

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES DE LA TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT D'ÉLECTRONIQUE

N° d'ordre :.....

Série :

Thèse

En vue de l'obtention du

DOCTORAT en SCIENCES

SPÉCIALITÉ : ÉLECTRONIQUE

Présentée par

M^{elle} Chahra BOUKAOUS

Thème :

**Étude et caractérisation des nanomatériaux à base
d'oxyde métallique "ZnO" pour l'analyse d'humidité**

Soutenue le : 06 Juillet 2014

Devant le jury composé de :

Pr. Salah SAHLI	Président.	Université Constantine 1
Pr. Azzedine TELIA	Rapporteur.	Université Constantine 1
Pr. Azzedine BELLEL	Examineur.	Université Constantine 1
Pr. Lazher HADJERIS	Examineur.	Université Oum El-Bouaghi
Pr. Mourad ZAABAT	Examineur.	Université Oum El-Bouaghi

Année universitaire 2013-2014

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont en premier lieu à DIEU, le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné durant toutes ces années d'études.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Azeddine TELIA, Professeur à l'université Constantine1 pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche et d'avoir accepté de diriger et encadrer cette thèse. Son aide amicale et ses conseils judicieux et constructifs, ainsi que son soutien moral m'ont permis de mener à bien et avec réussite ce travail de thèse et surtout son accord d'encadrement dans une phase difficile de ma formation.

Je tiens à adresser tous mes remerciements à, Monsieur Salah SAHLI, Professeur à l'université Constantine1 et Directeur de Recherche au Laboratoire Microsystèmes et Instrumentation pour avoir bien voulu juger ce travail en me faisant l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie également les membres du jury, Monsieur Azzedine BELLEL, Professeur à l'Université Constantine1, Monsieur Mourad ZAABAT, Professeur à l'Université Oum El Bouaghi, et Monsieur Lazher HAJRIS, Professeur à l'Université Oum El Bouaghi, d'avoir bien voulu examiner mes travaux de thèse en acceptant de faire partie du jury de ma soutenance.

Je remercie aussi vivement l'équipe du Laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux, département de physique, Université Constantine1 (enseignants et doctorants)

Un immense merci à Monsieur Med Salah AIDA, Professeur au laboratoire couches minces et interfaces, département de physique, Université Constantine1 pour les conseils, la confiance, le soutien scientifique et moral qui m'a permis de réaliser ce travail.

Je tiens aussi à exprimer mes vifs remerciements à Mr David Horwat, Maître de conférences à l'Université de Lorraine.

Mes remerciements vont aussi à Mr Boubaker BOUDINE, Professeur au laboratoire de cristallographie, département de physique, Université Constantine 1; à Mr. Slimane ACHOUR, Professeur au laboratoire de céramiques, département de physique, Université Constantine 1, Mr. MEZIANI et Melle. SAMRA Maitres assistants, laboratoire Microsystèmes et Instrumentation, Université Constantine 1.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur BENYAICHE, Professeur à l'Université de Setif 1, Hassina DOUIBI du laboratoire d'optique appliqué de l'institut d'optique et mécanique de précision, Université Setif 1.

Je souhaite remercier également surtout ma famille, et tout particulièrement mes parents, mes frères, mes sœurs et mes tentes pour leur soutien moral très précieux et inestimable tout au long de ces années et de m'avoir toujours soutenu durant mes études.

Les derniers remerciements vont à également mes amies et collègues pour leur soutien et leurs conseils et tous ceux que j'ai côtoyé de près ou de loin, et qui m'ont aidé à terminer cette thèse.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	i
Introduction générale	1
I Oxyde de zinc: étude bibliographique	4
I.1 Introduction	4
I.2 Les oxydes métalliques	5
I.2.1 Oxyde de Titane (TiO_2)	6
I.2.2 Oxyde d'Etain (SnO_2)	7
I.2.3 Oxyde de Tungstène (WO_3)	8
I.2.4 Oxyde d'Indium (In_2O_3)	9
I.2.5 Oxyde de Bismuth (Bi_2O_3)	11
I.3 L'oxyde de Zinc (ZnO)	12
I.3.1 Le choix du ZnO	12
I.3.2 Propriétés du ZnO	13
I.3.3 ZnO en couches minces	19
I.3.4 Dopage de ZnO	20
I.3.5 Techniques d'élaboration des couches minces de ZnO	22
I.4 Conclusion	28
II Technique de dépôt et méthodes de caractérisations	30
II.1 Introduction	30
II.2 Le procédé sol gel	31
II.2.1 Le choix du sol gel	31
II.2.2 Les précurseurs	32
II.2.3 Réactions mises en jeu	32
II.2.4 La transition sol-gel	34
II.2.5 Paramètres influençant la cinétique des réactions	35
II.2.6 Matériau final	37
II.2.7 Les couches minces	38
II.3 Méthodes de caractérisations	41
II.3.1 Caractérisations structurales	41
II.3.2 Caractérisations optiques	52
II.3.3 Caractérisations électriques	55
II.4 Conclusion	56

III	Elaboration et caractérisations des couches minces de ZnO	58
III.1	Introduction	58
III.2	Élaboration des couches minces de ZnO	59
III.2.1	Les paramètres modulables	59
III.2.2	Substrats	59
III.2.3	Couches minces ZnO non dopées	61
III.2.4	Couches minces de ZnO dopées	62
III.3	Couches minces de ZnO non dopées	65
III.3.1	Étude de l'effet du solvant sur les propriétés des couches minces	65
III.3.2	Étude de l'effet de la concentration sur les propriétés des couches minces	69
III.3.3	Diffraction des rayons X	69
III.3.4	étude de l'effet de la vitesse de tirage sur les propriétés des couches minces	72
III.4	Couches minces de ZnO dopées aluminium	75
III.4.1	Effet du traitement thermique	75
III.5	Caractérisation des couches minces de ZnO dopées mercure	82
III.5.1	Diffraction des rayons X	82
III.5.2	Microscopie électronique à balayage	84
III.5.3	Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	85
III.5.4	Microscope à force atomique (AFM)	86
III.5.5	Spectroscopie UV-Visible	88
III.5.6	Spectroscopie Raman	90
III.5.7	Mesure par Effet Hall	91
III.6	Couches minces de ZnO codopées Al/Hg	91
III.6.1	Diffraction des rayons X	91
III.6.2	Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	93
III.6.3	Microscopie électronique à balayage	94
III.6.4	Microscopie à force atomique (AFM)	96
III.6.5	Spectrophotométrie UV-Visible	98
III.6.6	Spectroscopie Raman	99
III.6.7	Mesure par effet Hall	100
III.7	Conclusion	101
IV	Capteur d'humidité : état de l'art et mesures	102
IV.1	Capteurs chimiques	102
IV.1.1	Introduction	102
IV.1.2	Définition	102
IV.1.3	Les performances des capteurs chimiques	103
IV.1.4	Les couches sensibles	104
IV.1.5	Les transducteurs	106
IV.1.6	Classification des capteurs chimiques	106
IV.1.7	Avantages des capteurs chimiques	106
IV.1.8	Capteur d'humidité	107
IV.2	Résultats et discussion	113
IV.2.1	Cas : ZnO non dopé	113
IV.2.2	Cas : ZnO dopé Aluminium	115
IV.3	Conclusion	118
	Conclusion générale	119
	Bibliographie	122
	Publications	129
	Abstract	ii
	Résumé	iii
	Abstract- Résumé français et Arabe	iv

TABLE DES FIGURES

I.1	Schéma de mailles de TiO_2 sous ses formes rutile et anatase [3]	6
I.2	Schéma de la maille élémentaire de SnO_2 sous forme rutile [1]	7
I.3	Cristal dans la structure monoclinique [8]	8
I.4	Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite [9]	10
I.5	Distribution des oxygènes plus proches voisins autour de chaque site cationique C et D dans la structure bixbyite de In_2O_3 [10]	10
I.6	Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle [18]	14
I.7	Représentation des structures de ZnO : (a) hexagonal wurtzite, (b) cubique zinc blende et (c) cubique rocksalt [22]	14
I.8	Illustration schématique de : a- Cristal de ZnO de type wurtzite. b - Maille de ZnO [24]	15
I.9	Structure de bande de ZnO [35]	16
I.10	Évolution de la mobilité des couches minces du ZnO préparée par pulvérisation RF en fonction de la température de recuit [42]	17
I.11	Illustration bidimensionnelle schématique d'une maille piézoélectrique de ZnO . (A): au repos, (B): sous contraintes [46]	18
I.12	Classification des méthodes de dépôts	22
I.13	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique	23
I.14	Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [83]	24
I.15	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [84]	25
I.16	Schéma de principe de dépôt CVD [88]	26
II.1	Schéma représentant la réaction chimique : hydrolyse	33
II.2	Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes $\text{M}(\text{OR})_n$	33
II.3	Schéma représentant la réaction chimique de polycondensation (Alcoxyde + Alcool)	34
II.4	Schéma représentant la réaction chimique de polycondensation (deux alkoxydes)	34
II.5	Schématisation des étapes de formation du gel [102]	35
II.6	Effet de la catalyse acide et basique sur la structure du gel [93]	37
II.7	Liste des produits obtenus par procédé sol-gel [107]	37
II.8	Les différentes phases de dépôt : (1) dépôt de la solution. (2) début de la rotation. (3) rotation à vitesse constante. (4). évaporation des solvants	38
II.9	Détail des étapes du dip-coating : Trempage du substrat dans le sol, formation de la couche pendant le retrait du substrat et gélification du film par évaporation du solvant.	39
II.10	Schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage-tirage [108]	40
II.11	Photographie du dispositif Dip-coating: (a) KSV-DCx2 (b) monté	41
II.12	Schéma de principe de la diffraction de rayons X [49]	42
II.13	Schéma d'un diffractomètre de rayons X	43
II.14	Photographie du diffractomètre: "Emperean Panalytical"	45
II.15	Schéma de principe du MEB (tirée du help: MEB-TESCAN)	46
II.16	Photographie du MEB (a) «TESCAN» (b) JEOL	47
II.17	Schéma de principe du microscope à force atomique (AFM) [115]	49

II.18 Photographique de l'AFM (a) "Pacific Nanotechnology Advancing Nanotechnology" (b) "Agilent Technologies 5420 Scanning Probe Microscope[SPM/AFM]"	49
II.19 Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman [117]	50
II.20 Schéma de principe du spectromètre Raman [49]	51
II.21 Photographie du spectromètre "SANTERIA"	51
II.22 Schéma de principe du spectromètre UV-visible	52
II.23 Photographie du spectrophotomètre UV-Visible: "OPTIZEN 220 UV"	53
II.24 Schéma de principe de photoluminescence, (1) photoexcitation, (2) thermalisation et (3) recombinaison radiative [119]	54
II.25 Schéma de base d'un montage de spectroscopie de photoluminescence	54
II.26 Principe de l'effet Hall [120]	55
II.27 Schéma de câblage d'un échantillon pour une mesure par effet Hall	56
II.28 Photographie du montage expérimentale d'une mesure par effet Hall	56
III.1 Schéma synoptique de la préparation de la solution de dépôt de ZnO non dopé	61
III.2 Schéma synoptique de la préparation de la solution de dépôt des couches minces de ZnO dopées Al ou Hg	63
III.3 Schéma synoptique de la préparation de la solution de dépôt des couches minces de ZnO codopées Al/Hg	64
III.4 Spectres de transmission pour les couches minces ZnO non dopées préparées avec deux solvants	65
III.5 Images MEB des couches minces de ZnO non dopées préparées avec deux solvants (a): 2-Methoxyéthanol, (b): Ethanol	66
III.6 Images AFM en 3D des films minces de ZnO non dopées préparées par différents solvants (a) : Ethanol, (b) : 2-Methoxyéthanol	67
III.7 Spectres de transmission pour les couches minces ZnO non dopées préparées avec deux solvants	67
III.8 $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de ZnO non dopées préparées avec deux solvants	68
III.9 Spectres de photoluminescence à température ambiante des couches de ZnO non dopées et préparées avec deux solvants	69
III.10 Spectres de DRX pour les couches minces de ZnO non dopées préparées avec différentes concentrations	70
III.11 Images AFM en 3D des films minces de ZnO non dopées préparés avec différentes concentrations (a) : 0.5M (b) : 0.7M	70
III.12 Spectres de photoluminescence à température ambiante des couches de ZnO non dopées et préparées avec différentes concentrations	71
III.13 Spectres de DRX pour les couches minces ZnO non dopées préparées avec différentes vitesses	72
III.14 Images AFM des couches minces de ZnO non dopés avec différentes vitesses de tirage : 3,5 min/cm (a), 4,6 min/cm (b) et 6,4 min/cm (c)	73
III.15 Variation du facteur de rugosité et la taille de cristallites en fonction de la vitesse de tirage	74
III.16 Spectres de transmittance des couches minces de ZnO non dopés pour différentes vitesses de tirage	74
III.17 $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces de ZnO non dopées préparées avec différentes vitesses	75
III.18 Spectres de DRX pour les couches minces ZnO dopées Al et traitées à différentes températures	76
III.19 Images MEB des couches minces de ZnO dopées Al et traitées à : 500°C (a), 800°C (b) et 1000°C (c)	78
III.20 Images AFM des couches minces de ZnO dopées Al (2D gauche à et 3D à droite) et traitées à : 500°C (a), 800°C (b) et 1000°C (c)	79
III.21 Variation de la taille des grains en fonction de la température de recuit	80
III.22 Variation de facteur de rugosité en fonction de la température de recuit	80
III.23 Spectres de photoluminescence des couches de ZnO dopées Al et traitées à différentes températures	81
III.24 Variation des propriétés électriques des couches minces ZnO dopées Al en fonction de la température de recuit	82
III.25 Spectres de DRX pour les couches minces ZnO dopées Hg	83
III.26 Variation de FWHM et la taille des cristallites en fonction du taux de dopage	84
III.27 Images MEB des couches minces de ZnO dopées Hg : 1% (a), 3% (b) et 5% (c)	85
III.28 Constitution chimique et spectres EDS des couches minces de ZnO dopées Hg: (a) : 1% (a), 3% (b) et 5% (c)	86
III.29 Images AFM (2D à gauche et 3D à droite) des couches minces de ZnO dopées Hg (a) : 1%, (b) : 3% et (c) 5%	87
III.30 Variation du facteur de rugosité en fonction du taux de dopage	88
III.31 Spectres de transmission des couches minces de ZnO dopées Hg	89
III.32 $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de ZnO dopées Hg	89

III.33	Spectres Raman des couches de ZnO dopées Hg.	90
III.34	Variation des propriétés électriques des couches minces ZnO dopées Hg en fonction du taux de dopage	91
III.35	Spectres DRX pour les couches minces ZnO codopées Al/Hg	93
III.36	Constitution chimique et spectres EDS des couches minces de ZnO codopées Al/Hg : 1%(a), 3%(b), 5%(c), 10%(d)	94
III.37	Images MEB des couches minces de ZnO codopées Al/Hg : 1%(a), 3%(b), 5%(c), 10%(d)	96
III.38	Images AFM (2D à gauche et 3D à droite) des couches minces de ZnO codopées Al/Hg: 1%(a), 3%(b), 5%(c), 10%(d)	97
III.39	Variation de la taille des grains et le facteur de rugosité en fonction du taux de codopage Hg/Al	98
III.40	Spectres de transmission des couches minces de ZnO codopées Al/Hg	98
III.41	$(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de ZnO codopées Al/Hg	99
III.42	Spectres Raman des couches minces de ZnO codopées Hg/Al	100
III.43	Variation des propriétés électriques des couches minces ZnO codopées Al/Hg en fonction du taux de dopage	100
IV.1	Schéma de principe d'un capteur chimique [168]	103
IV.2	Exemples de configurations d'électrodes pour des mesures 2 points	108
IV.3	Schéma de principe du capteur d'humidité capacitif à électrode superposées	109
IV.4	Principe de la physisorption d'une molécule sur une surface [1]	110
IV.5	Principe de la chimisorption d'une molécule sur une surface [1]	110
IV.6	Différence entre la chimisorption moléculaire et dissociative [1]	111
IV.7	Phénomène de désorption d'une molécule d'une surface [1]	111
IV.8	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de réponse du capteur [169]	112
IV.9	Photographie de l'enceinte de mesures de réponse du capteur	113
IV.10	Sensibilité en fonction du temps pour un capteur à base de:(a) 2-méthoxyéthanol et (b) éthanol	114
IV.11	Sensibilité en fonction de taux d'humidité pour les deux capteurs : (a) 2-méthoxyéthanol et (b) éthanol	115
IV.12	Sensibilité en fonction du temps pour un capteur à base de ZnO dopé 3% Al pour différentes températures de recuit	116
IV.13	Sensibilité en fonction taux d'humidité pour un capteur à base de ZnO dopé Al pour:(a) 500°C, (b) 800°C et (c) 1000°C	117

LISTE DES TABLEAUX

I.1	Liste de principaux oxydes métalliques [1]	5
I.2	Phases polymorphes de WO_3 [7]	9
I.3	Comparaison entre de ZnO à d'autres oxydes transparents conducteurs (TCO) et au silicium [16]	13
I.4	Quelques propriétés optiques de ZnO [25]	15
III.1	Paramètres structuraux obtenus à partir des spectres de DRX	66
III.2	Quelques paramètres structuraux et optiques des couches minces de ZnO non dopées préparées avec deux solvants	67
III.3	Quelques paramètres structuraux des films déposés avec différentes concentrations	70
III.4	Quelques paramètres structuraux et optiques obtenus à partir des spectres de DRX sur des films déposés avec différentes vitesses	72
III.5	Quelques paramètres structuraux des couches minces de ZnO dopées Al traitées à différentes températures	76
III.6	Quelques paramètres structuraux des films minces de ZnO dopées Hg	83
III.7	Quelques paramètres optiques de ZnO dopé Hg	89
III.8	Quelques paramètres structuraux des films minces de ZnO codopés Hg/Al	92
III.9	Quelques paramètres optiques des couches minces de ZnO codopées Al/Hg	99
IV.1	Classification de capteurs de gaz selon leur principe de détection	106
IV.2	Valeurs de temps de réponse et temps de recouvrement pour les deux capteurs	114
IV.3	Valeurs de temps de réponse et de recouvrement pour les trois capteurs	116

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ces dernières années, la demande en méthodes de détection d'humidité a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales (air, gaz) ou de contrôle de procédé. Le taux d'humidité, avec la température comptent parmi les grandeurs physiques les plus fréquemment mesurées.

Le développement des capteurs présente plusieurs intérêts : sécurité, bas coût, temps de réponse de détection rapide, moins d'énergie, moins encombrant (miniaturisation).

Les propriétés de sensibilité, sélectivité, réversibilité, temps de réponse et de recouvrement avaient gagné la prééminence ces dernières années dans le développement de ces capteurs à base de matériaux de synthèse avec des propriétés améliorées par remplacement graduel des matériaux traditionnels.

L'emploi d'oxyde métallique semi-conducteur au développement de capteurs chimiques pour l'analyse de l'humidité est d'un grand intérêt pour améliorer les performances de détection et la facilité de les fabriquer dans diverses configurations (fibres, couches minces, etc...). Ces matériaux présentent de nouvelles opportunités pour améliorer les propriétés et les performances de ces capteurs.

Malgré les avantages des capteurs à base d'oxyde métallique dont les plus utilisés sont le SnO_2 et le ZnO , leur utilisation est limitée par leur manque de sélectivité qui reste le problème majeur qui freine leur prolifération. Cependant, ils peuvent être sensibilisés à différents gaz par un choix judicieux de température de fonctionnement ou modification microstructurale au niveau de la couche sensible du capteur et par l'utilisation des dopants et catalyseurs.

Les oxydes transparents conducteurs (TCOs) jouent un rôle de plus en plus important. Parmi ces matériaux TCOs prometteurs, l'oxyde de zinc (ZnO) occupe actuellement le top des oxydes les plus étudiés en littérature grâce à la grande disponibilité de la matière première, sa non toxicité pour l'environnement et son prix très bas. Il s'agit d'un composé biocompatible largement utilisé

comme additif dans de nombreux matériaux et produits. Il possède des propriétés électriques, piézoélectriques, optiques et catalytiques très intéressantes, ce qui le rend très approprié dans des domaines d'applications très variés tels que : l'optoélectronique, l'électronique, les détecteurs de gaz, etc...

Les couches minces de ZnO présentent un intérêt majeur en nanotechnologie par réduction de coût et taille dû à la nature miniature des composants déposés sur des substrats de géométries diverses que ce soit en mono ou multicouches avec des épaisseurs variant entre 1nm et 1 μ m.

L'élaboration de matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés et surtout dans le développement des constituants pour capteurs de gaz, vu que ces derniers dépendent en grande partie des interactions gaz-surface et présentent des avantages potentiels de temps de réponse rapide, de taille miniaturisée conduisant à une faible consommation énergétique, une amélioration de la sélectivité et un coût réduit. Les techniques d'élaboration ou de dépôts de couches minces d'oxyde de zinc sont nombreuses dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles influencent différemment les propriétés des couches et dépendent du domaine d'application de ce matériau. Ces dernières peuvent être obtenues par un processus physique ou chimique.

Le processus de dépôt physique regroupe principalement l'évaporation, l'ablation laser pulsé, l'építaxie par jet moléculaires et la pulvérisation sous toutes ses formes. Pour les méthodes chimiques, l'élaboration de la matière se fait par réaction chimique facilitant le contrôle de la composition des couches durant le dépôt. Ce processus se fait soit en phase vapeur soit phase liquide ou en solution.

La technique sol-gel est une méthode très compétitive motivée par la souplesse du procédé, son faible coût, ses paramètres modulables qui contrôle la structure finale du matériau selon l'application envisagée. Elle permet de réaliser à basse température des couches d'excellente qualité (i.e. une grande pureté et très bonne homogénéité).

La technique de Trempage-tirage ou dip-coating consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions bien choisies afin d'obtenir un film d'épaisseur régulière.

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par voie sol-gel "dip-coating" sur deux types de substrats (verre et silicium) non dopées, dopées avec l'aluminium (Al) ou le mercure (Hg), et codopées Al/Hg suivie d'une caractérisation optique, électrique, morphologique et structurale du ZnO obtenu pour la mise au point d'un capteur de gaz pour améliorer les performances en terme de sensibilité, sélectivité et temps de réponse de détection. Cette thèse est structurée comme suit :

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une synthèse bibliographique sur des oxydes

métalliques (TCOs) d'une manière générale et de l'oxyde de zinc (ZnO) objet d'étude dans le cadre de ce travail en particulier. La première partie a été réservée à l'étude de la structure cristalline, des principales propriétés physiques et les importantes applications en couches minces des oxydes métalliques. Par contre, la seconde partie fait une présentation assez générale des propriétés (cristallographique, optiques et électriques) de l'oxyde de zinc et de ses applications sous forme de couches minces, et les méthodes d'élaboration que ce soit par un procédé physique ou chimique.

Le deuxième chapitre est dédié aux différents équipements (i.e. appareillage expérimentale) utilisés pour la réalisation et la caractérisation de nos échantillons. Nous décrirons dans un premier temps les techniques de dépôt des couches minces en général et le principe du procédé sol-gel ainsi que les paramètres importants qui contrôlent les propriétés et la croissance de la couche lors de la réaction comme le solvant, la température, le catalyseur, etc..., et nous terminons par les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales et physiques.

Quant au troisième chapitre, il sera réservé à une description détaillée de la procédure d'élaboration des différentes couches que ce soit non dopées, dopées et codopées avec l'aluminium et/ou le mercure. Différentes séries d'échantillons ont été réalisés sur verre et silicium selon certains paramètres d'élaboration comme le solvant, la concentration de la solution, la vitesse de tirage, et le type de dopant ou de traitement. Les résultats de caractérisation structurale, optique et électrique de nos échantillons seront présentés et discutés.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les capteurs en général et les capteurs chimiques en particulier pour la détection d'humidité avec des tests de mesure de la sensibilité sur un nombre limité des échantillons dans le laboratoire LMI.

Et enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale ou sont résumés les principaux résultats de ce travail et nous donnerons les orientations et les perspectives à ce modeste travail.

CHAPITRE

I

OXYDE DE ZINC : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

Le progrès technologique récent dans l'électronique, la production d'énergie, les catalyseurs, etc... n'est qu'un résultat des applications en couches minces des oxydes métalliques. Ces oxydes jouent un rôle de plus en plus important du fait de leurs propriétés intrinsèques (électriques, optiques, magnétiques,...). Ils sont caractérisés en général par une grande stabilité chimique et thermique sous diverses conditions (température, pression,...), une conductivité électrique élevée, une transmission optique excellente, une forte absorption des rayons ultraviolets (UV) et une large bande interdite. Parmi ces oxydes, l'oxyde de zinc (ZnO) est très abondant sur terre, non toxique et peu cher ce qui le place au top des oxydes les plus étudiés en littérature ces dernières années. Il est largement utilisé comme additif dans de nombreux matériaux et produits comme les plastiques, les pneus, les céramiques, les verres, le ciment, la peinture etc... Il possède des propriétés électriques, piézoélectriques, optiques et catalytiques très intéressantes. Ces multiples avantages le rend très approprié dans différents domaines d'applications tels que : l'électronique, l'optoélectronique, la conversion photovoltaïque, etc...).

Les couches minces de ZnO présentent un intérêt majeur en nanotechnologie dû à une très grande réduction des dimensions de dispositifs. Le dépôt en couches minces est réalisé par application d'une grande variété de techniques qui influencent différemment les propriétés des couches et dépendent du domaine d'application de ce matériau.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la structure cristalline, les principales propriétés physiques et les importantes applications en couches minces des oxydes métalliques

suivants : l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde d'indium (In_2O_3), l'oxyde de tungstène (WO_3), l'oxyde de Bismuth ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) et l'oxyde de titane (TiO_2). La seconde partie portera sur l'étude de l'oxyde de Zinc (ZnO), la description de ses propriétés (cristallographique, optiques et électriques), et les méthodes d'élaboration des couches minces que ce soit par un procédé physique ou chimique.

I.2 Les oxydes métalliques

Le problème central dans la science et le génie des matériaux est l'obtention des matériaux avec les propriétés désirées. Ces dernières peuvent être contrôlées par le choix des précurseurs, les méthodes d'élaboration et le traitement appliqué après fabrication. Parmi les matériaux innovants (Advanced Materials), les oxydes métalliques jouent un rôle de plus en plus important du fait de leurs propriétés intrinsèques (électriques, optiques, magnétiques, etc...). Ils ont un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines : énergie, industrie, électronique, optique, sécurité, médecine, etc..., sous différentes formes : massifs, films épais ou minces, fibres, etc. Les oxydes métalliques en couches minces possèdent des propriétés uniques à cause de leur grand rapport surface/volume.

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (cf. tableau I.1). L'une concerne les types p (conduction par trous) connue par une conductivité proportionnelle avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Ils sont relativement instables à cause de leur tendance à échanger facilement avec l'air des oxygènes de leur réseau. La seconde est connue par sa stabilité. Elle regroupe les types n (conduction par électrons) caractérisée par une conductivité inversement proportionnelle avec l'augmentation de la pression d'oxygène

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO_2	NiO
WO_3	PdO
ZnO	La_2O_3
TiO_2	TeO_2
In_2O_3	Ag_2O
Ta_2O_5	BaTiO_3

Tab. I.1 – Liste de principaux oxydes métalliques [1]

Le reste de ce paragraphe sera consacrée à un tour d'horizon bibliographique sur les oxydes métalliques, en particulier l'oxyde de zinc (ZnO), d'étain, d'indium, de tungstène, de Bismuth et de titane. Pour chaque oxyde, on décrira brièvement la structure cristalline, les principales propriétés physiques et les importantes applications en couches minces.

I.2.1 Oxyde de Titane (TiO₂)

I.2.1.1 Structure cristalline

Le dioxyde de titane est un semi conducteur très inerte chimiquement, insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique. Il est le 9^{ème} composant le plus abondant dans la croûte terrestre. Il est présent sous la forme amorphe et cristallise sous l'une de ces trois formes connues : rutile, le plus présent sur terre, anatase ou brookite (cf. figure I.1).

La structure rutile est thermodynamiquement la plus stable. Les phases anatase et brookite se transforment en rutile par recuit entre 700 et 920°C mais l'inverse n'est pas possible (i.e. transformation irréversible). La maille du rutile est quadratique ($a = b = 4,594 \text{ \AA}$ et $c = 2,958 \text{ \AA}$), la maille de l'anatase l'est également, mais elle est allongée suivant l'axe c ($a = b = 3,785 \text{ \AA}$, $c = 9,514 \text{ \AA}$). Cette structure est assez voisine de celle du rutile, mais les octaèdres sont légèrement déformés. La structure de la brookite est orthorhombique ($a = 9,184 \text{ \AA}$, $b = 5,447 \text{ \AA}$, $c = 5,145 \text{ \AA}$). Les structures anatase et rutile sont formées d'octaèdres de TiO₆, un cation de Ti⁴⁺ étant au centre d'un octaèdre de six atomes d'oxygène (cf. figure I.1). Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et de leurs distorsions. Les largeurs de la bande interdite du dioxyde de titane pour la forme anatase et rutile sont respectivement de 3,2 et 3 eV [2] .

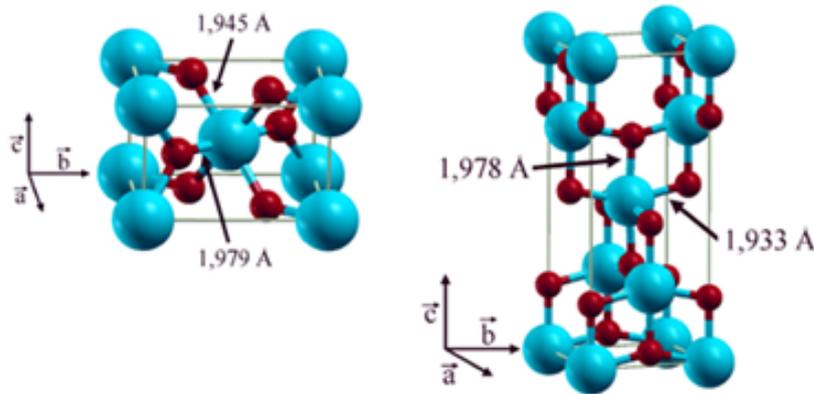


Fig. I.1 – Schéma de mailles de TiO₂ sous ses formes rutile et anatase [3]

Principales caractéristiques

- Grande stabilité photoélectrochimique
- Indice de réfraction élevé (> 2), transmittance optique excellente et large bande interdite
- Non toxique
- Large bande interdite

Applications en couches minces

- Catalyse hétérogène (dé-pollution des eaux),
- Production d'énergie (cellules photovoltaïques),
- Électronique (détecteurs de gaz, varistances...),
- Cosmétique (protection contre les UV),

I.2.2 Oxyde d'Étain (SnO₂)

I.2.2.1 Structure cristalline

Le dioxyde d'étain est un semi conducteur de type n avec une bande interdite de 3.6eV, insoluble dans l'eau et difficilement attaquant par les acides ou les alcalins, mais il forme facilement des stannates¹ avec des hydroxydes alcalins. Le SnO₂ peut se cristalliser exceptionnellement sous forme orthorhombique² [4], dans certaines conditions spéciales de pressions élevées, il est sous forme rutil appelé cassitérite pour la forme minérale, ou rutil pour la forme cristallographique dans la grande majorité des cas. La maille élémentaire de la forme rutil de SnO₂ est quadratique (a = b = 4.737Å, c = 3.186Å) [5] et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène (cf. figure I.2). L'atome d'étain occupe le centre d'un octaèdre quasi-régulier composé de six atomes d'oxygène, tandis que l'atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain formant un triangle équilatéral

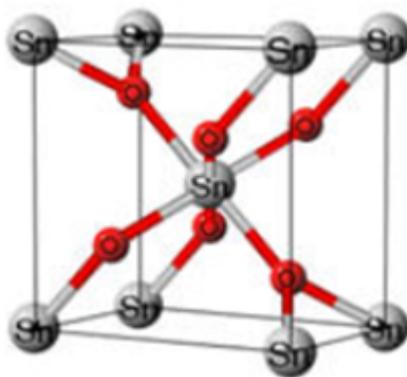


Fig. I.2 – Schéma de la maille élémentaire de SnO₂ sous forme rutil [1]

Principales caractéristiques

- * Large bande interdite
- * Transmission optique élevée dans le domaine du visible
- * Bonne stabilité chimique et thermique
- * Forte conductivité électrique

1. Sel d'étain contenant essentiellement trois atomes d'oxygène

2. Se dit d'un prisme droit à base en losange

- * Forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet (UV) et forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge

Applications en couches minces

- Capteurs de gaz
- Applications photovoltaïques
- Vitrage à isolation thermique
- Piles au lithium

I.2.3 Oxyde de Tungstène (WO_3)

I.2.3.1 Structure cristalline

Le trioxyde de tungstène est un semi conducteur de type n avec une bande interdite indirecte de 2.8eV, insoluble dans l'eau et dans les acides mais, il peut se dissoudre dans des solutions alcalines [6]. Le trioxyde de tungstène a une structure pérovskite³(ABO_3) (cf. figure I.3), où chaque atome de tungstène ayant six atomes d'oxygènes voisins formant un octaèdre. Selon l'arrangement des octaèdres, une légère rotation réduit la symétrie et entraîne une distorsion du réseau ce qui permet d'obtenir les différentes phases (cf. tableau I.2 page suivante). L'oxyde de tungstène cubique est obtenu par déshydratation du tungstophosphate ($\text{AlPW}_{12}\text{O}_{30}$) ou du tungstite ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) à haute température. D'autres structures cristallines de WO_3 peuvent apparaitre en fonction de la température : tétragonale à des températures supérieures à 740°C, orthorhombique dans un intervalle de 330 à 740°C, monoclinique de 17 à 330°C, et triclinique inférieure à 17°C. La structure hexagonale du WO_3 est obtenue par déshydratation de l'hydrate de trioxyde de tungstène ($\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) [7].

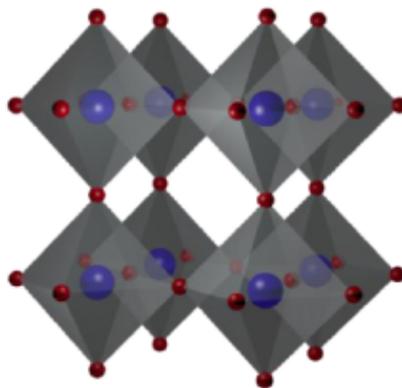


Fig. I.3 – Cristal dans la structure monoclinique [8]

L'oxyde de tungstène se trouve dans un certain nombre de formes allotropiques bien que le champ d'application de cette gamme ne porte que sur la forme monoclinique parce qu'elle est stable à la température ambiante.

3. Maille de formule ABO_3 , où A est un cation de valence 1 à 3 et de coordinence 12, et B un cation de valence 3 à 6 de coordinence 6. Elle est constituée par des octaèdres BO_6 liés par les sommets le long des trois axes cristallographiques, les atomes A étant placés dans les sites laissés vacants par les octaèdres

Phase	Symétrie	Groupe	Paramètres de réseau (Å)			Températures (°C)
			a	b	c	
t-WO ₃	Tétragonale	P4/mmn	5.25	5.25	3.92	>720
o-WO ₃	Orthorhombique	Pmnb	7.34	7.54	7.75	320-720
m-WO ₃	Triclinique	P21/n	7.30	7.54	7.65	17-320
t-WO ₃	Monoclinique	PI	7.31	7.52	7.69	<17
h-WO ₃	Hexagonale	P6/mmn	7,30		7.80	
c-WO ₃	Cubique		7.52			

Tab. I.2 – Phases polymorphes de WO₃ [7]**Principales caractéristiques :**

- ◇ Electrochromisme
- ◇ Excellente stabilité chimique à températures et pressions normales
- ◇ Bonne stabilité à la photocorrosion
- ◇ Conductivité électrique élevée

Applications en couches minces :

- Systèmes électrochromes (smart windows)
- Photocatalyseurs
- Capteurs de gaz
- Biocapteurs chemichromic

I.2.4 Oxyde d'Indium (In₂O₃)**I.2.4.1 Structure cristalline**

L'oxyde d'Indium est un semi conducteur à large bande interdite de 3.6 eV. Il peut se cristalliser dans deux structures cristallines différentes.

La structure bixbyite (i.e. structure oxyde de terre rare) est une phase cubique stable dans le groupe Ia3 avec paramètre de réseau $a = 10.118\text{Å}$ (cf. figure I.4 page suivante) et la structure corindon est une phase rhombohédrique métastable dans le groupe R-3c avec paramètres de réseau $a = 5.484\text{Å}$ et $c = 14.508\text{Å}$.

La phase rhombohédrique est produite à des températures et des pressions élevées (1000°C et 65Kbar) par une transformation de la structure bixbyite [7].

Dans la structure cubique l'atome d'indium est entouré par quatre atomes d'oxygènes.

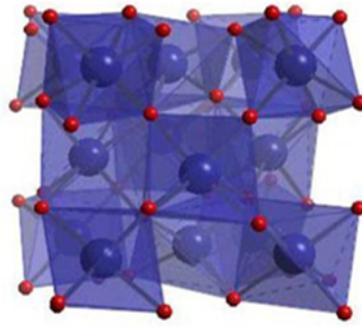


Fig. I.4 – Oxyde d'indium, structure cubique de type bixbyite [9]

La structure cubique est la phase la plus utilisée grâce à sa stabilité, la cellule unitaire de cette structure est composée de huit cubes avec 32 cations et 48 ions dont les ions d'oxygènes occupent six des huit sites tétraédriques d'un réseau cubique faces centrées formé par les atomes d'indium. La structure est caractérisée par deux sites cationiques non équivalents appelés "C" et "D" avec une coordination de six (06) ions d'oxygènes (cf. figure I.5) [10]. Le site D est un cation entouré de six oxygènes aux coins d'un cube déformé, laissant libres deux coins diagonales avec une symétrie axiale, alors que le site C est plus déformé par rapport au site D et les six ions d'oxygènes laissent libre deux coins de la diagonale de face.

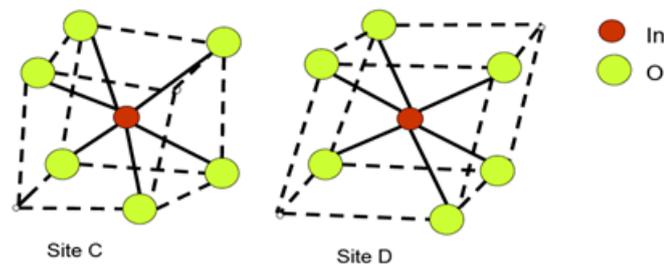


Fig. I.5 – Distribution des oxygènes plus proches voisins autour de chaque site cationique C et D dans la structure bixbyite de In_2O_3 [10]

Principales caractéristiques :

- ◇ Transmission optique élevée dans le domaine du visible
- ◇ Conductivité électrique élevée
- ◇ Large bande interdite (3.6 eV)
- ◇ Indice de réfraction dans la région visible s'étend entre 1.9 et 2.08

Applications en couches minces :

- Cellules solaires,
- Diodes luminescentes organiques
- Photocatalyseurs
- Capteur de gaz

I.2.5 Oxyde de Bismuth (Bi_2O_3)

I.2.5.1 Structure cristalline

Le bismuth présente quatre degrés d'oxydation différents (II, III, IV et V) dont le plus stable est le degré (III). L'oxyde de bismuth (III) se présente sous forme de Bi_2O_3 avec quatre phases cristallographiques différentes : α , β , γ et δ [11]. Les phases α et δ sont les deux phases stables respectivement à basse et haute température. Le refroidissement de la phase δ génère les deux phases métastables γ et β qui se transforment en phase α à basse température. La largeur de la bande interdite de l'oxyde de bismuth varie entre 2,29 et 3,31 eV. Elle dépend de la phase cristalline de cet oxyde.

Phase α - Bi_2O_3 :

La phase α - Bi_2O_3 est la phase stable à température ambiante, elle cristallise dans un réseau de type monoclinique. Les paramètres de la maille primitive sont : $a = 5,849\text{\AA}$, $b = 8,169\text{\AA}$, $c = 7,512\text{ pm}$ et $\beta = 112,98$ [11]. Cette phase possède une structure apparentée à celle de la fluorine, et présentant des lacunes ordonnées avec un quart des sites oxygène libres. La largeur de la bande interdite est 2,85 eV.

Phase β - Bi_2O_3 :

Cette structure est observée dans un intervalle de température compris entre 650°C et 300°C . Elle est de type tétragonal et peut être assimilée à la structure de la phase δ déformée. Les paramètres de la maille primitive sont : $a = 7,742\text{\AA}$ et $c = 5,631\text{\AA}$ [11]. Cette phase est métastable avec une largeur de la bande interdite de 2,58; elle correspond en fait à une structure fluorine lacunaire distordue, avec des sites vacants ordonnés dans le sous réseau oxygène [12].

Phase γ - Bi_2O_3 :

Cette phase est stable dans un intervalle de température compris entre 640°C et 500°C , elle peut également être observée à température ambiante mélangée avec la phase α . Sa structure est de type cubique centrée avec comme paramètre de maille $a = 10,25\text{\AA}$ [13].

Phase δ - Bi_2O_3 :

C'est la phase stable à haute température de l'oxyde de Bismuth. La structure de cette phase est de type cubique à faces centrées avec comme paramètre de maille $a = 5,53\text{\AA}$ [11]. Cette structure peut être assimilée à une structure de type fluorine (CaF_2) déficitaire en oxygène. Les atomes de Bi^{4+} forment un réseau et les atomes d'oxygène occupent les trois-quarts des sites tétraédriques de la maille.

Phase ω - Bi_2O_3 :

C'est une phase métastable, résultat de la transformation de α - Bi_2O_3 à 800°C sur un substrat d'oxyde de béryllium (BeO). Elle cristallise selon un système triclinique, avec les paramètres de maille : $a = 7,268\text{\AA}$; $b = 8,639\text{\AA}$; $c = 1,196\text{\AA}$; $\alpha = 87,71^\circ$; $\beta = 93,22^\circ$ et $\gamma = 86,65^\circ$ [14].

Phase ϵ - Bi_2O_3 :

C'est un nouveau polymorphe de Bi_2O_3 qui a été préparé par un traitement hydrothermal en 2006. Elle cristallise selon un système orthorhombique avec pour paramètres de maille : $a = 4,955\text{\AA}$, $b = 5,585\text{\AA}$, $c = 1,272\text{\AA}$ [15]. La phase ϵ - Bi_2O_3 se transforme en phase α - Bi_2O_3 à une température de 400°C .

Propriétés physiques

- ★ Conductivité électrique élevées
- ★ Indice de réfraction élevée
- ★ Permittivité diélectrique élevées

Applications en couches minces

- Piles à combustible de type SOFC⁴
- Réduction catalytique sélective (SCR)
- Capteurs de gaz
- Filtration d'air
- Cellules solaires
- Photocatalyseur

I.3 L'oxyde de Zinc (ZnO)**I.3.1 Le choix du ZnO**

L'oxyde de zinc (ZnO) fait partie des semi-conducteurs d'Oxyde Transparent Conducteur (TCO : Transparent Conductive Oxide). Il est largement utilisé comme additif dans de nombreux matériaux et produits comme les plastiques, les pneus, les céramiques, les verres, le ciment, la peinture etc... Le tableau I.3 page ci-contre récapitule des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc comparées à d'autres oxydes transparents conducteurs (TCO) les plus utilisés ces dernières années en l'occurrence In_2O_3 , SnO_2 et Si.

4. Solid Oxide Fuel Cell

Paramètres	Unité	ZnO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Si
Minerai		Zincite		Cassitérite	Silicium
Eg	ev	3.4(d)	3.6(d)	3.6(d)	1.12(i)
Maille		Hexagonale	cubique	Tétragonale	cubique
Structure		Wurtzite	Bixbyite	Rutile	Diamant
Groupe spatial		p63mc	Ia3	P42/nmm	Fd3m
a, c	nm	0.325, 0.5207	1.012	0.474, 0.319	0.5431
Densité	gcm ⁻³	5.67	7.12	6.99	2.33
e33, e31, e15	cm ⁻²	1.32, -0.57, -0.48			
d33, d31, d15	10 ⁻¹² CN ⁻¹	11.7, -5.43, -11.3			
ε(0)		8.75 , 8.7 _⊥	8.9	9.58 , 13.5 _⊥	
ε(∞)		3.75 , 3.70 _⊥	4.6	4.17 , 3.78 _⊥	
Tm	°C	1975	1910	1620	1410
Tm métal	°C	420	157	232	1410
Tvp	°C	208	670	882	
Δ Hf	eV	3.6	9.6	6.0	

Tab. I.3 – Comparaison entre de ZnO à d'autres oxydes transparents conducteurs (TCO) et au silicium [16]

Le choix de l'oxyde de zinc s'explique par la non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants d'une part et ses propriétés physiques intéressantes qui le placent parmi les matériaux les plus prometteurs dans différents domaines d'une autre part. La première propriété est liée à ses caractéristiques optiques, le ZnO est transparent à la lumière visible (400 - 800 nm) avec une large bande interdite (3.37eV) et une grande énergie de liaison excitonique (60 meV) à la température ambiante, lui confèrent potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à cette température. La seconde réside dans sa capacité de conductivité électrique a cause de l'existence des défauts liés aux atomes de zinc en position interstitielle et des lacunes d'oxygène avec une mobilité de Hall de l'ordre de 200 cm²V⁻¹s⁻¹ à la température ambiante [17]. De plus, il est piézo-électrique, thermochromatique. Ces multiples avantages le rendent très approprié dans différentes domaines d'applications tels que : l'électronique, l'optoélectronique, la conversion photovoltaïque, la conversion photothermique, etc.

