nm peut être clairement observée dans le domaine de IR pour les films de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05$). Cette émission est caractéristique de la transition entre les niveaux électroniques $^2F_{7/2}$ (état fondamental) et $^2F_{5/2}$ (état excité) de l'ion ytterbium (Yb^{3+}). On remarque que l'intensité PL augmente avec l'augmentation de la quantité nominale d'ytterbium ($x = 0.01, 0.03, 0.05$). Ce qui veut dire que nous n'avons pas besoin d'un grand taux de dopage pour observer cette transition.

Par ailleurs, deux autres bandes centrées respectivement à environ 1029 nm et 1067 nm sont identifiées. Les trois bandes observées dans obtenues dans nos systèmes, sont similaires à ceux obtenues dans le cas des films de GaN dopés Yb où ces bandes sont localisées à 989, 1012 et 1042 nm [17]. L'origine de ces deux contributions (1029 et 1067 nm) reste encore inconnue, car la localisation de l'ion Yb^{3+} n'est pas connue avec exactitude dans la matrice hôte du ZnO. Ce qui entraîne une difficulté dans la proposition d'un schéma précis sur les niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} lors de son incorporation dans le ZnO.

Néanmoins l'existence de l'émission à 980 nm due à la transition des niveaux électroniques $^2F_{7/2}$ (état fondamental) et $^2F_{5/2}$ (état excité) de l'ion ytterbium (Yb^{3+}) au sein de la matrice de ZnO, est un résultat intéressant qui démontre un transfert énergétique efficace de photons entre ZnO et l'ion Yb^{3+} . D'autre part, les deux autres bandes situées respectivement autour de 1029 et 1067 nm, sont des contributions qui peuvent être assimilées à des interactions entre la matrice hôte du ZnO et l'ion Yb^{3+} (probablement l'effet de champ cristallin). Au vue du cortège électronique de l'ion Yb^{3+} , l'effet d'écrantage de sa couche $4f^n$ est relativement beaucoup plus faible, ce qui engendre une interaction plus importante avec la matrice ZnO. Donc la matrice de ZnO est probablement responsable de la division énergétique des états fondamental et excité de l'ion Yb^{3+} . À part cette interaction, deux autres phénomènes d'interactions pouvant être responsables de la présence de ces deux bandes peuvent exister :

- i. la position de l'ytterbium au sein des sites du ZnO
- ii. les contributions des phonons (vibration du système cristallin).

L'encart de la figure 4.11 mesure l'intensité PL en fonction du temps de décroissance à 77 K pour l'échantillon de $\text{Zn}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{O}$ pour l'émission à 980 nm. La dynamique de ce temps de

vie de recombinaison suit une loi bi-exponentielle $A \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + B \exp(-\frac{t}{\tau_2})$ avec A et B des

constantes. Elle confirme l'existence des deux voies de recombinaisons possibles, dont l'une d'entre elles possède une contribution non radiative et l'autre la contribution radiative. Nous avons obtenus $\tau_1 = 30 \mu\text{s}$, qui est un temps de décroissance rapide provenant de l'excitation à environ 950 nm, où aucune émission d'ion Yb^{3+} liée à la PL ne se produit (processus non-radiatif). Ce temps correspond probablement à la réponse du substrat de verre.

Pour $\tau_2 = 128 \mu s$, ce temps représente la composante relativement longue et découle éventuellement de la contribution radiative. Ce temps τ_2 reste relativement constant pour les films de $Zn_{0.97}Yb_{0.03}O$ ($\tau_2 = 129 \mu s$) et $Zn_{0.95}Yb_{0.05}O$ ($\tau_2 = 150 \mu s$). Ces résultats sont en accord avec l'augmentation de la photoluminescence avec la concentration d'Yb, indiquant la quasi absence d'effet de "quenching" due à des interactions non radiatives entre les ions Yb^{3+} .