I.3.2 Propriétés du ZnO

I.3.2.1 Structure cristalline du ZnO

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule "ZnO". Il se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche inodore communément appelée "zinc blanc" ou "blanc de zinc" insoluble dans l'eau (i.e. à 30°C, elle est à 1,6 mg/l). ZnO est présent dans la nature sous forme de zincite minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge (cf. figure I.6).

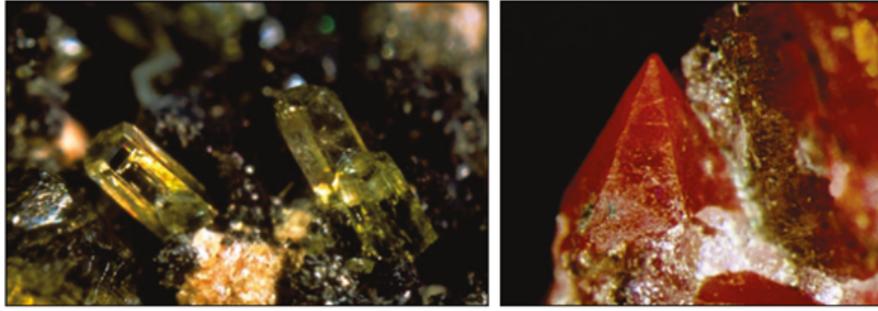


Fig. I.6 – Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle [18]

Dans les conditions ambiantes, l'oxyde de zinc se cristallise dans le groupe d'espace $P63mc$ (i.e. classe cristalline $6mm$), de phase B4 (i.e. structure de type wurtzite) dite phase stable [19]. ayant pour paramètres de maille $a = 0,32498$ nm et $c = 0,52066$ nm. Comme il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende ou Sphalérite) connue par son instabilité lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique sous des pressions élevées. L'application d'une grande pression hydrostatique de l'ordre de 10 à 15 GPa au ZnO de structure Würtzite, le transformera en phase métastable connue par B1 (Rock-salt ou Halite) [20,21]. La figure (I.7), illustre les trois structures de ZnO.

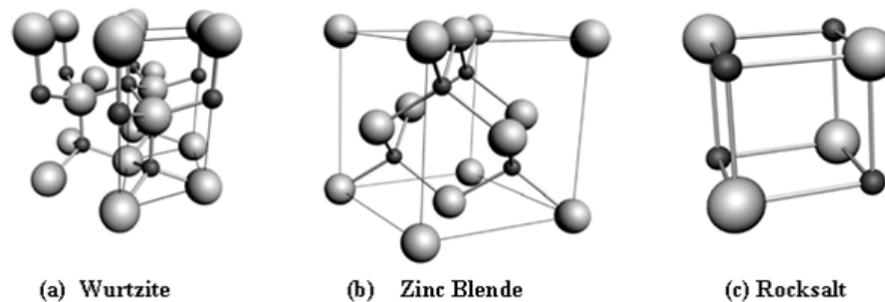


Fig. I.7 – Représentation des structures de ZnO : (a) hexagonal wurtzite, (b) cubique zinc blende et (c) cubique rocksalt [22]

Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Würtzite. Cette dernière a été élucidée en 1914 par W.L. Bragg via l'analyse par rayon X [23]. Une représentation schématique de la structure wurtzite du ZnO est montrée sur la figure (I.8 page ci-contre). La wurtzite présente des empilements hexagonaux compacts enchevêtrés de zinc (Zn^{+2}) et d'oxygène (O^{-2}) suivant la séquence ABAB selon l'axe $[0001]$ appelé axe c , qui est perpendiculaire au plan de a et b , sachant que a et b sont les deux côtés de la maille élémentaire du ZnO, séparés par un angle de 120° avec $a = b$. Nous retrouvons dans une maille deux atomes de zinc qui occupent les positions $(1/3, 2/3, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ et deux atomes d'oxygène aux positions $(1/3, 2/3, \mu)$ et $(2/3, 1/3, \mu + 1/2)$ où μ est le paramètre interne de la structure wurtzite estimé à 0.382 selon la référence [20,23]. Le zinc se situe d'un site tétraédrique dont les extrémités sont les oxygènes, il

se trouve donc en coordinance 4. Les liaisons entre les atomes de Zn et O sont fortement ioniques en raison de la grande différence d'électronégativité (1.65 pour le Zinc et 3.44 pour l'oxygène).

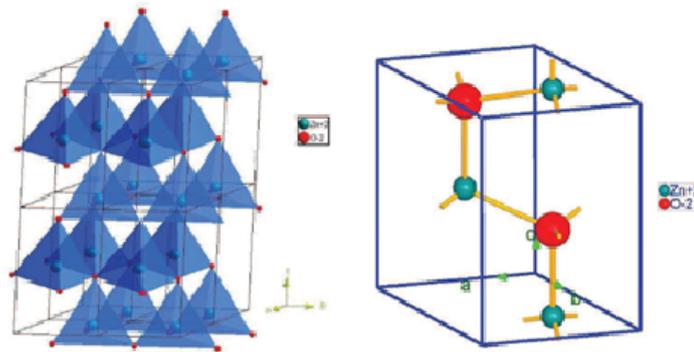


Fig. I.8 – Illustration schématique de : a- Cristal de ZnO de type wurtzite. b - Maille de ZnO [24]

I.3.2.2 Propriétés optiques du ZnO

L'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes, c'est un semi-conducteur à grand gap direct possédant un écart de 3,37 eV entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) à température ambiante. Cette importante bande passante permet aux dispositifs électroniques de maintenir des champs électriques importants, d'avoir moins de bruit électronique et d'opérer à haute puissance. Ceci accorde au matériau des propriétés de luminescence intéressantes dans les domaines du proche ultra-violet (UV) et du visible. Une autre propriété importante du ZnO est sa forte transmittance⁵, il est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90% dans le cas d'une meilleure qualité cristalline.

Constante diélectrique	$\epsilon_{\parallel} = 7.8$ $\epsilon_{\perp} = 8.7$
Coefficient d'absorption	104 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8 - 1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013 - 2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	>90%

Tab. I.4 – Quelques propriétés optiques de ZnO [25]

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été très largement étudiées pour déterminer l'indice de réfraction, les constantes diélectriques [22], l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence ou encore le gap optique dans le matériau massif comme dans les nanostructures (cf. tableau I.4).

Ces propriétés optiques de ZnO sont fortement influencées par les conditions d'élaboration et des

5. Représente le rapport de l'intensité du rayonnement émis par un échantillon, $T = I/I_0$ où T est le coefficient de transmission et I, I_0 l'intensité radiante sont du rayonnement avant et après passage à travers l'échantillon (wikipedia)

traitements thermiques ultérieurs. Par exemple, dans le cas de la luminescence du ZnO, on observe en générale l'émission de l'exciton dans le domaine de l'ultraviolet (UV) [26] et l'émission verte (i.e. rayonnement de couleur verte) dans le domaine du visible due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [27].

D'autres bandes dans la région du visible sont quelques fois observées, on peut citer par exemple le bleu (2.88 eV - 430 nm) [28], le jaune (2.2 eV - 564 nm) [22] ou le rouge (1.9 eV - 640 nm) [29].

L'indice de réfraction de ZnO est égal à 2 dans sa forme massive [25], tandis que cet indice et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches minces dont sa valeur varie entre 1,7 et 2,2 selon les auteurs des références [30,31]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [32,33]. La transmissivité du ZnO dépend de sa qualité cristalline et de la nécessité de bien maîtriser les paramètres technologiques de dépôt [34].

I.3.2.3 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc possède des propriétés électriques très intéressantes du point de vue de la micro-électronique. C'est un semi-conducteur dégénéré de type n. La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (électrons) qui est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). 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 structure de bande complète correspondante à la forme würtzite de l'oxyde de zinc est présentée dans la figure(I.9). Cette structure montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct et le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,37 eV [22] pour un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet d'environ 380nm.

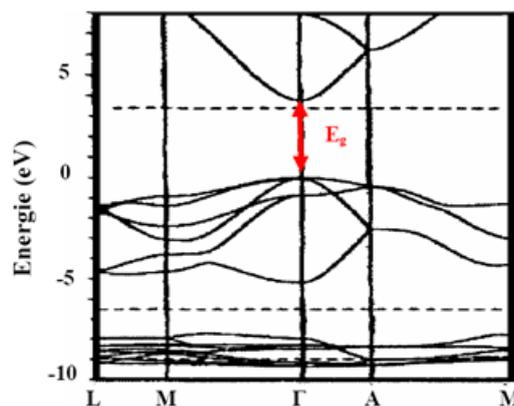


Fig. I.9 – Structure de bande de ZnO [35]

La structure électronique de l'oxyde de zinc a été largement étudiée [36–38], il est possible de modifier les propriétés électriques du ZnO, en jouant sur quelques paramètres tels que le dopage et le traitement thermique. A titre d'exemple les valeurs de la résistivité électrique de ZnO en couche mince se situent dans une gamme de 10^{-4} à $10^9 \Omega.cm$ [39–41].

La mobilité est un autre paramètre électrique dépendant des conditions d'élaborations et du traitement. Les auteurs de la référence [42] ont trouvé que lorsque la température augmente de 160 °C à 300 °C, la mobilité du ZnO passe d'environ 10 à 22 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ (cf. figure I.10). Au delà de 300 °C, les auteurs constatent que la mobilité diminue de 22 à 19 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

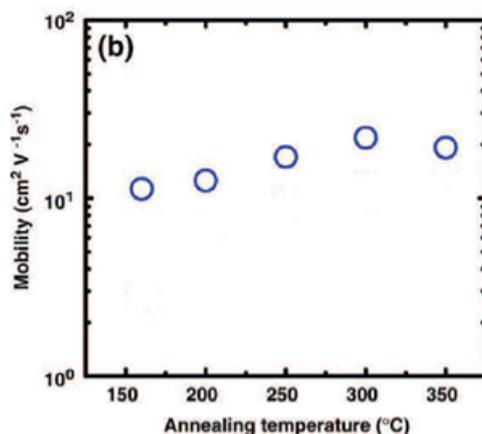


Fig. I.10 – Évolution de la mobilité des couches minces du ZnO préparée par pulvérisation RF en fonction de la température de recuit [42]

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 [43] et des lacunes d'oxygène [44]. La synthèse de ZnO de type p est très difficile à stabiliser au cours du temps [45].

I.3.2.4 D'autres propriétés du ZnO

L'oxyde de zinc de structure cristalline hexagonale compacte présente une large bande interdite (3.37eV) comparée a celle du silicium (1,12 eV) et de l'arseniure de Galium (1,41 eV). Son énergie excitonique est de 60 meV pour le premier exciton contre 21 meV pour le Nitrure de Galium (GaN), et très supérieure à celle des semi-conducteurs cités précédemment (15 pour Si et 4.2 pour GaAs).

Par ailleurs, il possède d'autres propriétés particulières : piézoélectriques, chimiques et catalytiques, etc...

Propriétés piézoélectriques :

Le ZnO est apprécié pour son couplage électromécanique et ses propriétés piézoélectriques. Cette piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline car les barycentres des charges po-

sitives (Zinc) et négatives (oxygène) de sa maille élémentaire ne se superposent pas. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition d'un moment dipolaire modulable par l'application d'une contrainte mécanique (i.e. effet piézoélectrique direct). L'effet piézoélectrique inverse apparaît lorsqu'un champ électrique extérieur est appliqué au cristal, ce qui produit sa déformation (cf.figure I.11) [46]. Ces propriétés ont été intensivement étudiées, ce qui a conduit à déterminer le coefficient piézoélectrique d_{33} avoisinant 12 pC/N [47] et de 6% pour le coefficient de couplage électromécanique [48]. Grâce à ces excellentes propriétés piézoélectriques, le ZnO a un grand intérêt pour différentes applications micro-technologiques.

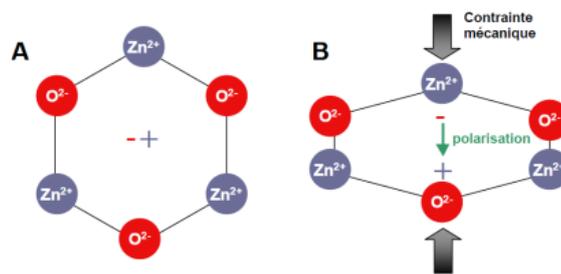


Fig. I.11 – Illustration bidimensionnelle schématique d'une maille piézoélectrique de ZnO. (A) : au repos, (B) : sous contraintes [46]

Propriétés chimiques :

Du point de vue de la chimie, l'oxyde de Zinc est une substance amphotère. Il se trouve sous la forme : des ions zincates quand il réagit avec les bases fortes ou de sel de zinc en cas de réaction avec les acides. Il possède une propriété très intéressante pour les applications technologiques, tel que l'absorption de surface ; en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface, d'où son application en tant que capteur chimique ou d'humidité [49].

Propriétés catalytiques :

L'oxyde de Zinc possède aussi des propriétés catalytiques, plus particulièrement avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour quelques réactions tels que : l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [50], ou encore l'oxydation des phénols [51]. La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin, de ses propriétés de surface, du dopage du semi-conducteur (lacunes, atomes en positions interstitiels, etc,...) [52].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique des gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [53, 54].

I.3.3 ZnO en couches minces

L'élaboration des matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans différents champs d'applications permettant d'envisager une diminution très importante des dimensions des dispositifs. Les premiers résultats des propriétés piézoélectriques de l'oxyde de zinc ont été obtenus en 1960, ce qui a motivé sa préparation en couches minces [55], cependant la première commercialisation de ce matériau date de 1976 [56]. Les couches minces de ZnO jouent un rôle très important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus accéléré depuis ces deux dernières décennies dû à ses excellentes propriétés piézo-électriques, optiques, semi-conductrices et catalytiques.

Le ZnO est utilisé dans des détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'images [57]. De plus, il est utilisé en tant que dispositif à onde acoustique de surface [17]; ceci est dû à ses propriétés piézo-électriques et plus particulièrement leur coefficient de couplage électromécanique élevé.

L'oxyde de zinc peut servir comme électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques et dans les cellules solaires photovoltaïques et les photopiles [58, 59]; ceci est l'un des résultats de l'exploitation de ses propriétés optiques. Le ZnO est utilisé aussi en photodétection, les auteurs de la référence [60] ont réalisé un photodétecteur UV basé sur des couches minces de ZnO déposé sur silicium et élaboré par sol-gel, en utilisant l'Or (Au) comme contact métallique. Une autre utilité de couches minces de ZnO est l'augmentation de l'efficacité et de la durée de vie des diodes électroluminescentes, les auteurs de la référence [61] ont introduit une couche de ZnO avec le GaN dans le but de réduire les dislocations dans ce dernier.

L'intégration des nanofils de ZnO comme semi-conducteur de type n pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques fût étudiée par les auteurs de la référence [62]; elle a conduit à l'agrandissement de la surface effective de l'interaction avec la lumière.

Une récente étude [63] a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaines conditions peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire.

De plus, les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes, elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique; ce changement de couleur a pour effet de modifier les propriétés de transmission de la lumière du ZnO. Ceci permet d'envisager son utilisation dans l'élaboration de vitrages intelligents qui moduleraient la lumière transmise en fonction de son intensité [49].

Des revêtements d'oxyde de zinc ont été réalisés par pulvérisation cathodique sur des polymères, car ce matériau possède des propriétés qui permettent de protéger le poly(éthylène-téréphtalate)

(PET) ou le poly (éther éther cétone) (PEEK) contre la photodégradation.

D'autres polymères, comme le polyester et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN), revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires [64].

L'oxyde de zinc est un très bon candidat pour la détection de gaz grâce à ses propriétés chimiques [65]. Les couches minces de ZnO dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine [66]. Des capteurs de gaz à base de l'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote (NO₂) [67] ou du monoxyde de carbone (CO) [68,69].

1.3.4 Dopage de ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur dopé naturellement de type n. Ce dopage provient des défauts présents dans la structure de ZnO pur qui peuvent être dû à un excès de zinc métallique, à des lacunes en oxygène, etc...

Les propriétés de ZnO dépendent de plusieurs paramètres tels que les conditions d'élaboration, la technique de dépôt et le dopage. Dans la littérature, il existe plusieurs études et résultats qui montrent la possibilité de doper la matrice de ZnO avec un certains nombres d'éléments pour obtenir les propriétés physiques souhaitées.

Le dopage de ZnO se fait par deux mécanismes, soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène, soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente.

A titre d'exemples, les combinaisons "types de propriétés - dopants" sont les suivantes :

- a. propriétés électriques : Al [70], In [71], Ga [72], F [73]...
- b. propriétés optiques : Eu [74], Er [75], Yb [76],...
- c. propriétés magnétiques : Cu [77], Fe [78], Co [79], Mn [80], etc.

Le dopage de ZnO est nécessaire pour ses applications dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans d'affichages, les détecteurs de gaz et les cellules solaires photovoltaïques.

L'équilibre qui existe entre les densités d'électrons et de trous dans un semi-conducteur se rompt lorsque des impuretés atomiques s'incorporent dans la matrice cristalline, et les densités de porteurs libres (électrons ou trous) se renforcent selon le nombre d'électrons de valence de ces impuretés. On parlera alors de dopage n ou p.

I.3.4.1 Dopage de type n

Généralement la conductivité électrique de type n de ZnO est facilement obtenue par le dopage avec les éléments du groupe 3A (Al, Ga, In, etc.) comme substituant de zinc, ou par les éléments du groupe 7A (F, Br, etc) comme substituant de l'oxygène [17]. Ces éléments s'incorporent dans le réseau de ZnO en formant des niveaux donneurs peu profonds qui contribuent à la conduction électrique de ZnO. Une conductivité électrique élevée des couches minces de ZnO avec une concentration des électrons libres d'environ 10^{19} cm^{-3} a été obtenue pour ZnO dopé Al [70]. Le ZnO de type n a été aussi réalisé en utilisant le co-dopage par les éléments du groupe 3A et du groupe 7A (In, F). Peu de travaux sur le ZnO dopé Fluor (F) sont rapportés dans la littérature. Cependant, le Fluor (F) est un élément adéquat dû à son rayon ionique similaire à celui de l'oxygène.

I.3.4.2 Dopage de type p

L'une des difficultés d'utilisation de ZnO pour de nouvelles applications dans les dispositifs optoélectroniques est l'obtention du dopage de type p fiable et reproductible. Les éléments du groupe 1A (Li, Na et K) comme substituant de zinc et du groupe 5A (N, P et As) comme substituant de l'oxygène, sont des candidats pour ce dopage, mais certains d'entre eux forment des niveaux accepteurs profonds et par conséquent, ils ne sont pas utiles. Le co-dopage de ZnO pour obtenir une conductivité électrique de type p a été aussi proposé dans [17]. Les calculs ont prévu que l'azote (N) est un bon candidat pour les dopants de type p dans ZnO [81].

Il faut noter que le dopage type p est difficilement obtenu, le problème de compensation le rend éphémère il ne dure que quelque moment puis le ZnO redevient type n.

Dans cette thèse, nous nous intéressons exclusivement aux propriétés optoélectroniques du ZnO hexagonale dopé soit par l'aluminium (Al), soit par le mercure (Hg) ou codopé aluminium/mercure.

Dopage de ZnO par l'aluminium(Al) :

L'aluminium est un élément chimique de symbole Al et de numéro atomique 13. C'est un métal pauvre, malléable, et de couleur argent. Il est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium ; il représente en moyenne 8% de la masse des matériaux de la surface solide de notre planète. Sa structure électronique est : Al : [Ne] $3s^2 3p^1$ faisant partie de la famille des métaux et fait partie des éléments du groupe 3A du tableau périodique.

Le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [70]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

Dopage de ZnO par le mercure (Hg) :

Le mercure est un élément chimique de symbole Hg et de numéro atomique 80. C'est un métal argenté brillant. Sa structure électronique est : Hg [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6S² faisant partie de la famille des métaux de transition et fait parti des éléments du groupe 2B du tableau périodique. Le dopage de la matrice de ZnO par l'atome de mercure se fait à travers une substitution partielle des ions Zn²⁺ par des ions Hg²⁺.

I.3.5 Techniques d'élaboration des couches minces de ZnO

I.3.5.1 Synthèse du ZnO

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Ces techniques influencent différemment les propriétés des couches minces. Ces dernières peuvent être obtenues par un processus physique concernant des synthèses sous vide ou chimiques en opérant en phase liquide ou en phase vapeur. (cf.figure I.12).

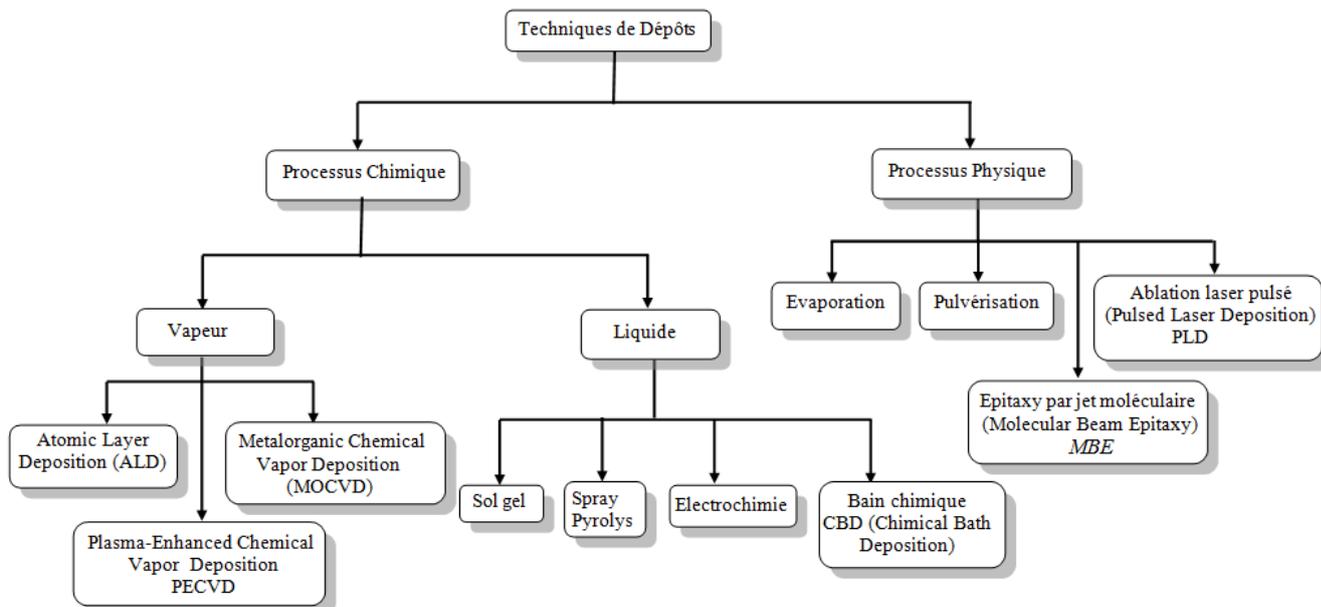


Fig. I.12 – Classification des méthodes de dépôts

Dans le paragraphe suivant, une brève description sera faite sur les principes de ces méthodes tout en citant quelques avantages et inconvénients.

I.3.5.2 Processus physique

Dans les méthodes physiques, le matériau est élaboré par extraction de la matière. L'avantage du processus physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères. Les couches obtenues par ces méthodes sont denses, le procédé est facile à contrôler et sans pollution.

Cette technologie est largement appliquée dans l'industrie, l'aérospatial, l'électronique, l'optique et la mécanique.

Les processus de dépôt physique en phase vapeur ("Physical Vapor Deposition" PVD) regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser pulsé ("Pulsed Laser Deposition" PLD), l'épitaxie par jet moléculaires ("Molecular Beam Epitaxy" MBE) et la pulvérisation sous toutes ses formes.

L'évaporation sous vide :

Principe : c'est une technique de dépôt de couches minces (généralement métallique), qui consiste à évaporer le matériau à déposer par chauffage sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa) [82] dans une enceinte hermétique. La vapeur du matériau obtenue forme alors un film mince par condensation sur la surface du substrat placé en regard de la source d'évaporation. Selon le type de matériau à déposer, la source d'évaporation peut être principalement un chauffage par : effet thermique (passage d'un fort courant à travers la source), induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), bombardement électronique, faisceau laser ou arc électrique. Le principe de cette méthode est schématisé sur la figure (I.13). Pour augmenter la possibilité de réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme, il est souvent nécessaire de :

- imprimer au substrat un mouvement (rotation ou translation) par rapport à la source d'évaporation.
- diminuer la distance entre la source d'évaporation et le substrat pour minimiser le nombre de collisions entre les atomes qui s'échappent de la vapeur du matériau à déposer avec les molécules du gaz résiduel de la chambre à vide.
- diminuer la pression de vide jusqu'à 10^{-6} Torr pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle

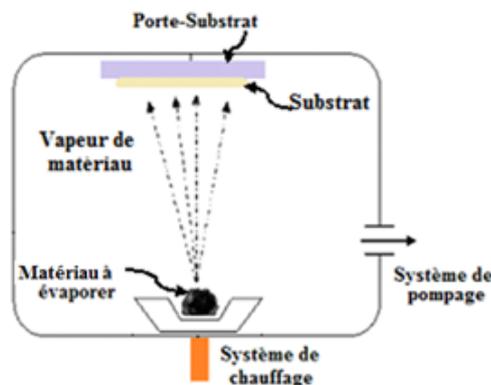


Fig. I.13 – Schéma conventionnel d'une évaporation thermique

Avantages :

- Vitesse de dépôt élevée de l'ordre de 1 nm/min à $10\mu\text{m}/\text{min}$
- Méthode simple d'utilisation (Procédé non contraignant)

- Haute pureté des matériaux élaborés (i.e. pureté du dépôt)
- Assez peu coûteuse en énergie
- Adapté aux applications électriques et optiques

Inconvénients :

- Dégazage, décomposition et micro-explosion des matériaux à évaporer
- Difficulté d'obtenir des couches d'alliages de même composition que l'alliage de départ
- Dépôts peu adhérents et souvent amorphes à pression élevée
- Nécessite un matériel sophistiqué et coûteux,
- Ne permet pas de déposer tous les matériaux

La pulvérisation cathodique :

Développée initialement pour déposer des couches minces métalliques difficiles à évaporer. Elle permet d'obtenir des couches bien adhérentes au substrat.

Principe : elle consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon (cf.figure I.14) sous très faible pression donc dans une enceinte sous vide entre deux électrodes dont l'une (l'anode) est à la masse et l'autre (la cathode) est à un potentiel fortement négatif. Lors du choc sur la surface, les ions ont une énergie cinétique suffisante pour vaincre la différence de potentiel et parvenir jusqu'à l'anode. Le résultat est que des atomes sont enlevés à la cathode qu'on appelle la **cible** pour être déposés sur l'anode qu'on appelle le **substrat** sous forme de couche mince.

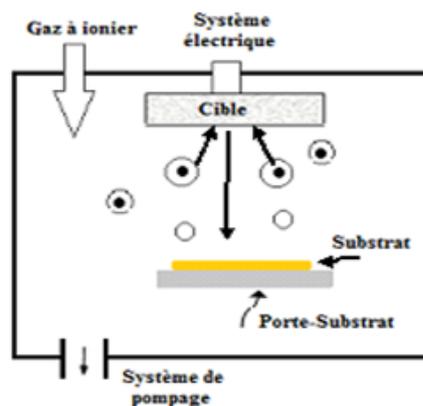


Fig. I.14 – Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [83]

Avantages :

- Réalisation des dépôts sous atmosphères contrôlées
- Dépôts des couches homogènes, de faible résistivité, de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible
- Une bonne adhérence des films

Inconvénients :

- Coût trop élevé de l'installation
- Problèmes d'impuretés dans les films minces produits.

L'ablation laser PLD (Pulsed Laser Deposition) :

Principe : cette technique (c.f figure I.15) se base sur la projection d'un faisceau laser impulsif intense sur la surface d'une cible dans une enceinte ultra vide. Des particules ionisées de haute énergie cinétique (>1 eV) sont alors arrachées de la cible avec une distribution spatiale, qui rappelle la forme d'une plume, sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) quand la cible reçoit une certaine densité de puissance. Ces vapeurs sont condensées sur un substrat chauffé placé en face à la cible. Cette méthode permet une croissance des matériaux à déposer à température peu élevée (à partir de 200°C) et sous une pression proche de la pression atmosphérique (jusqu'à 0.1 Torr).

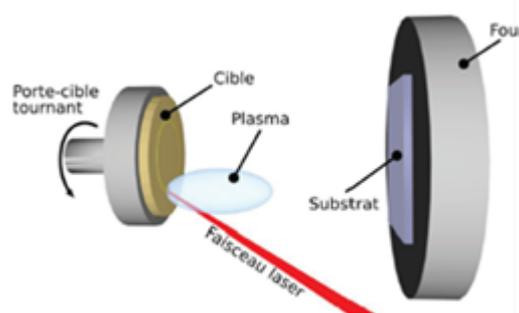


Fig. I.15 – Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [84]

Avantages :

- Réalisation des films cristallins de haute qualité
- Large gamme de températures du substrat
- Permet de contrôler la vitesse de croissance du film
- Permet de fabriquer des matériaux composés très complexes en couches minces.

Inconvénients :

- Coût élevé
- Manque de fiabilité des lasers
- Polluante dû à la possibilité de réaction entre les vapeurs métalliques et les matériaux de la source chauffante
- Surface de dépôt non uniforme limitée à quelques cm^2

I.3.5.3 Processus chimique

Les méthodes chimiques consistent à élaborer la matière par réaction chimique, ou décomposition de molécules. Un des avantages de ce processus est de bien contrôler la composition durant le

dépôt. Néanmoins, les fortes températures de réaction nécessaires pour certaines méthodes peuvent dégrader la qualité des couches et avoir un impact sur ses caractéristiques. Par ailleurs, les couches déposées sont peu denses et elles peuvent être contaminées par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique. De plus, les processus chimiques ne sont pas applicables pour déposer tous les matériaux.

Les processus de dépôt chimique se distinguent en deux phases : la phase vapeur ("Chemical Vapor Deposition" CVD) et la phase liquide ou en solution ("Chemical Solution Deposition" CSD).

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Principe : c'est un processus de dépôt sous vide à partir de précurseurs gazeux qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat chauffé pour réaliser les couches désirées (cf. figure I.16). Il existe plusieurs formes de CVD dont les plus utilisées sont le dépôt organométallique en phase vapeur ("Metalorganic Chemical Vapour Deposition" MOCVD) [85], le dépôt par couche atomique ("Atomic Layer Deposition" ALD) [86] et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [87].

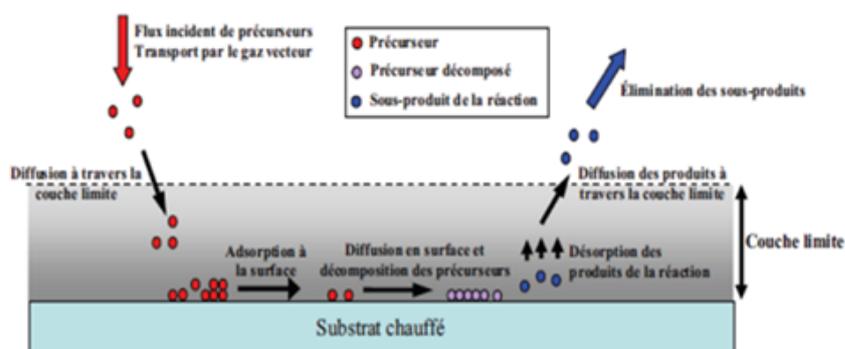


Fig. I.16 – Schéma de principe de dépôt CVD [88]

Avantages :

- Cristallisation de films sans avoir recours à un recuit
- Contrôle de la composition de film durant le dépôt,
- Réalisation de dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant une excellente adhérence.
- Contrôle de la structure granulaire et l'orientation cristallographique de croissance

Inconvénients :

- Contamination de dépôt par les résidus des précurseurs
- Température de réaction souvent élevée.
- Influence de la température de chauffage du substrat sur les propriétés physiques des matériaux
- Coût élevé

Le dépôt chimique en phase liquide ou solution (CSD) :

Les processus de dépôt chimique CSD regroupe les techniques de sol gel, spray pyrolyse, électrochimie et le bain chimique. Ils sont caractérisés par :

- Un bon contrôle de la stœchiométrie
- Une manipulation simple et aisée
- Une préparation facile des précurseurs

Dépôt par procédé pyrosol (spray pyrolyse à ultrason) :

Principe : c'est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. Elle consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs sur un substrat chauffé. Les gouttelettes formées après pulvérisation sont projeté à l'aide d'un générateur d'aérosol ou atomiseur (jet d'air, ultrasonique ou électrostatique). Le chauffage de substrat par un réchauffeur a pour objectif l'activation de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat [89]. L'expérience est généralement effectuée sous une atmosphère normale [90], comme elle peut être réalisée dans une enceinte sous un vide de l'ordre de 50 Torr [91]. Le dépôt des couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales :

- Génération de l'aérosol,
- Transport de l'aérosol,
- Décomposition du précurseur sur le substrat.

Avantages :

- Équipement très simple, peu coûteux et rentable
- Bon contrôle des conditions de dépôt simple ou multicouches
- Vitesse importante de déposition
- Très faible consommation d'énergie

Inconvénients :

- Mécanisme de décomposition du précurseur à l'intérieur du four reste obscur et non précis.
- Large distribution de la taille de dépôt
- Faible débit

La méthode sol-gel :

Principe : Procédé utilisé pour préparer des oxydes métalliques à partir d'une solution chimique contenant les précurseurs. Le sol gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température modérée, proche de l'ambiante pour préparer des réseaux d'oxydes pouvant être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques tels les alcoxydes de silicium, le zirconium, l'aluminium ou de

titane. L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques ajustables selon les applications. Deux types de procédés peuvent être utilisés pour former des films minces :

- le trempage-tirage (dip-coating) et
- la centrifugation (spin-coating).

Avantages :

- Simple et performante avec un faible coût
- Pureté des matériaux obtenus
- Faisable dans diverses conditions
- Facilité de dopage sur l'une ou les deux faces du support en une seule opération
- Réalisation des films de bonne qualité sur de grande surface
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

Inconvénients :

- Faible épaisseur de dépôt
- Coût des précurseurs alcoxydes élevé
- Temps de processus longs,
- Maîtrise du procédé souvent délicate

Dans notre travail, nous avons utilisé la technique de trempage-tirage (dip-coating) pour préparer les échantillons sujets de notre étude. Une description détaillée de cette méthode sera faite dans le chapitre suivant.

I.3.5.4 Choix d'une technique de dépôt en couches minces

Plusieurs facteurs interviennent dans ce choix [92] :

- La nature du matériau à déposer
- La vitesse (et l'épaisseur) de dépôt souhaitée
- Les contraintes imposées par le substrat (dégazage sous vide, température maximale)
- L'adhérence du dépôt sur le substrat
- La forme (complexe ou non) du substrat
- La pureté du matériau envisagé
- L'abondance (et le coût) du matériau à déposer.

I.4 Conclusion

Ce chapitre trace un panorama de quelques oxydes métalliques en général et une description succincte de l'oxyde de zinc (ZnO) en particulier. Cette description a porté sur l'étude des différentes propriétés de l'oxyde de zinc, sa structure cristalline et son dopage. Grâce à ses multiples propriétés (piézoélectrique, conducteur, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur

terre), il est utilisé dans différents domaines tel que l'électronique, l'optoélectronique, la conversion photovoltaïque et photothermique, etc... ce qui le rend un concurrent sérieux aux autres oxydes métalliques (SnO_2 , TiO_2 ...etc).

Le dopage de ZnO se fait par deux mécanismes, soit par excès de zinc ou la création de lacunes d'oxygène, soit par substitution des atomes de zinc ou d'oxygène par d'autres atomes étrangères de valence différente.

L'avantage majeur de l'élaboration de ZnO sous forme de couches minces est la réduction des dimensions de dispositifs (rapport surface/volume), ce qui a mené ces dernières années à un développement massif d'une large gamme d'applications en nanotechnologie grâce à ses excellentes propriétés.

L'élaboration en couches minces se fait par une grande variété de techniques qui influencent différemment sur les propriétés des couches et dépendent du domaine d'applications de ce matériau : les techniques de dépôt opèrent en phase liquide ou en phase vapeur que ce soit par des processus physiques ou chimiques.

CHAPITRE

II

TECHNIQUE DE DÉPÔT ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATIONS

II.1 Introduction

Au cours des ces dernières décennies, le développement des matériaux sous forme de couches minces a contribué à un développement massif des performances de l'électronique en réduisant le coût et la taille (miniaturisation) des composants. Les couches minces peuvent être déposées sur des substrats de géométries diverses que ce soit en mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier entre 1nm et 1 μ m.

L'élaboration de couches minces par le procédé sol-gel est une méthode très compétitive, motivée par la souplesse du procédé, son faible coût, ses paramètres modulables qui commande la structure finale du matériau selon l'application envisagée, s'exécutant à basse température par rapport aux techniques traditionnelles produisant des matériaux d'une grande pureté et de très bonne homogénéité.

Le terme sol-gel fût décrit pour la première fois par le chimiste Ebelmen en 1845 [93], mais son véritable déploiement date de 1981. Il consiste à transformer une solution de départ liquide (sol) composée d'un précurseur, un solvant et un catalyseur en solide (gel) par un ensemble de réactions chimiques (l'hydrolyse et la polycondensation) à température ambiante. Ce procédé se fait selon plusieurs techniques réalisant des couches d'excellente qualité.

Après une opération de dépôt, on applique aux films une série de caractérisations pour analyser les propriétés structurales, électriques, optiques et physico-chimiques.

Ce chapitre comporte deux parties. La première sera consacré à l'étude du procédé sol-gel et des méthodes de dépôt des couches minces. Les différentes méthodes de caractérisations que ce

soit structurelles microscope à force atomique (AFM), effet de champs (MEB), spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS), spectroscopie Raman et diffractométrie de rayons X (DRX), optiques (spectroscopie UV-visible et photoluminescence), électriques (effet Hall) et l'appareillage expérimentale utilisé pour l'analyse de nos échantillons feront l'objet de la seconde partie.

II.2 Le procédé sol gel

L'appellation sol-gel est une abréviation des termes «solution-gélification», son principe consiste à transformer un mélange de précurseurs liquides (sol) en solide stable (gel) par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température modérée, proche de l'ambiante pour préparer une grande variété de réseaux d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, poudres, . . .), en utilisant une chimie douce, conduisant à des matériaux très purs et stoechiométriques [94,95].

En fonction de la nature des précurseurs utilisés, on distingue deux voies de synthèse [96].

1. **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Elle est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la réaction.
2. **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques dissous dans une solution aqueuse. Elle est peu coûteuse mais difficile à contrôler, d'où une utilisation restreinte ; toutefois, c'est la voie privilégiée pour l'obtention des matériaux céramiques.

II.2.1 Le choix du sol gel

Opérant à basse température en utilisant les précurseurs chimiques pour produire de vastes gammes de compositions avec une grande pureté et une très bonne homogénéité du matériau obtenu réalisable sous différentes formes sont les propriétés les plus attrayantes qui font de ce procédé une méthode très compétitive et favorise son utilisation par rapport aux méthodes conventionnelles.

Il autorise un contrôle sélectif de plusieurs paramètres chimiques ayant un effet direct sur la structure finale du matériau avec une grande simplicité de dopage. Il permet la préparation de films minces sur une large gamme de substrats quelque soit leur nature géométriques. En général la solution de départ est constituée d'un précurseur, un solvant (souvent un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. La nature du matériau désiré impose le choix du précurseur (i.e. composé central de la solution) qui dicte à base de ses propriétés chimiques, le choix du solvant et du catalyseur.

Seule la voie polymérique sera considérée dans le cadre de cette thèse et chaque fois que le mot procédé sol-gel est cité, il lui fera référence.

II.2.2 Les précurseurs

Avant qu'il soit hydrolysé, le précurseur que soit la nature (inorganique ou organométallique) est dissout puis subira une polymérisation pour former les liaisons M-O-M. Pour les précurseurs inorganiques (i.e. les sels de type cations métalliques), l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse. La voie inorganique ne sera pas exposée dans cette thèse, mais l'intéressé pourra consulter les travaux de C. J. Brinker et G. W. Scherer [94] et/ou l'article de Livage et al [97].

Concernant les précurseurs métal-organiques les plus utilisés sont les alcoxydes métalliques dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alcoxyde).

ces alcoxydes ont une formule $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Ce sont des espèces très réactives à cause de la présence des groupements alcoxydes (-OR) très électronégatifs stabilisant le métal dans son état d'oxydation le plus élevé et le rend très réactif aux groupements nucléophiles. C'est pourquoi ils sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse et nécessitent soit une manipulation en atmosphère contrôlée [98], soit l'utilisation d'agents stabilisants [99], soit les deux.

Les réactions chimiques mettant en jeu les alcoxydes dans le procédé sol-gel sont dites de substitution nucléophile [98]. Ce dernier met en jeu deux réactions : l'hydrolyse et la condensation des précurseurs [100]. Ces réactions de transformation des alcoxydes jusqu'à la formation des oxydes est décrite plus précisément ci-dessous.

II.2.3 Réactions mises en jeu

Bien que le procédé sol-gel soit connu depuis un siècle, tous les mécanismes mis en jeu ne sont pas encore bien maîtrisés. Dans ce qui suit, nous décrivons les différentes étapes de la formation de l'oxyde à partir d'alcoxyde de formule $M(OR)_n$, pour bien comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées.

Le processus de synthèse est initié par l'hydrolyse du précurseur permettant l'obtention d'espèces très réactives par remplacement des ligands alcoxydes (-OR) par les hydroxyles (-OH). La formation d'entités oxydées est le résultat d'une série de condensations. La croissance de ces groupements, toujours par condensation, produit des oligomères ou des polymères composés de liaisons de M-O-M ou $M-\mu(OH)-M$. Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour avoir le matériau oxyde inorganique.

Pour obtenir une vitesse de réaction appropriée, l'ajout d'un catalyseur est nécessaire. Le temps nécessaire pour se transformer le "sol" en "gel" est appelé temps de gel ou point de gel.

II.2.3.1 L'hydrolyse

La réaction d'hydrolyse des groupements (- OR) est une étape nécessaire pour générer des groupements hydroxyles (- OH) est schématisée sur la figure II.1.



Fig. II.1 – Schéma représentant la réaction chimique : hydrolyse

Légende : Gris : M, Blanc : H, Rouge : O, Bleu + blanc : R

Elle débute dès l'ajout de l'eau ou d'un mélange eau/alcool dans la solution, par une substitution nucléophile qui commence par la fixation d'une molécule d'eau sur l'atome de métal M (étape 1) avec transfert de proton (étape 2) et départ d'un groupe R-OH (étape 3) comme indiqué sur la figure II.2. A la fin, la sphère de coordination de métal est modifiée, mais sa coordinence reste inchangée.

Donc l'hydrolyse des groupes (OR) s'effectue par un processus réactionnel équilibré en condition neutre. Cette réaction est très dépendante du catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique et de la quantité d'eau et du métal objet de l'étude.

Dans le cas d'une catalyse acide [94], un groupe alcoxy portant une charge partielle négative, est facilement protoné¹ mais dans la catalyse basique [96], l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile vu qu'il est bien plus réactif et 1 se retrouve alors accélérée.

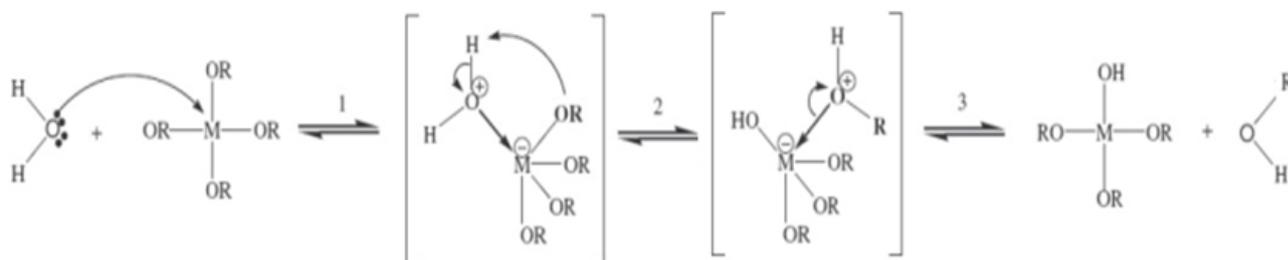


Fig. II.2 – Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes $M(OR)_n$

II.2.3.2 Polycondensation (Condensation)

La polycondensation souvent dite la polymérisation, commence généralement avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. C'est aussi une substitution nucléophile mais cette fois-ci, c'est un intermédiaire réactionnel (un ligand hydroxo) qui joue le rôle de molécule attaquante. Le phé-

1. un proton (ion H^+) est ajouté à un atome, une molécule ou un ion

nomène est complexe car quatre mécanismes (l'alcoxylation, l'oxolation, l'alcoolation, et l'olation) peuvent être en concurrence pour la polymérisation et la formation d'un pont M-O-M.

Les groupements (HO-M (-OR)_{n-1}) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit :

- avec une molécule de l'alcoxyde M(-OR) donnant une molécule d'alcool (i.e. réaction 1) (cf. figure II.3).

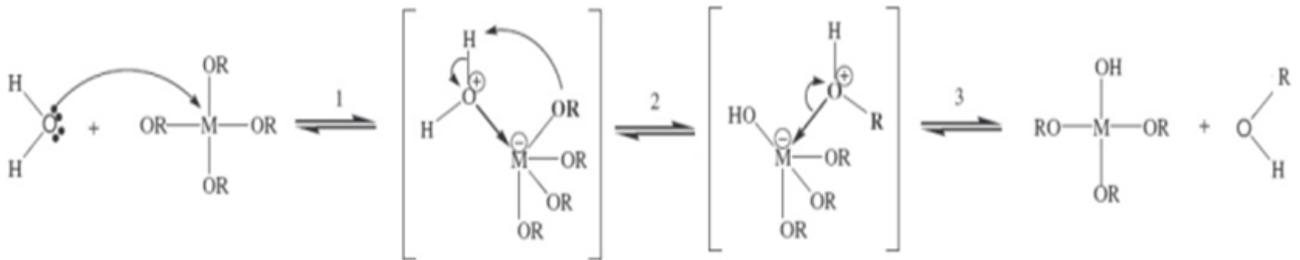
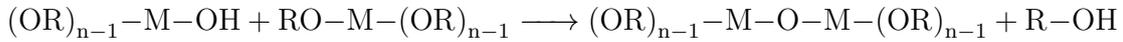


Fig. II.3 – Schéma représentant la réaction chimique de polycondensation (Alcoxyde + Alcool)

- entre eux donnant une molécule d'eau (i.e. réaction 2) (cf. figure II.4),

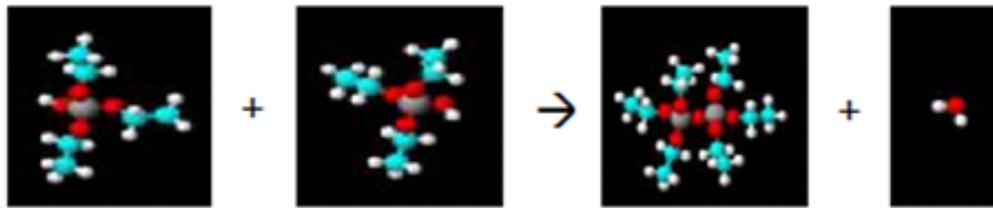
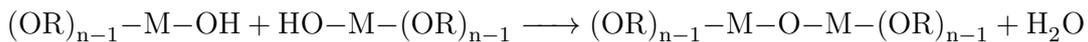


Fig. II.4 – Schéma représentant la réaction chimique de polycondensation (deux alcoxydes)

Légende : Gris : M, Blanc : H, Rouge : O, Bleu + blanc : R

Tout comme dans le cas de l'hydrolyse, les mécanismes et les cinétiques des réactions de condensation sont fortement influencés par la nature acide ou basique du milieu réactionnel. Mais de façon générale, la vitesse des réactions de condensation, qui est fonction du degré de substitution de l'alcoxyde, sera fortement liée à la cinétique d'hydrolyse. La condensation modifie la sphère de coordination du métal sans augmenter cependant sa coordinance.

La prédominance de l'une ou de l'autre réaction (1 ou 2) influence fortement la structure et la morphologie de l'oxyde final. Le gel est obtenu après l'achèvement de ces deux réactions et la transformation de la solution en un amas polymérique solide est souvent appelée "transition sol-gel".

II.2.4 La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de la croissance des chaînes polymériques qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de la progression des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps,

sont créés. Le point de transition sol-gel est atteint, lorsqu'un de ces amas aura une dimension infinie (i.e. la taille du récipient ou de la couche). A partir de cet instant, l'amas infini appelé "fraction gel" continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé (cf. figure II.5).

L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée poreux contenant encore des traces de solvant et de produits organiques provenant des alkoxydes. Pour terminer la formation du solide, une étape de séchage permettant d'élimination les dernières traces de solvant suivie de d'une étape de recuit pour faire diminuer la taille des pores dans le solide et éliminer les dernières traces organiques [101].

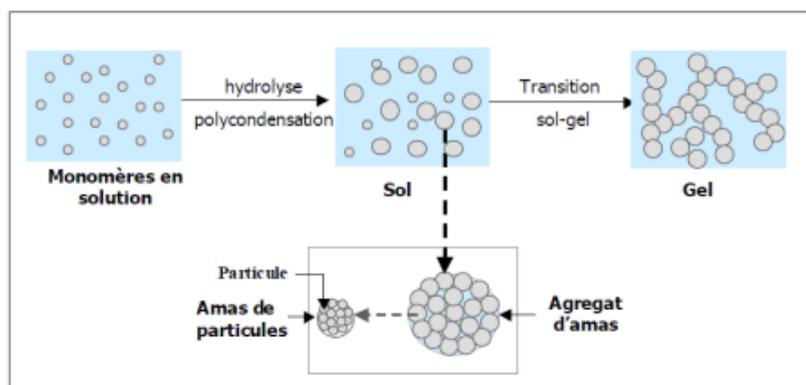


Fig. II.5 – Schématisation des étapes de formation du gel [102]

Par utilisation des précurseurs alcoxydes, les réactions ne sont pas réversibles, et la structure du gel est donc déterminée pendant ces réactions. La structure de l'oxyde est déterminée exactement en fonction des cinétiques relatives entre l'hydrolyse et la condensation.

Dans le cas où la condensation est la réaction limitante, elle se produira préférentiellement en bout de chaîne, les amas sont donc linéaires et la porosité est fine. Or si c'est l'hydrolyse qui est limitante, les réactions donnent naissance à des amas plus compacts donnant naissance à un solide très poreux. Pour réaliser des solides sous forme de couches minces, il faut privilégier une porosité fine et donc la prépondérance de l'hydrolyse sur la condensation [103].

La structure et la morphologie de l'oxyde résultant dépendent fortement de l'importance relative des apports de chaque réaction.

II.2.5 Paramètres influençant la cinétique des réactions

La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine au préalable ses propriétés futures. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes de dépôt, séchage, et recuit influencées grandement par la cinétique des réactions

d'hydrolyse et de condensation.

Les réactivités des différents précurseurs peuvent être gouvernées par plusieurs paramètres physicochimiques présentés ci dessous :

II.2.5.1 La température :

C'est le premier paramètre à considérer ; il intervient dans toute réaction chimique. D'une manière générale, l'augmentation de la température active significativement la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation et conduit à une réduction du temps de gélification. Elle influence à la fois la préparation du sol, la formation du gel, et le vieillissement du sol lors du stockage de la solution. Évidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

II.2.5.2 Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration :

Ce choix dépend de la réactivité chimique de l'alcoxyde, et du type d'échantillon a élaboré. Cette réactivité vis à vis de l'hydrolyse et de la condensation dépend de la charge partielle δ^+ de l'atome métallique et de sa capacité à augmenter son nombre de coordination "N" qui est en général inversement proportionnelle à leur électronégativité.

Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions mais plus elle est concentrée, plus la condensation est rapide et plus les molécules sont proches [99].

II.2.5.3 Le solvant :

Vu que les alcoxydes sont immiscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un même solvant afin d'obtenir une solution homogène de viscosité contrôlée. Pour éviter des réactions parasites entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions, le solvant utilisé est généralement l'alcool correspondant au ligand (-OR) de l'alcoxyde utilisé et le sol de départ est souvent une solution alcoolique [104]. Les effets du solvant dépendent essentiellement de sa polarité et de son comportement protique (i.e. susceptible de donner un ion H^+ à son environnement : solvant ou autre soluté).

II.2.5.4 Le pH du sol (choix du catalyseur) :

L'ajout d'un catalyseur acide accélère fortement la réaction d'hydrolyse mais ralentit la condensation. Tenant compte des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH jouera un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (réaction d'hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par

le métal M électronégatif, favorise la formation de liaison M-O-M (réaction de condensation).

Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit la formation d'un gel polymérique donnant résultat à des particules dense après gélification.

Par contre, un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'un gel colloïdal et les espèces formés sont constitués de longues chaines [94].

En résumé, on peut affirmer qu'une catalyse acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation de fibres longitudinales (cf. figure II.6(a)), alors qu'une catalyse basique accélère la condensation (i.e. une augmentation de la condensation) et mène à des amas, caractérisés par une forme sphérique (cf. figure II.6(b)) [105,106]. Donc la catalyse agit directement sur la forme du matériau élaboré et interviendra également de façon significative sur sa porosité, ce qui conditionnera partiellement ses propriétés physiques.

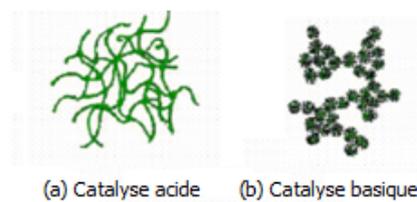


Fig. II.6 – Effet de la catalyse acide et basique sur la structure du gel [93]

II.2.6 Matériau final

A l'achèvement de l'élaboration, il est possible d'obtenir le matériau souhaité sous différentes formes : massives, en couches minces (comme c'est le cas dans cette thèse) ou en poudre.

Donc en fonction des conditions de mise en œuvre et des traitements des matériaux, des formes et des structures très variées peuvent être préparées (monolithes de verres ou de céramiques, aérogels, fibres...) comme le présente la figure II.7.

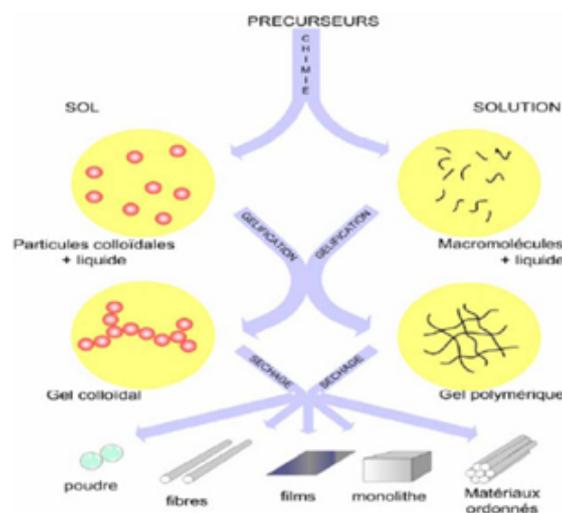


Fig. II.7 – Liste des produits obtenus par procédé sol-gel [107]

II.2.6.1 Les xérogels

Ce sont des gels séchés par voie évaporative. Ils sont obtenus par un séchage du sol à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure (conditions douces) présentant une texture poreuse due à l'évaporation des solvants.

II.2.6.2 Les aérogels

Ce sont des gels séchés à vitesse d'évaporation importante mais constante. Ils sont très peu compacts, extrêmement poreux où les pores sont de très faibles dimensions (de l'ordre de quelques nanomètres) pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible.

II.2.7 Les couches minces

L'élaboration de couches minces dont les épaisseurs sont comprises entre 1 nm et $1\mu\text{m}$ par la voie sol-gel, permet la fabrication de films protecteurs, conducteurs, antireflets, etc... Cette caractéristique géométrique est notamment possible grâce à la souplesse du procédé.

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt sur un substrat donné, chacune ayant ses propres caractéristiques dont le choix dépend des particularités du substrat (géométrie, taille, etc...). Les différentes méthodes de dépôt les plus utilisées sont décrites dans ce chapitre.

II.2.7.1 Centrifugation ou spin-coating :

Cette méthode consiste à étaler par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en oeuvre, donnant d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 avec des investissements modérés. Ce procédé peut être décomposé en quatre phases schématisées sur la figure II.8 :

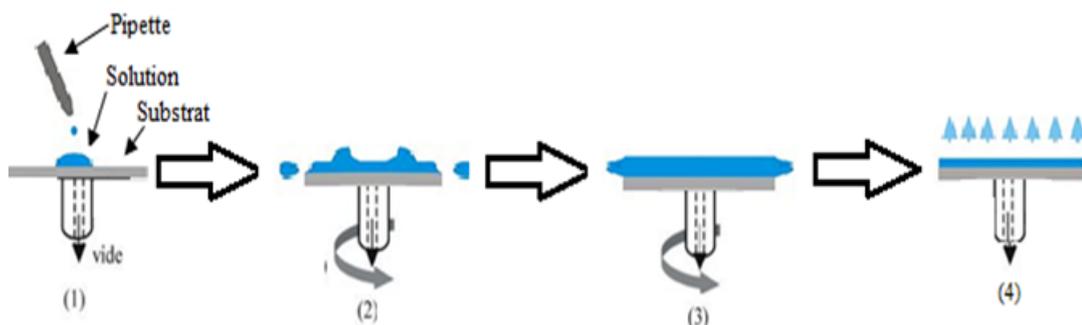


Fig. II.8 – Les différentes phases de dépôt : (1) dépôt de la solution. (2) début de la rotation. (3) rotation à vitesse constante. (4). évaporation des solvants

1. dépôt de la solution
2. début de la rotation ou la phase d'accélération provoquant l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat
3. rotation à vitesse constante permettant l'éjection de l'excès de liquide sous forme de goutte-

lettes et fait diminuer l'épaisseur du film de façon uniforme

4. évaporation des solvants les plus volatils accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé

L'épaisseur de la couche dépend des paramètres intrinsèques à la solution (viscosité, densité,...) et des paramètres extérieurs (vitesse et durée de la rotation, accélération, température,...). Elle croît proportionnelle à la concentration de la solution.

Pour des ajustements fins de l'épaisseur de la couche, un choix judicieux de la vitesse de rotation est souhaité. L'ajustement de l'accélération garantit l'homogénéité de la couche en lien avec la viscosité de la solution [93].

II.2.7.2 Trempage-tirage ou dip-coating

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables afin d'obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat et à la fin de cette phase (i.e. écoulement), le substrat sera couvert d'un film uniforme. La figure II.9 indique les différentes phases du dip-coating.

La première étape (i.e. trempage) a peu d'influence sur le processus mais la seconde (i.e. l'extraction) se fait à vitesse constante. Durant cette étape la solution est drainée et le solvant s'évapore sur la partie émergée. Ces deux phénomènes perdurent lorsque l'échantillon est retiré de la solution. Cette technique permet de réaliser des dépôts sur les deux faces d'un échantillon en une seule opération. L'épaisseur des films varie de 100 nm à quelques micromètres [93].

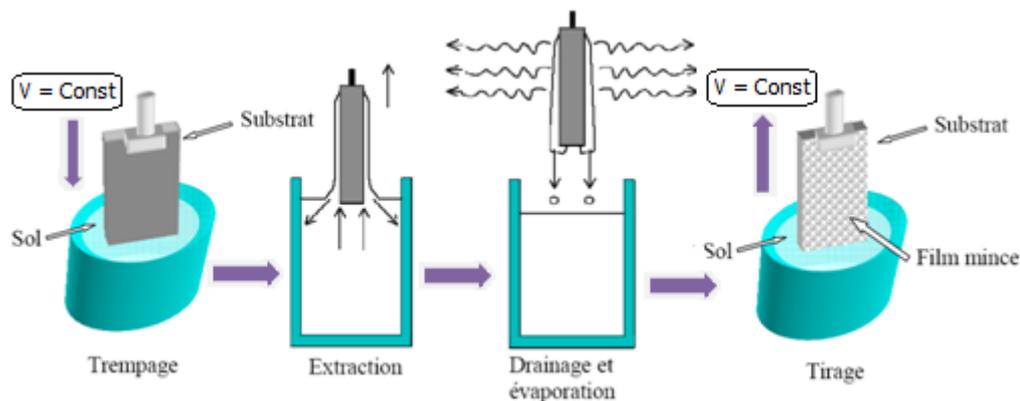


Fig. II.9 – Détail des étapes du dip-coating : Trempage du substrat dans le sol, formation de la couche pendant le retrait du substrat et gélification du film par évaporation du solvant.

A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux. La figure II.10 page suivante montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques se déroulent simultanément.

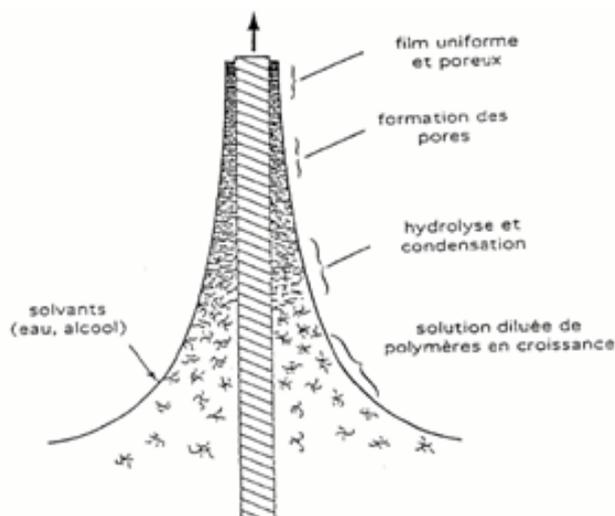


Fig. II.10 – Schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage-tirage [108]

L'épaisseur des couches par ce procédé dépend des paramètres liés à la solution utilisée (viscosité, densité et tension de surface du sol) et des paramètres extérieurs (température, pression, degré hygrométrique mais surtout la vitesse ou force de tirage et de gravitation) dont certains sont contrôlables et permettent un ajustement de l'épaisseur des couches déposées. Pour ceux liés à la solution, la variation de la concentration (i.e. viscosité et densité) se traduit par de grandes variations de l'épaisseur (i.e. plus la concentration est importante, plus la couche est épaisse), par contre les changements de la vitesse de tirage permettent un ajustement plus précis (i.e. plus la vitesse est grande, plus l'épaisseur est importante).

II.2.7.3 Appareillage expérimental

Dans le cadre de cette thèse, deux types d'appareillages "dip-coating" sont utilisés pour le dépôt des couches minces :

1. *Double speed Dip Coater* de type *KSV-DCx2* (Biolin Scientific) pilotée par un ordinateur avec un logiciel "*KSV NIMA DC*" avec des vitesses de dépôt variant entre 0.1 à 21.9 cm/min (II.11 page ci-contre(a)) et l'autre montée.
2. Dispositif *Dip-Coater* conçu et automatisé dans notre équipe au Laboratoire LMI² (II.11 page suivante(b)) avec des vitesses de dépôt variant entre 2.5 et 15 cm/min.

Les films réalisés sont obtenus avec une vitesse de remontée de 3.5 et 4.6 cm/min.

2. Laboratoire Microsystème et Instrumentation



Fig. II.11 – Photographie du dispositif Dip-coating : (a) KSV-DCx2 (b) monté

NB : d'autres techniques existent comme l'enduction laminaire réservé au traitement de grandes surfaces et l'aérosol-gel offrant des possibilités particulières et très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes (non planes).

II.3 Méthodes de caractérisations

Une fois le matériau déposé, on lui applique une série de caractérisations pour connaître ses propriétés structurales (morphologie, taille des grains, orientation, etc...), électriques (résistivité, densité de charge des porteurs et la mobilité des électrons), optiques (transmittance, absorbance, énergie et les défauts) ainsi que les propriétés physico-chimiques (composition chimique).

Les techniques de caractérisations sont classées en trois grandes catégories :

- i **Structurale** : DRX (Diffraction des Rayons X), MEB (Microscope Electronique à Balayage), EDS (Spectroscopie de Dispersion d'Energie), AFM (Microscopie à Force Atomique) et spectroscopie Raman ;
- ii **Optique** : comporte les caractérisations par UV-visible, photoluminescence ;
- iii **Électrique** : la méthode "Effet Hall".

II.3.1 Caractérisations structurales

II.3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX ou XRD pour X-ray diffraction)

C'est une technique traditionnelle de caractérisation structurale des matériaux sous forme massive, poudre ou couches minces non destructive quelque soit la taille des échantillons. Elle permet, l'identification des phases cristallines présentes dans un échantillon et l'obtention des informations sur la microstructure par analyse fine des profils de raies de diffraction (contraintes et textures). Par contre, et d'une manière générale, elle ne permet pas d'analyser des composés amorphes et elle

fait partie des méthodes de diffusion élastique.

Les spectres de diffraction sont comparés avec ceux de références catalogués dans les bases de données (fichier J.C.P.D.S.³) ou dans la littérature pour confirmer ou d'infirmer la formation d'une quelconque phase cristalline.

Principe :

L'idée de cette technique (cf. figure II.12) repose sur la diffraction d'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ par les plans réticulaires (hkl) des cristaux du matériau étudié qui sont équidistants avec une distance d . La diffraction de rayons X n'aura lieu que si la relation de Bragg (cf. équation (II.1)) est vérifiée [109].

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

Où

d_{hkl} : la distance interréticulaire du réseau cristallin⁴

n : l'ordre de réflexion (un nombre entier).

θ : l'angle d'incidence des rayons X par rapport aux plans hkl⁵

λ : la longueur d'onde des rayons incidents.

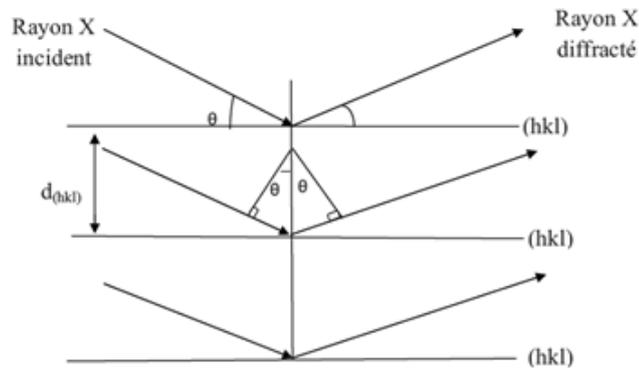


Fig. II.12 – Schéma de principe de la diffraction de rayons X [49]

Le diffractomètre est constitué essentiellement d'un tube à rayons X ou différentes sources sont utilisées tels que le cuivre, le cobalt, le chrome, le molybdène, etc..., d'une plate forme contenant le porte échantillon, et d'un détecteur dont les plus récents sont de type "Pixel" caractérisé par une grande résolution (cf. figure II.13 page suivante).

3. Joint Committee for Powder Diffraction Standards

4. Distance entre deux plans cristallographiques

5. Indices de Miller hkl, sont une manière de désigner les plans dans un cristal

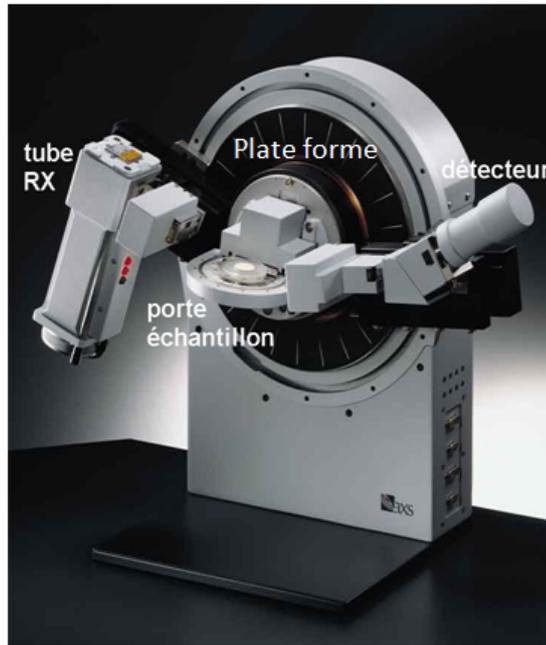


Fig. II.13 – Schéma d'un diffractomètre de rayons X

A partir des spectres de diffraction, il est possible de :

1. identifier des phases cristallines par comparaison des valeurs mesurées de (2θ) avec celles répertoriées dans les fiches ASTM⁶.
2. déterminer le degré d'orientation des phases, en utilisant les positions et les intensités des raies diffractées et les raies indexées dans les fiches ASTM.
3. déterminer les paramètres de maille (a et c) en connaissant les positions des pics et par application de la formule suivante (cf. équation (II.2)) :

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

4. calculer la contrainte résiduelle σ et la contrainte de déformation ε suivant l'axe c perpendiculaire au plan du substrat à partir du paramètre de maille c par la relation [110] :

$$\varepsilon = \frac{(c_{film} - c_0)}{c_0}$$

Où :

c_{film} : constante de maille de la couche préparée et

c_0 : constante de maille de la couche sans contrainte ($c_0 = 0,5206$ nm).

Le signe de ce paramètre indique la nature compressive (négative) ou bien extensive (positive) de la contrainte que la couche a subie suivant l'orientation de la croissance de couche (axe c). La contrainte résiduelle σ parallèle à la surface du film est exprimée par [111] :

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \varepsilon$$

6. American Society for Testing and Materials

Avec c_{ij} , les constantes élastiques de ZnO qui admettent les valeurs suivantes ($c_{13} = 104,2$ GPa, $c_{33} = 213,8$ GPa, $c_{11} = 208,8$ GPa et $c_{12} = 119,7$ GPa).

Par remplacement de ces valeurs, on obtient :

$$\sigma_{film} = -233 \times \varepsilon \quad (\text{II.3})$$

5. calculer la taille des cristallites en utilisant la formule de Debye-Scherrer (cf. Équation (II.4)) [112].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites.

β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ .

θ : l'angle de diffraction.

λ : la longueur d'onde des rayons X.

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé un diffractomètre en incidence rasante. Le faisceau incident reste fixe formant un angle très petit (de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés) avec la surface de l'échantillon, mais c'est le détecteur qui se déplace faisant balayer angulairement les cônes de diffraction. Ce genre de configuration est utilisée pour les couches, car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin plus important dans le dépôt et minimise sa pénétration dans le substrat.

Appareillage expérimental :

La mesure des spectres de DRX sont effectués en utilisant deux diffractomètres : *Bruker D8 Advance* de l'Institut Jean Lamour, Département CP2S, Ecole des Mines de Nancy et *Emperean Panalytical* (cf. figure II.14 page ci-contre) du laboratoire LMDM⁷, département de physique, Université Constantine 1. Les deux diffractomètres sont dotés d'une anticathode de cuivre de longueur d'onde monochromatique égale à 0,15406 nm.

Nous avons utilisé une configuration incidence rasante pour le premier diffractomètre et incidence normale pour le second avec respectivement une tension d'accélération de 40 Kv (40 Kv), un courant de 20 mA (40 mA) et une ouverture de 20° à 70°C.

7. Laboratoire LMDM microstructures et défauts dans les matériaux



Fig. II.14 – Photographique du diffractomètre : "Emperean Panalytical"

II.3.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Au cours de ces dernières années, les techniques de microscopie électronique se sont considérablement développées et perfectionnées. Parmi toutes les microscopies électroniques, la microscopie électronique à balayage (MEB) est une des méthodes d'observation et d'analyse les plus utilisées en géologie, science des matériaux et biologie. Elle est capable, du fait de sa profondeur de champ, de produire des images de haute résolution avec plusieurs informations physiques et chimiques de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Principe :

Un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. Il est accéléré sous vide pour pénétrer dans le matériau et interagir avec la matière dans un volume appelé poire d'interaction. La focalisation de faisceau d'électrons est assurée par des lentilles électromagnétiques. Différents rayonnements sont ré-émis à partir du matériau : électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X, dont les électrons (secondaires et rétrodiffusés) sont récupérés par le microscope à balayage. Ces deux derniers sont utilisés pour élaborer des images de la surface de l'échantillon où les électrons secondaires permettent de visualiser le contraste topographique, tandis que les électrons rétrodiffusés permettent la visualisation d'un contraste chimique de l'échantillon.

Les rayons X émis par les atomes portent une information chimique (i.e. nature de l'élément). Le spectre de leurs longueurs d'onde comporte des raies brillantes et sombres ayant l'allure d'un "code barre" permettant de reconnaître la présence de certains atomes.

Les éléments d'un microscope électronique à balayage restent presque inchangés depuis les machines des années 60. Il est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne élec-

tronique, une platine "porte-objet" qui assure le déplacement de l'échantillon, des détecteurs pour capter et analyser les rayonnements émis par l'échantillon et nécessairement un système de pompes à vide (cf. figure II.15).

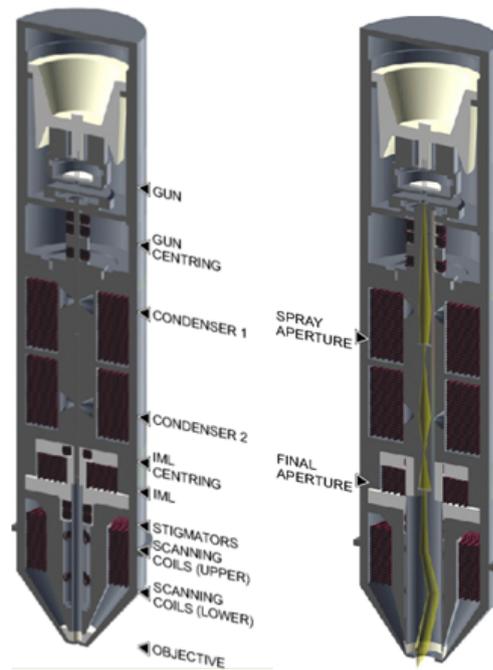


Fig. II.15 – Schéma de principe du MEB (tirée du help : MEB-TESCAN)

Dans le cas d'un MEB à effet de champ, le canon repose sur l'utilisation d'une cathode métallique en forme de pointe très fine comme source d'électron, au lieu d'un filament de tungstène. L'application d'une tension entre la pointe et l'anode permet d'obtenir, par "effet de pointe", un champ électrique très intense. Cette source plus petite et plus intense permet d'obtenir des images de très haute résolution sur différents types d'échantillons (films minces, nanopoudres, nanotubes, matériaux semi-conducteurs...).

Appareillage expérimental :

La morphologie des films a été examinée avec un MEB de type *VEGA TS 5130 MM* (cf. figure II.16 page ci-contre(a)) de la compagnie Tchèque *TESCAN*. Les analyses sont effectuées au sein du laboratoire LMDM, département de physique, Université Constantine 1.

D'autres observations ont été menées sur un microscope électronique à effet de champs (Field emission scanning electron microscope) de type *JEOL JSM-70016340F* (cf. figure II.16(b)) au (L.D.A.C.H.R⁸), département de physique, Université Sétif 1 avec le canon à émission de champ, l'observation de la surface de quelques échantillons s'est effectuée sans les métalliser malgré leur nature isolante, ce qui permet d'éviter notamment les effets de charge indésirables.

8. Laboratoire : Dosage, Analyse et Caractérisation en Haute Résolution



Fig. II.16 – Photographique du MEB (a) «TESCAN » (b) JEOL

II.3.1.3 Cas Spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS)

La Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS, EDX, ou XEDS : Energy dispersive X-ray spectrometry), parfois appelé à dispersion d'énergie à analyse des rayons X (EDXA), est une technique d'analyse multi-élémentaire, très rapide et non destructive. Les détecteurs EDS font partie intégrante des microscopes électroniques à balayage.

L'émission des rayons X est produite par l'interaction d'un faisceau d'électron avec la matière. La théorie permettant l'analyse chimique quantitative et connue sous le nom de microanalyse des rayons X d'où son appellation : spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie microanalyse des rayons X (EDXMA). Ses capacités de caractérisation sont dues en grande partie sur le principe fondamental que chaque élément a une structure atomique unique d'un ensemble unique de pics sur son spectre de rayons X [113]. La possibilité d'effectuer l'analyse chimique d'un échantillon pendant son observation a un avantage considérable pour l'utilisateur.

Principe :

L'EDS utilise les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques. L'interaction des électrons incidents avec les nuages électroniques des atomes de l'échantillon entraîne une perte d'énergie par formation de paires électrons-trous dans la zone intrinsèque. Cette perte d'énergie est caractéristique de l'excitation des niveaux électroniques profonds de l'échantillon et le retour à l'état fondamental des atomes excités se traduit par l'émission de rayonnements caractéristiques dont les rayons X. Ces derniers présentent une énergie caractéristique des atomes de l'échantillon, d'où l'intérêt de leur analyse.

Un spectromètre d'analyse X par EDS est constitué [114] d'un détecteur Si (Li) placé près de l'échantillon, un système électronique d'acquisition et un système informatique pour le contrôle, la visualisation et le traitement des données.

Un spectre X est constitué d'une famille de pics (raies) superposés à un fond continu relativement de faible intensité. Les raies caractéristiques, accompagnant des transitions électroniques entre les couches atomiques (K, LI, LII, LIII, etc.), apparaissent en séries. Dans chaque série, on distingue les raies par un indice ($K\alpha$, $K\beta$...) indiquant le niveau d'origine de la transition.

Appareillage expérimental :

La composition chimiques des couches minces a été analysée avec la microanalyse X à l'aide d'un détecteur placé sur un microscope électronique à effet de champs de type *JEOL JSM-70016340F* (II.16 page précédente.b) au Laboratoire LDACHR, département de physique, Université Sétif 1.

II.3.1.4 Microscope à force atomique (AFM)

C'est une technique de caractérisation structurale à l'échelle atomique. Elle permet de visualiser la topologie et les propriétés physiques de la surface d'une manière quantitative quelque soit la nature des matériaux (i.e. organiques ou inorganiques, isolants ou conducteurs). Dans le cas des couches minces, elle permet d'estimer avec précision la rugosité de la surface ainsi que la taille des grains du matériau étudié.

Principe :

Les microscopes AFM sont composés d'un micro-levier, une diode laser, un détecteur composé de deux ou quatre photodiodes et une céramique piézoélectrique (cf. figure II.17 page ci-contre).

Son principe de fonctionnement repose essentiellement sur la mesure de la force d'interaction (attraction/répulsion) entre la surface de l'échantillon et une pointe extrêmement fine qui fait balayer la surface à analyser. Cette pointe est fixée sur le bras d'un micro-levier flexible dit cantilever ayant un mouvement dans les trois directions X, Y et Z à l'aide d'une céramique piézoélectrique. L'image topographique de la surface est le résultat de la déflexion du micro-levier sur lequel est focalisé à son extrémité un faisceau laser, verticalement à la pointe, réfléchissant sur un photodétecteur. A partir de l'image topographique, il est possible de déterminer la valeur de l'écart-type de la rugosité (Root Mean Square, RMS).

NB : L'AFM opère selon trois modes : Contact, non contact et Tapping.

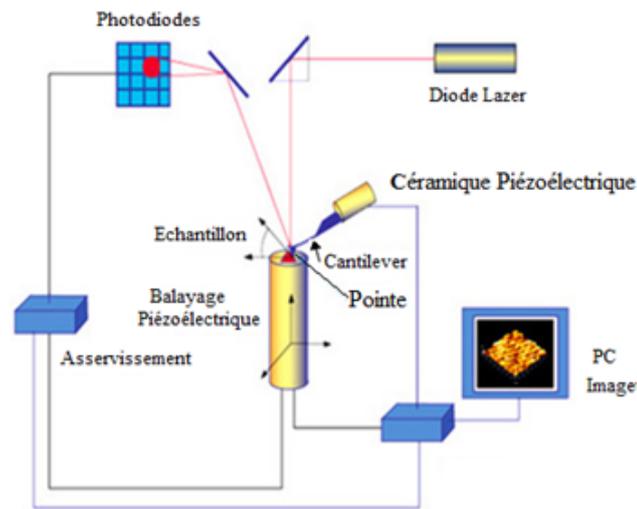


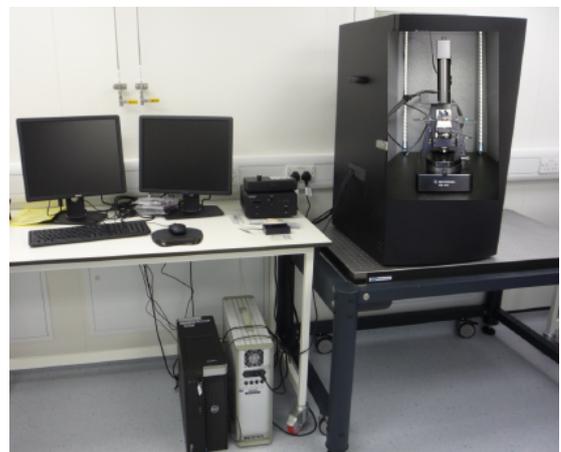
Fig. II.17 – Schéma de principe du microscope à force atomique (AFM) [115]

Appareillage expérimental :

Les images topographiques et les mesures de rugosité des couches minces de ZnO ont été effectués au laboratoire LOA⁹, Institut d'optique et mécanique de précision, Université Setif 1 sur un microscope "*Pacific Nanotechnology Advancing Nanotechnology*" (cf. figure II.18(a)) en mode "Contact" à l'air ambiant. La caractérisation d'autres échantillons ont été effectués sur un microscope de type "*Agilent Technologies 5420 Scanning Probe Microscope[SPM/AFM]*"(cf. figure II.18(b)) à l'université de Bristol, Centre for Nanoscience and Quantum Information(NSQI.



(a)



(b)

Fig. II.18 – Photographique de l'AFM (a) "*Pacific Nanotechnology Advancing Nanotechnology*" (b) "*Agilent Technologies 5420 Scanning Probe Microscope[SPM/AFM]*"

II.3.1.5 Spectroscopie Raman

C'est une méthode non destructive d'observation structurale des matériaux cristallisés ou amorphes permettant d'obtenir des informations complémentaires aux techniques de diffraction et de spectroscopie infrarouge. Elle est utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui

9. laboratoire d'optique appliquée

sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques [116]. En effet, la position des niveaux d'énergie est directement liée à la structure du matériau et à la nature des liaisons inter atomiques dans le cristal.

Principe :

Elle repose sur le principe de la diffusion inélastique de la lumière par un milieu. En effet, lorsqu'on éclaire un échantillon avec une source excitatrice monochromatique de type laser, les photons interagissent avec les électrons et constituent les liaisons du matériau. Quelques photons incidents échangent cependant de l'énergie avec le milieu durant la relaxation des électrons, ce qui engendre un changement de fréquence d'une partie de la lumière diffusée par rapport à celle incidente (i.e. diffusion inélastique) (cf. figure II.19).

Plusieurs phénomènes peuvent alors être observés au cours de cette relaxation :

- La diffusion Rayleigh : correspond à une diffusion élastique d'un photon sans aucun échange d'énergie et c'est le photon lui-même qui garde l'énergie $h\nu$.
- La diffusion Stokes Raman : correspond à une diffusion inélastique d'un photon avec transfert d'énergie au matériau (création d'un phonon) de valeur $h\nu - \Delta E$.
- La diffusion anti-Stokes Raman : correspond à une diffusion inélastique d'un photon avec transfert d'énergie du matériau au photon (absorption d'un phonon) de valeur $h\nu + \Delta E$.

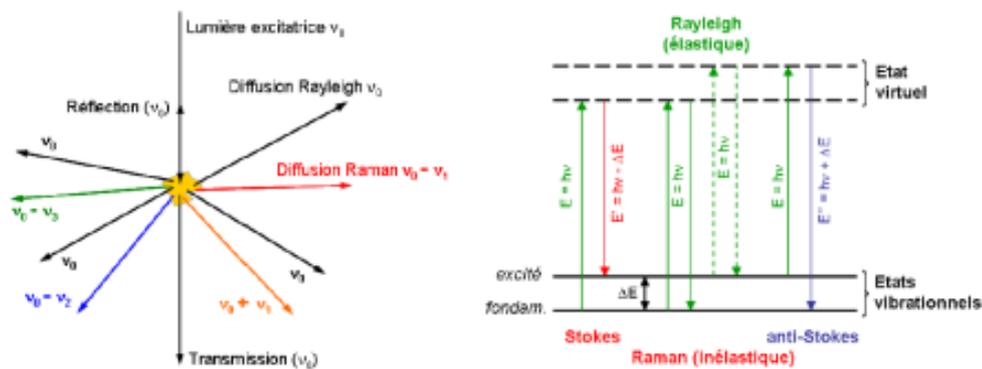


Fig. II.19 – Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman [117]

Le positionnement des raies Raman (i.e. position relative des raies Raman et Rayleigh) ne dépend pas de la fréquence du rayonnement incident mais uniquement du matériau étudié, cependant l'effet Raman dépend de la polarisation de la lumière incidente et de l'orientation des cristaux de ce matériau.

Un spectre Raman fournit donc une empreinte des liaisons présentes dans l'échantillon comme il permet aussi d'obtenir des informations à la fois qualitatives et quantitatives sur le milieu étudié. Ainsi, on peut déterminer la composition du matériau grâce à la position des raies visibles sur le spectre Raman quant à l'intensité des raies, elle nous renseigne sur la concentration des éléments du

matériau. Elle présente comme avantages, le caractère in-situ et la rapidité des mesures (de l'ordre de la seconde) qui peuvent se faire à distance et sans aucunes préparation préalables de l'échantillon (coupe ou polissage).

Un spectromètre Raman est généralement constitué d'une source de lumière monochromatique, un microscope optique, un système composé de miroirs plus des filtres et un détecteur pour analyser l'énergie des photons rétrodiffusés (cf. figure II.20) :

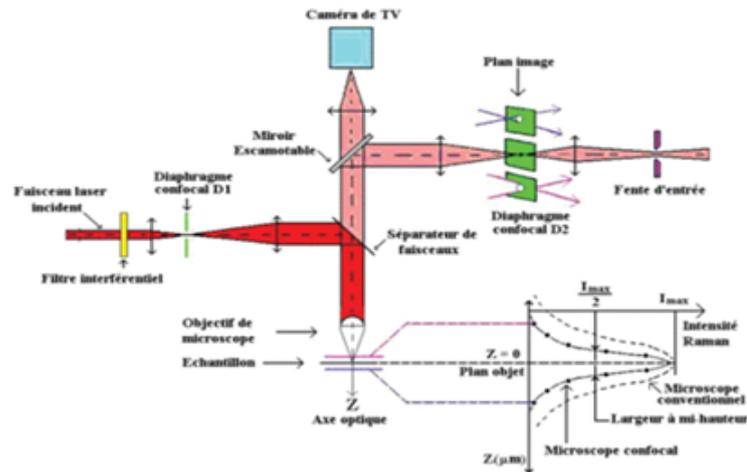


Fig. II.20 – Schéma de principe du spectromètre Raman [49]

Appareillage expérimental :

Les spectres Raman des couches minces de ZnO ont été effectués au laboratoire de céramique, Département de physique, Université Constantine 1 sur spectromètre de marque *Bruker* de type "SANTERIA" (cf. figure II.21) piloter par un logiciel "Opus" avec une résolution spatiale et spectrale de $\sim 5\mu\text{m}$ et $0,25\text{ cm}^{-1}$. Les mesures ont été effectuées en utilisant le laser à argon ionisé de 532 nm et 785 nm respectivement pour le verre et le silicium.

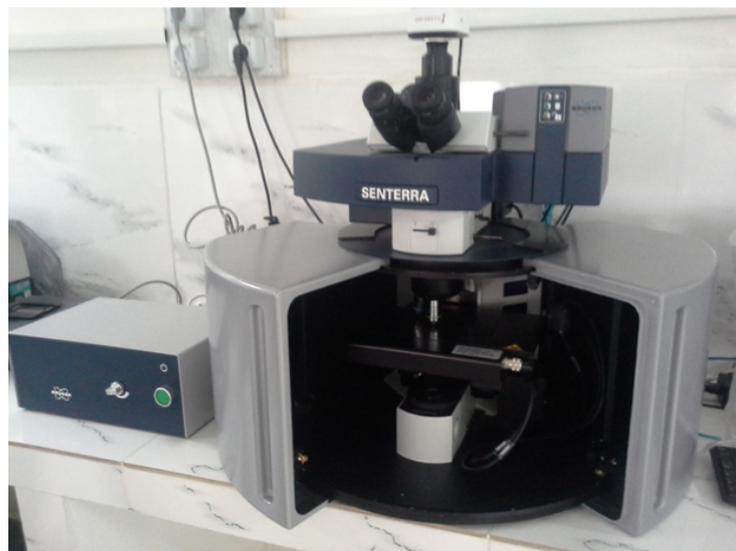


Fig. II.21 – Photographie du spectromètre "SANTERIA"

II.3.2 Caractérisations optiques

II.3.2.1 Spectrophotométrie UV-Visible

C'est une technique de caractérisation optique très utilisée dans les laboratoires. C'est une méthode d'analyse spectrale, quantitative et non destructive nous informons sur la structure moléculaire de l'échantillon. Elle permet de déterminer l'absorbance, la transmittance ou la réflectance en fonction de la longueur d'onde pour une analyse plus fine de l'échantillon.

Principe :

La spectrophotométrie UV-visible est fondée sur le phénomène de transitions électroniques. Son principe est basé sur la propriété des molécules à absorber des radiations lumineuses (photons) dans un domaine de longueur d'onde bien déterminé de proche UV visible (200 - 400 nm) au visible (400 - 800 nm). L'absorption est la caractéristique d'une transition électronique entre deux niveaux énergétiques différents.

Comme il est possible d'estimer la valeur du gap optique, les tailles des cristallites et dans certains cas l'épaisseur des échantillons.

Le spectrophotomètre se compose principalement (cf. figure II.22) : d'une source (lampe) à décharge au deutérium ou à filament de tungstène respectivement pour la région proche UV et la région visible, un monochromateur pour la sélection d'une longueur d'onde donnée composé de deux fentes (entrée et sortie), un dispositif de dispersion, un photomètre pour séparer la lumière monochromatique en deux faisceaux, une cellule de mesure contenant les échantillons à analyser et la référence, un détecteur mesurant l'intensité lumineuse après son passage à travers la cellule de mesure et un ordinateur pour l'affichage et le traitement de signal.