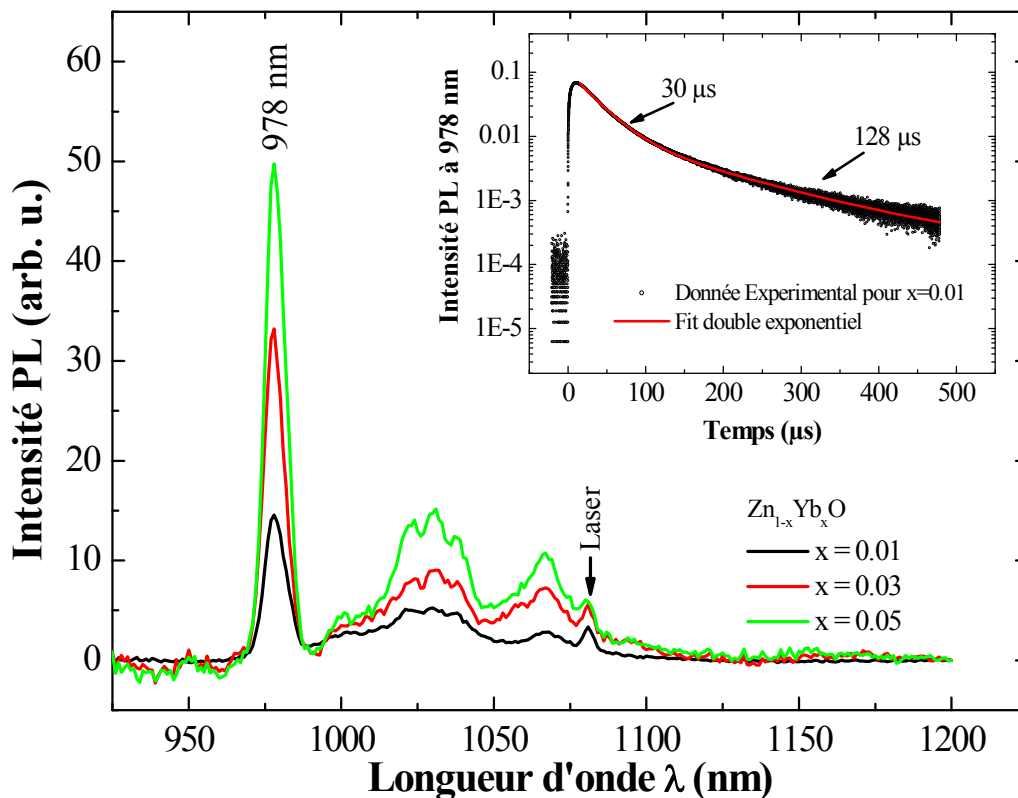


Figure 4.11. Spectres PL (77 K) des couches minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.01, 0.03$ et 0.05) mesuré dans le domaine IR montrant à 980 nm la caractéristique de la transition entre les niveaux électroniques $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ de l'ion ytterbium (Yb^{3+}). L'encart montre le temps de décroissance selon l'émission à 980 nm mesuré à 77 K.

4.3.6. Propriétés électriques par Effet Hall

Les mesures de caractérisations structurale et optique (spectrophotométrie UV-Visible et PL) réalisées antérieurement sur les échantillons de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05), ont permis de déterminer l'origine des défauts présents dans la matrice de ZnO. Ces défauts pouvant être des défauts électroniques, des phonons, des défauts d'oxygène et de zinc en position interstitielle, des dislocations, des joints de grains.

Quelles que soient leurs natures, ces défauts vont influencer de manière considérable les propriétés électroniques de nos couches minces [18]. Ainsi, dans l'espoir de valoriser les propriétés structurale et optique de nos films minces, il a été donc nécessaire de les corrélérer avec les propriétés électroniques dans la perspective de réaliser des dispositifs optoélectroniques pour des applications photovoltaïques.

Nous allons appliquer un champ électrique suffisamment faible pour qu'il n'influe pas sur la distribution en énergie des électrons. Cette distribution est dominée par les effets thermiques et la loi d'Ohm peut s'appliquer. Avant de passer aux mesures effectives d'Effet Hall, des contacts ohmiques Ag/ZnO et Ag/ZnO dopé Yb ont été réalisés. La vérification de la qualité de ces contacts a été effectuée en amont par des mesures électriques sans champ magnétique des échantillons. Ces mesures sont matérialisées par le tracé de la tension (V) en fonction du courant (I) permettant de vérifier la loi d'Ohm et évaluer la qualité des contacts.

Les propriétés de transport des couches minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposées sur des substrats de verre chauffés à 350°C ont été étudiées à partir des mesures par Effet Hall effectuées à température ambiante (300 K). Les mesures d'Effet Hall ont montré que la conduction de tous les films est de type $-n$, signifiant que les porteurs de charges responsables de la conduction sont majoritairement des électrons libres. Ce résultat est surprenant du fait que l'ion Yb est sensée apporter un dopage de type « p ». Nous pouvons donc penser que l'insertion probable en position substitutionnelle de l'ion Yb^{3+} dans la matrice de ZnO n'est pas suffisante pour induire une conduction de type p et (ou) l'insertion n'est pas totale et que les ions Yb non insérés sont responsables de défauts qui peuvent apporter des porteurs de type « n ». Ceci concorde avec les résultats obtenus de la RBS. Ce comportement a été observé par Ungureanu et al. [19], et Kaur et al. [20], dans leurs études sur des couches minces de ZnO dopé terres rares, mais également dans le cas des films minces de ZnO dopé Aluminium [21] ou Arsenic [22].

La variation de la résistivité des échantillons et la mobilité des porteurs en fonction du rapport de dopage nominal $Yb/Zn(x)$ est donnée sur le graphique de la figure 4.12 et n , ρ et μ sont présentées dans le tableau 4.5. On peut remarquer que la résistivité augmente légèrement avec le dopant (Yb) alors que la mobilité diminue faiblement avec l'augmentation de la concentration d'Yb. Ce résultat n'est pas surprenant et conforte l'explication donnée ci-dessus.

Nous avons probablement une compétition entre deux effets opposés, le premier lié à l'insertion de l'Yb dans la matrice est censé apporter un dopage de type « p » et donc induire une augmentation de la résistivité de la couche. Le deuxième effet est lié à l'augmentation de nombre de défauts à cause des ions Yb non insérés et supposé apporter un dopage de type « n » et donc induire une diminution de la résistivité. Cette idée est appuyée par la diminution de la mobilité qui est intimement liée à la qualité et la pureté des films minces élaborés. La présence d'impureté ionisée et l'existence de défauts au sein des échantillons augmente la probabilité de collisions des porteurs libres. La vibration des atomes du réseau cristallin autour de leur position d'équilibre constitue également un obstacle pour les électrons libres. Cependant il faut garder à l'esprit que les valeurs de résistivité avant et après dopage à l'Yb restent relativement faibles de l'ordre de $10^{-2} \Omega.cm$ ce qui montre que ce système reste potentiellement intéressant pour des applications en photovoltaïque sans dopage additionnel aux métaux de transition.