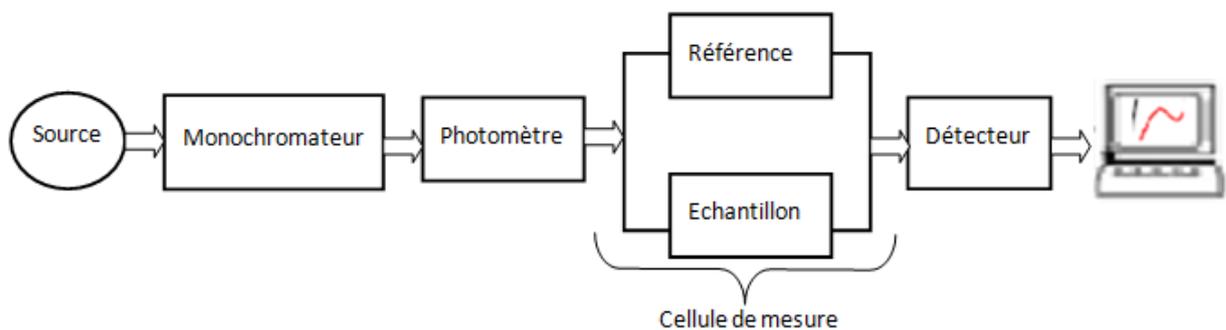


Fig. II.22 – Schéma de principe du spectromètre UV-visible

Appareillage expérimental :

Pour les mesures des échantillons, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque *OPTIZEN 3220 UV* (cf. figure II.23 page suivante) dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 à 900 nm. Les mesures ont été effectuées au laboratoire LMDM, département de physique,

Université Constantine 1. Pour nos films minces déposés sur des substrats de verre, les grandeurs mesurées sont la transmittance " T "¹⁰ et l'absorbance " A "¹¹.



Fig. II.23 – Photographique du spectrophotomètre UV-Visible : "OPTIZEN 220 UV"

II.3.2.2 Spectroscopie photoluminescence (PL)

C'est une technique de caractérisation optique, non destructive, opérationnelle sans contacts électriques. Elle permet de déterminer la largeur de bande interdite (le gap), les mécanismes de relaxation des porteurs de charges, la configuration des bandes d'énergie ainsi que leurs niveaux d'impuretés.

Principe :

La spectroscopie de photoluminescence est basée sur l'excitation des électrons du matériau à analyser par une radiation lumineuse d'un photon d'énergie supérieure à celle de son gap. Les électrons se trouvant dans la bande de valence l'absorbent et franchissent ainsi le gap pour atteindre la bande de conduction. Les électrons présents dans un état excité, tentent de retourner vers leur état initial par perte d'énergie sous forme de photon égale à la différence des énergies de l'état excité et de l'état initial.

La photoluminescence est très sensible aux états des niveaux profonds [118]. Dans ce cas l'analyse d'un spectre de photoluminescence permet l'identification de défauts comme les lacunes, les atomes interstitiels ou les impuretés spécifiques. Lors de désexcitation par processus non radiatif, l'électron est thermalisé en bas de la bande de conduction et du trou en haut de la bande de valence donc l'énergie est libérée sous forme de phonons (cf. figure II.24).

10. transmittance " T " définie par l'expression : $T = I/I_0$ ou " I_0 " est l'intensité incidente et " I " l'intensité transmise

11. " A "= $\log \frac{I}{I_0}$

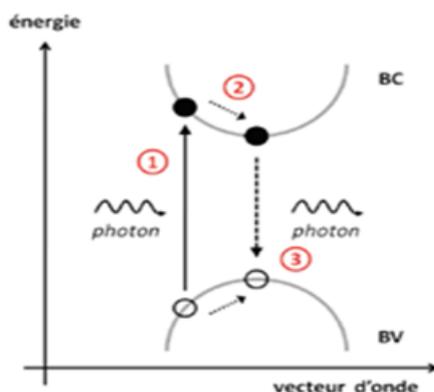


Fig. II.24 – Schéma de principe de photoluminescence, (1) photoexcitation, (2) thermalisation et (3) recombinaison radiative [119]

Le dispositif expérimental pour la mesure de photoluminescence est essentiellement composé de trois parties : la source optique d'excitation, un spectromètre et un détecteur. Un montage typique est représenté sur la figure II.25.

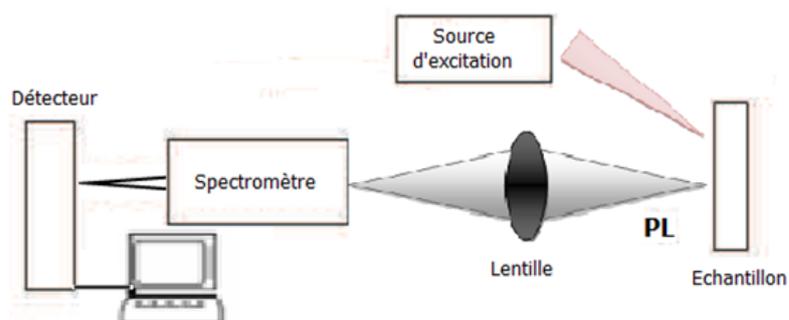


Fig. II.25 – Schéma de base d'un montage de spectroscopie de photoluminescence

En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible, il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation.

Appareillage expérimental :

Le choix de la longueur d'onde utilisée en photoluminescence est très important et dépend du gap du matériau étudié. Pour nos expérimentations par photoluminescence, nous avons utilisé une lampe à un arc de mercure comme source émettant à une longueur d'onde de 315 nm. Le spectre de photoluminescence a été mesuré dans la bande spectrale 300-850 nm à température ambiante.

Les mesures ont été faites à l'Institut Jean Lamour, Département CP2S, Ecole des Mines de Nancy.

II.3.3 Caractérisations électriques

II.3.3.1 Mesure par effet Hall

Les mesures par effet Hall permettent de déterminer la résistivité et surtout la densité et la mobilité des porteurs dans les films. L'effet Hall est un phénomène bien connu dans le domaine de l'électromagnétisme des matériaux. Il porte le nom de son découvreur en 1879, l'américain Edwin Hall, initialement associé seulement à des effets de physique classique.

Principe :

L'effet Hall est l'apparition d'une différence de potentiel et d'un champ électrique transversal dans un conducteur, lorsque celui-ci est parcouru par un courant électrique et plongé dans une induction magnétique perpendiculaire \vec{B} à la direction de ce courant (cf. figure II.26).

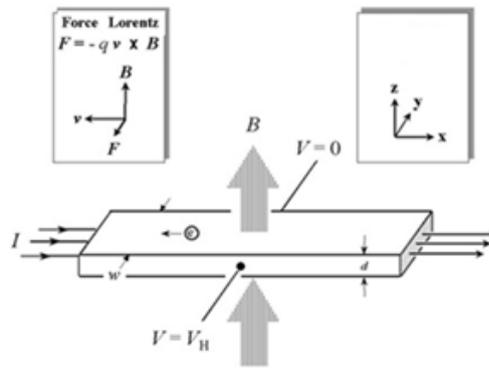


Fig. II.26 – Principe de l'effet Hall [120]

Les électrons parcourant, à la vitesse (v), le conducteur dans le sens opposé à celui du vecteur \vec{i} du courant électrique subissent la **force de Lorentz** défini par : $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$.

Ces électrons vont s'accumuler créant ainsi un champ électrique \vec{E} qui va alors agir sur le flux électronique qui lui a donné naissance et s'opposer à la force de Lorentz, qu'on appellera la **force de Lorentz**. Cette migration de charges s'arrête lorsque ces deux forces opposées ont la même intensité $\vec{E} = -\vec{v} \wedge \vec{B}$.

La tension qui règne entre les deux faces est appelée **tension de Hall** défini par : $V_H = wE = wvB$ avec " w " la distance entre les extrémités. Comme $N = qav$, avec N le nombre de porteurs de charge m^3 et $a = wd$, la section du conducteur avec d son épaisseur. On aura alors $V_H = \frac{iB}{Nqd}$ et on note le terme $R_H = \frac{1}{Nq}$ le **coefficient de Hall**.

La relation $N = \frac{iB}{qdV_H}$ nous permet de déterminer le nombre de porteurs de charges par unité de volume à partir de la mesure du courant parcourant le conducteur, de l'induction magnétique B et de la tension de Hall V_H . A partir de cette valeur, et en connaissant la résistivité, il est possible d'obtenir la mobilité des porteurs de charges $\mu = \frac{1}{\rho qN}$, avec $\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R$.

Les mesures par effet Hall effectuées sur les échantillons ont été menées sur un système basé sur la méthode de van der Pauw [121] où il faut déposer un contact métallique aux quatre coins de l'échantillon, mais pour que le courant traverse l'échantillon, il faut donc l'appliquer entre deux contacts diagonalement opposés (cf. figure II.27)

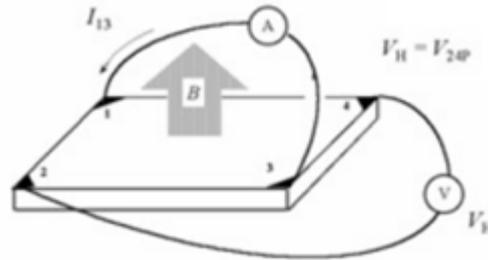


Fig. II.27 – Schéma de câblage d'un échantillon pour une mesure par effet Hall

Appareillage expérimental :

Le dispositif "*ECOPIA Hall*" (*HMS¹²-3000*, *VEA3.51.5*) (cf. figure II.28) du laboratoire LCMI¹³, département de physique, université de Constantine 1 a été utilisé pour analyser les propriétés électriques des couches minces élaborées pour déterminer le type de conduction (type n ou p), la concentration volumique des porteurs de charge libre N_v , la résistivité électrique ρ et la mobilité des porteurs μ .

Les échantillons utilisés ont une géométrie de 1 cm \times 1 cm.



Fig. II.28 – Photographie du montage expérimentale d'une mesure par effet Hall

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit en un premier temps le procédé sol-gel qui est l'une des techniques la plus utilisée pour le dépôt en couches minces d'un mélange de compositions à bases

12. Hall effect Measurement System

13. Laboratoire Couches Minces et Interfaces

d'oxydes.

La technique sol-gel présente plusieurs avantages : dépôt simple sur une large gamme de substrats à géométrie variable avec une très bonne homogénéité et une grande pureté, matériaux sur mesure par un contrôle des réactions (hydrolyse et condensation) en fonction de l'application envisagée.

L'étude s'est concentrée sur le principe de ce procédé, les paramètres influençant la mise en jeu des réactions et la description des techniques de sa mise en œuvre (dip-coating et le spin-coating).

L'analyse des différentes propriétés physico-chimiques des films ou caractérisation a été traitée en second lieu. Ces caractérisations permettent de connaître les propriétés structurales (morphologie, taille des grains, orientation, etc...), électriques (résistivité, densité de charge des porteurs et la mobilité des électrons), optiques (transmittance, absorbance, énergie de gap et les défauts) ainsi que la composition chimique.

CHAPITRE

III

ELABORATION ET CARACTÉRISATIONS DES COUCHES MINCES DE ZNO

III.1 Introduction

Le sol gel est une technique de dépôt facile à mettre en œuvre, non couteuse et permet l'élaboration des couches minces d'une bonne qualité. Dans le cadre de cette thèse, on a préparé des films de ZnO non dopés, dopés Aluminium ou Mercure et codopés Aluminium/Mercure sur des substrats de verre grâce sa simplicité d'adhésion, sa non contamination aux couches déposées et sur silicium dû à sa résistance à de très grande température de recuit. La qualité de la couche déposée dépend de la propreté et de l'état du substrat, il est indispensable de commencer par la phase de nettoyage pour l'obtention de couches minces de bonne qualité.

La solution est préparée à partir de : l'acétate de zinc dihydraté, un solvant (éthanol ou 2-méthoxyéthanol) et un catalyseur (diéthanolamine : DEA ou Monoéthanolamine : MEA).

Un traitement thermique est nécessaire pour l'obtention de bonnes couches minces du matériau souhaité car les propriétés physiques en dépendent. Il s'effectue en deux étapes : séchage et recuit.

Les oxydes métalliques sont connus généralement par une transparence et une conductivité élevée par rapport à d'autres matériaux. Pour mieux améliorer les propriétés des oxydes métalliques, on utilise plusieurs manières dont la plus utilisée est le dopage. Selon le type de dopant, on cible les propriétés qu'on veut modifier. Dans le but d'utiliser l'oxyde de zinc comme grille pour un capteur d'humidité, une conductivité plus élevée est souhaitable, c'est dans cet optique que nous avons utilisé un traitement avec un dopage en aluminium, en mercure et mixte.

Après dépôt, des caractérisations sont faites sur les couches minces déposées pour analyser les propriétés structurales, optiques et électriques.

III.2 Élaboration des couches minces de ZnO

Le sol gel est une technique de dépôt facile à mettre en œuvre, non coûteuse et permet l'élaboration des couches d'une bonne qualité, ce qui nous a motivé à l'adopter pour élaborer nos échantillons.

III.2.1 Les paramètres modulables

Afin d'obtenir des couches minces reproductibles et ayant une bonne adhérence, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence des différents paramètres agissant directement sur le dépôt des films. La méthode sol gel est un processus de dépôt qui dépend de diverses conditions telles que, les propriétés du précurseur, la concentration de la solution, la vitesse de tirage, le nombre de trempages. Après une opération de dépôt, la température et le temps de recuit restent les principaux paramètres qui ont une importante influence sur la qualité de la couche.

1. **Nature de solvant** : le solvant est un élément essentiel dans la réaction chimique, il a une grande influence sur les propriétés du matériau déposé. Pour nos préparations, nous avons utilisé l'éthanol et le 2-Méthoxyéthanol.
2. **Molarité (concentration)** : la concentration de la solution est un paramètre important dans la méthode sol gel, elle a une grande influence sur les propriétés des couches préparées et leurs épaisseurs. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisit deux concentrations : 0.5 et 0.7 mol/l.
3. **Vitesse de tirage** : c'est l'un des importants facteurs qui ont une influence sur l'ensemble des propriétés des couches minces déposées par voie sol-gel. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons opté pour trois valeurs concernant la vitesse de tirage en l'occurrence : 3.5, 4.6 et 6.4 cm/min.
4. **Taux de dopants** : les études bibliographiques [71, 75, 122, 123] ont révélés que l'opération de dopage présente un intérêt applicatif dans les diverses domaines technologiques. Le dopant constitue un des points clés de ce travail ; il a été exploré selon le type, la concentration dans la solution afin d'obtenir des couches ZnO suffisamment transparentes et conductrices. Dans notre solution de départ, nous avons opté pour une concentration des dopants entre 0 et 10%.

III.2.2 Substrats

III.2.2.1 Choix :

Le choix des substrats est dicté par :

- l'adhésion : simplicité d'adhésion de la solution au substrat,
- la composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits,

- les propriétés physiques : doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener tels que : l'indice optique du substrat. Le coefficient de dilatation thermique doit correspondre avec les recuits nécessaires à la densification du matériau,
- l'effet du traitement thermique : le choix de substrats avec un point de ramollissement très élevé.

Deux types de substrats sont utilisés :

Le verre :

Les substrats utilisés sont des lames de verre de surface carrée de $2 \times 1 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 1 mm, ont un indice de réfraction de 1,51 pour une longueur d'onde de 633 nm et un point de ramollissement à 600°C.

Le verre est un matériau amorphe très utilisé dans d'autres domaines de technologie. Le choix de ce matériau est dû à trois raisons :

- ★ Permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films e.
- ★ Son coefficient de dilatation est très proche de celui de la couche déposée ($\alpha\text{-verre} = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha\text{-ZnO} = 7,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), ce qui minimise les contraintes. Ceci est lié à la contrainte compressive causée par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et le matériau déposé [124, 125].
- ★ Moins coûteux et disponible.

Le Silicium :

C'est un matériau monocristallin intrinsèque, d'orientation (100), d'épaisseur 500 μm , de conductivité $14000 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, poli sur les deux faces. Le choix de ce matériau est motivé par :

- ▶ Sa résistance à de très grandes températures de recuit,
- ▶ L'effet du substrat sur les propriétés des couches déposées,
- ▶ Facilite les caractérisations grâce à sa nature semi-conductrice.

III.2.2.2 Procédure de nettoyage

Cette étape est très importante pour l'obtention de couches minces de bonne qualité car la moindre impureté pourra facilement contaminer les couches déposées et précipite leurs décollement ce qui influence l'uniformité du dépôt.

La procédure de nettoyage de la surface des substrats est comme suit [126–128] :

- ↷ Trempage des lames dans l'éthanol dans un bain ultrason pendant 15 minutes ;
- ↷ Rinçage à l'eau distillée dans un bain ultrason pendant 15 minutes ;
- ↷ Séchage des échantillons soit à l'aide de l'air comprimé ou un séchoir et on terminera le nettoyage à l'aide d'un papier optique.

III.2.3 Couches minces ZnO non dopées

III.2.3.1 Préparation du sol

La solution est préparée à partir de : l'acétate de zinc dihydraté, un solvant (éthanol ou 2-méthoxyéthanol) et un catalyseur (diéthanolamine DEA). Le mélange est choisi en fonction des modalités de travail, plus particulièrement la molarité ou la concentration de la solution. Le mélange est agité magnétiquement pendant quelques minutes à température ambiante jusqu'à ce que la solution devienne blanche. L'ajout des gouttes de DEA augmente la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente. La solution est ensuite agitée de façon magnétique à une température de 60°C pendant 2 h et à la fin, on obtiendra une solution finale transparente et homogène.

La masse de l'acétate de zinc est calculée par la relation suivante : $m = n.M$, avec $n = C.V$, où m , n , M , C , V sont respectivement la masse de l'acétate de zinc, le nombre de moles, la masse molaire, la concentration et le volume. Le diagramme de la figure (III.1) schématise le procédé d'élaboration.

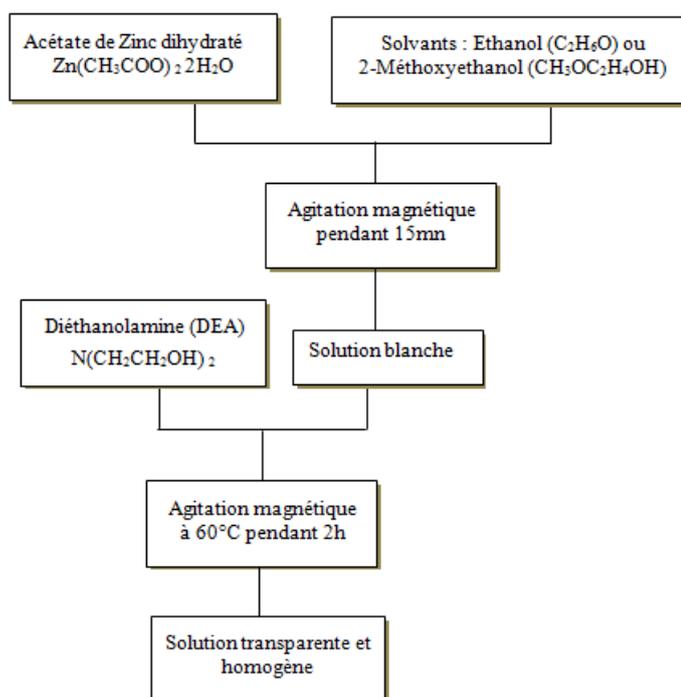


Fig. III.1 – Schéma synoptique de la préparation de la solution de dépôt de ZnO non dopé

III.2.3.2 Phase de dépôt :

Le processus adopté pour le dépôt des solutions préparées par voie sol gel est le trempage-tirage "dip-coating". Trois valeurs de vitesses ont été utilisées dans le cadre de ce travail : 3.5, 4.6 et 6.4 cm/min avec une durée de trempage de 10 s et un nombre de trempage égal à 8.

III.2.3.3 Traitement thermique :

Il s'effectue en deux étapes : le séchage et le recuit.

Séchage :

Le séchage des couches minces déposées est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores [129]. Nos échantillons ont été séchés à 100°C pendant une durée de 10 mn pour ceux à base d'éthanol et à 300°C pendant une même durée pour ceux à base de 2-Méthoxyéthanol [126, 130, 130–133].

Recuit :

Le recuit des couches minces est une étape d'importance primordiale dans la formation du matériau car il permet :

1. L'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau car après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film
2. La fermeture des pores.

Une contrainte provenant des recuits est possible à cause de la différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

III.2.4 Couches minces de ZnO dopées**III.2.4.1 Aluminium****Préparation du sol :**

Les couches minces de ZnO dopées Al (ZnO :Al) sont obtenues à partir d'un mélange acétate de zinc, chlorure d'aluminium, 2-Méthoxyéthanol et Monoéthanolamine (MEA). En se basant sur les études faites et trouvées dans la littérature, le taux de dopage pour l'aluminium a été fixé à 3% quant à la concentration de la solution, elle a été fixée à 0.5M. Les étapes de synthèse sont schématisées dans la figure (III.2 page suivante).

Phase de dépôt :

Le processus adopté dans le cadre de ce travail pour le dépôt des solutions préparées par voie sol gel (dip coating) est réalisé avec une vitesse de 3.5 cm/min et un nombre de trempage égale à 6 pour une durée de 10 s pour chacun.

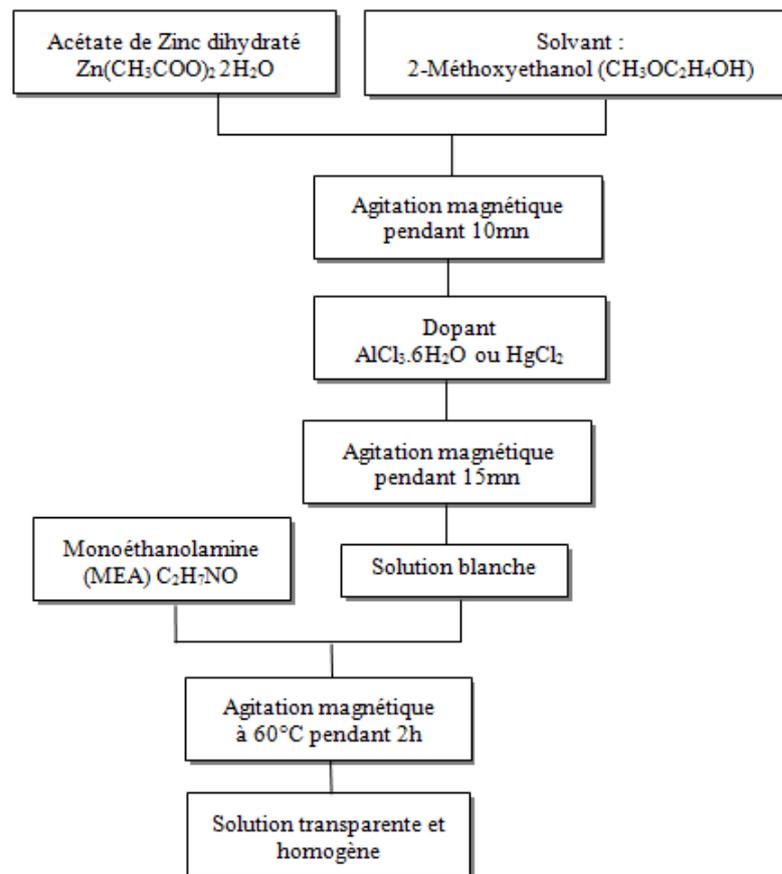


Fig. III.2 – Schéma synoptique de la préparation de la solution de dépôt des couches minces de ZnO dopées Al ou Hg

Traitement thermique :

Séchage : Nos échantillons ont été séchés à 300°C pendant une durée de 10 mn.

Recuit : une plus haute température de recuit permet de cristalliser la phase désirée et la coalescence des cristallites de films. Les films obtenus (AZO) sur un substrat de silicium subissent des recuits sous air dans un four à différentes températures : 500, 800 et 1000°C pendant 02 heures pour étudier l'effet du recuit sur les propriétés de ZnO .

III.2.4.2 Mercure

Préparation du sol :

Les couches minces de ZnO dopées Hg (ZnO :Hg) sont obtenus à partir d'un mélange : acétate de zinc, chlorure de mercure, 2-Méthoxyéthanol et Monoéthanolamine (MEA) sur un substrat de verre. Différents taux de dopage ont été utilisés : 1, 3 et 5% quant à la concentration de la solution, elle a été à 0.5M. Les étapes de synthèse sont schématisées dans la figure (III.2).

Phase de dépôt :

La phase de dépôt des solutions préparées par voie sol gel (dip coating) dans le cadre de cette thèse est réalisée avec une vitesse de 3.5 cm/min et un nombre de trempage égale à 8 de durée 10 s chacun.

Traitement thermique :

Séchage : Nos échantillons ont été séchés à 300°C pendant une durée de 10 mn.

Recuit : les couches préparées ont été traitées à 500°C pendant 2 heures.

III.2.4.3 Couches minces ZnO codopées Al et Hg

Préparation du sol :

Les couches minces de ZnO codopées Al/Hg sont obtenues à partir d'un mélange acétate de zinc, chlorure d'aluminium, chlorure de mercure, 2-Méthoxyéthanol et Monoéthanolamine (MEA). Le taux de dopage pour l'aluminium est fixé à 3%. Cependant, différents taux de dopage de mercure (Hg) ont été utilisés : 1, 3, 5 et 10% quant à la concentration de la solution, elle a été fixée à 0.5 M. Les étapes de synthèse sont schématisées dans la figure (III.3).

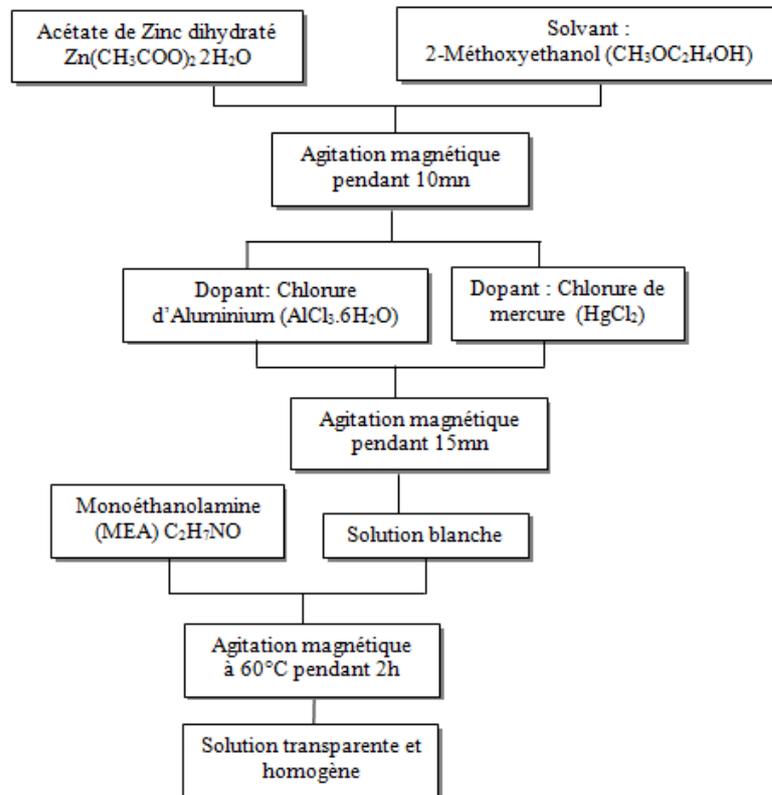


Fig. III.3 – Schéma synoptique de la préparation de la solution de dépôt des couches minces de ZnO codopées Al/Hg

Phase de dépôt :

La phase de dépôt des solutions préparées par voie sol gel (dip coating) dans le cadre de cette thèse est réalisée avec une vitesse de 3.5 cm/min et un nombre de trempage égale à 8 de durée 10 s chacun.

Traitement thermique :

Séchage : Nos échantillons ont été séchés à 300°C pendant une durée de 10 mn.

Recuit : les couches préparées ont été traitées à 500°C pendant 2 heures.

III.3 Couches minces de ZnO non dopées

III.3.1 Étude de l'effet du solvant sur les propriétés des couches minces

III.3.1.1 Diffraction des rayons X

La figure (III.4) représente le diagramme DRX d'une couche mince de ZnO non dopée préparée avec deux solvants (Ethanol et 2-Méthoxyethanol). Trois pics de diffraction ont été enregistrés pour des angles de diffraction 2θ qui correspondent dans les deux cas aux plans (100), (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite (Card. JCPDS N° 36-1451). La taille des cristallites est calculée par la formule de Scherrer (cf. équation (II.4 page 44), Chapitre 2) [112] et les valeurs trouvées sont reportées sur le tableau (III.1). Nous remarquons que la taille des cristallites varie avec le changement des solvants; elles sont plus grandes dans le cas de 2-Méthoxyethanol.

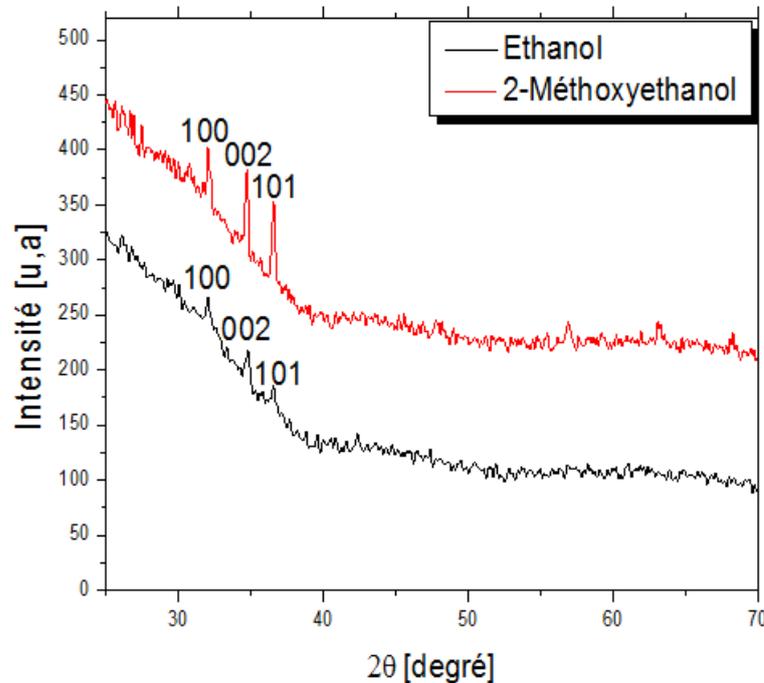


Fig. III.4 – Spectres de transmission pour les couches minces ZnO non dopées préparées avec deux solvants

Le résultat de calcul du degré d'orientation pour le pic le plus intense (002) en utilisant la formule suivante [134] (cf. équation (III.1)) est indiqué dans le tableau (III.1 page suivante).

$$f(hkl) = \frac{(P(hkl) - P_0(hkl))}{(1 - P_0(hkl))} \quad (III.1)$$

Avec $f(hkl)$: degré d'orientation (hkl)

$$P(hkl) = \frac{I(hkl)}{\sum I(hkl)} \quad \text{et} \quad P_0(hkl) = \frac{I_0(hkl)}{\sum I_0(hkl)}$$

$I(hkl)$: l'intensité de pic (hkl) mesuré,

$\sigma I(hkl)$: la somme des intensités de tous les pics diffractés pour notre couche de ZnO

$I_0(hkl)$: intensité standard de pic (hkl) et $\sigma I_0(hkl)$: la somme des intensités de tous les pics diffractés

illustré sur les fiches JCPDS.

Solvants	(hkl)	2θ (degré)	FWHM (degré)	Intensité (u.a)	Taille de cristallite (nm)	Degré d'orientation
éthanol	100	32.01	0.29	19,19	25.7	0.154
	002	34.76	0.34	43.72		
	101	36.52	0.21	17.87		
2-Methoxyéthanol	100	32.04	0.19	51.44	32.6	0.151
	002	34.68	0.27	90.10		
	101	36.54	0.21	68.33		

Tab. III.1 – Paramètres structuraux obtenus à partir des spectres de DRX

Les couches minces de ZnO préparées à base d'éthanol ont un degré d'orientation supérieur à ceux préparées à base de 2-Méthoxyéthanol ; ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus par Chien Yie Tsay et al [135].

III.3.1.2 Analyse par microscopie électronique à balayage

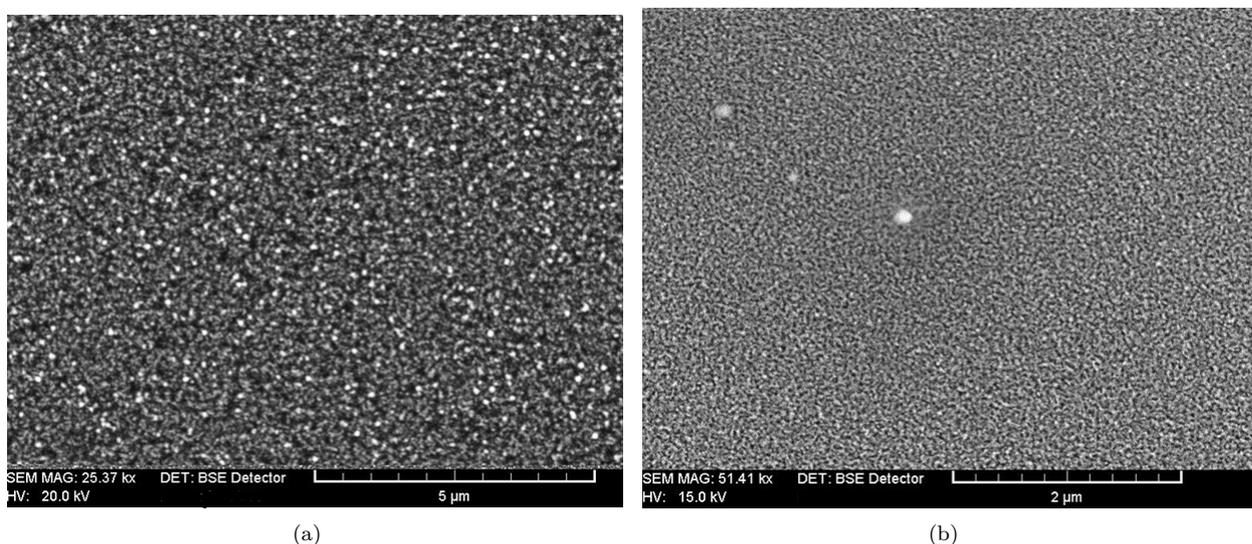


Fig. III.5 – Images MEB des couches minces de ZnO non dopées préparées avec deux solvants (a) : 2-Methoxyéthanol, (b) : Ethanol

La figure (III.5) présente les images de la surface des couches minces de ZnO non dopées obtenues par microscopie électronique a balayage MEB. On constate une surface homogène, uniforme et dense sans la présence des pores. De plus la taille des grains des films minces préparés à base du 2-Méthoxyéthanol est plus grande (cf. tableau III.2 page ci-contre).

III.3.1.3 Analyse par microscopie à force atomique

La figure (III.6 page suivante) montre les images AFM des couches minces de ZnO non dopées sur des substrats de verre préparées avec deux solvants différents. On remarque une surface lisse avec des grains fins dans les deux cas avec un facteur de rugosité RMS variant avec le changement de solvant de 4.24 à 1.53 nm pour 2-Méthoxyéthanol et éthanol respectivement (cf. Tableau III.2).

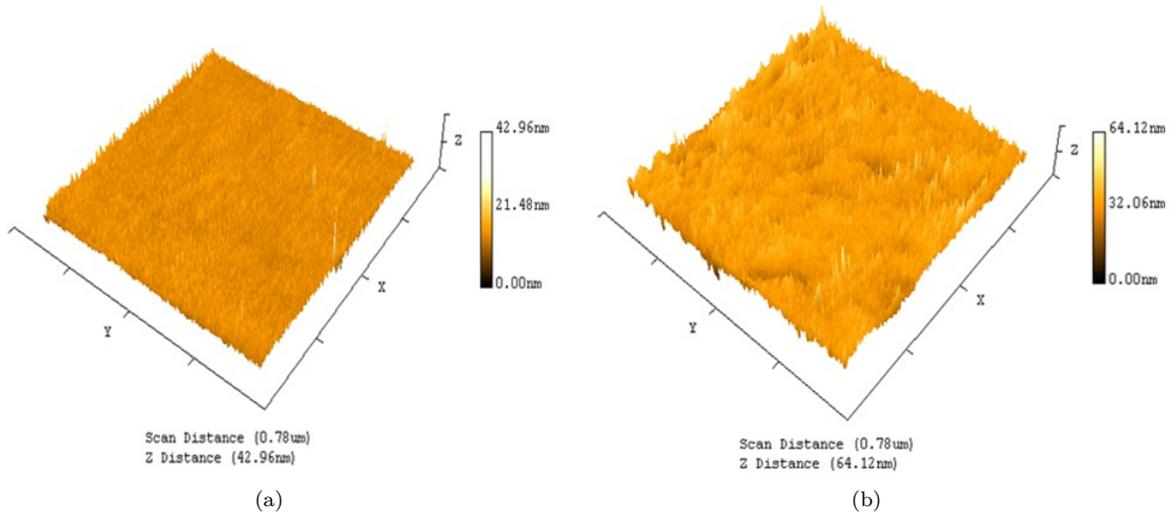


Fig. III.6 – Images AFM en 3D des films minces de ZnO non dopées préparées par différents solvants (a) : Ethanol, (b) : 2-Methoxyéthanol

Solvants	Énergie de gap (eV)	RMS (nm)	Transmittance (%)
2-Methoxyéthanol	3.31	4.24	78.7
Ethanol	3.32	1.53	81.3

Tab. III.2 – Quelques paramètres structuraux et optiques des couches minces de ZnO non dopées préparées avec deux solvants

III.3.1.4 Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres de transmission des couches minces de ZnO non dopées sont obtenus dans la gamme de longueur d'onde (250-900 nm) à la température ambiante (cf. figure III.7).

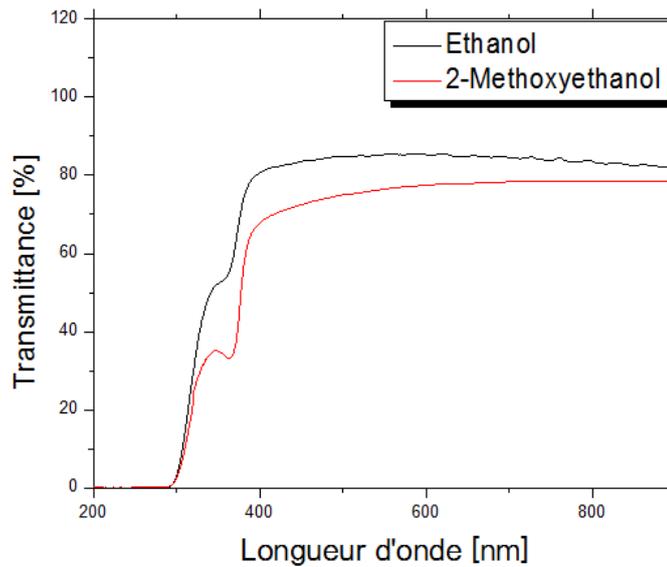


Fig. III.7 – Spectres de transmission pour les couches minces ZnO non dopées préparées avec deux solvants

On constate que toutes les couches présentent une bonne transparence optique supérieure à 75% dans le visible avec la présence d'une absorption du ZnO dans la région de longueur d'onde entre 340

et 370 nm. Il est bien clair que les couches minces obtenues à base de l'éthanol ont une transmittance élevée à ceux préparées avec le 2-Méthoxyéthanol. Selon les caractérisations obtenues par AFM, les films déposés à base d'éthanol sont plus lisses par rapport à ceux obtenus avec 2-Méthoxyéthanol (RMS = 1.53nm), donc la diffusion en surface de ces films est faible, ce qui induit une transmittance supérieure dans le visible [136].

La valeur de l'énergie de gap est calculée à partir de spectre d'absorption (cf. figure III.7 page précédente), en utilisant l'équation suivante (équation (III.2)) [137].

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

Où

A : une constante qui dépend de la mobilité des électrons,

α : le coefficient d'absorption,

$h\nu$: l'énergie de photon,

E_g : l'énergie de gap.

La valeur de la largeur de la bande interdite a été déterminée par extrapolation de la partie linéaire du spectre à $\alpha h\nu = 0$. La courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ est illustrée sur la figure (III.8).

Les valeurs de l'énergie de gap obtenues (cf. tableau III.2 page précédente) sont du même ordre de grandeur dans les deux cas.

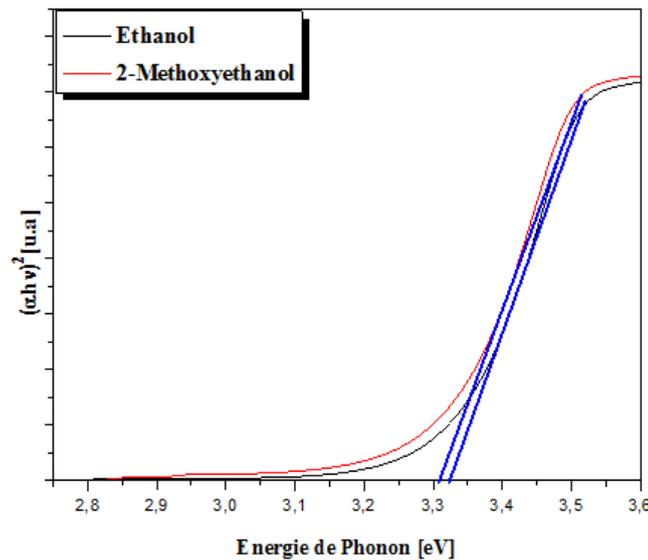


Fig. III.8 – $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de ZnO non dopées préparées avec deux solvants

III.3.1.5 Photoluminescence

L'intensité du signal de photoluminescence fournit des informations sur la qualité de surfaces et d'interfaces par la détermination de défauts optiques actifs et les voies de relaxation des états excités [138, 139]. Les spectres de luminescence des films minces de ZnO non dopés préparés par procédé sol-gel sont représentés sur la figure (III.9 page ci-contre). Les spectres PL de tous les

échantillons présentent deux pics d'émissions, une émission intense qui correspond à la transition bande à bande ou l'émission excitonique (NBE) située à 380 nm et une large bande autour de 530 nm liée à l'émission dans le vert. L'origine de la luminescence verte est généralement due aux émissions attribuées aux défauts de ZnO comme les lacunes d'oxygène (VO) et les interstitiels de Zn [140]. Les intensités de ces pics sont plus élevées dans le cas du 2- Méthoxyéthanol que ceux dans le cas de l'éthanol, ce qui donne une bonne qualité de ZnO avec 2-Méthoxyéthanol. M. Vishwas et al [141] ont trouvé que l'intensité du pic d'émission augmente avec la diminution du gap de la bande interdite, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par la caractérisation UV-Visible.

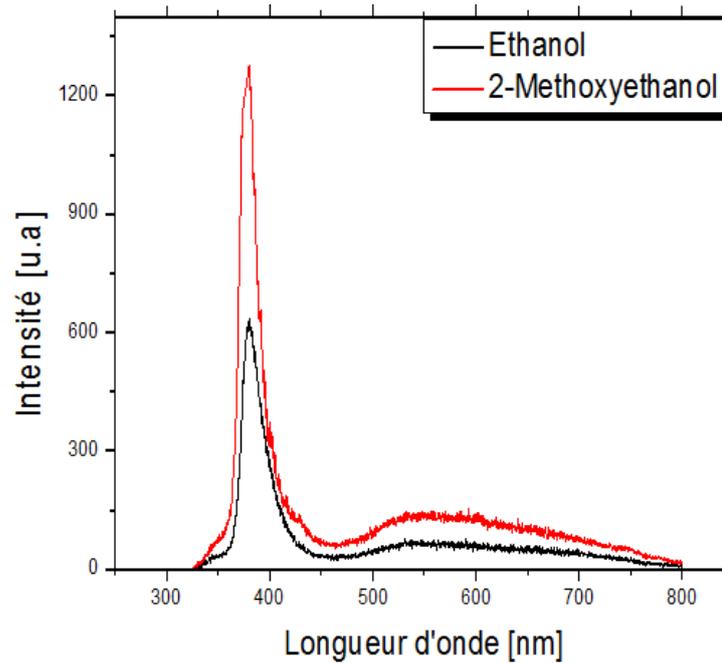


Fig. III.9 – Spectres de photoluminescence à température ambiante des couches de ZnO non dopées et préparées avec deux solvants

III.3.2 Étude de l'effet de la concentration sur les propriétés des couches minces

III.3.3 Diffraction des rayons X

La figure (III.10 page suivante) représente le diagramme DRX des couches minces de ZnO non dopées et préparées avec les deux concentrations 0.5 et 0.7 M. Trois pics de diffraction ont été enregistrés pour des angles de diffraction 2θ pour les deux cas, correspondent aux plans (100), (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite (Card. JCPDS N° 36-1451) (c.f. tableau III.3 page suivante). On remarque sur cette figure que l'intensité des pics diffractés diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution, c'est-à-dire on obtient une meilleure qualité cristalline avec les films préparés avec 0.5 M. Ce résultat peut s'expliquer lorsque la concentration de sol est plus élevée par unité de volume, on a un excès des ions de zinc et d'oxygène par unité de volume ce qui ne leur confèrent pas assez de temps et d'énergie pour croître, ce qui réduit le taux (la vitesse) de croissance [142].