$Zn_{1-x}Yb_xO$		Effet Hall	
x (nominal)	$n(*10^{22} cm^{-3})$	$\rho(\Omega.cm)$	$\mu(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$
0.00	0.15 ± 0.01	0.028 ± 0.001	0.5 ± 0.05
0.01	6.5 ± 0.05	0.018 ± 0.001	0.46 ± 0.05
0.03	1.8 ± 0.01	0.059 ± 0.002	0.15 ± 0.01
0.05	0.92 ± 0.01	0.08 ± 0.002	0.12 ± 0.01

Tableau 4.5. Valeurs mesurées par Effet Hall des paramètres électriques des couches minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposées sur des substrats de verre chauffés à $350^\circ C$.

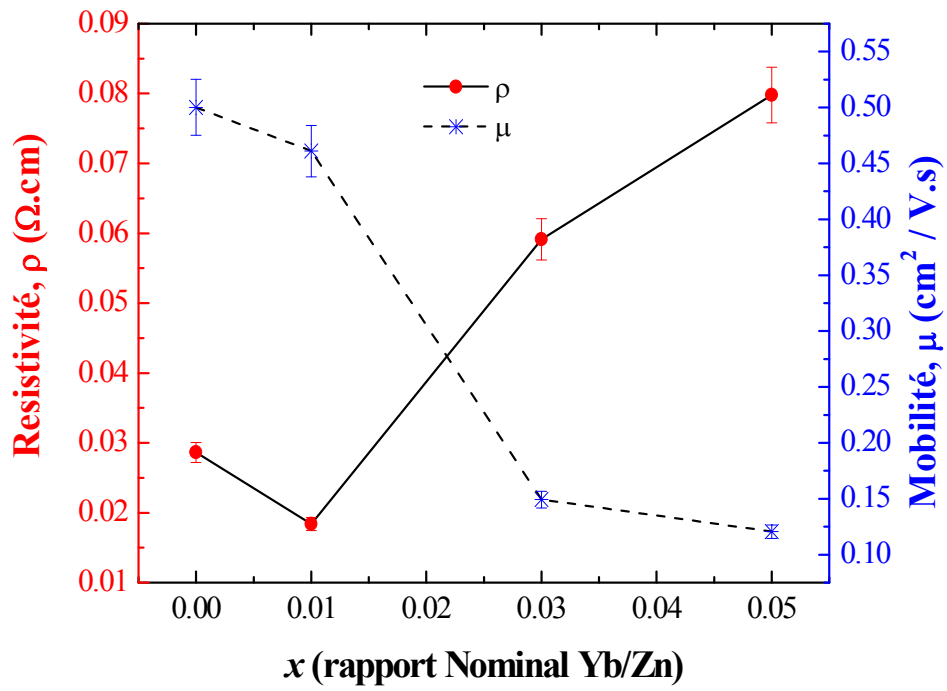


Figure 4.12. Propriétés électriques des couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) déposées sur des substrats de verre chauffés à 350°C en fonction de x (quantité nominale Yb/Zn).

4.4. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la fonctionnalisation optique et électrique de ZnO par l'insertion de l'ytterbium (ZnO : Yb). L'élaboration des couches minces de $Zn_{1-x}Yb_xO$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03$ et 0.05) a été réalisée par la technique « spray pyrolyse » sur des substrats de verre chauffés à 350°C.

L'analyse par diffraction des RX a montré que les couches minces présentent une structure hexagonale wurtzite et sont polycristallines avec une légère orientation préférentielle suivant la direction [002]. L'incorporation d'ytterbium dans la matrice ZnO, n'induit aucun effet sur les propriétés structurales des couches puisqu'aucune différence structurale significative n'a été observée sur les diagrammes par rapport au ZnO non dopé. On peut également noter qu'aucune phase secondaire n'a été observée dans la limite de détection de l'appareil. Les images MEB des échantillons ont montré des surfaces homogènes sans porosités. La spectrométrie EDX a permis une analyse quantitative locale des éléments chimiques, mettant en évidence la présence de Zn, O et Yb. Ces teneurs atomiques ont été corroborées par RBS, qui indique que l'Yb est distribué d'une manière presque homogène sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche avec un enrichissement en surface pour les fortes concentrations. Des mesures par spectroscopie UV-Visible, ont montré que les échantillons ont une transparence relativement haute (comprises entre 75 et 90%). L'incorporation d'Yb dans la matrice ZnO a un effet sur la limite d'absorption du ZnO, ce qui se traduit par un faible décalage de la valeur de la bande interdite qui diminue quand on augmente la concentration en Yb, de 3.3 eV pour un film de ZnO non dopé à 3.26 eV pour $Zn_{0.95}Yb_{0.05}O$. Pour tous les échantillons, les spectres de photoluminescence (PL) mesurés à 300 K dans le domaine UV-Visible, ont montré la présence d'un pic intense à 380 nm, et de deux autres pics bien définis centrés autour de 510 nm et 680 nm et caractéristiques respectivement des défauts profonds, des lacunes d'oxygène et du Zn en position interstitielle dans la matrice de ZnO. Le résultat le plus important est l'observation d'un pic bien défini dans le domaine infrarouge centré autour de 980 nm. Celui-ci correspond à la transition entre les niveaux électroniques $^2F_{5/7}$ (état fondamental) et $^2F_{5/2}$ (état excité) de l'ion Yb^{3+} confirmant qu'il y a un transfert énergétique efficace de photons entre la matrice de ZnO et l'ion Yb^{3+} . Il est également à noter que l'intensité de ce pic augmente avec la concentration de Yb. Deux autres pics moins intenses ont également été observés autour de 1029 et 1067 nm.

Ces pics peuvent provenir de plusieurs phénomènes à savoir les effets de champ cristallin et la contribution des phonons. Ces mesures ont permis de constater que le signal PL à 980 nm est plus intense à basse température (à 77 K) qu'à haute température (300 K). Les spectres de photoluminescence ont été mesurés à différentes température entre 300 K et 77 K et ont montré une augmentation de l'intensité des pics en diminuant la température.

Les mesures de temps de vie ont été effectuées et ont montré des résultats similaires pour les différentes concentrations de dopant avec un temps de décroissance de la photoluminescence de l'ordre de 128 μ s. Ces résultats sont en accord avec l'augmentation de la photoluminescence avec la concentration d'Yb indiquant l'absence d'effet de "quenching" due à des interactions non radiatives entre les ions Yb^{3+} .

Les mesures d'effet Hall ont été effectuées sur les couches de ZnO et ZnO : Yb. Elles montrent que tous les films ont une conductivité de type n, avec une mobilité qui diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration d'Yb et une résistivité qui augmente légèrement avec le dopant (Yb). Cependant aussi bien la résistivité que la mobilité conserve des valeurs intéressantes, ce qui place l'élément Yb comme un candidat potentiel pour la conversion photonique.

Référence du chapitre

- [1] M. Ait Aouaj, Thèse de Doctorat, Synthèse et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs (ITO, FTO et Ag/ITO) et de semiconducteurs ternaires de type chalcopyrite AgInX_2 ($X=\text{Se}$ et Te) (Rabat, 28 Février 2009).
- [2] Youssra Belghazi, Thèse de Doctorat, Elaboration et caractérisation structurale, optique et magnétique des systèmes semi-conducteurs magnétiques pour l'électronique de spin: ZnCoO et ZnCo(M)O ($M=\text{Al}$, Ag et As) (Rabat, 05 Mars 2009).
- [3] S.S. Shinde P.S. Shinde, S.M. Pawar, A.V. Moholkar, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, *Solid State Sciences* 10, 1209, (2008).
- [4] G. Korotcenkov, A. Cornet, E. Rossinyol, J. Arbiol, V. Brinzari, Y. Blinov, *Thin Solid Films* 471, 310, (2005).
- [5] V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Golovanov, J. Schwank, V. Lantto, S. Saukko, *Thin Solid Films* 408, 51, (2002).
- [6] G. Hernandez, *Fabry-Perot Interferometers*, Cambridge, Cambridge University Press, 1986.
- [7] G. Du, J. Wang, X. Wang, X. Jiang, S. Yang, Y. Ma, W. Yan, D. Gao, X. Liu, H. Cao, J. Xu, and R. P. H. Chang, *Vacuum* 69, 473 (2003).
- [8] V. Gavryushin, G. Raciukaitis, D. Juodzbalis, A. Kazlauskas, and V. Kubertavicius, *Journal of Crystal Growth* 138, 924 (1994).
- [9] J. Tauc, and A. Menth, *Journal of Non-Crystalline Solids* 8, 569, (1972).
- [10] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, *Progress in Materials Science* 50, 293, (2005).
- [11] F. Urbach, *Physical Review* 92, 1324, (1953).
- [12] V. Srikant, and D. R. Clarke, *Journal of Applied Physics*, 81, 6357, (1997).
- [13] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, and F. Yakuphanoglu, *Applied Surface Science* 255, 4491, (2009).
- [14] G-W. Lee, S.-Y. Bang, C. Lee, W-M. Kim, D. Kim, N-G. Park, and K. Kim, *Current Applied Physics* 9, 900, (2009).
- [15] K. Vanheusden, W. Warren, C. Seager, D. Tallant, and J. Voigt, *Journal of Applied Physics* 79, 7983, (1996).
- [16] J. Lim, K. Shin, H.W. Kim, and C. Lee, *Journal of Luminescence* 109, 181, (2004).
- [17] W. M. Jadwisieniczak, and H. J. Lozykowski, *Optical Materials* 23,175, (2003).