Concentration [M]	(hkl)	2θ (degré)	Intensité [u.a]	FWHM (degré)	Taille de cristallite (nm)
0.5	(002)	34.72	90.12	0.26	33.1
0.7	(002)	34.78	42.72	0.37	22.9

Tab. III.3 – Quelques paramètres structuraux des films déposés avec différentes concentrations

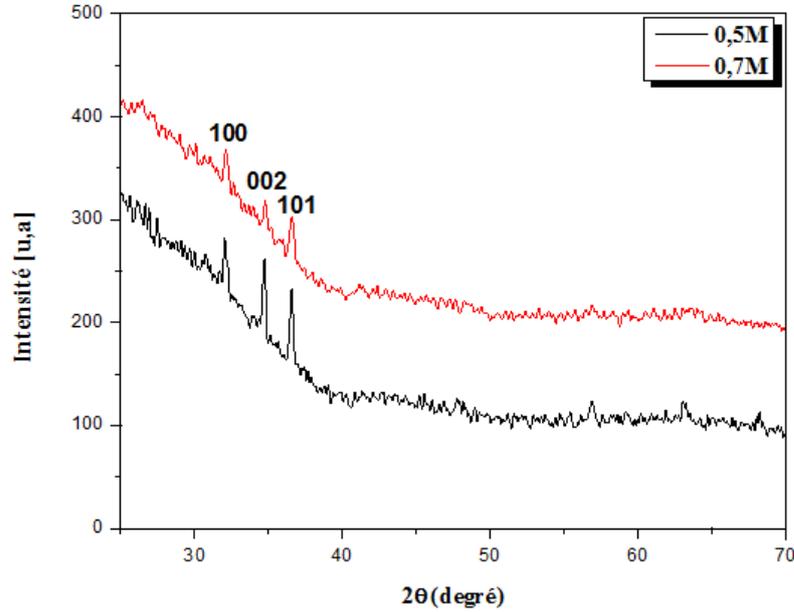


Fig. III.10 – Spectres de DRX pour les couches minces de ZnO non dopées préparées avec différentes concentrations

III.3.3.1 Microscopie à force atomique

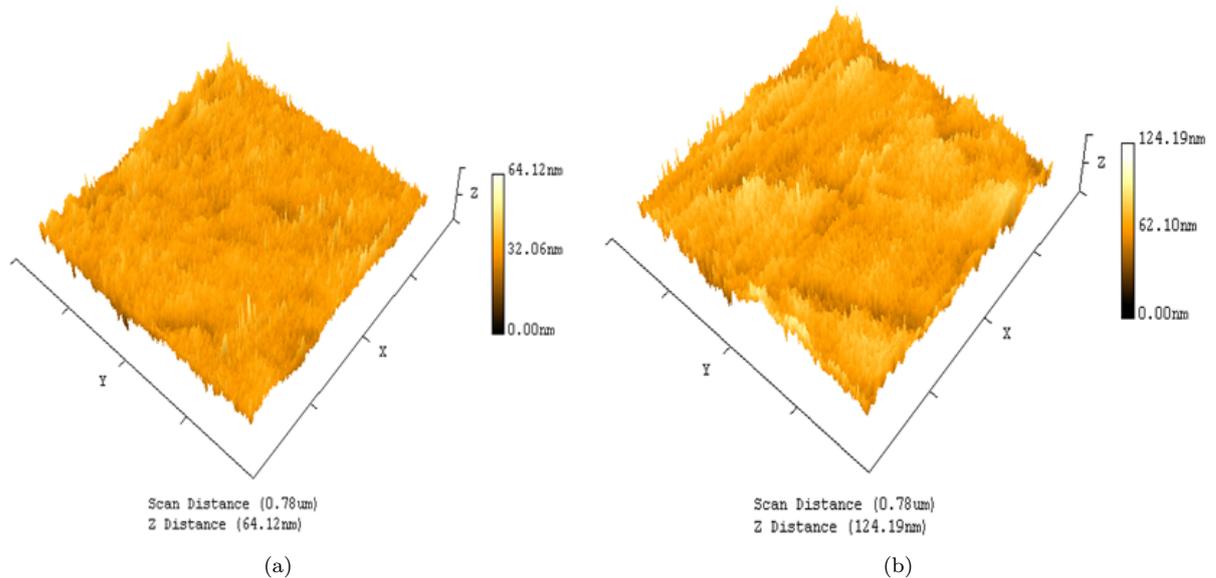


Fig. III.11 – Images AFM en 3D des films minces de ZnO non dopées préparés avec différentes concentrations (a) : 0.5M (b) : 0.7M

Les images de la figure (III.11) présentent la morphologie de surface des films préparés. Il est clairement montré que dans le cas d'une concentration de 0.5M, que la surface est lisse, uniforme et dense, avec un facteur de rugosité RMS autour de 4nm. Pour une concentration de 0.7M, la

surface devient rugueuse avec un RMS de 10nm. L'augmentation de la rugosité de surface peut être expliquée lorsque la concentration de sol est plus élevée, donc on a plus de chance pour la formation de particules de manière à augmenter la probabilité d'interactions entre les particules de la solution [142]. La taille des grains des films préparés avec une concentration de 0,7M est plus petite, ce qui induit plus de centres de nucléation conduisant à une rugosité plus élevée.

III.3.3.2 Photoluminescence

Il est bien connu que la photoluminescence est une technique importante pour analyser les propriétés optiques des matériaux, en particulier pour évaluer le type des défauts.

Tous les échantillons préparés montrent un pic d'émission UV autour de 380 nm, cette émission correspond à la recombinaison des excitons libres. On voit également sur la figure (III.12) un autre pic d'émission située à 520 nm correspondant à l'émission verte.

Notons que l'intensité des émissions verte croît proportionnellement avec la concentration de la solution car avec une concentration de sol relativement élevée, certains ions Zn n'entrent probablement pas dans le réseau ZnO durant le processus de croissance des couches minces et prendraient les positions interstitielles. Ces défauts interstitiels de Zn conduisent à l'émission dans le vert.

Ainsi, on a plus de défauts avec l'augmentation des ions de Zn, ce qui conduit à plus de postes vacants d'oxygènes, indiquant la présence de l'émission dans le vert [142].

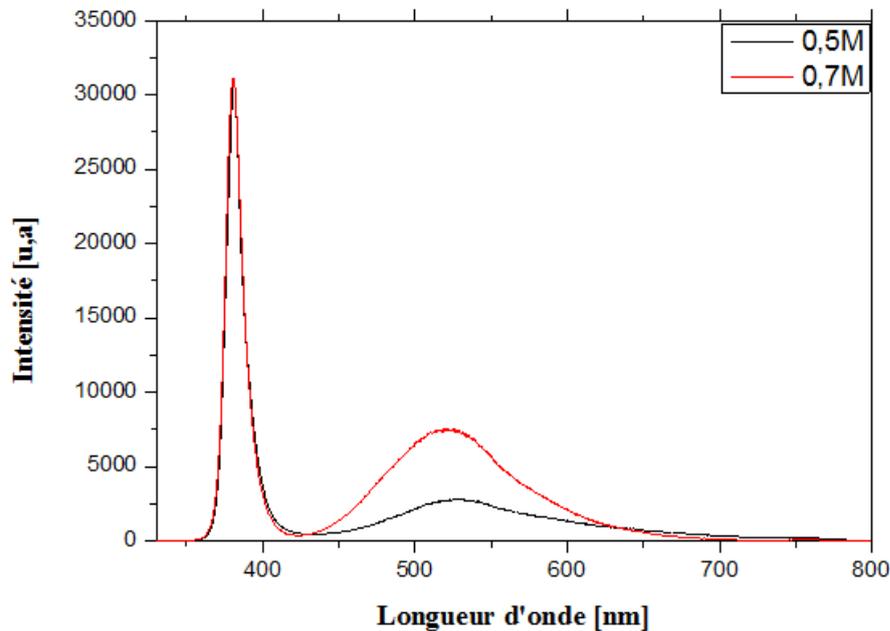


Fig. III.12 – Spectres de photoluminescence à température ambiante des couches de ZnO non dopées et préparées avec différentes concentrations

III.3.4 étude de l'effet de la vitesse de tirage sur les propriétés des couches minces**III.3.4.1 Diffraction des rayons X**

La figure (III.13) présente les diffractogrammes des couches ZnO non dopées, déposées sur des substrats en verre et préparées avec différentes vitesses (3.5, 4.6 et 6.4 min/cm). Trois pics de diffraction ont été enregistrés pour des angles de diffraction 2θ de 32.02, 34.7 et 36.5° correspondant aux pics (100), (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite. L'intensité dominante est associée au pic (002) relative à une vitesse de 6.4 min/cm, ce qui implique une orientation préférentielle selon l'axe c.

La croissance de l'intensité peut être une conséquence directe de l'augmentation de l'épaisseur des couches. Ce résultat est en bon accord avec celui déjà trouvé par les auteurs des références [143,144].

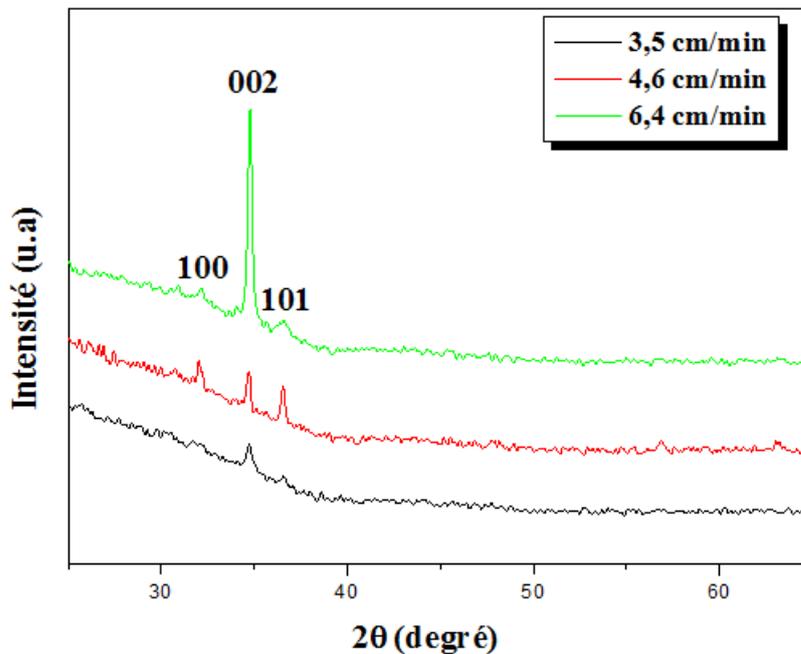


Fig. III.13 – Spectres de DRX pour les couches minces ZnO non dopées préparées avec différentes vitesses

Les valeurs des tailles des cristallites calculées, en utilisant la formule de scherrer [112] (cf. équation II.4 page 44), Chapitre 2), sont reportées sur le tableau (III.4). On remarque que la taille de grains augmente avec la vitesse de tirage.

Vitesses de tirage [cm/min]	Taille de cristallites [nm]	RMS [nm]	Energie de gap [eV]	Transmittance [%]
3,5	26,18	19,9	3,23	85
4,6	32,60	28,4	3,24	80
6,4	38,47	38,2	3,26	75

Tab. III.4 – Quelques paramètres structuraux et optiques obtenus à partir des spectres de DRX sur des films déposés avec différentes vitesses

III.3.4.2 Analyse par microscopie à force atomique

La topologie des couches analysées par microscopie AFM est présentée dans la figure (III.14). On constate que les échantillons préparés avec des vitesses de tirage 3,5 et 4,6 min/cm ont une morphologie comportant une surface dense et homogène qui se dégrade pour une vitesse de 6,4 min/cm ou la taille de grains devient plus importante.

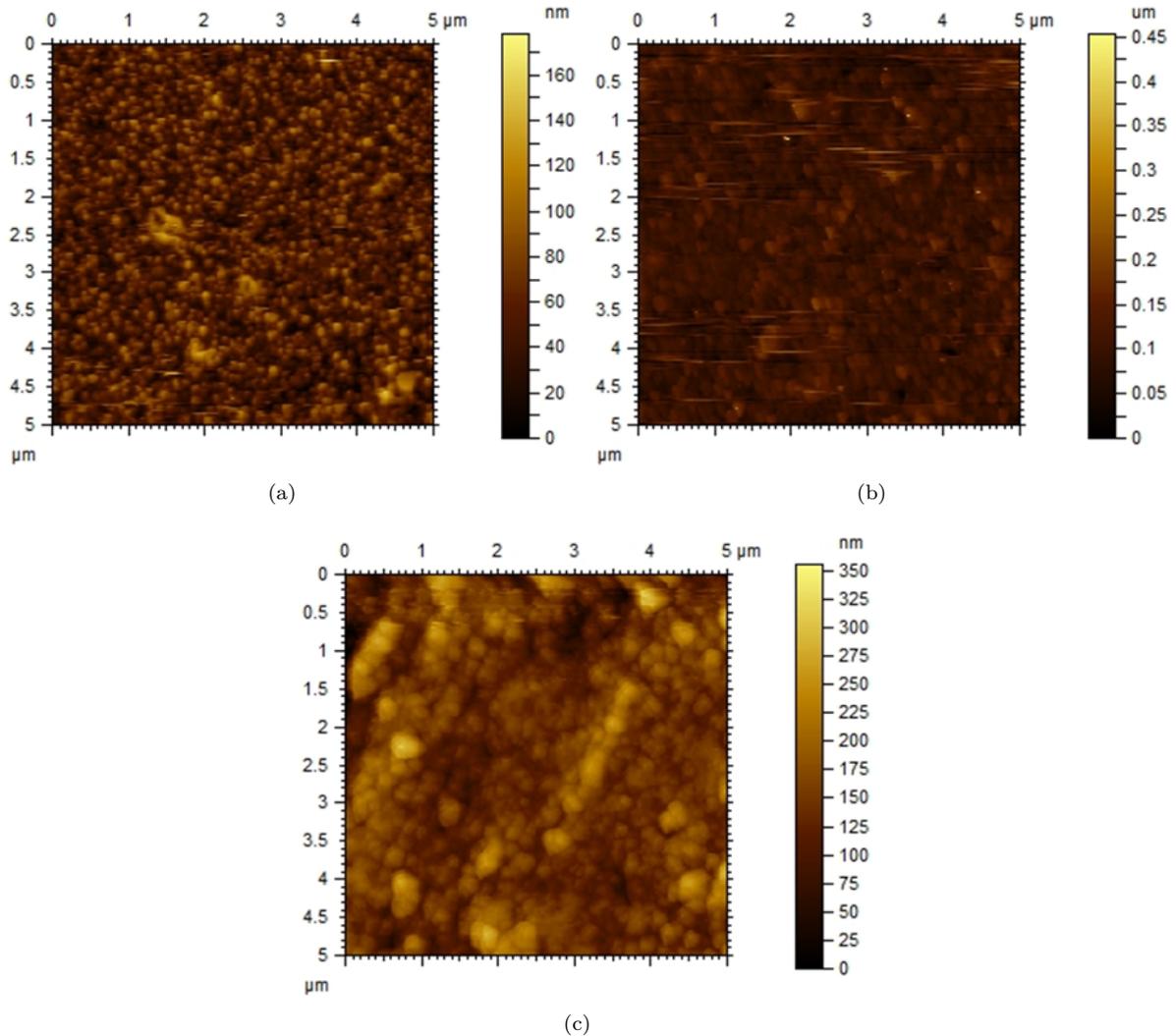


Fig. III.14 – Images AFM des couches minces de ZnO non dopées avec différentes vitesses de tirage : 3,5 min/cm (a), 4,6 min/cm (b) et 6,4 min/cm (c)

La Figure (III.15 page suivante), schématise l'évolution de la rugosité mesurée par AFM, en fonction de la vitesse de tirage. La plus faible valeur de rugosité a été obtenue sur le film déposé avec une vitesse de 3,5 min/cm. Lorsqu'on augmente la vitesse de tirage, la rugosité a tendance à croître. Cette tendance est également perçue sur l'évolution de la taille de grains des particules analysées à partir des images AFM, donc l'augmentation de la rugosité peut être en rapport avec l'augmentation de la taille de grains ou de l'épaisseur.

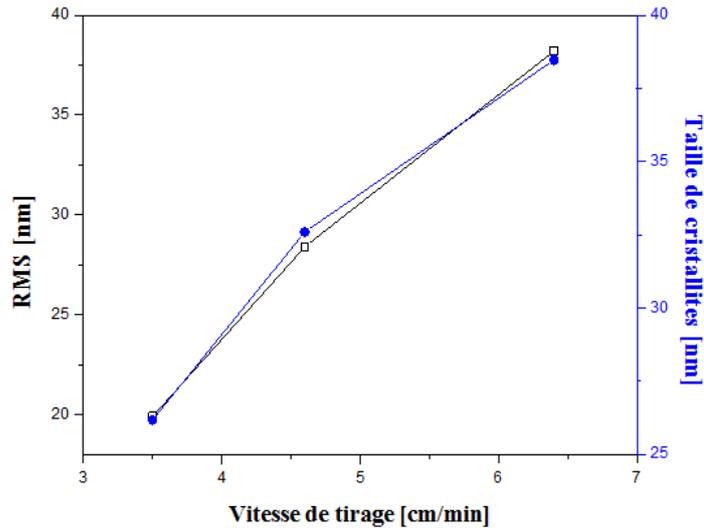


Fig. III.15 – Variation du facteur de rugosité et la taille de cristallites en fonction de la vitesse de tirage

III.3.4.3 Spectrophotométrie UV-Visible

Les propriétés optiques des couches minces déposées sont examinées par la spectroscopie UV-visible pour la mesure de la transmittance (cf. figure III.16). On observe sur cette figure qu'une meilleure transmittance dans le visible est obtenue avec les couches préparées avec une vitesse de tirage plus faible (3,5 cm/min). La transmittance décroît avec l'augmentation de la vitesse. Cette diminution pourra être attribuée à l'augmentation de la diffusion de la lumière suite au changement de la rugosité de surface représentée sur la figure (III.15).

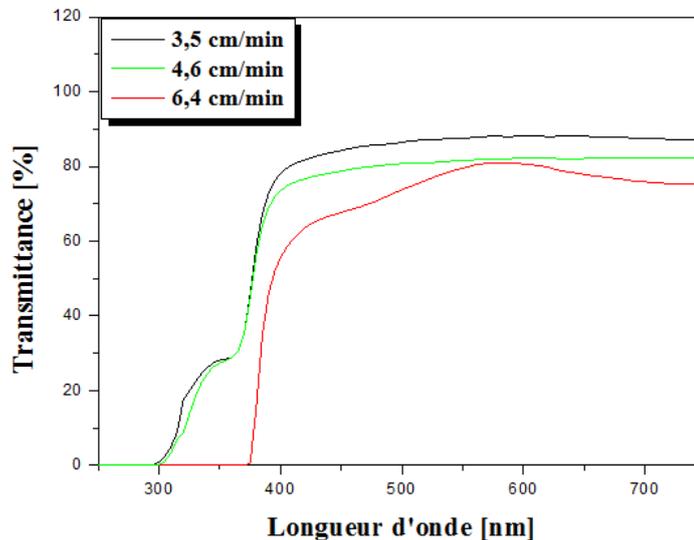


Fig. III.16 – Spectres de transmittance des couches minces de ZnO non dopés pour différentes vitesses de tirage

La valeur de l'énergie de gap est calculée à partir du spectre d'absorption (cf. figure III.17 page ci-contre), en utilisant l'équation de Tauc [137]. On constate, un léger changement dans les valeurs de l'énergie de gap (cf. tableau III.4 page 72).

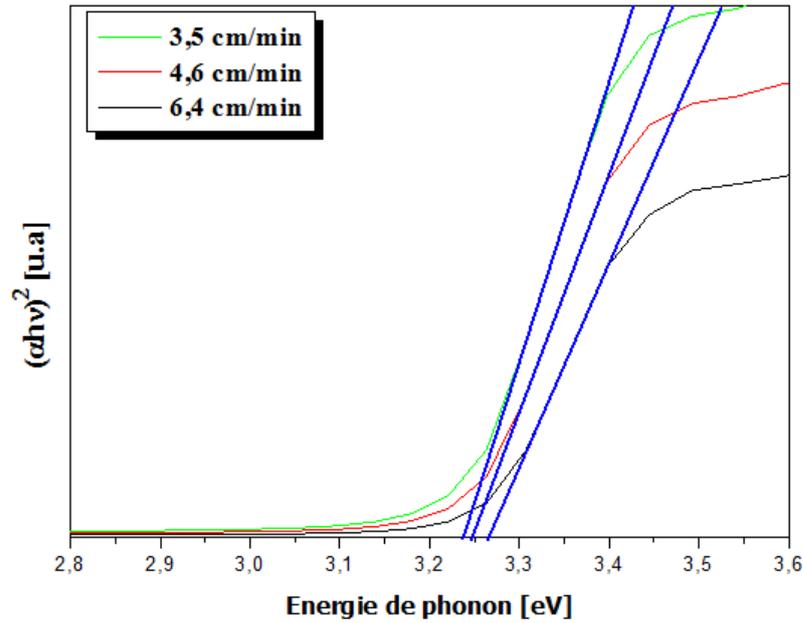


Fig. III.17 – $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les couches minces de ZnO non dopées préparées avec différentes vitesses

III.4 Couches minces de ZnO dopées aluminium

III.4.1 Effet du traitement thermique

Les oxydes métalliques sont connus généralement par une transparence et une conductivité élevée par rapport à d'autres matériaux. Pour améliorer plus les propriétés optiques, structurales, électriques,... de ces oxydes, on utilise plusieurs manières dont la plus utilisée est le dopage. Selon le type de dopant, on cible les propriétés qu'on veut modifier. En ce qui concerne les propriétés électriques, plusieurs dopants tels que le fluor, l'indium et l'aluminium sont utilisés. Dans le but d'utiliser l'oxyde de zinc comme couche sensible pour un capteur d'humidité, une conductivité plus élevée est souhaitable, c'est dans cet optique que nous avons utilisé un traitement avec un dopage en aluminium de 3% [145]. Les résultats obtenus par différentes caractérisations sont reportés ci-dessous.

III.4.1.1 Diffraction des rayons X

La figure (III.18 page suivante) représente les spectres DRX des couches minces de ZnO dopées aluminium et traités à différentes températures : 500, 800 et 1000°C. On observe, la présence de six pics correspondant aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) confirmant la présence de la structure hexagonale de ZnO pour tous les films traités à différentes températures. De plus, pour ceux traités à 1000°C, on constate la présence d'autres pics correspondant aux plans (101), (201), (102), (412) certifiant la présence de silicium. Ce résultat peut être expliqué par une diminution de l'épaisseur suite à une condensation des couches minces traitées à hautes températures.

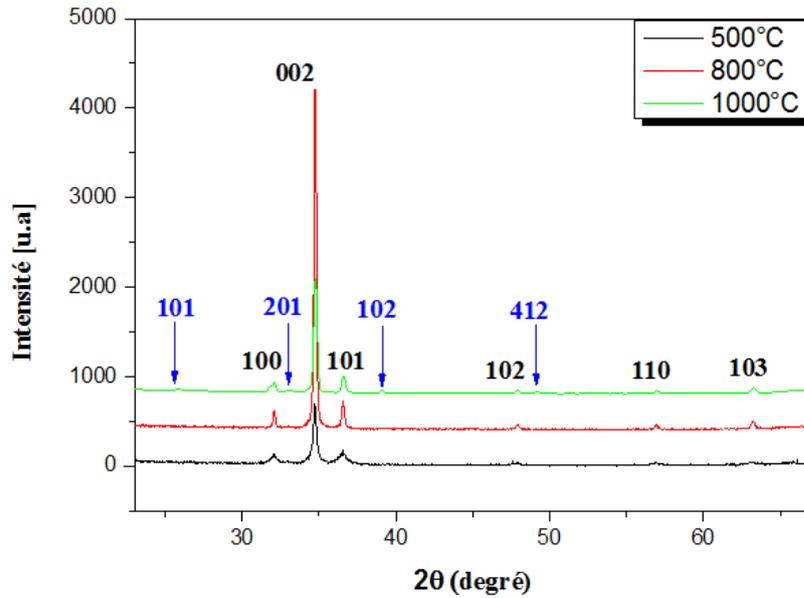


Fig. III.18 – Spectres de DRX pour les couches minces ZnO dopées Al et traitées à différentes températures

Les valeurs de la taille de cristallites calculées à partir des spectres de diffraction par la formule de Scherrer [112] et les de paramètres de maille a et c des films minces de ZnO dopés Aluminium traités à différentes températures sont mentionnées dans le tableau (III.5).

Température (°C)	FWHM (degré)	Taille de cristallite (nm)	a (Å)	c (Å)	σ (Gpa)
500	0.29	35,82	3,223	5,169	1.7
800	0.34	47,24	3,223	5,169	1.7
1000	0.21	34.52	3,229	5,169	1.7

Tab. III.5 – Quelques paramètres structuraux des couches minces de ZnO dopées Al traitées à différentes températures

Concernant les valeurs de paramètres de maille a et c , nous remarquons qu'on a pratiquement les mêmes valeurs indépendamment de la température de traitement. Cependant, nous constatons que les valeurs calculées sont inférieures à celles citées dans la littérature ($a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$). Ce résultat peut être expliqué par la contraction de la maille de ZnO après l'incorporation des atomes d'aluminium (Al^{3+}) dans les sites substitutionnels de zinc (Zn^{2+}) [146–148].

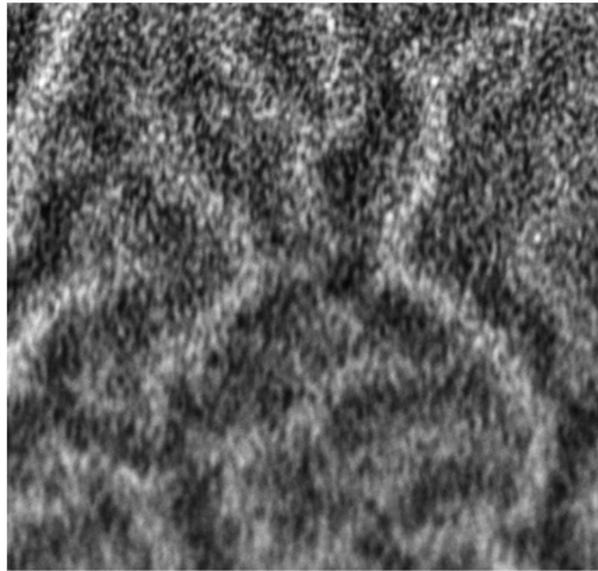
Les valeurs calculés des contraintes résiduelles (cf. équation 2.3, chapitre 2 [111]) des couches minces de ZnO dopées Al sont présentées dans le tableau III.5. Le signe positif de ces valeurs indique que les cristallites sont dans un état de contrainte de traction.

III.4.1.2 Microscopie électronique à balayage

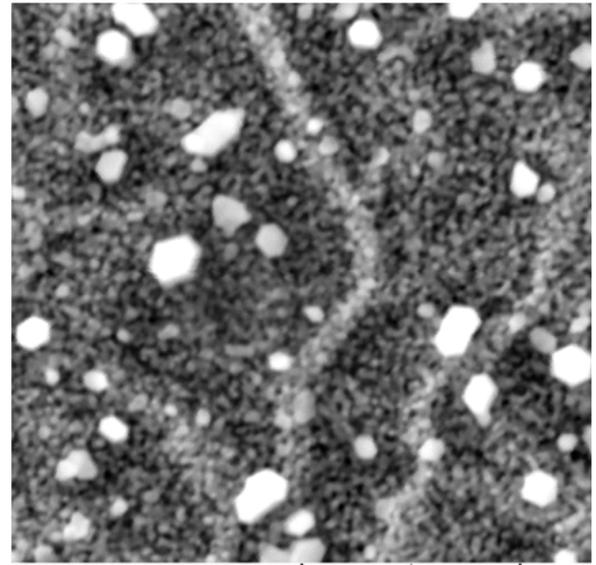
La figure (III.19 page 78) montre les images MEB prises sur les échantillons de ZnO dopés 3% Al et traités à différentes températures : 500°, 800°C et 1000°C. On remarque sur la figure (III.19(a)) relative aux couches minces de ZnO dopées Al et traitées à 500°C, une structure granulaire avec des grains fins à l'échelle nanométrique. Quand on augmente la température de traitement à 800°C (cf.

figure III.19(b)), on obtient la même structure avec l'apparition de la forme hexagonale de ZnO.

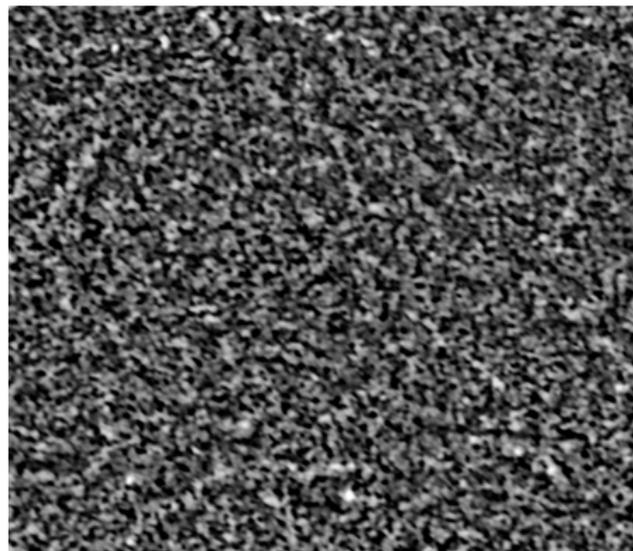
Ce résultat confirme les résultats de DRX où l'intensité la plus élevée pour le pic (002) confirme la structure hexagonale selon l'axe c. Si on augmente la température de traitement à 1000°C (cf.figure III.19 page suivante(c)), on observe une dégradation de la structure par rapport aux autres structures trouvées à 500 et 800°C. Cette dégradation peut être expliquée par l'éclatement des grains à hautes températures. Tout ceci confirme le résultat obtenu par DRX montrant la diminution de l'intensité du pic dominant (002).



(a)



(b)

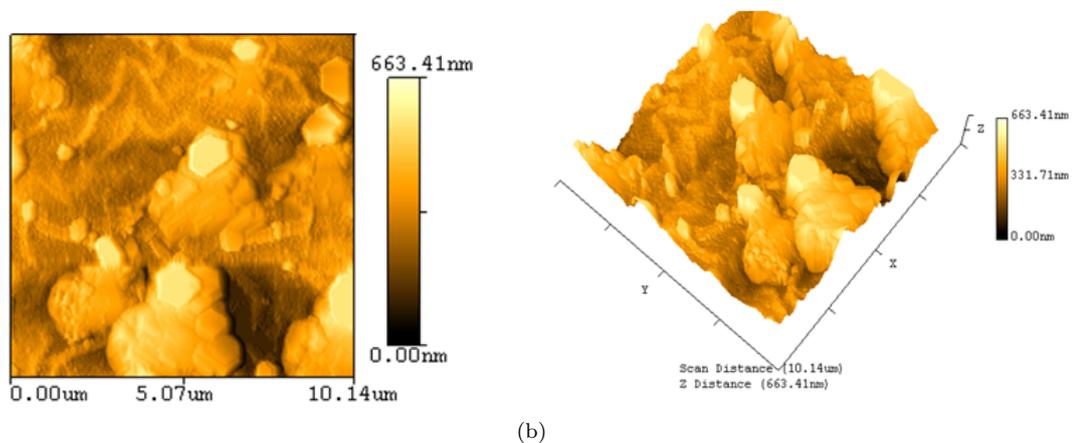
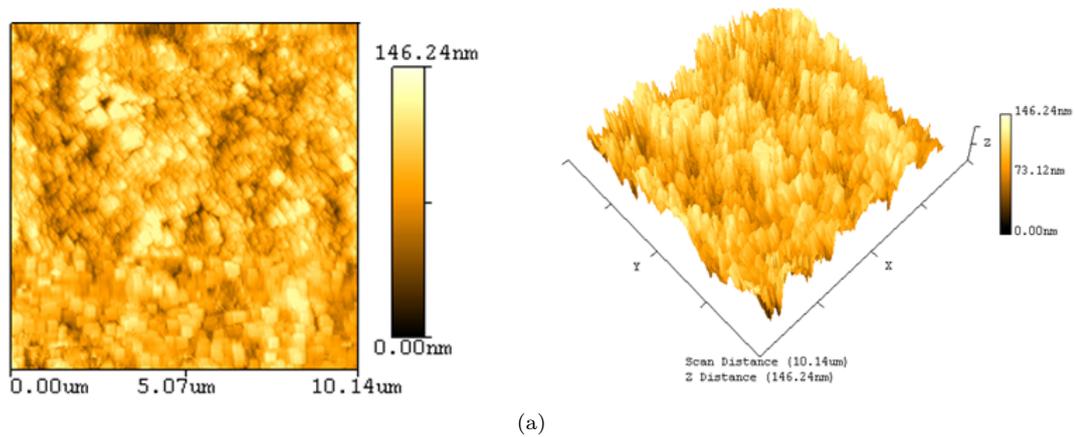


(c)

Fig. III.19 – Images MEB des couches minces de ZnO dopées Al et traitées à : 500°C (a), 800°C (b) et 1000°C (c)

III.4.1.3 Microscope à force atomique (AFM)

La figure (III.20 page suivante) montre les images AFM en 2D et 3D des couches minces de ZnO dopées avec 3% d'Al, déposées sur les substrats de silicium et traitées à différentes températures (500°C, 800°C et 1000°C). On remarque que la taille des grains change avec la variation de la température de recuit. Pour une température de 500°C, les grains ont une surface dense et non poreuse mais lorsqu'on augmente la température de recuit à 800°C, on remarque un regroupement des grains (réticulation ou cross linking) donnant une taille plus grande sous forme de pyramides. Dans le cas d'un traitement à une température à 1000°C, nous constatons toujours la même forme des grains mais avec une taille plus petite, ce qui peut être expliqué par un éclatement des grains regroupés pour les hautes températures, ce qui est en bon accord avec le résultat obtenu par l'observation MEB. La rugosité de surface des couches dépend de la température de recuit. En effet, la couche de ZnO traitée à 500°C présente une valeur de rugosité moyenne quadratique (RMS) d'environ 28 nm qui croit et atteint 134 nm pour une température de 800°C, puis diminue à 17 nm quand la température de recuit atteint 1000°C.



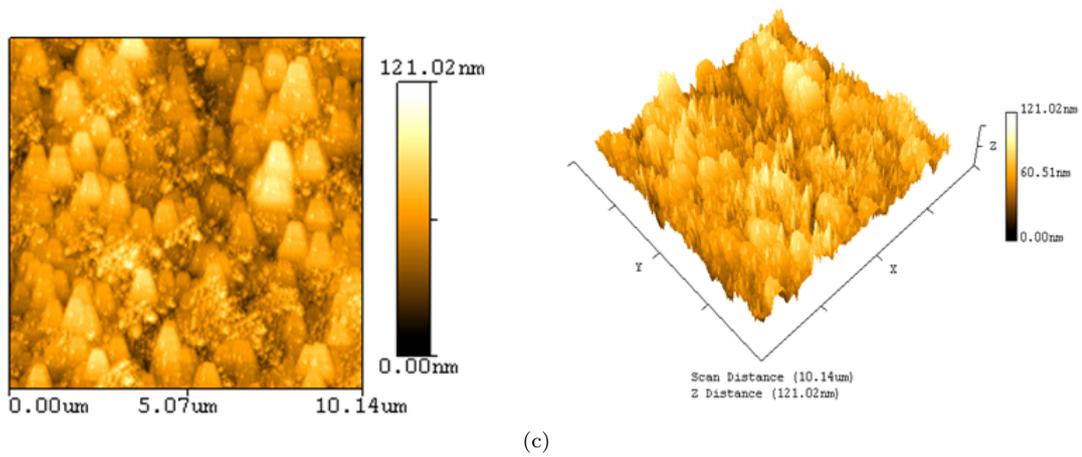


Fig. III.20 – Images AFM des couches minces de ZnO dopées Al (2D gauche à et 3D à droite) et traitées à : 500°C (a), 800°C (b) et 1000°C (c)

Les figures (III.21 page suivante) et (III.22 page suivante) représentent respectivement la taille de grains et le facteur de rugosité en fonction de la température de traitement. Plusieurs résultats selon [149–152]. ont trouvé que le facteur de rugosité RMS varie proportionnellement avec la taille des grains. On remarque que la valeur pour chacun des deux paramètres (taille de grains et rugosité) augmente lorsqu'on passe de 500 à 800°C (seuil summum) puis elle diminue malgré l'augmentation de la température.

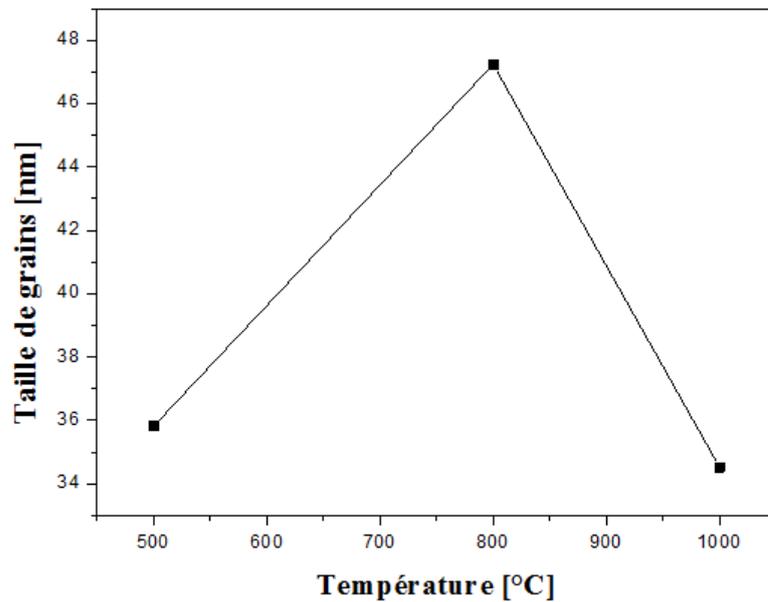


Fig. III.21 – Variation de la taille des grains en fonction de la température de recuit

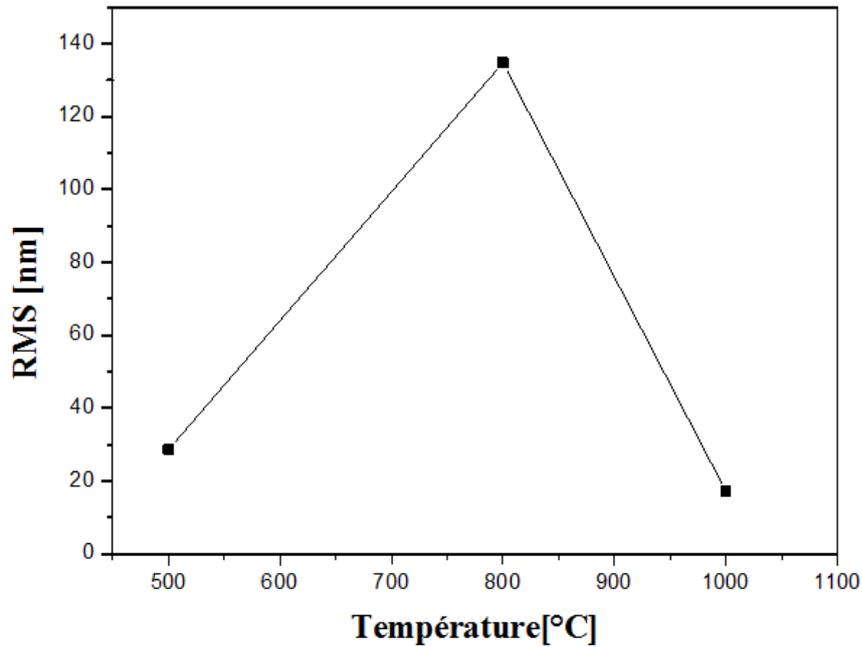


Fig. III.22 – Variation de facteur de rugosité en fonction de la température de recuit

III.4.1.4 Photoluminescence

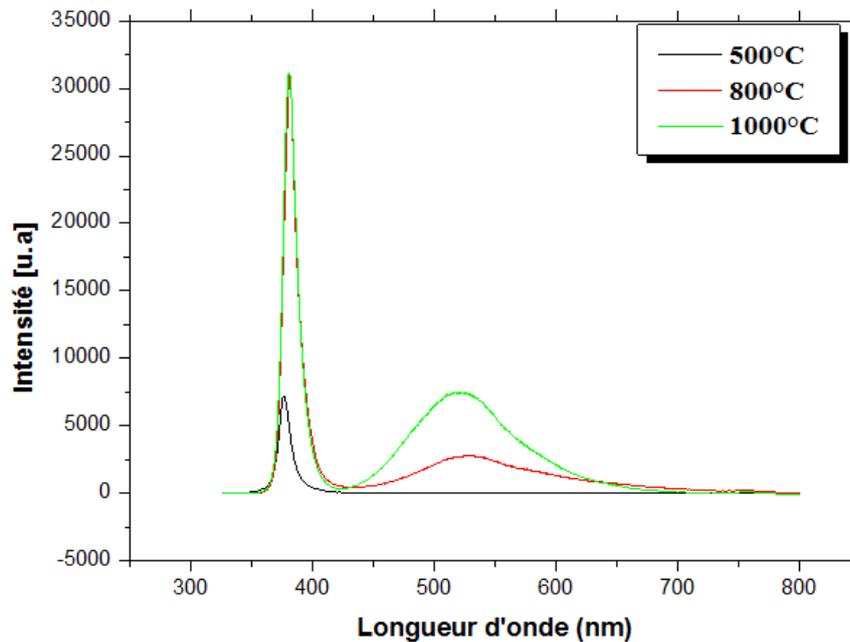


Fig. III.23 – Spectres de photoluminescence des couches de ZnO dopées Al et traitées à différentes températures

La figure (III.23) représente les spectres de photoluminescence des couches minces de ZnO dopées 3% Aluminium et traitées à différentes températures (500, 800 et 1000°C). Nous remarquons dans tous les spectres, la présence de deux pics. Le premier situé à 380 nm qui correspond à la transition bande à bande ou l'émission excitonique (NBE) [153,154] et le deuxième situé à 530 nm est due aux émissions attribuées aux défauts de ZnO comme les lacunes d'oxygène et les interstitiels de Zn [29]. L'intensité des deux pics croît proportionnellement avec la température de traitement ; la croissance

d'émission bande à bande signifie que les films ont une meilleure qualité cristalline [142, 155, 156], alors que l'augmentation de l'émission verte peut être expliquée par l'augmentation du nombre des défauts des lacunes d'oxygènes dû à l'exodiffusion de ce dernier.

III.4.1.5 Mesure par Effet Hall

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la conductivité électrique, la concentration de porteurs de charges et la mobilité sont déterminées par des mesures d'effet Hall à température ambiante.

La figure (III.24) présente les différentes propriétés électriques des couches minces de ZnO dopées Al et traités à différentes températures (500, 800 et 1000°C). On remarque que les valeurs de la mobilité (μ) et de la concentration (n) des porteurs de charge des films déposés croient proportionnellement avec la température de recuit, tandis que les valeurs de la résistivité (ρ) sont inversement proportionnelles. La concentration de porteurs est plus élevée par rapport au ZnO non dopé (10^{13} cm^{-3}), qui peut être due à la substitution des ions d'aluminium Al^{3+} dans la structure cristalline de ZnO donnant plus d'électrons libres. La diminution de résistivité est due à l'augmentation de la concentration de porteurs, de la mobilité. La meilleure cristallinité de couches minces traitées à des températures plus élevées et leurs microstructures denses ainsi que la taille de grains observés respectivement par diffraction des rayons X et MEB peuvent aussi contribuer à l'amélioration de la conductivité. L'amélioration de la structure cristalline et l'augmentation de la taille des grains est causée par l'augmentation de la température de recuit.