- [18] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *Journal of Applied Physics* 98, 04130,1 (2005).
- [19] M. Ungureanu, H. Schmidt, Q. Xu, H. von Wenckstern, D. Spemann, H. Hochmuth, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Superlattices Microstructures* 42, 231, (2007).
- [20] R. Kaur, A. V. Singh, and R. M. Mehra, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 2335, (2006).
- [21] L. Li, L. Fang, X. M. Chen, J. Liu, F. F. Yang, Q. J. Li, G. B. Liu, and S., and J. Feng, *Physica E* 41, 169, (2008).
- [22] H. Ndilimabaka, S. Colis, G. Schmerber, D. Muller, J. J. Grob, L. Gravier, C. Jan, E. Beaurepaire, and A. Dinia, *Chemical Physics Letters* 421,184, (2006).

Conclusion générale et perspectives

5. Conclusion générale et perspectives

L'objet de ce travail de thèse en cotutelle était de réaliser des couches minces d'oxyde de transparentes, conductrices et fonctionnalisées par des terres rares pour la conversion photovoltaïque. Pour répondre à ces objectifs notre choix a porté sur l'oxyde de zinc (ZnO) comme matrice hôte qui est un oxyde transparent conducteur (TCO) à large bande interdite (3.37 eV). Cette matrice a été dopée successivement par le molybdène (Mo : Métal de transition) pour améliorer les propriétés de transport de ZnO et par l'ytterbium (Yb : terre rare) pour obtenir les propriétés de conversion recherchée. En effet la différence de valence entre l'ion Mo^{6+} et Zn^{2+} est sensé amener des porteurs supplémentaires dans le système.

Le chapitre 3 a donc porté sur la fonctionnalisation électrique des couches minces de ZnO à l'aide d'un dopage par un métal de transition, le molybdène. Les couches minces de ZnO non dopé et dopé au Mo (ZMO) sont déposées par la technique de pulvérisation cathodique magnétron (sputtering) sur des substrats de verre et de silicium (Si) à température ambiante et à 300°C. Les caractérisations structurales par DRX et par microscopie électronique ont montré une croissance polycristalline et une structure hexagonale de type würtzite avec une orientation préférentielle suivant la direction [002]. La spectroscopie UV-Visible nous a permis d'estimer le gap des échantillons qui diminue quand on augmente la concentration en Mo, de 3.26 eV pour un film de ZnO non dopé à 3.23 eV pour $\text{Zn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}$. Les mesures UV-Visible ont également révélé que, toutes les couches minces ont une transmission élevée d'environ 80% dans la région visible, avec une chute brutale de l'absorption à 380 nm environ autour de la bande interdite de ZnO. Les mesures de rugosité des échantillons faites par microscopie à force atomique (AFM) ont permis de montrer une rugosité assez importante des films. Les analyses par spectroscopie des ions rétrodiffusés Rutherford (RBS) ont montré que le molybdène est réparti uniformément sur l'ensemble de l'épaisseur du film avec une concentration en accord avec la valeur nominale. L'épaisseur des couches a été également déterminée et correspond à environ 1 μm . Les états de valences atomiques (Zn, O, Mo) ont été étudiés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Ces mesures ont montré la présence du molybdène sous les degrés d'oxydation 5+ (minoritaire) et 6+ (majoritaire). Les mesures d'effet Hall à température ambiante ont permis de montrer que la conduction est de type n pour toutes les couches, qu'elles soient dopées ou non. Elles montrent que le dopage augmente, comme attendu, la concentration de porteurs.

En conséquence, la résistivité du ZnO, qui est relativement élevée (de l'ordre de $96 \pm 5 \Omega \cdot \text{cm}$), diminue d'environ trois ordres de grandeur avec l'insertion de 2 % de Mo dans la matrice. Donc ce dopage au molybdène permet d'améliorer significativement les propriétés de transport de ZnO sans toutefois atteindre les performances obtenues à l'aide d'autres métaux de transition comme l'aluminium. Il reste cependant potentiellement intéressant pour des applications en photovoltaïque en tant que dopant additionnel en plus des terres rares.

L'étude de la fonctionnalisation optique de ZnO a été rendue possible par l'insertion de l'ytterbium dans la matrice ZnO (ZnO : Yb). Les couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03 \text{ et } 0.05$) ont été réalisées par la technique « spray pyrolyse » sur des substrats de verre chauffés à 350°C . Le résultat le plus important est l'observation à travers les mesures de photoluminescence, d'un pic bien défini dans le domaine infrarouge centré autour de 980 nm. Celui-ci correspond à la transition entre les niveaux électroniques $^2F_{5/7}$ (état fondamental) et $^2F_{5/2}$ (état excité) de l'ion Yb^{3+} confirmant qu'il y a un transfert énergétique efficace de photons entre la matrice de ZnO et l'ion Yb^{3+} . Ceci est la preuve expérimentale de la fonctionnalisation optique de la matrice ZnO par insertion des éléments de terre rare. Il est également à noter que l'intensité de ce pic augmente avec la concentration Yb indiquant l'absence d'effet de "quenching" due à des interactions non radiatives entre les ions Yb^{3+} . Ceci est également appuyé par les mesures de temps de vie qui ont montré des résultats similaires pour les différentes concentrations de dopant avec un temps de décroissance de la photoluminescence de l'ordre de 128 μs . Deux autres pics moins intenses ont également été observés autour de 1029 et 1067 nm et peuvent provenir de plusieurs phénomènes comme les effets de champ cristallin par exemple. La diffraction des RX a permis de montrer des couches minces présentant une structure hexagonale wurtzite et polycristalline. Les mesures RBS ont indiqué que l'ion Yb est distribué d'une manière presque homogène sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche avec un enrichissement en surface pour les fortes concentrations. Des mesures par spectroscopie UV-Visible, ont montré que les échantillons ont une transparence relativement haute (comprises entre 75 et 90%).

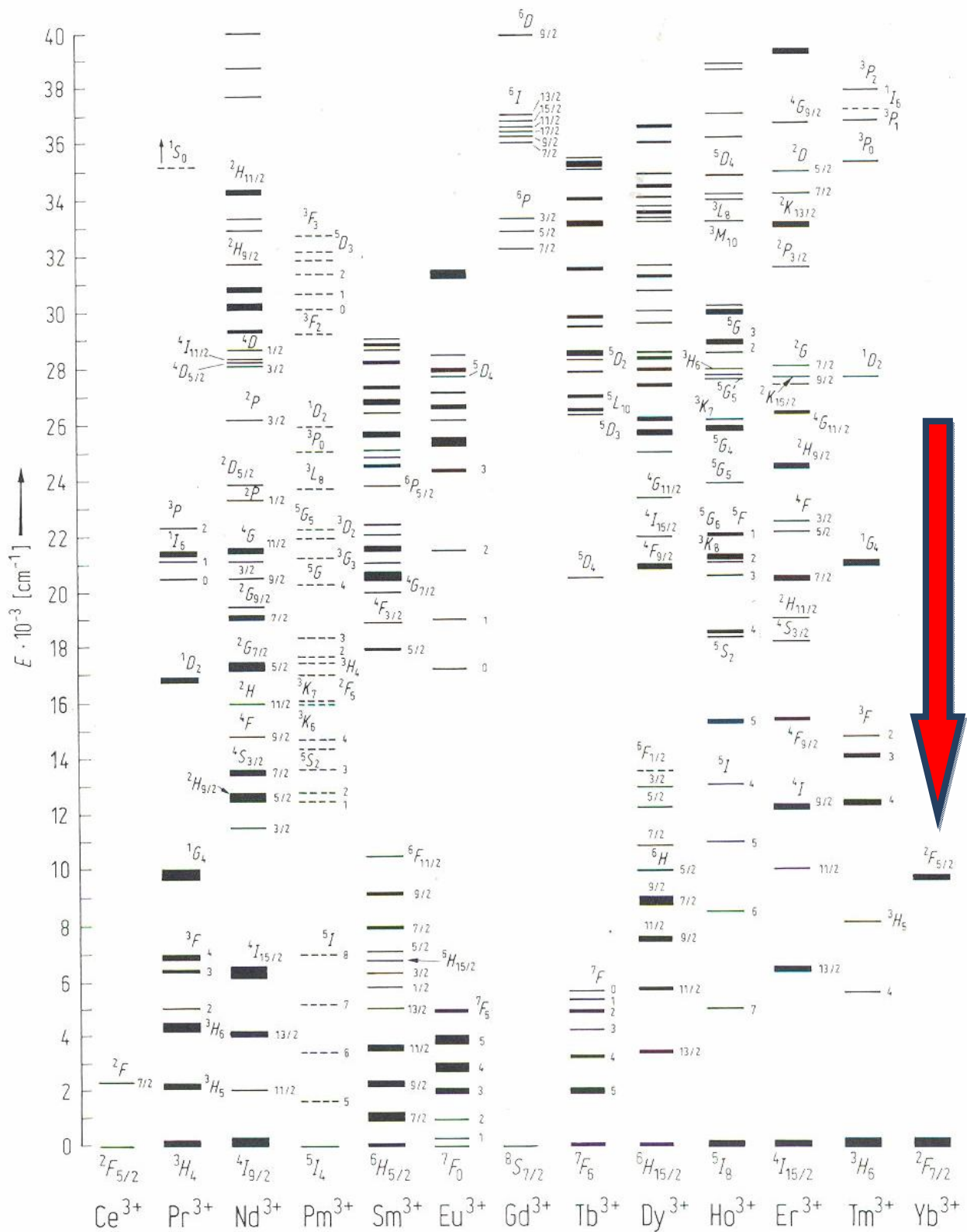
L'autre résultat important concerne les propriétés de transport. La résistivité des films minces de ZnO non dopé et dopé Yb restent relativement faibles de l'ordre de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ce qui montre que ce système reste potentiellement intéressant pour des applications en photovoltaïque sans dopage additionnel aux métaux de transition.

Les résultats de mesures PL ont clairement mis en évidence un couplage optique entre ZnO et Yb avec l'observation d'un photon infrarouge pour un photon UV incident. Ceci suggère que le concept « down-shift » est susceptible d'être validée. Pour cet effet il reste à insérer cette couche ZnOYb en face avant d'une cellule photovoltaïque à base de silicium et d'étudier son effet sur le rendement photovoltaïque. Il serait également intéressant d'étudier le mécanisme de down conversion à travers un co-dopage de la matrice de ZnO par de deux terres rares tels que Yb et Pr par exemple. Mais pour ce faire la difficulté principale va être l'insertion des deux éléments terre rare à l'intérieur de la matrice ZnO tout en conservant des propriétés structurales et électriques intéressantes. Ceci constitue un challenge intéressant à relever pour la suite à donner à ce travail.