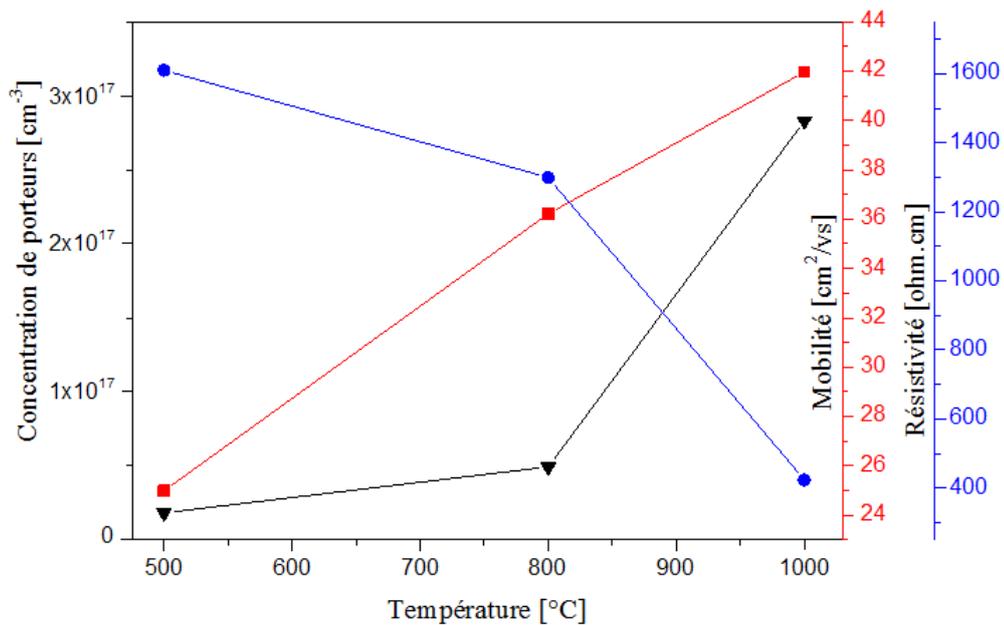


Fig. III.24 – Variation des propriétés électriques des couches minces ZnO dopées Al en fonction de la température de recuit

III.5 Caractérisation des couches minces de ZnO dopées mercure

III.5.1 Diffraction des rayons X

La figure (III.25 page ci-contre) montre les diagrammes de diffraction de tous les films de ZnO dopés avec différents teneurs de mercure. On remarque que tous les films sont polycristallins avec une structure hexagonale de type wurtzite. Les trois pics (100), (002) et (101) caractéristiques de ZnO dopé Hg sont observés où l'intensité la plus élevée pour tous les films déposés est associée au pic (002). Ce résultat implique que les films présentent une orientation préférentielle le long de plan (002). La cristallinité des films est fortement dégradée avec l'augmentation de la teneur en mercure sans présence des pics caractéristiques de mercure ou d'oxyde de mercure sur ces diagrammes DRX. Plusieurs auteurs ont trouvé les mêmes résultats (i.e. dégradation de la structure cristalline avec les dopants) [157–160] mais malgré l'augmentation de la teneur en Hg, la structure hexagonale de ZnO est toujours présente, ce qui implique un effet minime de l'Hg sur la structure de ZnO.

Les angles de diffraction (2θ) et les intensités du pic dominant (002), la largeur à mi-hauteur et les paramètres de mailles pour les différents teneurs en mercure sont données dans le tableau (III.6). Par comparaison des valeurs des paramètres de maille de ZnO massif ($a = 3.25\text{Å}$ et $c = 5.207\text{Å}$) avec ceux de ZnO dopé Hg, on constate que les changements des valeurs de ces paramètres sont dues au dopage par les ions Hg^{2+} dans la matrice du ZnO.

Taux de dopage	(hkl)	2θ (degré)	FWHM (degré)	Intensité (u.a)	Taille de cristallites (nm)	RMS (nm)	a (Å)	c (Å)	σ (Gpa)
1%	(002)	34.388	0.249	1811.4	34.82	33.25	3.268	5.211	-0.179
3%	(002)	34.3	0.258	1765.4	33.60	17.86	3.266	5.218	-0.492
5%	(002)	34.304	0.266	803.66	32.51	37.74	3.263	5.224	-0.761

Tab. III.6 – Quelques paramètres structuraux des films minces de ZnO dopées Hg

En comparant la position du pic de diffraction dominant avec le ZnO non dopé, on remarque qu'il présente un décalage vers les angles faibles. Ce décalage peut être expliqué par la différence de tailles du rayon ionique du Hg^{2+} (1,01 Å) avec celui de Zn^{2+} (0,74 Å) [161, 162]. De plus les spectres de diffraction révèlent qu'il n'y a pas de ségrégation de mercure en ZnO. Ces résultats confirment l'incorporation de l'Hg avec succès dans la matrice de ZnO, ce qui indique que les atomes de mercure peuvent occuper les sites de substitution dans la matrice hôte du ZnO [122, 163].

Le signe négatif des valeurs de contraintes calculées par la formule de l'équation ((II.3) du chapitre 2) [111]) (cf. tableau III.6), indique que c_{film} est supérieur à c_0 , ce qui implique que les cristallites sont dans un état de contrainte compressive. De plus, la valeur de la contrainte croît proportionnellement avec la teneur de dopage provoquée par la substitution des ions dopants de Zn^{2+} .

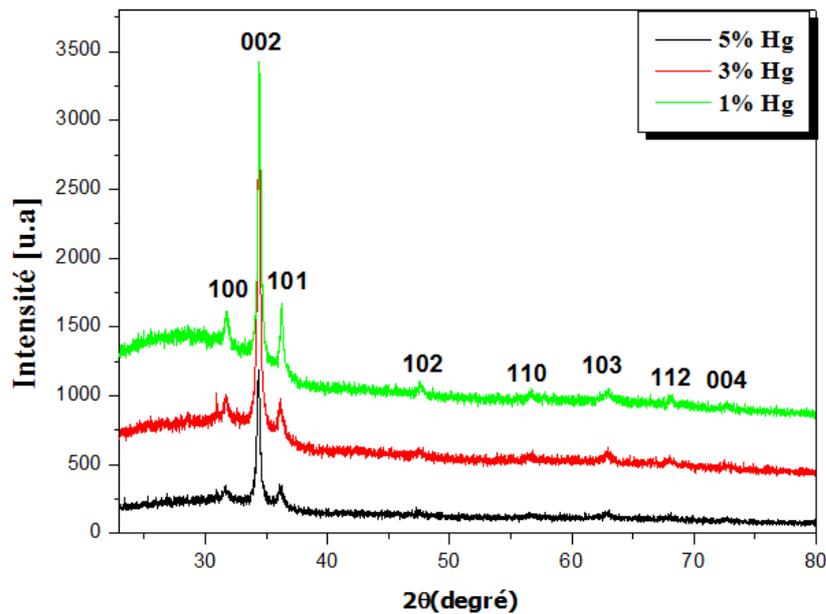


Fig. III.25 – Spectres de DRX pour les couches minces ZnO dopées Hg

Le tableau (III.6) regroupe les valeurs de la taille des cristallites (D) des films pour les orientations préférentielles en utilisant l'équation de Scherrer [112]. Elle est inversement proportionnelle à la teneur en Hg (cf. figure III.26).

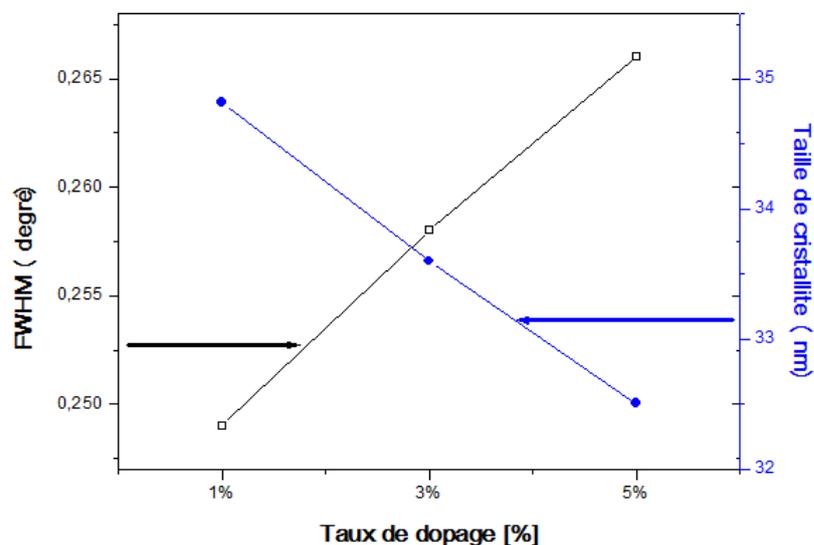
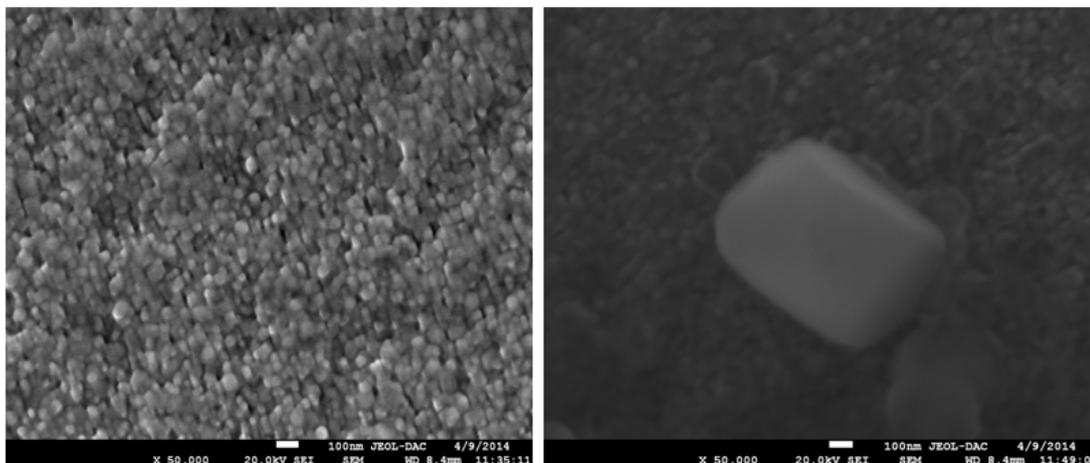


Fig. III.26 – Variation de FWHM et la taille des cristallites en fonction du taux de dopage

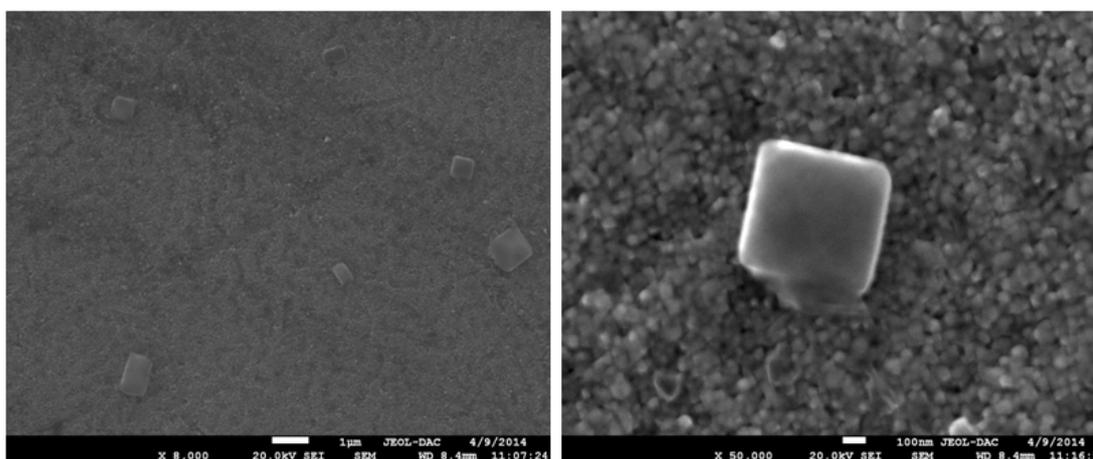
III.5.2 Microscopie électronique à balayage

La micrographie MEB des films de ZnO dopés mercure à 1, 3 et 5% est indiquée dans la figure (III.27 page ci-contre). Ces images montrent que tous les films ont une structure homogène et dense sans présence de pores ; de plus, pour un faible grossissement (ceux de la gauche), les couches réalisées avec un dopage de 3% ont une structure de réseau à rides. En outre, on peut voir clairement l'influence de l'incorporation de Hg sur la morphologie de la surface du film de ZnO des particules

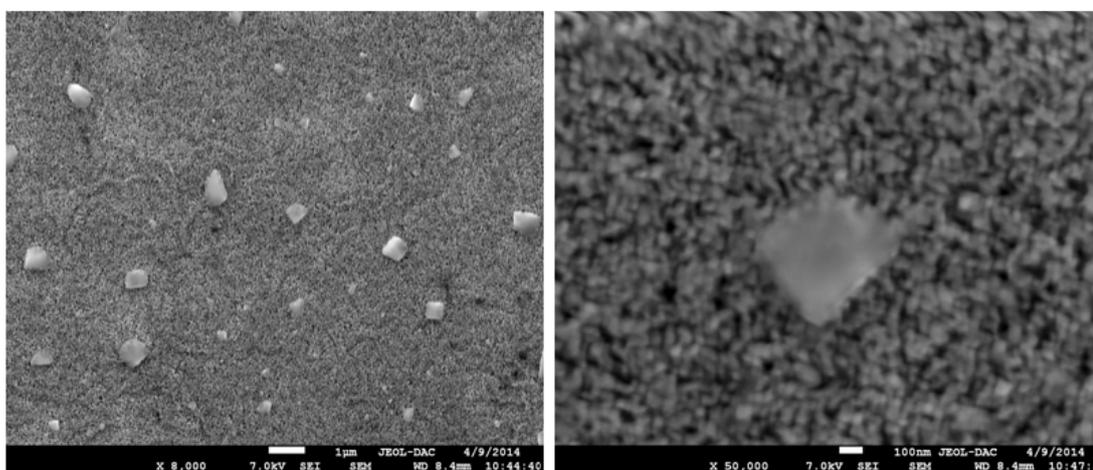
de forme cubique apparaissent sur la surface qui sont de plus en plus nombreuses quand le taux de dopage est plus élevé. La formation de la forme cubique peut être due au fait que les atomes de Hg ont une structure cristalline rhomboédrique.



(a)



(b)



(c)

Fig. III.27 – Images MEB des couches minces de ZnO dopées Hg : 1% (a), 3% (b) et 5% (c)

En ce qui concerne la taille des grains, les images MEB à fort grossissement (ceux de la droite) montrent pratiquement la même taille quelque soit le taux de dopage, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par DRX.

III.5.3 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

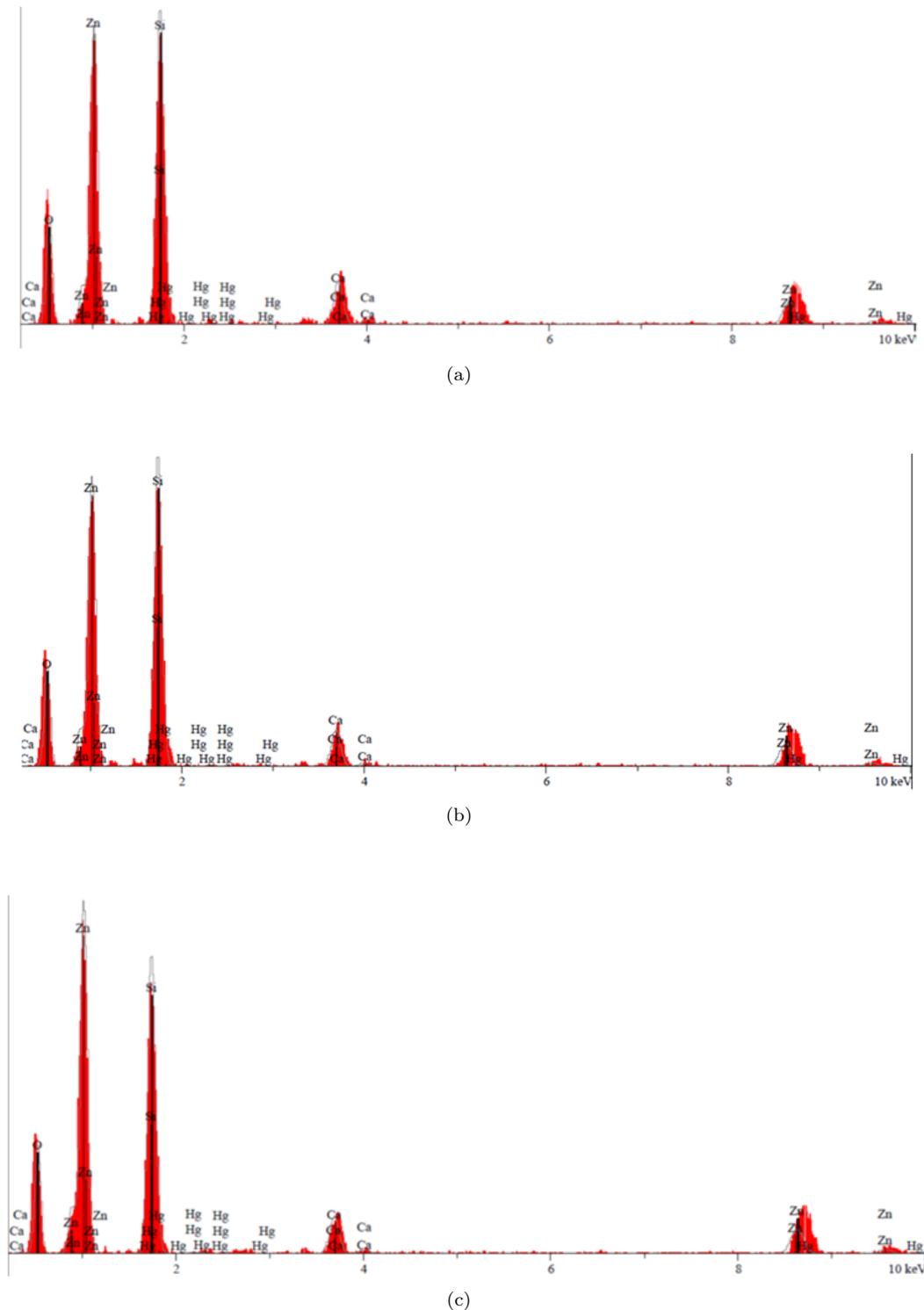


Fig. III.28 – Constitution chimique et spectres EDS des couches minces de ZnO dopées Hg : (a) : 1% (a), 3% (b) et 5% (c)

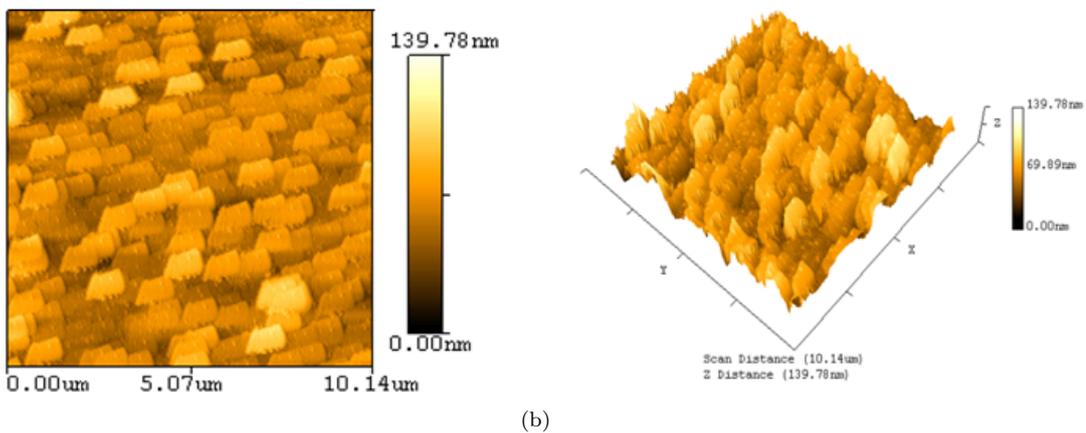
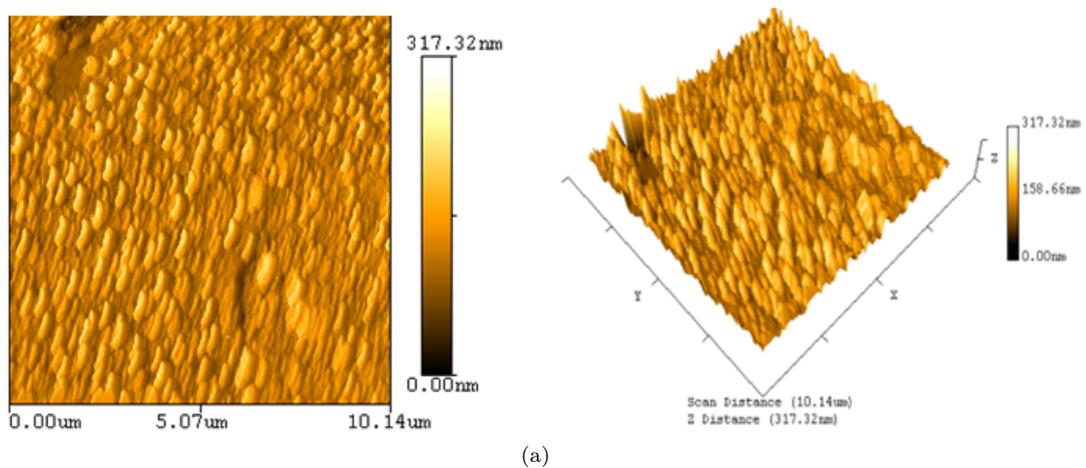
Les spectres EDS réalisés sur des films de ZnO dopés mercure avec différentes teneurs (1, 3 et 5%) déposés sur des substrats de verre sont représentés sur la figure (III.28). La présence de deux principaux pics très intenses (Zn et O caractérisent le ZnO) sont observés, en plus du pic relatif à l'Hg de plus faible intensité, ce qui confirme l'incorporation des atomes de mercure dans la matrice de ZnO.

La présence des pics de Ca et Si est due à la composition de la lame de verre utilisée comme substrat pour les dépôts.

III.5.4 Microscope à force atomique (AFM)

La figure III.29 représente les images AFM des couches minces de ZnO dopées Hg. Les analyses sont effectuées sur une zone de $10 \times 10 \mu m^2$. La première remarque à faire est que tous les films ont une structure dense et rugueuse et que la forme des grains change avec le taux de dopage, tandis que le facteur de rugosité diminue avec une augmentation du dopage de 1 à 3% puis il augmente quand le taux passe à 5%.

Le changement de la forme et de la valeur du facteur de rugosité peut être expliqué par la présence des particules cubiques observées par MEB qui sont plus nombreuses avec une teneur de 5% en mercure (cf. figure III.30 page suivante).



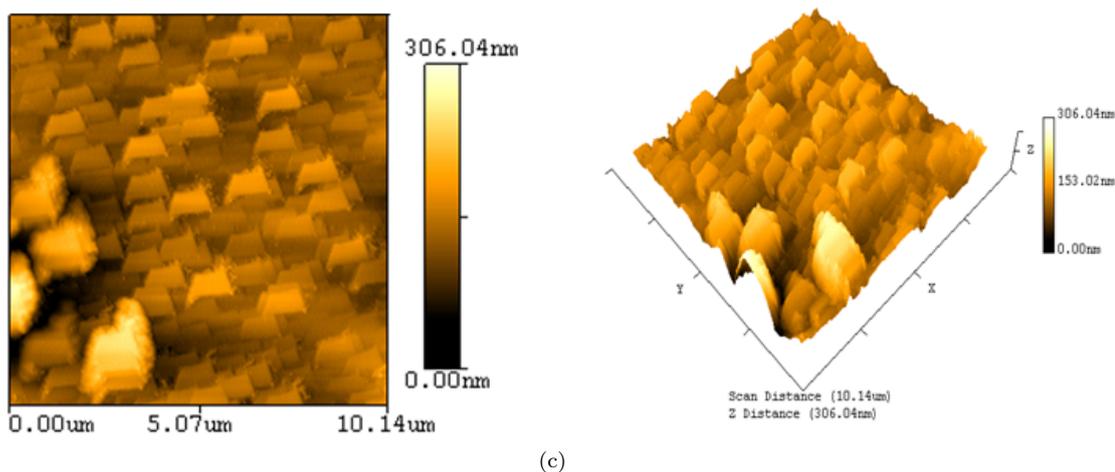


Fig. III.29 – Images AFM (2D à gauche et 3D à droite) des couches minces de ZnO dopées Hg (a) : 1%, (b) : 3% et (c) 5%

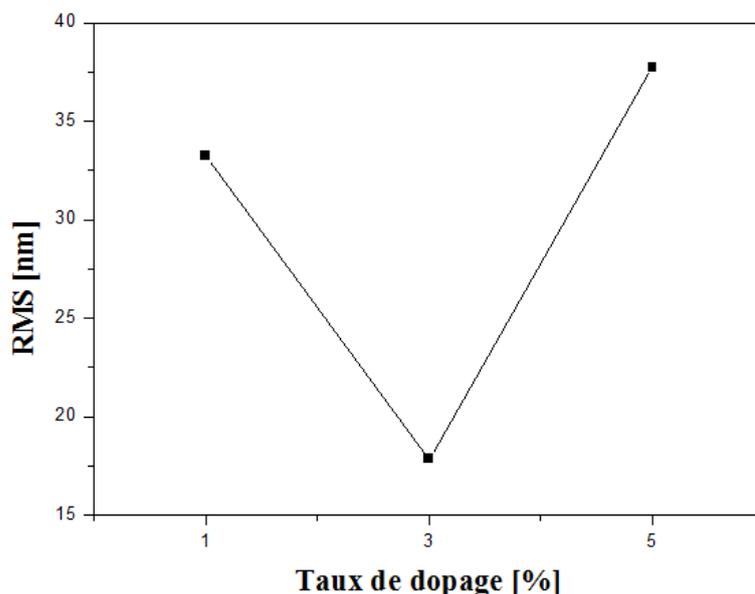


Fig. III.30 – Variation du facteur de rugosité en fonction du taux de dopage

III.5.5 Spectroscopie UV-Visible

Les spectres de transmission pour les couches minces de ZnO dopées Hg par différentes teneurs (1, 3 et 5%), déposées sur un substrat de verre et traités à 500 °C sont reportés sur la figure (III.31 page suivante). Les mesures sont obtenues à température ambiante dans la gamme de longueur d'onde 250 - 800 nm. Toutes les couches montrent une grande transparence supérieure à 70% dans le domaine du visible. La décroissance brutale de la transmission T dans le proche-ultraviolet correspond à un seuil d'absorption entre 350 et 380 nm ($E_g = 3.2$ eV).

Selon les résultats reportés sur le tableau (III.7 page ci-contre), nous pouvons constater que la plus grande transmittance est obtenue pour un dopage de 3%. Ce résultat peut être expliqué par la nature de la surface des films préparés avec ce dopage (rugosité de 17.86 nm). Plus la surface est moins rugueuse, plus la transmittance est meilleure.

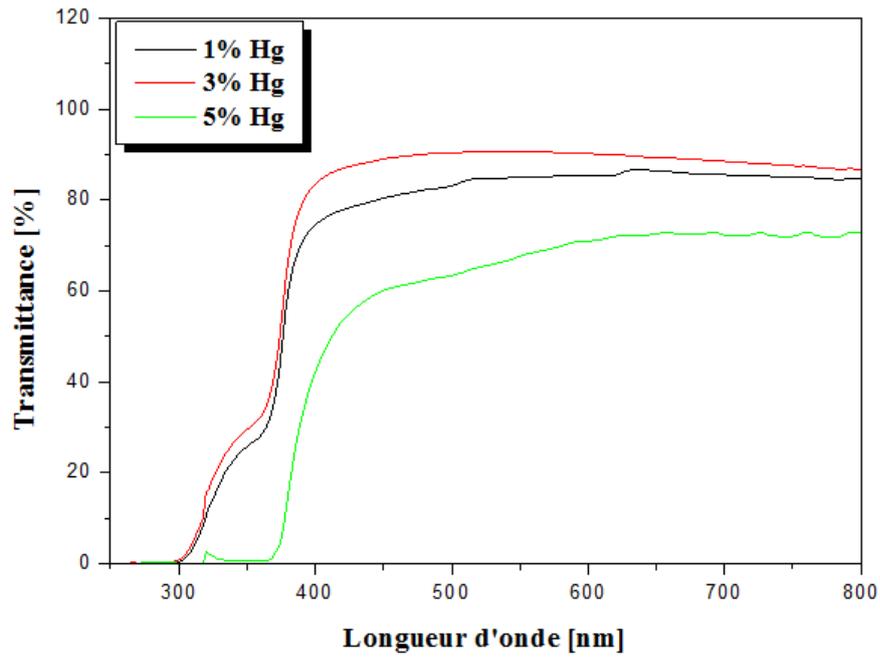


Fig. III.31 – Spectres de transmission des couches minces de ZnO dopées Hg

Taux de dopage [%]	Energie de gap [eV]	Transmittance [%]
1	3.24	85.17
3	3.23	88.34
5	3.28	72.11

Tab. III.7 – Quelques paramètres optiques de ZnO dopé Hg

L'énergie de la bande interdite (E_g) est déduite de la formule de Tauc [137]. De la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ et par extrapolation à $\alpha h\nu = 0$, nous déduisons la valeur de E_g (cf. figure III.32).

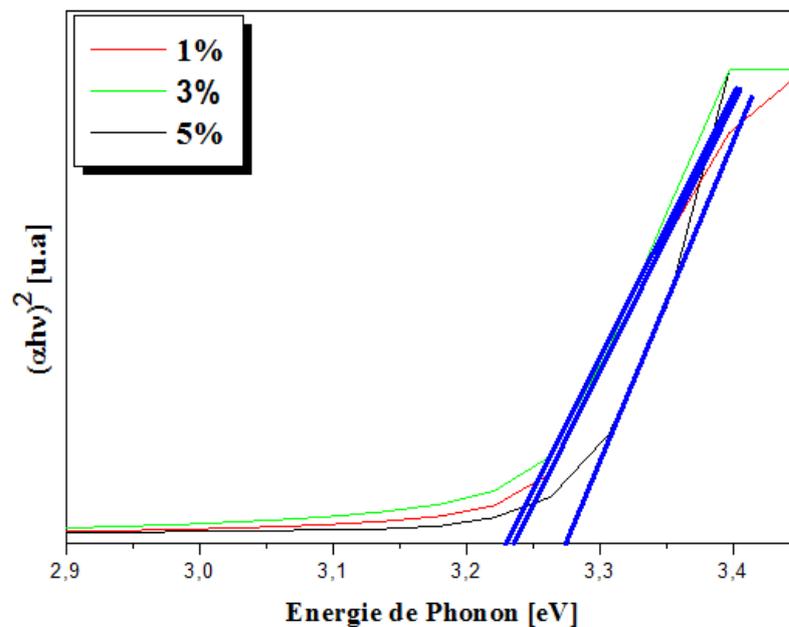


Fig. III.32 – $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de ZnO dopées Hg

On remarque que l'énergie de gap varie avec le changement de dopage, elle est maximale pour

une teneur en mercure de 5%. Pour les teneurs de 1 et 3%, on constate pratiquement les mêmes valeurs (cf. tableau III.7 page précédente).

Les résultats de mesure de transmittance et de l'énergie de gap obtenus dans le cadre de cette étude sont en bon accord avec ceux obtenus par les auteurs de la référence [122] qui eux aussi ont trouvé que la transmittance la plus élevée est obtenue avec une teneur de dopage en mercure de 3% et que la valeur de l'énergie de gap des couches dopées Hg est inférieure à celle de ZnO non dopé.

III.5.6 Spectroscopie Raman

La figure (III.33) présente les spectres Raman des couches minces de ZnO dopées Hg pour différentes teneurs (1, 3 et 5%). On constate la présence de deux pics situés à 99 cm^{-1} et 438 cm^{-1} , dont le premier correspond à une vibration de type $E_2(\text{low})$ liée à la fréquence de phonons de la structure wurtzite de ZnO [145,164] et le deuxième correspond à un mode de vibration de type $E_2(\text{high})$ principalement associé à des vibrations de sous-réseau d'oxygène indiquant une structure hexagonale de ZnO des couches minces déposées [165]. Il est à noter que les deux pics sont plus intenses dans le cas d'une teneur en mercure à 1% justifié par la présence du mode $E_2(\text{high})$ lié à une meilleure cristallinité des couches préparées avec le taux 1% de Hg. Tout ceci confirme les résultats obtenus par diffraction [156,166].

De plus, on remarque qu'il n'y a pas des raies de mercure dans les spectres Raman. L'absence des modes caractéristiques de vibration de mercure dans ces spectres révèle qu'il n'y a pas de ségrégation de ce matériau dans le ZnO. Ceci indique la possibilité d'occupation des sites de substitution de la matrice de ZnO par les atomes de mercure [163].

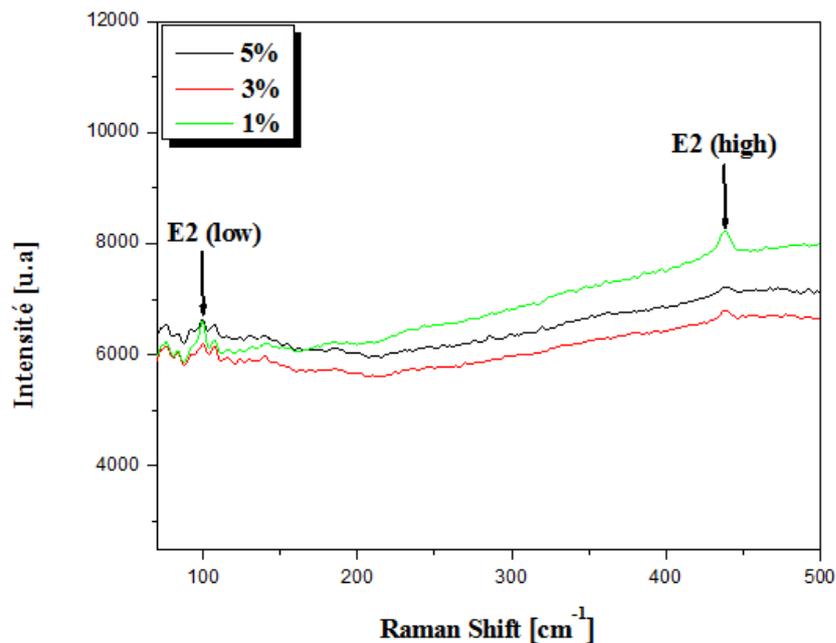


Fig. III.33 – Spectres Raman des couches de ZnO dopées Hg.

III.5.7 Mesure par Effet Hall

La figure (III.34) illustre la variation de la résistivité (ρ), la concentration de porteurs (n), et la mobilité (μ) en fonction du taux de dopage de mercure (1, 3 et 5%). On observe que la résistivité a été influencée par la teneur de dopage Hg au cours de la croissance du film. La diminution de la résistivité peut être directement attribuée à l'effet de l'incorporation des ions de Hg dans le réseau de ZnO. On constate que la concentration de porteurs de charges (n) croît avec l'augmentation du taux de Hg tandis que la mobilité diminue. Ce phénomène peut être expliqué par les interactions entre les porteurs de charges et les centres de diffusion qui sont les vibrations des atomes, les dislocations, les joints de grains, les impuretés ionisées et les impuretés neutres.

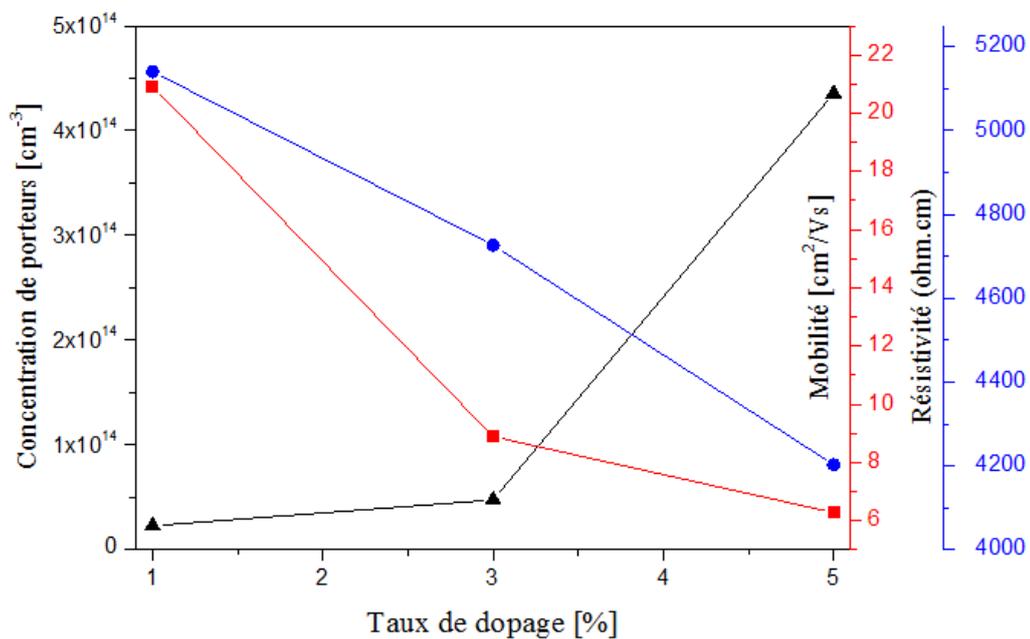


Fig. III.34 – Variation des propriétés électriques des couches minces ZnO dopées Hg en fonction du taux de dopage

III.6 Couches minces de ZnO codopées Al/Hg

III.6.1 Diffraction des rayons X

La figure (III.35 page 93) schématise les diagrammes de diffraction de l'ensemble des films de ZnO codopés mercure/aluminium à 3% d'Al et différentes teneurs de Hg (1, 3, 5 et 10%). On remarque que tous ces films sont polycristallins et ont une structure hexagonale de type wurtzite avec l'apparition des trois pics (100), (002) et (101) caractéristiques de ZnO. Pour les films minces dopés 3, 5 et 10%, le pic le plus intense est (002), alors que pour une teneur de 1% en Hg, on a un seul pic (002). Ce résultat implique que les films présentent une orientation préférentielle le long de l'axe c. L'intensité du pic dominant (002) diminue avec l'augmentation du dopage qui peut s'expliquer par l'apparition d'autres pics (100) et (101) c'est-à-dire : soit une croissance selon

plusieurs orientations cristallographiques ou une dégradation de la cristallinité des films à cause de dopage. De plus, aucun pic caractéristique d'aluminium, d'oxyde d'aluminium, de mercure ou d'oxyde de mercure n'est observé sur ces diagrammes. L'angle de diffraction (2θ) du pic dominant (002), son intensité ainsi que la largeur à mi-hauteur et les paramètres de mailles pour les différents teneurs en mercure sont données dans le tableau (III.8. Par comparaison des valeurs des paramètres de maille de ZnO pur ($a = 3.25 \text{ \AA}$ et $c = 5.207 \text{ \AA}$) avec ceux de ZnO codopés Al/Hg, on constate que ces valeurs sont supérieures et ces changements sont dues au dopage des ions Hg^{2+} et Al^{3+} dans la matrice du ZnO. On constate aussi que les valeurs des paramètres de maille trouvées dans le cas du dopage en Hg (cf. tableau III.6 page 83) sont plus élevées par rapport à ceux calculés dans le cas du codopage Al/Hg (cf. tableau III.8), ceci peut être expliqué dans le cas de dopage en Hg par une dilatation de la maille du ZnO suite à une substitution de Hg^{2+} de rayon atomique plus grand ($1,01 \text{ \AA}$), alors que pour un codopage Al/Hg, nous avons deux phénomènes : une dilatation pour la substitution de Hg^{2+} et une contraction pour le substitution de Al^{3+} de rayon ionique plus petit ($0,53 \text{ \AA}$). Le décalage de la position (2θ) du pic de diffraction dominant (002) vers les angles faibles persiste dans le cas de codopage mais avec des valeurs plus réduites en raison de la présence des ions Al^{3+} dans la matrice du ZnO).

Taux de dopage %	(hkl)	2θ (degré)	FWHM (degré)	Intensité (u.a)	Taille de cristallites (nm)	RMS (nm)	a (\AA)	c (\AA)	σ (Gpa)
1	(002)	34.417	0.365	2382	23.76	24.76	X	5.208	-0,044
3	(002)	34.393	0.221	2622	39.25	37.7	3.255	5.211	-0.179
5	(002)	34.354	0.311	2543	27.89	13.7	3.265	5.217	-0.447
10	(002)	34.325	0.287	1158	30.22	15.53	3.268	5.222	-0.671

Tab. III.8 – Quelques paramètres structuraux des films minces de ZnO codopés Hg/Al

Les valeurs des contraintes pour le codopage (cf. tableau III.8) calculées par la formule de l'équation (II.3) du chapitre 2) [111]) sont négatives. Les cristallites sont donc dans un état de contrainte compressive. Notons que les valeurs des films minces de ZnO codopées Al/Hg sont plus petites que les films minces de ZnO dopés Hg. Cette diminution est probablement attribuée à la présence des ions Al^{3+} qui ont un rayon ionique inférieur à $0,053 \text{ nm}$.

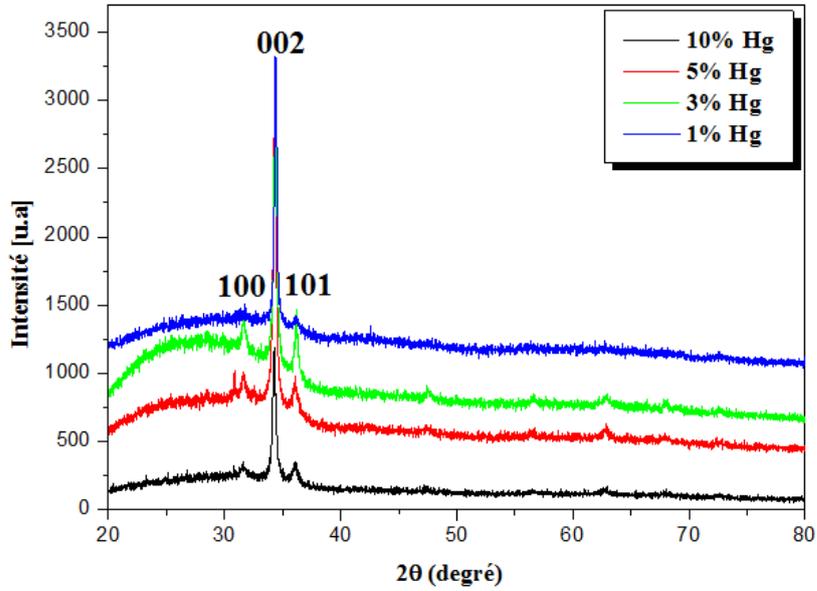
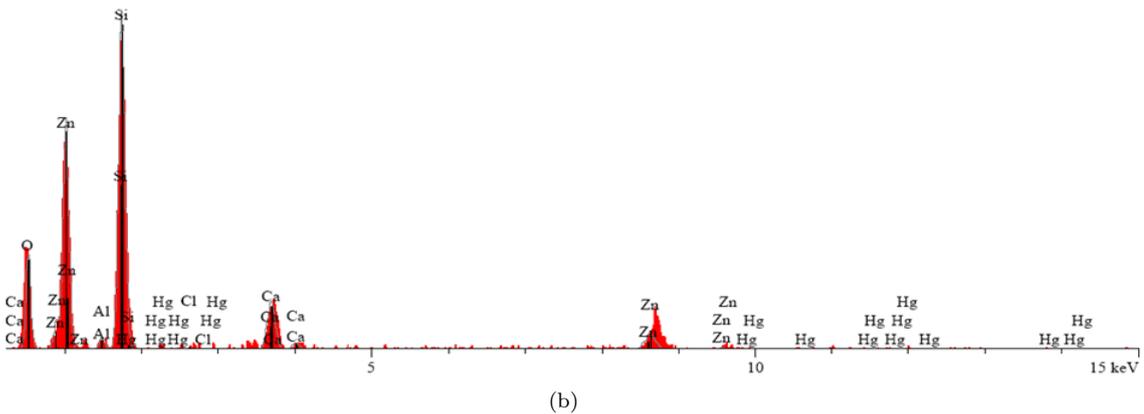
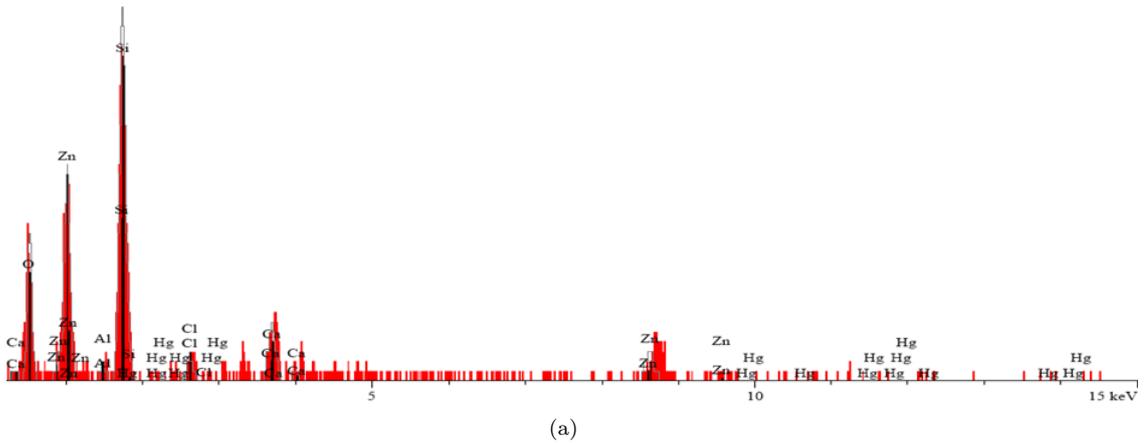
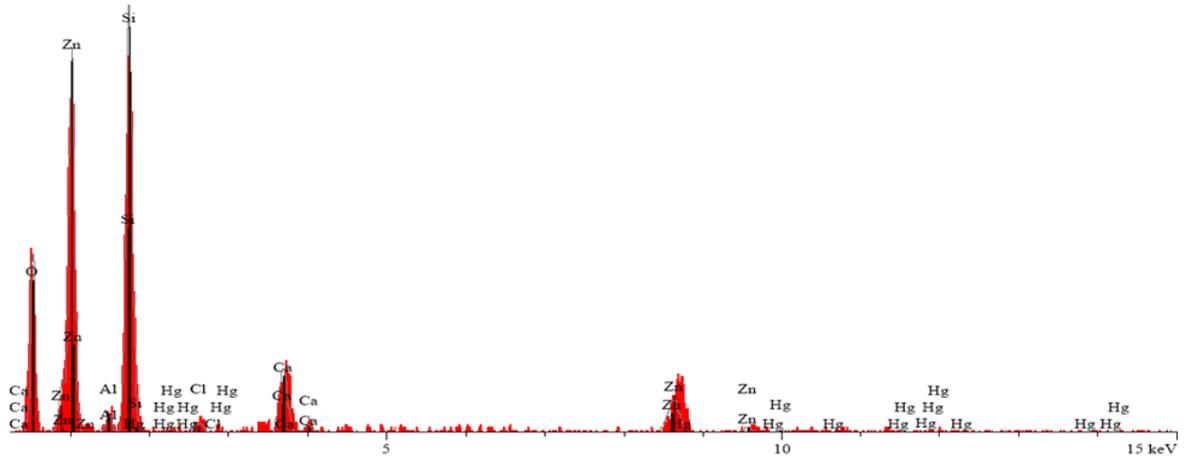


Fig. III.35 – Spectres DRX pour les couches minces ZnO codopées Al/Hg

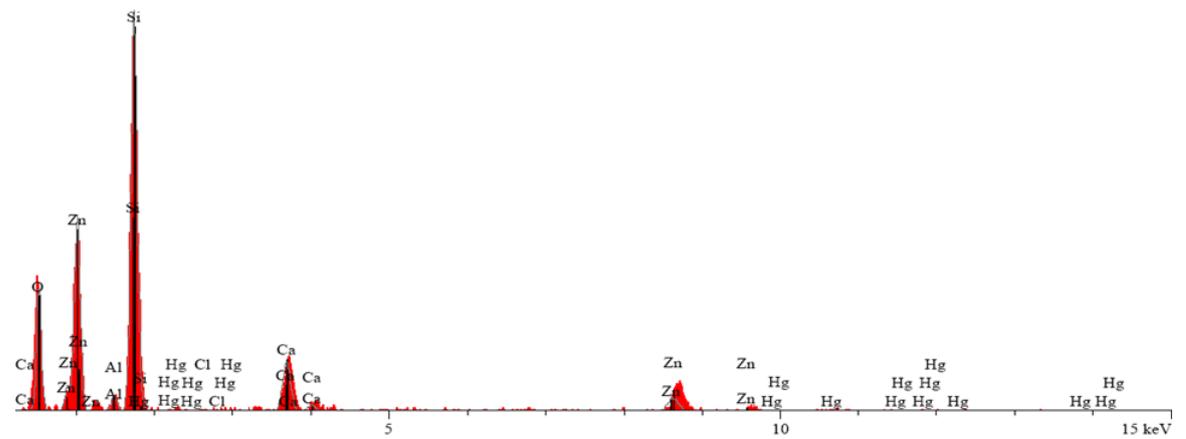
III.6.2 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

Les spectres EDS réalisés sur des films de ZnO codopés Aluminium/Mercure sont représentés sur la figure III.36. Les résultats montrent la présence de deux pics intenses de Zn et d'oxygène (O) qui caractérisent le ZnO et deux d'autres pics à faible intensité relatifs à Al et Hg, ce qui confirme l'incorporation des atomes d'aluminium et de mercure dans la matrice de ZnO.