Annexes

Annexes

Annexe 1. Diagrammes énergétiques des ions lanthanides trivalents



Annexe 2. Fiche JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

00-036-1451

Mar 27, 2012 2:29 PM (rabu)

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Zn O
 Empirical Formula: O Zn Weight %: O19.66 Zn80.34 Atomic %: O50.00 Zn50.00
 Compound Name: Zinc Oxide Mineral Name: Zincite, syn Common Name: zinc white, chinese white

Radiation: CuK α 1 λ : 1.5406 \AA Filter: Graph Mono d-Spacing: Diff. Cutoff: 17.70
 Intensity: Diffractometer

SYS: Hexagonal SPGR: P63mc (186)
 Author's Cell [AuthCell a: 3.24982(9) \AA AuthCell c: 5.20661(15) \AA AuthCell Vol: 47.62 \AA^3
 AuthCell Z: 2.00 AuthCell MolVol: 23.81] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 1.602] Dcalc: 5.675g/cm 3
 SS/FOM: F(27) = 129.6(0.0072, 29)

Space Group: P63mc (186) Molecular Weight: 81.38
 Crystal Data [XtlCell a: 3.250 \AA XtlCell b: 3.250 \AA XtlCell c: 5.207 \AA XtlCell α : 90.00 $^\circ$ XtlCell β : 90.00 $^\circ$
 XtlCell γ : 120.00 $^\circ$ XtlCell Vol: 47.62 \AA^3 XtlCell Z: 2.00]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 1.602 a/b: 1.000 c/b: 1.602]
 Reduced Cell [RedCell a: 3.250 \AA RedCell b: 3.250 \AA RedCell c: 5.207 \AA RedCell α : 90.00 $^\circ$
 RedCell β : 90.00 $^\circ$ RedCell γ : 120.00 $^\circ$ RedCell Vol: 47.62 \AA^3]

$\pi\omega\beta$: =2.013 $\epsilon\gamma$: =2.029 Sign: =+

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

CAS: 1314-13-2 Pearson: hP4.00 Prototype Structure: Zn O Prototype Structure (Alpha Order): O Zn
 LPF Prototype Structure: Zn O, hP4, 186 LPF Prototype Structure (Alpha Order): O Zn
 Mineral Classification: Wurtzite (Supergroup), 2H (Group)

Subfile(s): NBS Pattern, Pigment/Dye, Common Phase, Forensic, Educational Pattern, Metals & Alloys, Mineral Related
 (Mineral, Synthetic), Inorganic, Pharmaceutical, Primary Pattern

Last Modification Date: 01/15/2010

Cross-Ref PDF #'s: 00-005-0664 (Alternate), 01-075-1526 (Alternate), 04-001-7297 (Alternate), 04-003-2106 (Primary),
 04-004-2776 (Alternate), 04-004-4530 (Alternate), 04-004-4531 (Alternate), 04-004-5134
 (Alternate), 04-004-6457 (Alternate), 04-004-7538 (Alternate), 04-004-8997 (Alternate),
 04-005-4711 (Alternate), 04-005-5072 (Alternate), 04-005-5076 (Alternate), 04-006-1673
 (Alternate), 04-006-2543 (Alternate), 04-006-2557 (Alternate), 04-006-9717 (Alternate),
 04-007-1614 (Alternate), 04-007-4718 (Alternate), 04-007-5097 (Alternate), 04-007-9627
 (Alternate), 04-007-9804 (Alternate), 04-007-9805 (Alternate), 04-008-2750 (Alternate),
 04-008-3506 (Alternate), 04-008-4400 (Alternate), 04-008-6994 (Alternate), 04-008-7114
 (Alternate), 04-008-8196 (Alternate), 04-008-8197 (Alternate), 04-008-8198 (Alternate),
 04-009-7657 (Alternate)

Experimental Data Reference: McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L., Hubbard, C.
 Powder Diffraction 1, 76 (1986).

Physical Data Reference(s): Ibid. Optical Data Reference(s): Dana's System of Mineralogy, 7th Ed. I, 504.

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-005-0664 (5). See PDF 01-075-1526. Color: Colorless. General
 Comments: The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2).
 Powder Data: References to other early patterns may be found in reference (5). Polymorphism/Phase
 Transition: A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic,
 sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). Sample Source or Locality: The sample was
 obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA. Temperature of Data
 Collection: The approximate temperature of data collection was 299 K. Unit Cell Data Source: Powder
 Diffraction.