(c)

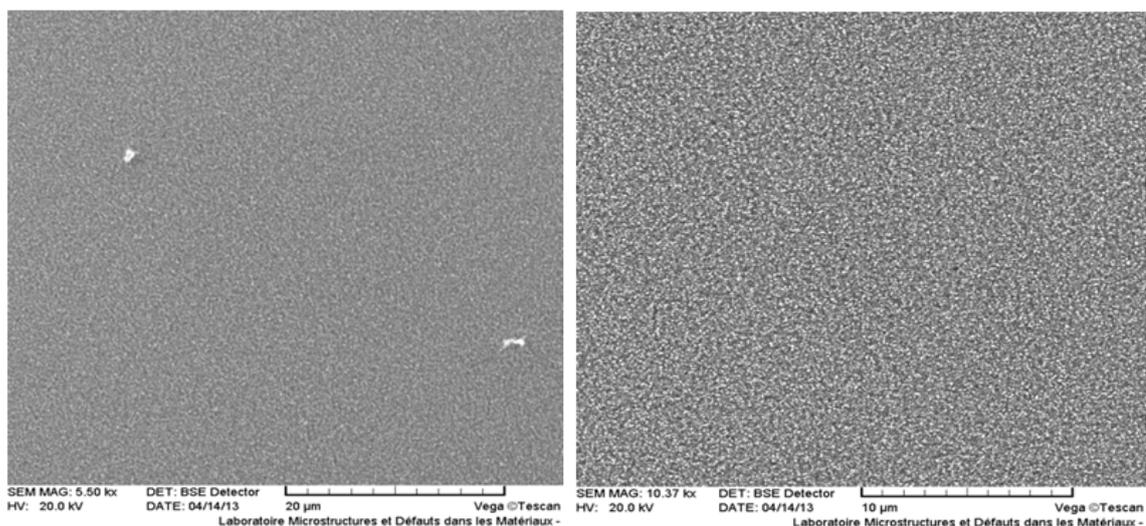


(d)

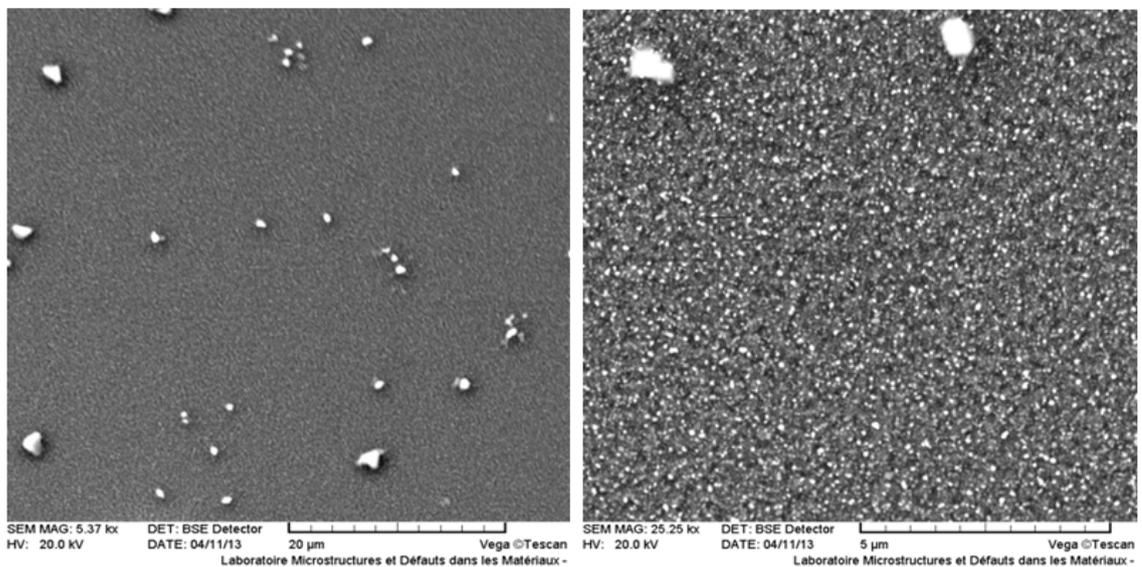
Fig. III.36 – Constitution chimique et spectres EDS des couches minces de ZnO codopées Al/Hg : 1%(a), 3%(b), 5%(c), 10%(d)

III.6.3 Microscopie électronique à balayage

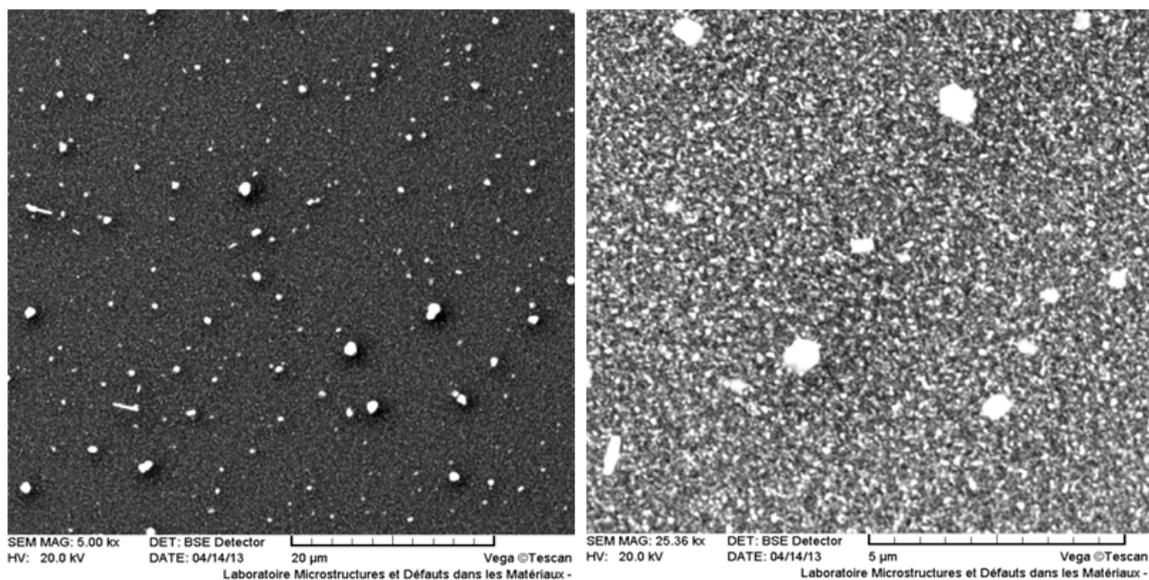
La figure (III.37 page 96) présente les images de la surface des couches minces de ZnO codopées Al/Hg obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). On remarque que la surface des films déposés est homogène et dense sans présence de pores sauf pour les dopages à 5 et 10% avec la présence des grains de forme cubique distribués d'une façon aléatoire qui peuvent être dus à l'incorporation de l'Hg. Ils sont moins nombreux par rapport au dopage en mercure en raison de la présence d'aluminium. On constate aussi que la taille des grains sur les images MEB à fort grossissement (ceux de la droite) est pratiquement la même indépendamment du taux de dopage, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par DRX.



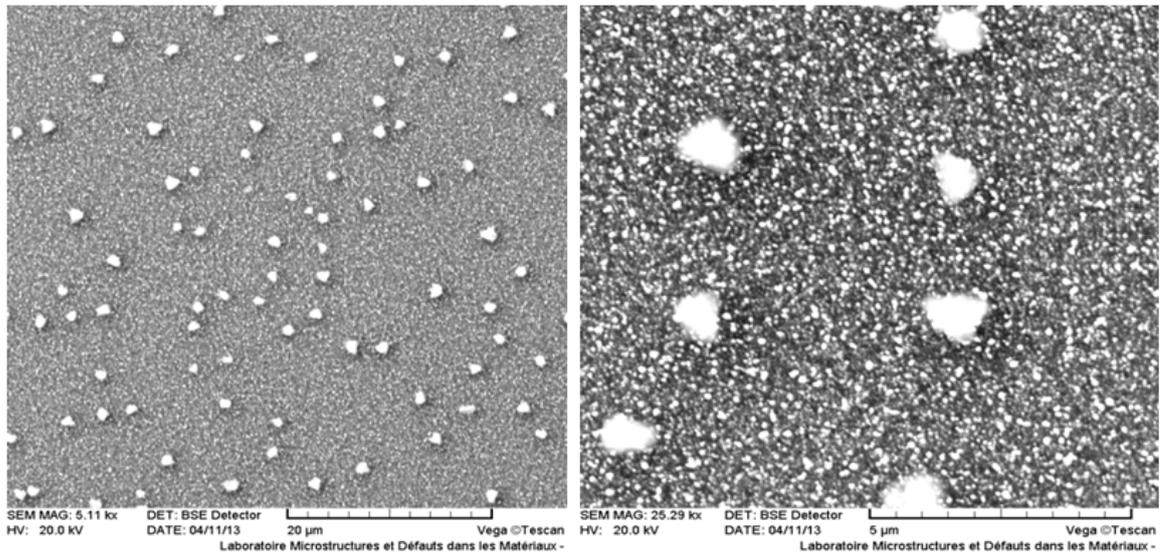
(a)



(b)



(c)

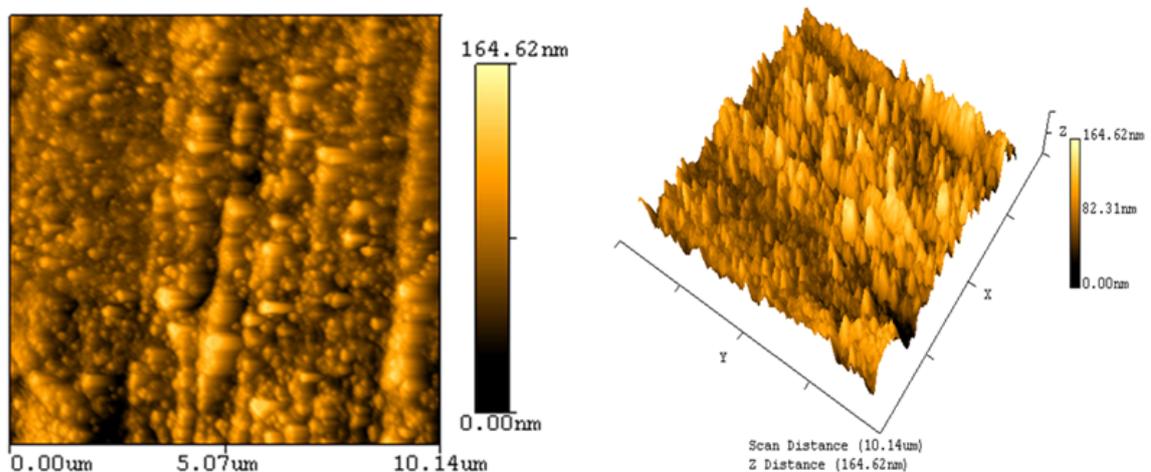


(d)

Fig. III.37 – Images MEB des couches minces de ZnO codopées Al/Hg : 1%(a), 3%(b), 5%(c), 10%(d)

III.6.4 Microscopie à force atomique (AFM)

La morphologie de surface des couches minces de ZnO codopées Al/Hg avec 3% d'aluminium et différents teneurs en mercure (1, 3, 5 et 10%) déposées sur des substrats en verre est analysée par microscope à force atomique sur une zone de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. La dépendance de la taille et la forme des grains ainsi que la rugosité des couches déposées sont mis en évidence par les images AFM illustrées dans la figure (III.38 page suivante). On peut observer sur ces images que la structure des films est dense et rugueuse avec un changement de la taille et la forme des grains en fonction du dopage. Ceci peut être expliqué par la présence des particules cubiques que nous avons observé par MEB pour le dopage de mercure à 5 et 10%.



(a)

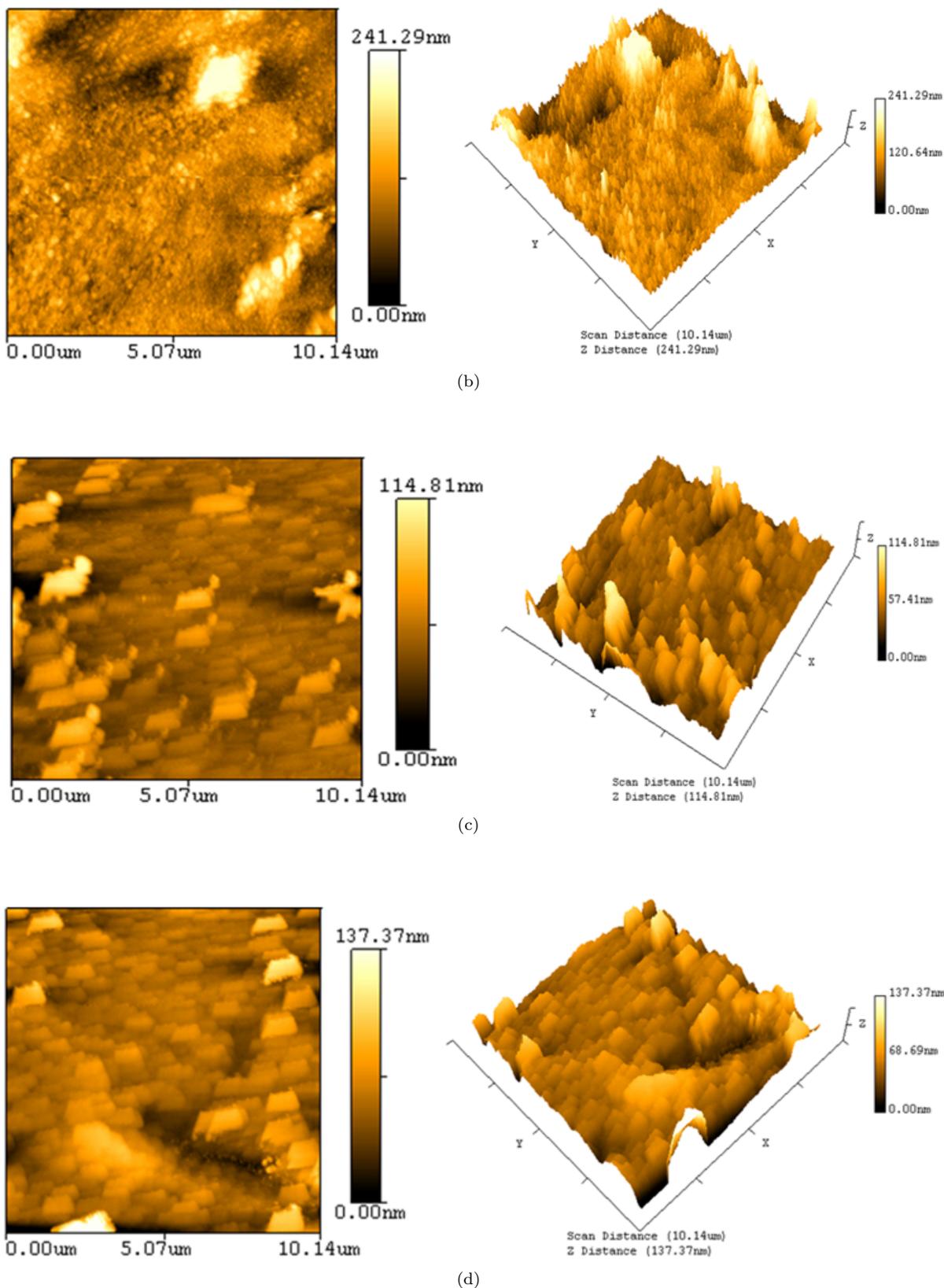


Fig. III.38 – Images AFM (2D à gauche et 3D à droite) des couches minces de ZnO codopées Al/Hg : 1%(a), 3%(b), 5%(c), 10%(d)

Les valeurs de la taille de grains et le facteur de rugosité en fonction de dopage sont indiquées sur le tableau (III.8 page 92) et présentées sur la figure (III.39 page suivante). On peut observer que le facteur de rugosité (RMS) varie proportionnellement avec la taille de grains.

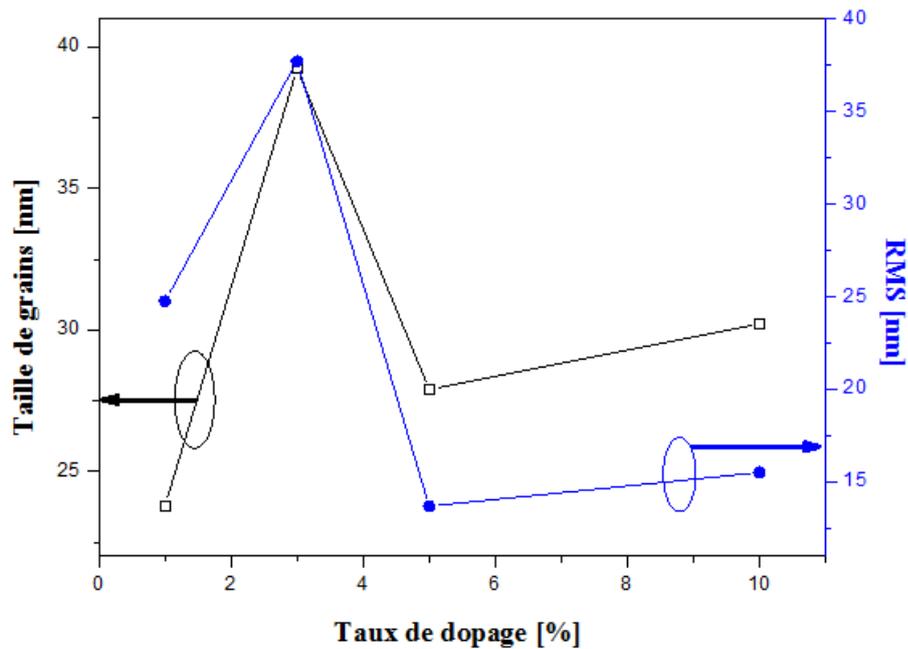


Fig. III.39 – Variation de la taille des grains et le facteur de rugosité en fonction du taux de codopage Hg/Al

III.6.5 Spectrophotométrie UV-Visible

La figure III.40) présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnO codopées Al/Hg pour différentes teneurs en Hg (1, 3, 5 et 10%). Les couches obtenues sont fortement transparentes avec une transmittance supérieure à 80% dans le domaine de visible influencés légèrement par le dopage en entraînant une diminution minimale du gap d'environ 0.10 eV (i.e. de 3.32 à 3.21 eV, cf. tableau III.9 page ci-contre), suite à un décalage de la limite d'absorption vers la région des grandes longueurs d'ondes. Les couches minces de ZnO présentent pratiquement la même transparence que ce soit dans le cas du dopage ou du codopage.

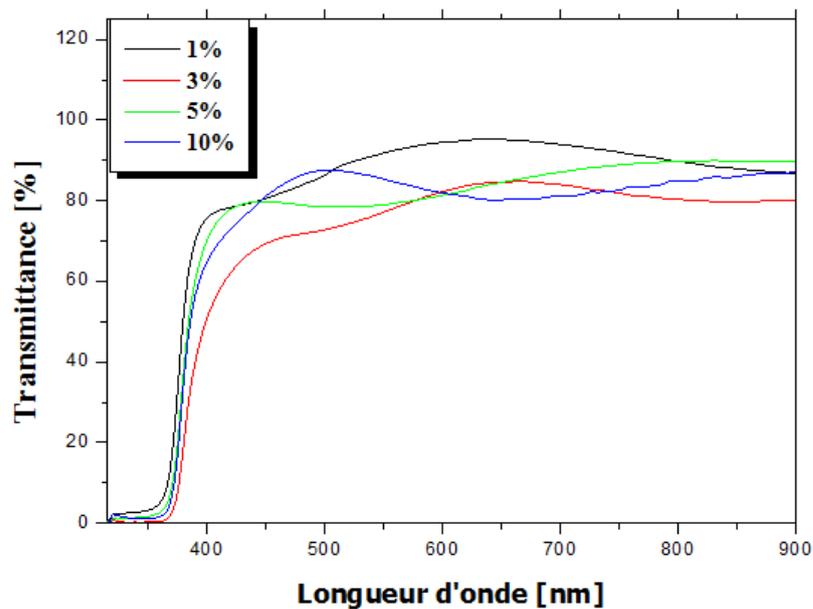
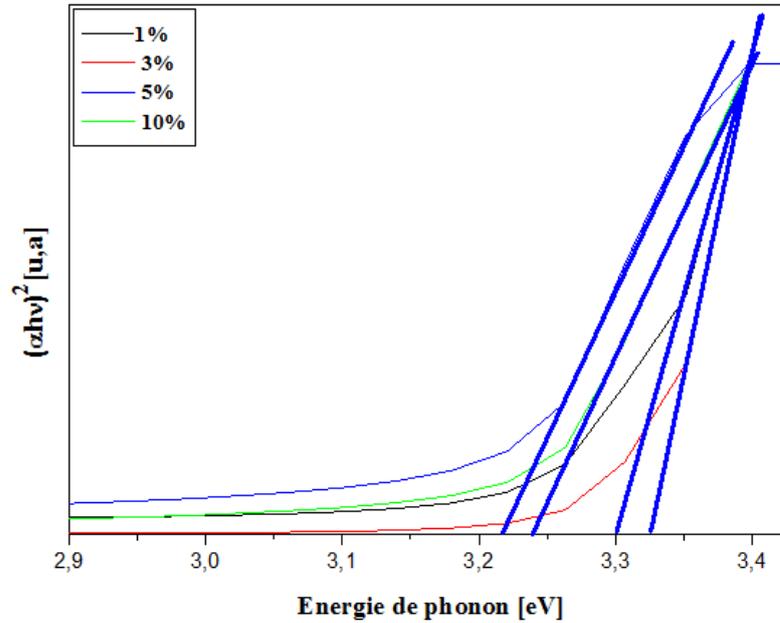


Fig. III.40 – Spectres de transmission des couches minces de ZnO codopées Al/Hg

Taux de dopage [%]	Energie de gap [eV]	Transmittance [%]
1%	3.30	85.17
3%	3.32	80.05
5%	3.21	89.58
10%	3.24	88.10

Tab. III.9 – Quelques paramètres optiques des couches minces de ZnO codopées Al/Hg

L'énergie de la bande interdite (E_g) est déduite de la formule de Tauc [137]. De la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ et puis par extrapolation à $\alpha h\nu = 0$, nous déduisons la valeur de E_g (cf. figure III.41).


 Fig. III.41 – $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches minces de ZnO codopées Al/Hg

III.6.6 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des couches minces de ZnO codopées Al/Hg pour différents teneurs (1, 3, 5 et 10%) sont présentés dans la figure (III.42 page suivante). On constate la présence de deux pics situés à 99 cm^{-1} et 438 cm^{-1} , qui correspondent respectivement à des vibrations de type $E_2(\text{low})$ liée à la fréquence de phonons de la structure wurtzite de ZnO [145, 164] et $E_2(\text{high})$ propre à des vibrations de sous-réseau de l'oxygène montrant une structure hexagonale de ZnO des couches minces déposées [165]. Notons aussi, que l'intensité des pics diminue avec l'augmentation de dopage, ce qui confirme les résultats obtenus en DRX, d'où une meilleure cristallinité avec le taux 1% de Hg.

Une autre remarque à faire et que les spectres Raman caractéristiques des modes de vibration d'Al et Hg n'ont pas des raies d'aluminium ou de mercure montrant la non ségrégation de ces matériaux dans le ZnO, avec la possibilité d'occupation des sites de substitution de la matrice de ZnO par les atomes d'aluminium et de mercure.

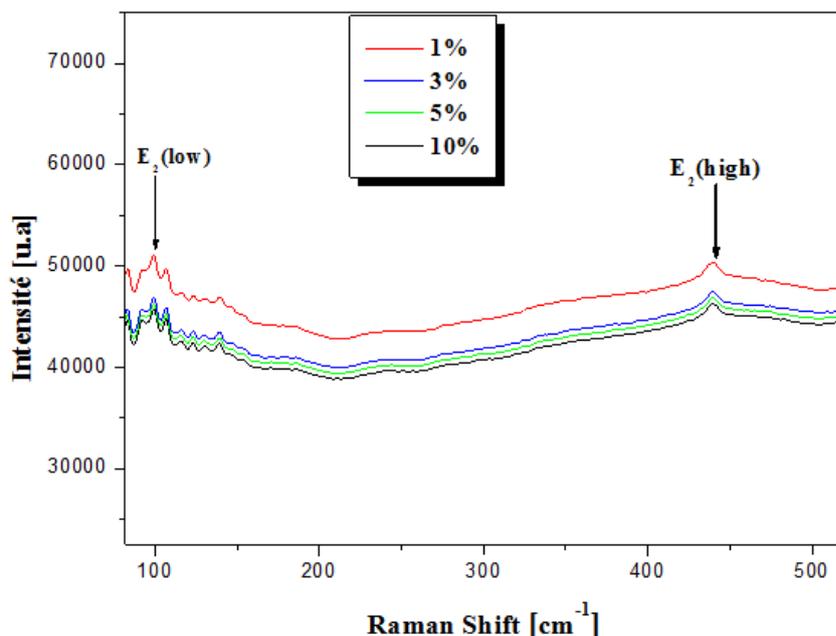


Fig. III.42 – Spectres Raman des couches minces de ZnO codopées Hg/Al

III.6.7 Mesure par effet Hall

La figure (??) représente la variation de différentes propriétés électriques des couches minces de ZnO codopées Al/Hg. On remarque que les valeurs de la résistivité, la concentration de porteurs et la mobilité varient de la même manière que dans le cas de dopage Hg avec une diminution des valeurs de la résistivité et une augmentation de la concentration de porteurs par rapport à ceux trouvés pour le mercure. Ce résultat peut être expliqué par la substitution des ions de Zn^{2+} par les ions Al^{3+} . Chaque substitution de Zn par Al donne un électron libre qui contribuera à la conduction électrique. Pour les concentrations élevées de Hg, la résistivité diminue malgré l'augmentation de la densité de porteurs qui est due à la chute de la mobilité.

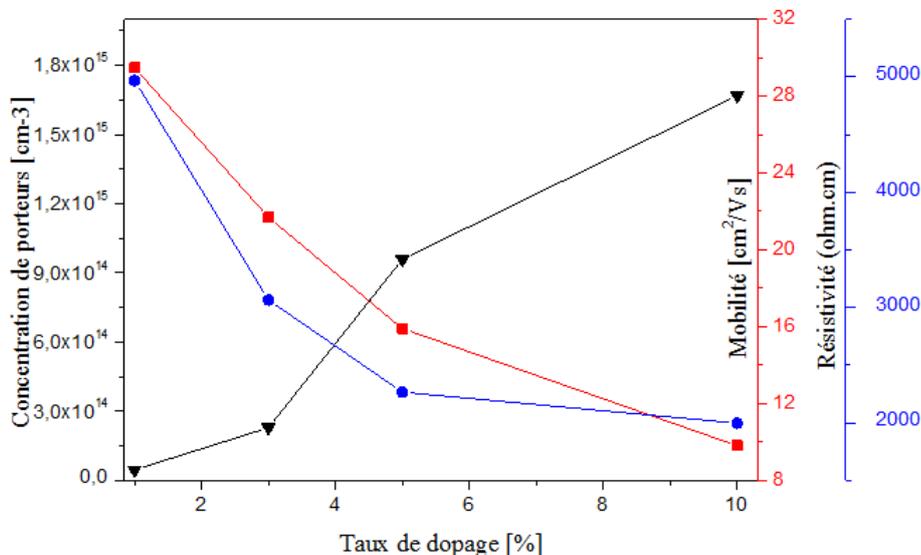


Fig. III.43 – Variation des propriétés électriques des couches minces ZnO codopées Al/Hg en fonction du taux de dopage

III.7 Conclusion

Nous avons pu élaborer des couches minces de ZnO pures selon plusieurs paramètres (solvant, concentration de la solution et la vitesse de tirage), dopés Al à 3% et traitées à différentes températures ou Hg avec différents taux de dopage (1, 3 et 5%) et codopées Al/Hg avec respectivement 3% et 1, 3, 5 et 10%.

Une meilleure cristallinité est obtenue en utilisant le 2-Méthoxyéthanol comme solvant, pour une faible vitesse de tirage et une faible concentration de la solution alors que le facteur de rugosité RMS varie avec le changement des paramètres cités ci-dessus. Une bonne transparence dans le visible supérieure à 75% et deux émissions (excitonique : NBE et verte).

La température de recuit influence considérablement la taille, la forme de grains et la rugosité de surface avec une structure hexagonale de ZnO orientées préférentiellement suivant l'axe c confirmée par DRX et observée par MEB et AFM pour des couches minces ZnO dopées Aluminium et traitées à une température de 800°C.

Les spectres DRX des couches minces de ZnO dopés Hg et codopées Al/Hg montrent une structure hexagonale de type wurtzite avec une orientation préférentielle le long de l'axe c. La cristallinité, la taille des grains et les valeurs de paramètres de maille dépendent du taux de dopage ainsi que de la rugosité de surface suite la présence des particules de forme cubique.

Une bonne transparence dans le domaine du visible comprise entre 72 et 80% avec une énergie de la bande interdite dans la plage 3,23 à 3,28 eV pour le couches dopées Hg et de 3,21 et 3,30 eV pour les films codopés Al/Hg où la cristallinité est confirmée par la caractérisation Raman par présence de deux modes de vibration $E_2(\text{high})$ et $E_2(\text{low})$.

CHAPITRE

IV

CAPTEUR D'HUMIDITÉ : ÉTAT DE L'ART ET MESURES

IV.1 Capteurs chimiques

IV.1.1 Introduction

Les exigences en matière de contrôle de l'environnement (qualité de l'air, de l'eau), de sécurité (fuite de gaz, prévention d'incendie), de diagnostics médicaux etc... ne font que s'intensifier au cours de ces dernières années, donnant une impulsion importante à la technique de détection des différentes espèces telles que les gaz et l'humidité. Ceci a abouti au développement d'un nombre important de capteurs destinés à la détection et/ou à l'analyse de la concentration d'espèces chimiques ou biochimiques, gazeuses ou liquides.

IV.1.2 Définition

Un capteur chimique est un dispositif électronique capable de transformer une grandeur chimique (mesurande), comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable (grandeur électrique), généralement une tension ou un courant [167]. Son principe repose sur une interaction chimique entre le capteur et l'espèce à mesurer. L'information chimique peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié.

Deux caractéristiques principales définissent le processus de détection (cf.figure IV.1 page suivante) :

1. La première concerne la réception (couche chimio, bio ou physico sensible qui fournit la sélectivité et la sensibilité du processus de reconnaissance). Il s'agit de la partie qui transforme

l'information chimique en une forme de signal ou d'énergie mesurable. Cette réception peut être soit physique (ce sont typiquement les capteurs basés sur les mesures d'absorbance, de l'indice de réfraction, de la modification de masse,...), soit chimique (systèmes où il y a une réaction chimique avec l'échantillon à analyser qui donne naissance à un signal).

2. La deuxième partie est la transduction. C'est la partie qui concerne la transformation du signal (i.e. chimique, biologique ou physique) ou de l'énergie obtenue précédemment en un signal exploitable (i.e. électrique). Les différents principes de la transduction d'un capteur chimique sont très nombreux : optique, électrochimique, électrique, massique, thermoélectrique,... [168].

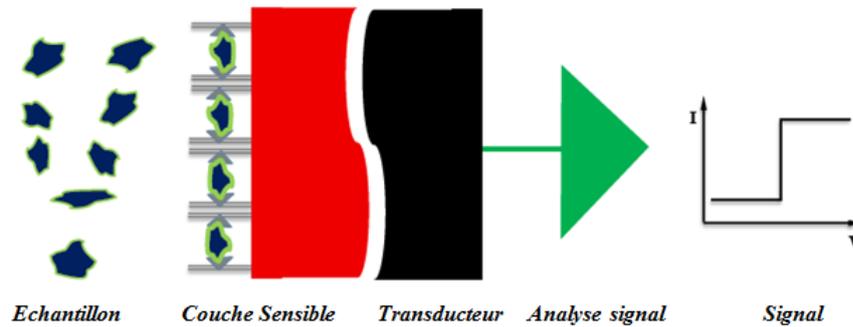


Fig. IV.1 – Schéma de principe d'un capteur chimique [168]

IV.1.3 Les performances des capteurs chimiques

Les auteurs définissent souvent les performances d'un capteur de gaz par "la règle des 3S : Sensibilité, Stabilité, Sélectivité". Outre ces caractéristiques, il existe aussi la limite de sensibilité, interférents, temps de réponse, temps de recouvrement, durée de vie, dérive, consommation. Dans ce qui suit, nous énumérerons ici les principales.

IV.1.3.1 Sensibilité (s)

C'est une caractéristique importante pour l'exploitation et l'interprétation des mesures. Elle est définie comme étant la variation du signal de sortie (S) par rapport à la variation du mesurande (m) et s'écrit : $\frac{\Delta S}{\Delta m}$. Pour une concentration de gaz donnée, elle se définit par la variation relative de conductance (ou résistance) : $\frac{G_{gaz} - G_{air}}{G_{air}}$, avec G_{gaz} , la valeur de conductance du capteur placé sous une concentration d'un gaz donnée et G_{air} , la valeur de conductance du capteur sous air.

IV.1.3.2 Sélectivité

Elle est définie comme le rapport de la sensibilité (s) entre deux gaz pour des concentrations identiques. C'est donc comme l'aptitude d'un capteur à reconnaître une espèce parmi d'autres (une atmosphère contenant plusieurs gaz) et à donner un signal quantitatif non-perturbé. Actuellement, les capteurs à base d'oxydes métalliques souffrent d'un manque important de sélectivité et de nombreuses méthodes sont étudiées pour résoudre ce problème.

IV.1.3.3 Stabilité - Fidélité

La notion de stabilité est associée aux problèmes de dérives temporelles. Ces dérives sont détectées par une instabilité de la ligne de base et par la variation de la sensibilité du matériau.

Ces dérives peuvent avoir plusieurs origines telles que les variations de condition ambiante, les changements d'état de la surface du capteur ou l'instabilité de cette surface, ou encore externes à la couche sensible telle que les conditions ambiantes à laquelle est réalisée l'expérience. On définit deux types de dérives : les dérives à court terme (fidélité) et les dérives à moyen /long terme. Ces derniers indiquent un vieillissement de la couche sensible.

La fidélité est l'aptitude d'un capteur à délivrer, pour une même valeur de la grandeur mesurée, des mesures répétitives concordantes entre elles.

IV.1.3.4 Reproductibilité

Elle traduit la capacité d'un capteur à produire la même réponse pour une même atmosphère gazeuse. Le système est reproductible s'il répond à un gaz de la même façon quel que soit le nombre et la fréquence de mesures. Elle comprend le temps de réponse et la sensibilité.

IV.1.3.5 Réversibilité

Elle définit la capacité du matériau à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans ce cas, nous devons, dans toutes nos expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire nous serions en présence d'empoisonnement de la couche sensible.

IV.1.3.6 Temps de réponse et de recouvrement

Il exprime le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Le temps de réponse est pris entre 10 et 90% de la valeur stabilisée. Dans le cas des capteurs de gaz, cette valeur dépend essentiellement de la cinétique des réactions chimiques mises en jeu. La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de la réalisation de mesures. Le temps de recouvrement est le temps nécessaire pour atteindre 90% de désorption.

Par ailleurs, les caractéristiques des couches sensibles sont fonctions de la morphologie des oxydes semi-conducteurs utilisés et des ajouts catalytiques que nous pouvons inclure lors de l'élaboration.

IV.1.4 Les couches sensibles

Les couches sensibles doivent être hydrophiles¹ et hydrophobes² en même temps, insoluble dans l'eau, capable d'adsorber les molécules d'eau sous forme de vapeur avec une désorption rapide, et doivent avoir un comportement stable chimiquement et thermiquement. Toutes ces propriétés

1. L'hydrophilie caractérise des groupes chimiques qui ont de l'affinité avec l'eau (i.e. groupes polaires)

2. L'hydrophobie est la propriété des groupes chimiques qui ont de la répulsion pour l'eau (i.e. groupes apolaires)

permettent au capteur d'avoir une faible latence, une haute sélectivité, et une sensibilité élevée.

Le principe de fonctionnement des capteurs chimiques repose sur une interaction entre un matériau sensible et l'espèce chimique cible. La sélectivité est souvent optimisée par un choix judicieux du matériau utilisé comme couche sensible tel que les oxydes métalliques et les polymères.

IV.1.4.1 Les semi conducteurs

Les capteurs à base des matériaux semi-conducteurs sont constitués d'une couche sensible semi-conductrice dont la conductivité dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure. Le signal est donc une simple résistance variable. Ces capteurs s'insèrent facilement dans des circuits électroniques classiques. Les couches sensibles exploitées peuvent être constituées d'un semi-conducteur minéral, essentiellement des oxydes métalliques, ou d'un semi-conducteur organique. Nous nous limitons aux couches sensibles à base d'oxydes métalliques qui ont connu une diffusion et un succès commercial importants [169].

En présence d'une atmosphère oxydante, la couche mince d'oxyde sur un substrat va subir une variation de résistivité. Ce type de capteur repose sur la mesure de la fluctuation de la valeur de la résistivité en fonction de la quantité d'air ou de gaz adsorbable présent. Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (type n ou p), les plus utilisés sont détaillés dans le premier chapitre.

IV.1.4.2 Les matériaux polymères

Au cours des dernières décennies, l'utilisation des matériaux organiques à base de polymères dans des dispositifs semi-conducteurs a attiré une attention considérable grâce à ses nombreux avantages. En plus de leurs caractéristiques physiques particulières en tant que couche mince (faible constante diélectrique, bonne stabilité thermique, bonne adhérence, faible absorption d'eau et bonne polarisabilité), ils sont utilisés pour élaborer des couches sensibles par des procédés à faible coût (électropolymérisation, spin-coating, revêtement par pulvérisation et la sérigraphie) pour fabriquer des dispositifs électroniques flexibles. Les polymères offrent la compatibilité avec des systèmes biologiques grâce à leurs propriétés électroniques qui peuvent être réglés par l'intermédiaire d'une synthèse chimique ou le dopage. L'application sans cesse des polymères dans les capteurs chimiques active pleinement le développement de ces matériaux [168]. Les propriétés structurales (taille de grain, morphologie de surface et porosité) de la couche de polymère dictent la sensibilité et la sélectivité des capteurs conçus [170].

Selon l'utilisation des polymères, on distingue deux types de capteurs :

- capacitif, qui utilise le polymère comme une couche mince hydrophile, largement répandu sur le marché actuellement. Cependant, il exige des circuits électriques très compliqués puisque la variation de la capacité est très faible.

- résistif, avec un circuit électrique simple, un faible coût de fabrication, mais il possède quelques inconvénients : manque de fiabilité et mauvaise hystérésis due à la nature du polymère et son mécanisme de conduction ionique [171].

IV.1.5 Les transducteurs

Un transducteur est un dispositif électronique qui convertit le signal d'entrée d'une certaine forme d'énergie en une autre grandeur. C'est l'élément clé des capteurs, il résulte de la combinaison d'une première couche de matériau moléculaire M1 faiblement conducteur, et d'une seconde couche M2 qui constitue la couche sensible en contact avec l'environnement. La grande sensibilité du dispositif réside dans la nature de la couche M2 qui est à la fois facilement oxydable et réductible.

Les Transducteurs peuvent être : électromécanique, électromagnétique, thermoélectrique, électroacoustique, photoélectrique et radio-acoustique.

IV.1.6 Classification des capteurs chimiques

Les capteurs sont répertoriés en plusieurs familles selon plusieurs paramètres :

- le mesurande qu'ils traduisent (capteur de température, de pression, ...)
- leur rôle dans un processus industriel (contrôle de produits finis, de sécurité, ...)
- du signal qu'ils fournissent (capteur analogique, capteur logique, capteurs digitaux)
- leur principe de traduction du mesurande (capteur résistif, à effet Hall,...)
- leur principe de fonctionnement (actif ou passif) suivant l'origine du signal électrique de sortie [171].

Le tableau(IV.1)récapitule les principales classes de capteurs selon le type de détection [172].

<i>Principe</i>	<i>Grandeur mesurée</i>	<i>Exemple de capteur</i>
Potentiométrique	Tension	Cellule électrochimique
Ampérométrique	Courant	Cellule électrochimique
Capacitif	Capacité/Charge	Capteur d'humidité
Calorimétrique	Température	Pellistor
Optique	Pic d'absorption	Détecteur infrarouge
Fluorescence	Intensité lumineuse	Fibre optique
Résistif	Résistance	Capteur MOX

Tab. IV.1 – Classification de capteurs de gaz selon leur principe de détection

IV.1.7 Avantages des capteurs chimiques

Les principaux avantages des capteurs chimiques sont :

- faible encombrement,
- faible consommation énergétique,
- faible coût,
- temps de réponse relativement court.

En revanche, l'analyse de mélanges complexes fait appel à l'emploi d'un grand nombre de capteurs sensibles spécifiques à chaque espèce gazeuse. L'exploitation du signal de plusieurs capteurs différents par un traitement adéquat constitue ce qu'on appelle un "nez électronique" qui a suscité une activité intense ces dernières années.

IV.1.8 Capteur d'humidité

L'humidité est un paramètre aussi important que la pression ou la température, elle exprime la présence d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau dans l'air ambiant ou n'importe quel autre gaz. Elle affecte les caractéristiques électriques des matériaux et agit sur les réponses des systèmes réalisés.

En raison de la distribution asymétrique des charges électriques de l'eau, de la vapeur d'eau ou les deux tous ensemble, des molécules d'eau sont facilement absorbées sur presque n'importe quelle surface, où elles sont présentées comme couche mono ou multimoléculaire.

La détermination de l'humidité, comme dans la prévision des inondations, brouillard, conditions pour l'apparence des maladies des plantes, les produits alimentaires ou les matières premières stockées est d'une grande importance économique [173]. Le besoin de protection de l'environnement et de la sécurité industrielle a mené à un développement exponentiel des capteurs chimiques d'humidité.

Différentes méthodes sont utilisées pour les mesures d'humidité, par exemple, changements des propriétés mécaniques, optiques, et électriques des mélanges de vapeur d'eau [174].