00-036-1451 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056 \AA

2 θ	d(\AA)	I	h	k	l	*	2 θ	d(\AA)	I	h	k	l	*	2 θ	d(\AA)	I	h	k	l	*
31.7694	2.814300	57	1	0	0		72.5599	1.301740	2	0	0	4		107.4262	0.955607	1	2	0	4	
34.4211	2.603320	44	0	0	2		76.9528	1.238010	4	2	0	2		110.3879	0.938120	3	3	0	0	
36.2521	2.475920	100	1	0	1		81.3677	1.181620	1	1	0	4		116.2744	0.906943	8	2	1	3	
47.5376	1.911140	23	1	0	2		89.6045	1.093120	7	2	0	3		121.5669	0.882558	4	3	0	2	
56.6016	1.624720	32	1	1	0		92.7808	1.063840	3	2	1	0		125.1826	0.867681	1	0	0	6	
62.8624	1.477120	29	1	0	3		95.3007	1.042260	6	2	1	1		133.9254	0.837033	3	2	0	5	
66.3782	1.407150	4	2	0	0		98.6092	1.015950	4	1	1	4		136.5130	0.829282	1	1	0	6	
67.9610	1.378180	23	1	1	2		102.9424	0.984641	2	2	1	2		138.5054	0.823695	2	2	1	4	
69.0982	1.358250	11	2	0	1		104.1304	0.976632	5	1	0	5		142.9096	0.812469	3	2	2	0	

Annexe 3. Listes des publications et communications

Article

1/ **I. Soumahoro**, R. Moubah, G. Schmerber, S. Colis, M. Ait Aouaj, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada and A. Dinia, *Thin Solid Films* **518** (2010) 4593–4596,

Structural, optical, and magnetic properties of Fe-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis method.

2/ **I. Soumahoro**, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert and A. Dinia, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **109**, 033708 (2011);

Structural, optical, and electrical properties of Yb-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method.

3/ **I. Soumahoro**, G. Schmerber, C. Leuvrey, S. Barre, C. Ulhaq-Bouillet, S. Colis, D. Muller, A. Slaoui, J. Petersen, M. Abd-Lefdil, A. Berrada, N. Hassanain, and A. Dinia,

Structural, optical, spectroscopic and electrical properties of Mob-doped ZnO thin films grown by RF magnetron sputtering, Papier soumis.

Communication

1/ **I. Soumahoro**, R. Moubah, G. Schmerber, S. Colis, M. Ait Aouaj, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada and A. Dinia, ***Structural, optical and magnétic properties of Fe-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis method***, Symposium D: Synthesis, processing and characterization of nanoscale multi functional oxide films III of the E-MRS 2011 Spring & Bilateral Meeting, at the Acropolis Congress Centre in Nice (France) from May 9 to 13, 2011.

2/ **I. Soumahoro**, G. Schmerber, D. Muller, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, A. Slaoui, A. Dinia, ***Effet du dopage par le molybdène sur les propriétés physiques des couches minces de ZnO préparées par pulvérisation cathodique en mode RF***, 10^{ème} Conférence Internationale en Physique de la Matière Condensée et Physique Statistique, 25 et 26 mars 2010, Beni Mellal-MAROC, et le XIII^{ème} Colloque Louis Néel, Albé, 31 mars – 2 avril 2010-FRANCE.

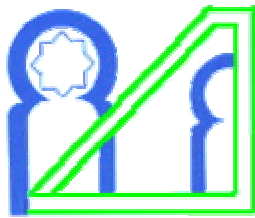
3/ **I. Soumahoro**, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, and A. Dinia, ***Structural, optical, and electrical properties of Yb-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method***:

- a) Symposium C: “Solution Processing of Inorganic and Hybrid Materials for Electronics and Photonics”, MRS Spring Meeting, April 5-9, 2010, San Francisco, USA.
- b) International Conference in Nanomaterial and Renewable Energy ICNMRE – Safi, Morocco July 5-8, 2010, and winning of the second prize of better Poster.

Journée Scientifique

26 au 29 mai 2008 participation à la quatrième journée scientifique de l'**Ecole Marocaine de Cristallographie (EMC4)**.

08 octobre 2009 participation à la troisième journée scientifique du **Pôle Matériaux et Nanoscience Alsace (PMNA)**.



UNIVERSITÉ MOHAMMED V - AGDAL

FACULTÉ DES SCIENCES

Rabat



DOCTORAT

Résumé de la Thèse

Discipline : PHYSIQUE

Spécialité : PHYSIQUE DES MATERIAUX

UFR : LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

Responsable de l'UFR : ABD-LEFDIL Mohammed

Période d'accréditation : 2008 - 2012

Titre de la thèse : ÉLABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE ZnO DOPÉES AU MOLYBDÈNE ET À L'YTTERBIUM, POUR DES APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES

Prénom, Nom : Ibrahima SOUMAHORO

Dans la perspective d'améliorer les cellules du futur, nous avons élaboré respectivement des couches minces de ZnO dopé Mo par la méthode spray pyrolyse et dopé Yb par sputtering. Quel que soit la technique utilisée, toutes ces couches sont polycristallines, transparentes avec des surfaces uniformes. De plus les mesures d'effet Hall montrent une conductivité de type n dans le cas des deux systèmes étudiés. Concernant les films minces de ZnO dopé Mo, les propriétés électriques restent potentiellement intéressantes pour des applications en photovoltaïque en tant que dopant additionnel en plus des terres rares. Quant aux films minces de ZnOYb, les résultats de mesures PL 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.

Mots-clefs (5) : Oxydes, Molybdène, Ytterbium, Couches minces, Spray pyrolyse, Pulvérisation cathodique (sputtering), Propriétés structurale, optique, spectroscopique et électrique.

Faculté des Sciences, 4 Avenue Ibn Battouta B.P. 1014 RP, Rabat – Maroc

Tel +212 (0) 37 77 18 34/35/38, Fax : +212 (0) 37 77 42 61, <http://www.fsr.ac.ma>