IV.1.8.1 Quelques notions importantes dans la détection d'humidité

Afin de bien maîtriser le principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité, il est nécessaire de connaître quelques paramètres et grandeurs dont nous citons : l'air humide, l'air sec, l'humidité absolue, l'humidité relative et le point de rosé [175–178].

- **Air sec** : est considéré comme un mélange de gaz parfaits, où l'humidité est négligée. Il est composé essentiellement de diazote, de dioxygène, d'argon et de dioxyde de carbone.

- **Air humide** : est un mélange d'air sec et de vapeur d'eau (uniquement à l'état gazeux)

Rapport de mélange : noté r , exprimé en g/Kg est le rapport de la masse de vapeur d'eau (m_v) à la masse d'air sec (m_a) à température constante : $r = \frac{m_v}{m_a}$, avec m_v : masse molaire de l'eau et m_a : masse molaire de l'air sec. Cette grandeur est la référence en humidité.

- **L'humidité absolue** : notée AH, est le rapport entre la masse de vapeur d'eau m_v et le volume V occupé par l'air humide considéré dans les conditions de pression et de température données : $AH = \frac{m_v}{V}$

- **Humidité spécifique** : notée SH, est le rapport entre la masse d'eau m_v et la masse d'air humide ($m_a + m_v$) dans laquelle se trouve la masse de vapeur d'eau : $SH = \frac{m_v}{m_a + m_v}$
- **L'humidité relative** : notée RH, est définie par le rapport de la fraction molaire de la vapeur d'eau dans l'air humide (x_v) à la fraction molaire de la vapeur d'eau dans ce même air humide s'il était saturé (x_{sv}) à la même température et à la même pression. L'humidité relative s'exprime (en pourcentage) par la relation : $RH = 100 * \frac{x_v}{x_{sv}}$
NB : A la saturation, l'humidité relative vaut 100%.
- **La température de rosée** : C'est la température à laquelle il faut refroidir, à pression constante, une masse M d'air humide pour atteindre la saturation. La connaissance de cette température permet de déterminer le taux d'humidité de l'air grâce à l'utilisation de tables et de diagrammes. Le point de rosée représente la température à laquelle la pression de vapeur est égale à la pression de vapeur saturante.

IV.1.8.2 Types de capteurs d'humidité

Suivant la variation des propriétés électriques des capteurs d'humidité en fonction des molécules d'eau, nous pouvons distinguer plusieurs types de capteurs : hygrométriques, gravimétriques, optiques, capacitifs et résistifs qui sont les plus utilisés [179].

Capteurs résistifs :

Parmi les différents types des capteurs d'humidité développés, les capteurs résistifs ont reçu beaucoup d'attention à cause de leurs avantages tels que la haute sensibilité, la réponse rapide, la préparation facile et le faible coût [180]. Ils sont basés sur le changement d'impédance d'une couche sensible après absorption d'humidité. Trois types de matériaux sont généralement utilisés : céramiques, polymères et électrolytes [181].

Selon la littérature, la plus grande part des capteurs résistifs étant constituée d'une céramique comme couche sensible. Les structures des capteurs résistifs sont souvent comparables aux sondes capacitives [176]. La résistivité est simplement donnée par la formule : $\rho = \frac{R_s \times S}{L}$, où R_s est la résistance de l'échantillon, S est la surface des électrodes, L est la distance entre deux électrodes métalliques. La mesure peut se faire de deux manières différentes selon la géométrie des électrodes : interdigité ou parallèle (cf.figure IV.2).

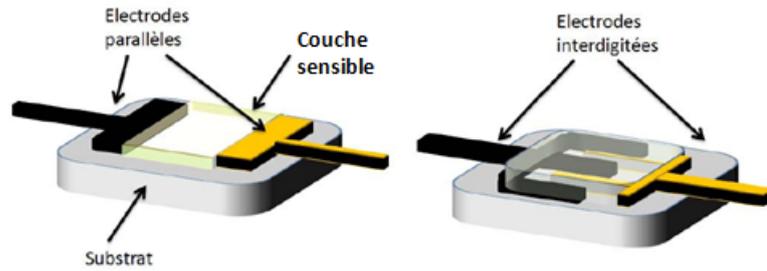


Fig. IV.2 – Exemples de configurations d'électrodes pour des mesures 2 points

Capteurs capacitifs :

En raison de la forte permittivité de l'eau, l'humidité présente dans l'air ambiant est un interférent important pour les capteurs capacitifs. De plus, la plus part de ces capteurs sont conçus à base d'une couche sensible de polymère (cf. figure IV.3).

Le principe de détection de ce type de capteurs est basé sur la variation de la capacité d'une couche diélectrique exposée à un changement du taux d'humidité (i.e. adsorption des molécules d'eau par cette couche). Cette variation de la constante diélectrique ou permittivité induit un changement de capacité directement mesurable. Notons que l'eau présente une constante diélectrique supérieure à 80.1, qui provoque une fois absorbée dans le film de fortes variations de capacité. L'électronique de l'instrument mesure la capacité et affiche la mesure sous forme de valeur de l'humidité relative [178, 182, 183].

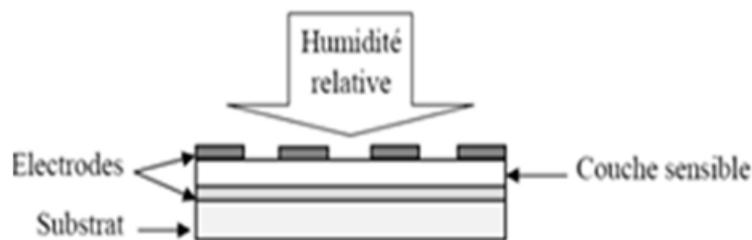


Fig. IV.3 – Schéma de principe du capteur d'humidité capacitif à électrode superposées

Ces capteurs sont simples à mettre en œuvre, de taille miniature et conçus à faible coût, mais leur défaut majeur est le manque de sélectivité induisant un seuil d'erreur considérable (i.e. manque de précision sur les mesures) et l'instabilité pour les hautes températures [184].

Capteurs hygrométriques :

Le principe de transduction repose sur la déformation d'un solide : membrane, cheveux,... après absorption d'humidité qui provoque un effet de gonflement qui se traduit essentiellement par une variation [185]. Il fût le premier utilisé pour évaluer le taux ambiant d'humidité. L'avantage de cette technique de transduction est qu'elle n'est pas sujette à la dérive en température, le matériau est généralement fiable sur une longue durée [183].

Capteurs optiques :

Ils sont à base de fibres optiques. Leur principe est basé sur la variation des propriétés physiques d'un composant de la fibre sous l'influence de l'humidité qui se traduit soit par une variation de l'intensité lumineuse transmise, une variation du spectre de fluorescence, ou une variation de l'indice optique. Ce sont des systèmes stables chimiquement, peu encombrants avec des temps de réponse inférieur à la minute mais ils sont en revanche coûteux et difficile à concevoir [186].

IV.1.8.3 Principe de l'adsorption moléculaire

Définition de l'adsorption moléculaire :

C'est le phénomène qui permet l'adhésion de molécules (i.e. adsorbat) sur une surface solide (i.e. adsorbant). Elle est réversible (l'opération inverse : la désorption), exothermique et limitée par la saturation de la surface solide. Elle dépend des propriétés chimiques (acidité, et affinité pour les composés polaires) et physiques (porosité et surface spécifique) de la surface solide et de la nature de la molécule adsorbée [187].

Phénomènes d'adsorption :

Selon l'énergie d'adsorption, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés soit chimiquement ou physiquement.

Adsorption physique (Physisorption) :

Elle résulte de la présence de forces intermoléculaires (attraction et répulsion) agissant entre deux particules voisines (cf. figure IV.4). Il y'a trois (03) forces principales qui peuvent intervenir lors de la physisorption : la force de Coulomb, la force de Van der Waals et le pont d'hydrogène [1].

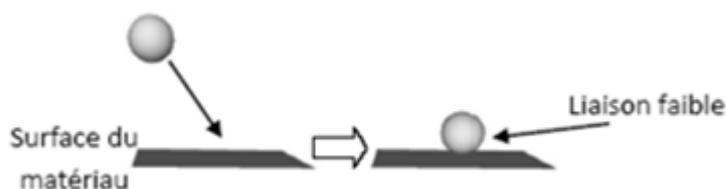


Fig. IV.4 – Principe de la physisorption d'une molécule sur une surface [1]

Adsorption chimique (Chimisorption) :

Le principe est illustré sur la figure (IV.5) ; dans ce cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaisons importantes. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques (liaisons covalentes et ioniques) [1].

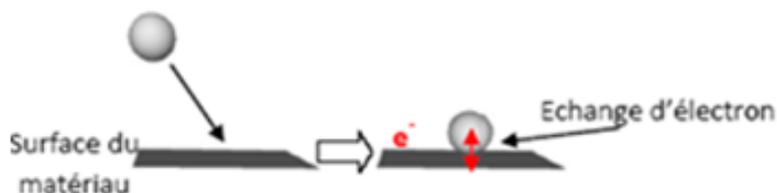


Fig. IV.5 – Principe de la chimisorption d'une molécule sur une surface [1]

La chimisorption est déclinée en deux mécanismes différents : avec ou sans la dissociation de la molécule chimisorbée (cf. figure IV.6 page suivante). Pour une température assez importante, une molécule chimisorbée peut se dissocier à la surface du matériau. Elle se trouve alors sous forme ionique en surface, on parle alors de la chimisorption dissociative (ou Ionosorption).



Fig. IV.6 – Différence entre la chimisorption moléculaire et dissociative [1]

La désorption :

Le phénomène inverse ou désorption (cf. figure IV.7) aura lieu si une molécule absorbée peut se libérer de la surface suite à un apport énergétique assez important [1, 188].

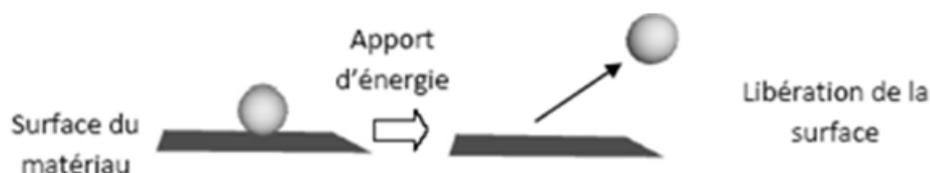


Fig. IV.7 – Phénomène de désorption d'une molécule d'une surface [1]

La désorption d'une molécule physisorbée se fait par une faible énergie (la physisorption est parfaitement réversible) mais celle d'une molécule chimisorbée nécessite une énergie importante pour se libérer vue qu'elle est fortement liée à la surface. Dans certains systèmes et selon la température de fonctionnement, la chimisorption peut être irréversible (énergie de désorption non atteinte) est c'est ce qu'on appelle : empoisonnement de surface.

IV.1.8.4 Domaines d'utilisation des capteurs d'humidité

Parmi les domaines d'utilisation des capteurs d'humidité on cite [189, 190] :

- ◇ **Électronique**, et notamment la fiabilité des systèmes : pour un fonctionnement optimum des appareillages sensibles à l'humidité,
- ◇ **Médicale** : mesure du taux d'humidité de l'air expiré, détection de fuite dans un système fluide de traitement du sang, matériel respiratoire,...

- ◇ **Agroalimentaire** : contrôle de l'altération de stocks et développement de moisissure (produits alimentaires séchés, stockage de la viande gelée,...)
- ◇ **Pharmaceutique** : contrôle du taux d'humidité des produits sous forme de poudre
- ◇ **Industrie gazière** : la pollution de gaz par l'humidité peut entraîner un changement de la composition chimique,
- ◇ **Agriculture** : contrôle de l'air ou mesure de l'humidité dans le sol, protection de plantations (prévention de la rosée),
- ◇ **Biens de consommation et confort domestique** : contrôle de l'électroménager, détection de pluie, textile, bois, papier...

Cette multitude d'applications a donné naissance à une grande diversité de principes de détection de l'humidité ; pour cela il est impératif de trouver la méthode qui correspond le mieux à l'utilisation finale de la grandeur mesurée.

IV.1.8.5 Chambre de mesure associée à la caractérisation de capteur

La figure (IV.8) schématise le dispositif de caractérisation électrique utilisé dans le cadre de cette thèse pour évaluer la réponse du capteur d'humidité élaboré à base de films de ZnO. Il comporte :

- Une enceinte en verre de forme cylindrique (diamètre = 160 mm et hauteur =158 mm) où se fait la caractérisation sous une atmosphère contrôlée.

La vapeur d'eau est introduite via un trou situé sur le plateau inférieur après évaporation de l'eau distillée contenue dans une bouteille chauffée à une température de 80 °C, puis introduite dans l'enceinte de mesure par l'intermédiaire d'une vanne micrométrique afin de bien contrôler le taux d'humidité relative. Toute la canalisation traversée par la vapeur d'eau a été également chauffée à 40 °C pour éviter toute condensation de cette vapeur. L'humidité relative (RH) dans l'enceinte est mesurée à l'aide d'un appareil commercial de type Testo 610 de $\pm 0.1\%$ de résolution calibrée par des solutions chimiques (LiCl 11.3%, NaCl 75.3%).

- Les mesures de la réponse du capteur en impédance et en courant à des variations de RH ont été réalisées respectivement à l'aide d'un pont RLC modèle HP 4280A et un multimètre de type Keithley 6512. Toutes les mesures ont été effectuées en mode d'absorption et de désorption afin d'évaluer la réversibilité.
- Une pompe primaire « série CP 2010 à l'huile ALCATEL 110 » est utilisée pour le contrôle de l'humidité relative en mode d'absorption et de désorption [169].

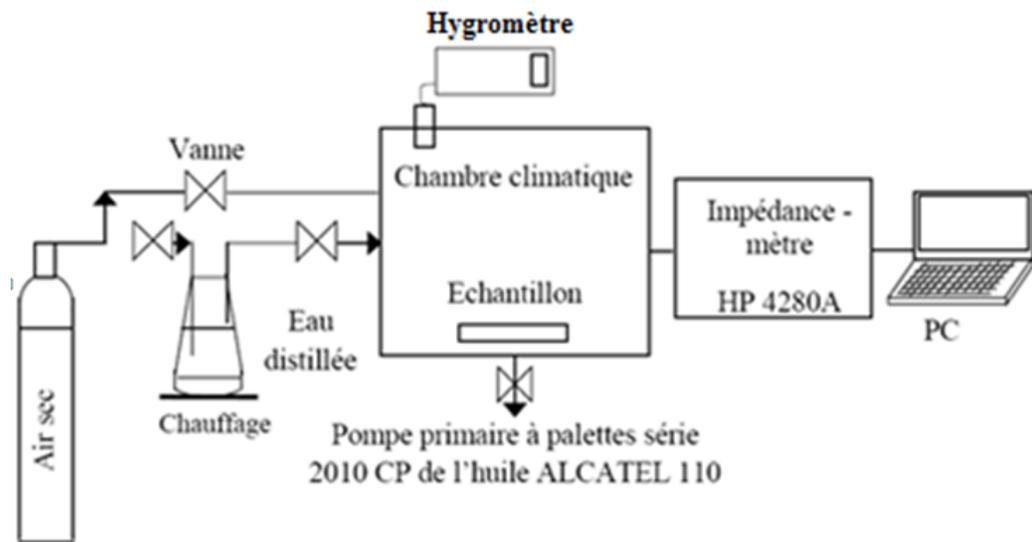


Fig. IV.8 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de réponse du capteur [169]

IV.1.8.6 Appareillage Expérimental



Fig. IV.9 – Photographie de l'enceinte de mesures de réponse du capteur

IV.2 Résultats et discussion

IV.2.1 Cas : ZnO non dopé

IV.2.1.1 Étude de la sensibilité en fonction du temps

Dans la figure (IV.10 page suivante) nous avons présenté un cycle d'absorption et de désorption d'un capteur couvert d'une couche sensible de ZnO non dopée préparée à base de 2- Méthoxyéthanol (capteur 1) et éthanol (capteur 2) pour différents taux d'humidité. Ces mesures sont évaluées à partir des mesures de résistance à une température ambiante.

Ces courbes schématisent la variation de la sensibilité en fonction du temps pour différents niveaux d'humidité dans l'intervalle de 30 à 90%. On remarque que la sensibilité augmente linéairement avec le temps puis elle atteint une valeur constante. L'état d'équilibre est atteint lorsque les

processus d'adsorption et de désorption se produisent simultanément [141]. En outre, la valeur de la sensibilité augmente avec l'augmentation des niveaux d'humidité en raison de l'augmentation de la concentration de l'espèce absorbée.

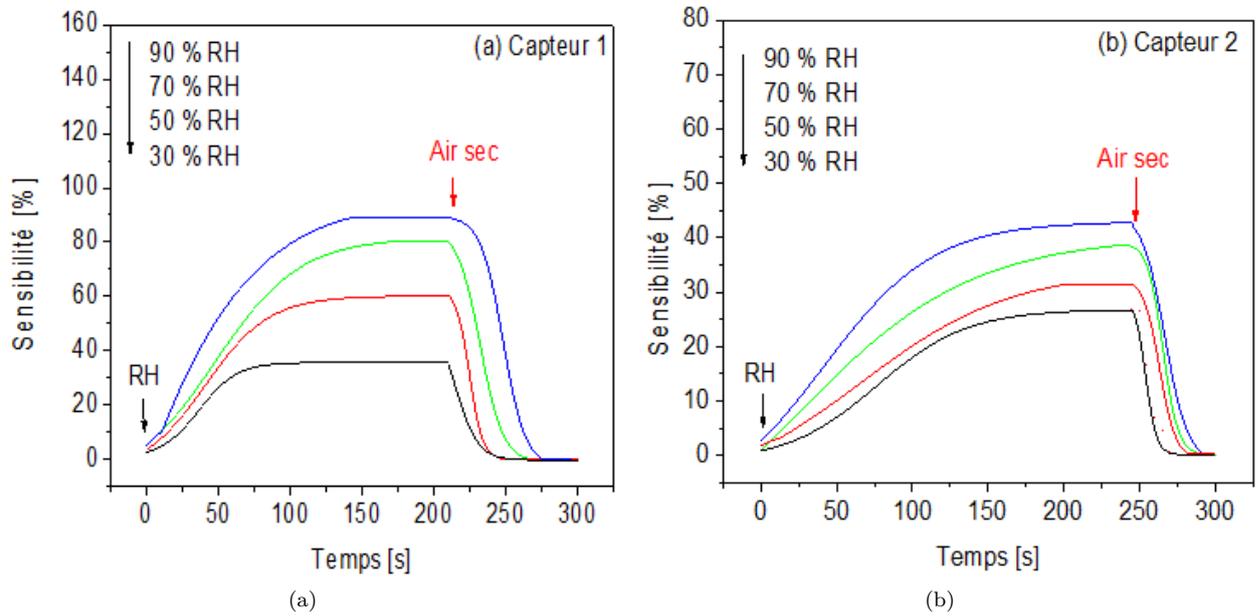


Fig. IV.10 – Sensibilité en fonction du temps pour un capteur à base de : (a) 2-méthoxyéthanol et (b) éthanol

Le tableau (IV.2), illustre les valeurs de temps de réponse (RT) et de temps de recouvrement (CT) pour les deux capteurs à différents taux d'humidité. On constate que le temps de recouvrement est plus court que le temps de réponse pour les quatre teneurs d'humidité (30, 50, 70 et 90%) pour les deux cas. Cependant le temps de réponse de capteur 1 est inférieur à celui de capteur 2 quelque soit le taux d'humidité. Tandis que le temps de recouvrement est presque le même pour les deux capteurs, il est égal 22 secondes à faible taux d'humidité et 49 secondes pour un taux d'humidité plus élevé.

	Taux d'humidité [%]							
	30%		50%		70%		100%	
	RT[S]	CT[S]	RT[S]	CT[S]	RT[S]	CT[S]	RT[S]	CT[S]
Capteur 1	61	22	83	26	102	38	112	49
Capteur 2	137	22	158	28	160	35	127	36

Tab. IV.2 – Valeurs de temps de réponse et temps de recouvrement pour les deux capteurs

IV.2.1.2 Étude de la sensibilité en fonction du taux d'humidité

La variation de la sensibilité au point de saturation en fonction de l'humidité relative (RH) pour les deux capteurs est illustrée sur la figure (IV.11 page ci-contre). Une caractéristique intéressante peut être déduite à partir de cette figure, c'est le comportement de la linéarité de la sensibilité en fonction de l'humidité. De plus le capteur 1 préparé avec ZnO à base de 2-Méthoxyéthanol a une

meilleure sensibilité que le capteur 2 préparé avec ZnO à base d'éthanol. L'écart entre la sensibilité des capteurs est plus prononcé au niveau d'humidité élevé (90%) où la réponse du capteur 1 est trois fois plus grande que le capteur 2.

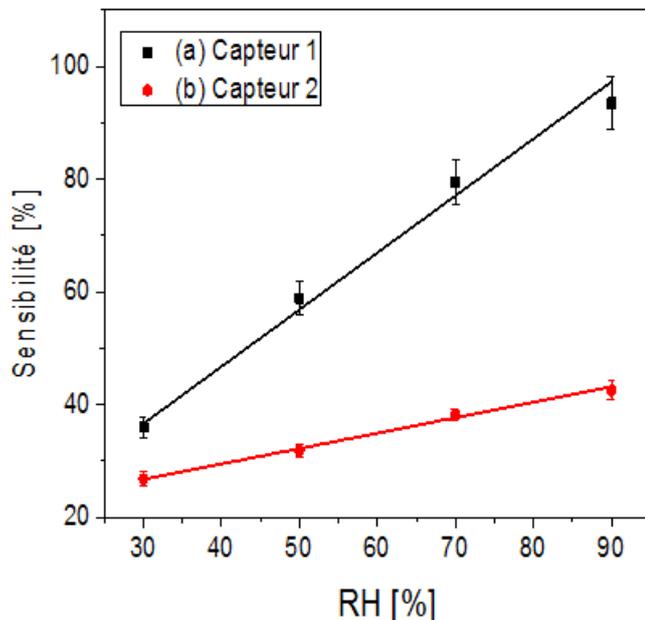


Fig. IV.11 – Sensibilité en fonction de taux d'humidité pour les deux capteurs : (a) 2-méthoxyéthanol et (b) éthanol

En conclusion, la réponse de capteur 1 est plus rapide (selon les valeurs de temps de réponse du tableau IV.2) d'une part et il est plus sensible que le capteur 2 d'une autre part. La supériorité de capteur 1 est due à la morphologie la couche sensible de ZnO. En effet, elle est caractérisée par une surface rugueuse (4,24 nm, cf. chapitre 3) comme déduite des observations AFM, par rapport à la couche sensible du capteur 2.

Une couche qui possède une surface plus rugueuse a une surface spécifique supérieure pour interagir avec des espèces de l'atmosphère. Il est à noter que l'activité du capteur est basée sur l'adsorption d'espèces entrant à partir du milieu de la surface du capteur, donc la surface spécifique du capteur est un paramètre clé pour contrôler la réponse et la sensibilité du capteur.

IV.2.2 Cas : ZnO dopé Aluminium

IV.2.2.1 Étude de la sensibilité en fonction du temps

Dans la figure (IV.12 page suivante), on présente un cycle d'absorption et de désorption d'un capteur couvert d'une couche sensible de ZnO dopée 3% d'aluminium et traitée à différentes températures (500°C : capteur 1, 800°C : capteur 2 et 1000°C : capteur 3) pour un taux d'humidité de 90%. Ces mesures sont évaluées à partir des mesures de résistance à la température ambiante.

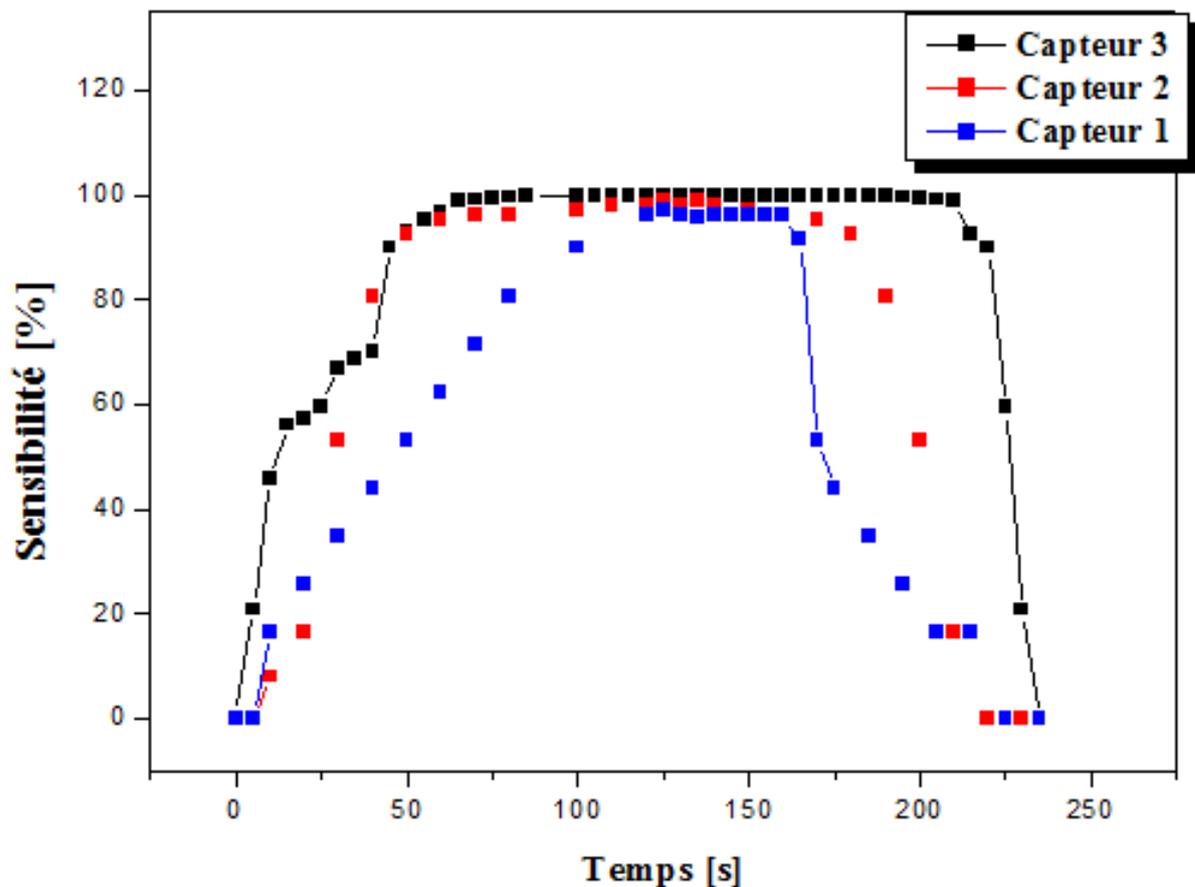


Fig. IV.12 – Sensibilité en fonction du temps pour un capteur à base de ZnO dopé 3% Al pour différentes températures de recuit

On remarque que la sensibilité augmente linéairement avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante. Nous constatons aussi que les valeurs de temps de réponse et de recouvrement sont très proches dans le cas des capteurs 1 et 2, alors que pour le capteur 3, elles sont nettement supérieures (cf. tableau IV.3). Concernant la sensibilité, elle change avec la température de recuit de la couche utilisée comme couche sensible et la meilleure sensibilité est obtenue pour un traitement à 1000°C. Ce résultat peut être expliqué en se basant sur les résultats de caractérisation (cf. chapitre 3) et plus spécialement les résultats du MEB qui montrent que les films traités à 1000°C ont une structure poreuse par rapport aux autres films. La porosité de la surface facilite la pénétration des molécules d'eau entre les grains qui vont se condenser sur les sites actifs qui résident sur les joints.

	Temps de réponse [s]	Temps de recouvrement [s]
Capteur 1	46	33
Capteur 2	44	23
Capteur 3	99	56

Tab. IV.3 – Valeurs de temps de réponse et de recouvrement pour les trois capteurs

IV.2.2.2 Étude de la sensibilité en fonction du taux d'humidité

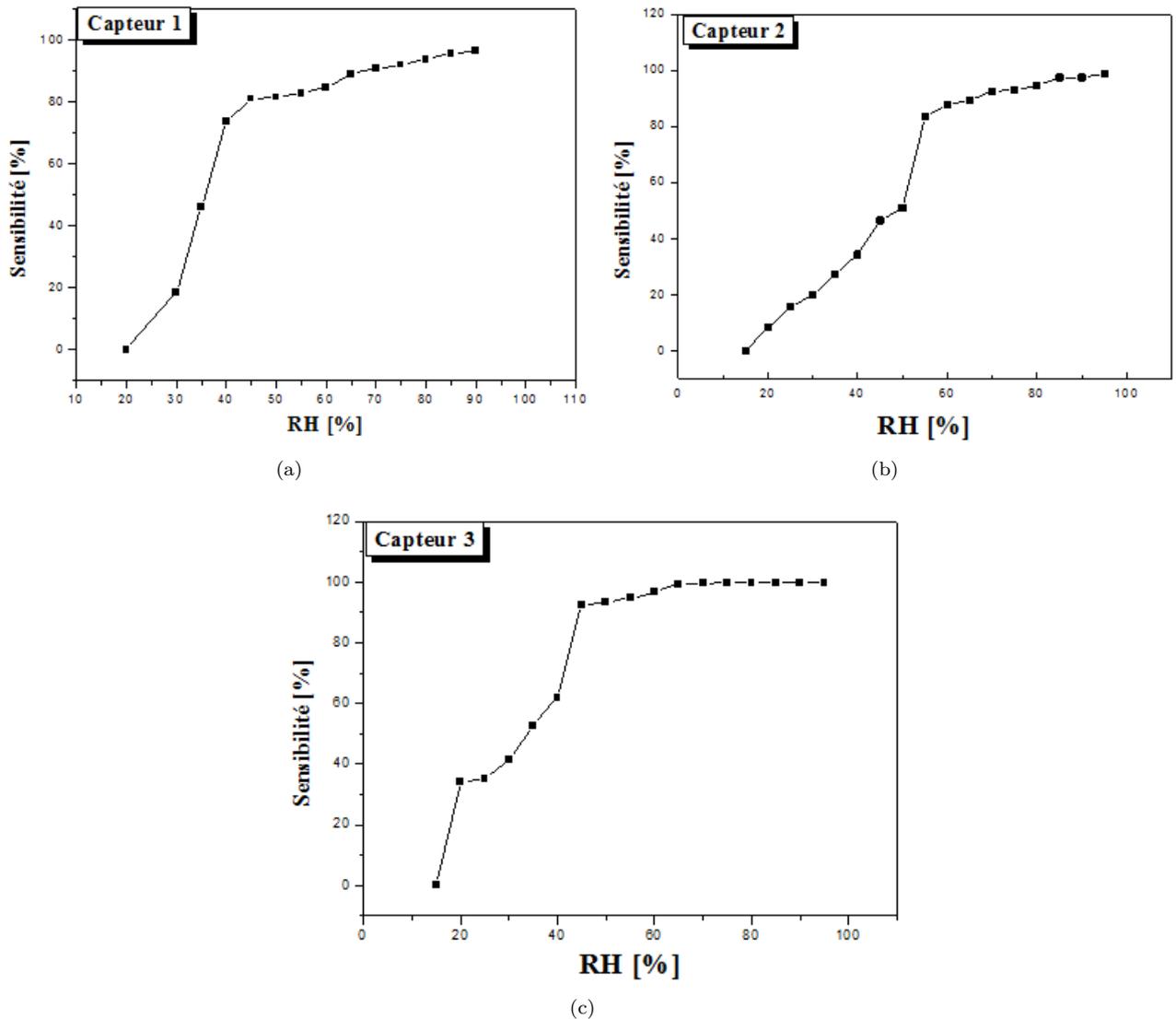


Fig. IV.13 – Sensibilité en fonction taux d'humidité pour un capteur à base de ZnO dopé Al pour :(a) 500°C, (b) 800°C et (c) 1000°C

La variation de la sensibilité en fonction de l'humidité pour les trois capteurs est illustrée sur la figure (IV.13). On remarque que la variation de la sensibilité du capteur est proportionnelle avec le taux de l'humidité dans les trois cas mais pas d'une façon parfaitement linéaire. Sur la base de ces courbes, on peut distinguer la présence de deux pentes, la première dans la plage 15 à 45% d'où la partie plus sensible à cause de la grande variation de la résistance. Par contre, la deuxième pente est comprise entre 45 et 95% indiquant la partie moins sensible causée probablement par la saturation des zones actives où les molécules d'eau peuvent être se dissocier ou se condenser.

IV.3 Conclusion

Après avoir présenté un bref état de l'art sur les capteurs chimiques en général et les capteurs d'humidité en particulier ; nous avons procédé à une série de mesures de la sensibilité en fonction du taux d'humidité pour des types de capteurs à base de ZnO non dopé et dopé Aluminium.

Pour la première catégorie, on a essayé de voir l'impact du solvant en l'occurrence l'éthanol ou le 2-Methoxyéthanol. Ce dernier présente une meilleure sensibilité et un temps de réponse trois fois plus rapide que celui préparé à base d'éthanol.

Pour la seconde catégorie, on s'est intéressé à des capteurs préparés selon différentes températures de recuit (500, 800 et 1000°C). On a constaté que le temps de réponse et la sensibilité varient avec le changement de la température de la couche sensible utilisée et la meilleure sensibilité est obtenue pour un traitement à 800°C, mais le temps de recouvrement reste inchangé (i.e. presque le même) pour les trois capteurs. Notons aussi que la sensibilité augmente proportionnellement avec le taux d'humidité.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le développement de capteurs chimiques performants pour le contrôle de l'environnement, les produits alimentaires et les matières premières stockées contre l'humidité représentent les applications les plus visées de nos jours. L'humidité est un paramètre aussi important que la pression et la température ayant un impact majeur sur les caractéristiques électriques des matériaux et agit sur les réponses des systèmes.

Les capteurs chimiques sont la tendance prometteuse avec des propriétés de sensibilité et sélectivité très améliorées et à base d'oxyde métallique semi-conducteur (TCOs) grâce à leurs propriétés électriques, optiques, magnétiques, conductrices,...L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau TCO possédant des propriétés physiques intéressantes qui le placent parmi les matériaux les plus prometteurs pour l'utilisation dans différents domaines tels que la piézoélectricité, l'effet photovoltaïque, l'opto-électronique.

Le présent travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO non dopées, dopées Al et Hg et codopées Al/Hg dans un souci d'améliorer les propriétés structurales, optiques et électriques du ZnO pour une application capteur d'humidité. L'élaboration des échantillons a été effectuée par le procédé sol-gel (dip-coating) et les couches préparées sont déposées sur verre et silicium. Un bon contrôle de certains paramètres d'élaboration (solvant, concentration, vitesse, dopage) ou de traitement et les conditions du processus de dépôt, a permis de réaliser des couches minces relativement uniformes, pures et homogènes.

Le choix de la technique sol-gel est motivée par la souplesse du procédé, son faible coût, ses paramètres modulables qui contrôlent la structure finale du matériau selon l'application envisagée. Elle permet de réaliser à basse température des couches d'excellente qualité (i.e. une grande pureté et très bonne homogénéité). Comme elle permet de faire un contrôle sélectif de plusieurs paramètres chimiques pour obtenir un matériau sur mesure avec une grande simplicité de dopage et une préparation de films minces sur une large gamme de substrats de différentes natures géométriques.

Les couches obtenues ont été analysées par diverses techniques de caractérisation structurale, optique et électrique, telles que la diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie Raman et dispersion d'énergie (EDS), microscopie électronique à balayage (MEB), à force atomique (AFM), la photoluminescence (PL), la spectrophotométrie UV-Visible et la méthode de l'effet Hall. Pour les couches de ZnO non dopées, l'étude s'est focalisée sur l'effet de quelques paramètres : le solvant, la concentration de la solution et la vitesse de dépôt sur les différentes propriétés.

La diffraction des rayons X a montré que toutes les couches ont une structure hexagonale de type wurtzite indépendamment de la nature du solvant, de la concentration de la solution et de la vitesse de dépôt, mais la taille des cristallites et l'orientation changent en fonction de ces paramètres. Une meilleure cristallinité est obtenue en utilisant le 2-Méthoxyéthanol comme solvant, pour une grande vitesse de dépôt et une faible concentration de la solution.

L'observation de la surface des couches déposées que se soit par MEB ou AFM, montre qu'elle est homogène, uniforme et dense sans présence de pores mais le facteur de rugosité RMS varie avec le changement du solvant, de la concentration et de la vitesse de dépôt. Il augmente proportionnellement avec la concentration et la vitesse de dépôt. Concernant les propriétés optiques, ces couches présentent une bonne transparence dans le visible supérieur à 75% et deux émissions, l'une correspond à la transition bande à bande ou l'émission excitonique (NBE) et l'autre liée à l'émission de la lumière verte.

Pour les couches de ZnO dopées 3% Aluminium, l'étude a porté sur l'effet du traitement thermique sur les différentes propriétés où les températures de recuit sont : 500°C, 800°C et 1000°C. Les films déposés ont une structure hexagonale de ZnO orientés préférentiellement suivant l'axe c, la taille des cristallites dépend de la température de recuit mais les valeurs de paramètres de maille a et c sont inférieures à ceux de ZnO pur à cause de la contraction de la maille suite à une substitution des ions Al^{3+} . La taille et la forme de grains ainsi que la rugosité de surface dépend de la température de recuit. La forme de la structure hexagonale est observée pour une température de 800°C sur MEB.

Les spectres de photoluminescence montrent la présence d'une transition bande à bande et d'une émission verte attribuée aux défauts de ZnO avec des intensités proportionnelles à la température. Pour les couches de ZnO dopées mercure et codopées aluminium/mercure avec 3% Al, l'étude a porté sur l'effet du taux ou teneurs de dopant (1, 3, 5 et 10%) sur les différentes propriétés.

Les spectres de diffraction montrent une structure hexagonale de type wurtzite avec une orientation préférentielle le long de l'axe c. La cristallinité, la taille des grains et les valeurs de paramètres de maille dépend du taux de dopage. L'incorporation des ions Hg^{2+} dans la matrice du ZnO provoque un changement des valeurs paramètres de maille (a et c). Les spectres montrent qu'il n'y a

pas de ségrégation de mercure et d'aluminium en ZnO, ce qui confirme la bonne incorporation des dopants avec succès dans la matrice de ZnO par occupation des sites substitutionnels.

Les spectres Raman indiquent la présence de deux modes de vibration, le premier de type $E_2(\text{low})$ liée à la fréquence de phonons de la structure wurtzite de ZnO et le second de type $E_2(\text{high})$ principalement associé à des vibrations de l'oxygène de la structure hexagonale des couches minces ZnO.

Les images MEB et AFM montrent que la surface des films déposés est dense avec la présence des particules de forme cubique, conduisant à un changement de la rugosité de surface. L'incorporation des atomes de mercure dans la matrice de ZnO est confirmée par analyse qualitative des films en utilisant la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Les spectres de transmission montrent une bonne transparence dans le domaine de visible comprise entre 72 et 88% avec une énergie de la bande interdite dans la plage 3.23 à 3.28 eV pour les couches dopées Hg et de 3.21 et 3.30 eV pour les films codopés Al/Hg. Les pics trouvés dans les caractérisations DRX et Raman sont plus intenses dans le cas de codopage Al/Hg en raison de la présence d'aluminium.

Après cette série de caractérisation, des mesures de sensibilité de l'humidité, le temps de réponse et de recouvrement ont été réalisés en utilisant des capteurs à base des couches déposées sous différentes conditions : effet du solvant et le dopage avec un traitement.

Les résultats obtenus montrent qu'une meilleure sensibilité et une réponse rapide sont obtenues avec des couches élaborées à base de 2-Methoxyethanol ou dopées aluminium et traitées à 1000°C.

Les mesures électriques montrent que la résistivité des films diminue avec le dopage et le traitement thermique, alors que la concentration de porteurs augmente.

La valeur de sensibilité croît proportionnellement avec le taux d'humidité. Sur les séries de tous les tests, on a constaté que le temps de recouvrement est plus court que le temps de réponse quelque soit le taux d'humidité, il est égal à 22 secondes à faible taux d'humidité et 49 secondes avec des taux d'humidité plus élevés.

Comme perspectives, nous comptons faire les caractérisations XPS des échantillons préparés et faire d'autres dépôts avec un dopage par Indium (In), Fluor (F) et métaux terres rares. Concernant la partie capteur, on prévoit la mise en place d'une enceinte de capteur de gaz pour mesures de la détection de gaz au sein de notre équipe.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Cyril TROPIS : *Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 20 Octobre 2009.
- [2] B VISWANATHAN : Photo-electrochemical processes - principles and possibilities. **40**:561 à 563, 2011.
- [3] Hadrien PERRON : *Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO₂ et de NiFe₂O₂*. Thèse de doctorat, Université Paris 11 Orsay, 11 juillet 2007.
- [4] Parret FRÉDÉRIC : *Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire*. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 23 Janvier 2006.
- [5] R B VASILIEV, M N RUMYANTSEVA, S E PODGUZOVA et AL : Effect of inter-diffusion on electrical and of CuO/SnO₂ heterostructure. *Materials Science and Engineering-B*, **57**:241 à 246, 1999.
- [6] Finlayson ANNA : *Synthesis, Characterisation and Modelling of Tungsten(VI) Oxide Based Visible Light Photocatalysts*. Thèse de doctorat, Robinson College, University of Cambridge, December 2006.
- [7] Camelia MATEI GHIMBEU : *Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques semi-conducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques*. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, 19 Novembre 2007.
- [8] Dilek ISIK : *Solution processable semiconductor thin films : correlation between morphological, structural, optical and charge transport properties*. Thèse de doctorat, Université de Montréal, Mai 2013.
- [9] M IVANOVSKAYA, D KOTSIKAU, G FAGLIA et AL : Gas-sensitive properties of thin films heterojunction structures based on Fe₂O₃-In₂O₃ nanocomposites. *Sensors and Actuators B : Chemical*, **93**:422 à 430, 2003.
- [10] H O FINKLEA : Semiconductors electrodes. *Elsevier, ed. Amsterdam*, page 224 à 226, 1988.
- [11] L G SILLEN : Arkiv for kemi, mineralogi och geologi. *band 12A*, 1937.
- [12] A HELFEN : *Elaboration et caractérisation d'un nouvel électrolyte solide pour les piles à combustible : In-BI₂O₃*. Thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée, 2004.
- [13] S F RADAEV, V I SIMONOV et Yu F KARGIN : Structural features of g-phase Bi₂O₃ and its place in the sillenite family. *Journal of Acta Crystallographica*, **B48**:604 à 609, 1992.
- [14] A F GUALTIERI, S IMMOVILLI, B MORTEN et M PRUDENZIATI : Powder x-ray diffraction data for the new polymorphic compound w-bi₂o₃. *Journal of Powder Diffraction*, **12**:90 à 92, 1997.
- [15] N CORNEI, N TANCRET, F ARAHAM et O MENTRÉ : New e-bi₂o₃ metastable polymorph. *Journal of inorganique chimie*, **45**:4886 à 4888, 2006.
- [16] Klaus ELLMER, Andreas KLEIN et Bernad RECH : Transparent conductive zinc oxide. *Springer, New York*, **104**, 2008.
- [17] U OZUGUR, Ya I ALIVOV, C LIU, A TEK, M A RESHCHIKOV, S DOGAN, V AVRUTIN, S J CHO et H MORKOS : *J. appl. Phys*, **98**:41301, 2005.

- [18] Stéphane BROCHEN : *Propriétés électriques du ZnO monocristallin.*, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012.
- [19] *International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.*
- [20] J H GUO, L VAYSSIERES, Persson C, Ahuja R, Johansson B et Nordgren J : Polarization-dependent soft-x-ray absorption of highly oriented ZnO microrod arrays. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **14**:6969 à 6974, 2002.
- [21] L GERWARD et J S OLSEN : *Journal of Synchrotron Radiation 2*, page 233, 1995.
- [22] V A COLEMAN et C JAGADISH : Zinc oxide bulk thin films and nanostructures processing properties and applications gainesville. *FL, USA*, page 1 à 20, 2006.
- [23] W L BRAGG : The crystalline structure of zinc oxide. *Philos. Mag*, page 647 à 651, 1920.
- [24] Safall FALL : *Fabrication et analyse de nanomatériaux par des techniques de diffusion de rayonnement.* Thèse de doctorat, Université du Maine, 2011.
- [25] Y JIANG : *Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur.* Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 1992.
- [26] S K MOHANTA, S H LEE, B H , Kong et H K CHO : Behavior of ultraviolet emission from nanocrystalline embedded zno films ynthesized by solution-based route. *Journal of Crystal Growth*, **311**:1539 à1544, 2009.
- [27] W LI, D MAO, F ZHANG, X WANG, X LIU, S ZOU, Q LI et J XU : *Nucl. Instrum Methods. Phys. Res. B169*, **59**, 2000.
- [28] Z FANG, Y WANG, D XU, Y TAN et X LIU : *Optical Materials*, page 23926, 2004.
- [29] J PETERSEN, C BRIMONT, M GALLART, O CRÉGUT, G SCHMERBER, P GILLOT, B HANERLAGE, C ULHAQ-BOUILLET, J L REHSPRINGER, C LEUVREY, S COLIS, H AUBRIET, C BECKER, D RUCH, A SLAOUI et A DINIA : *Journal of Applied Physics*, **104**:113539, 2008.
- [30] E M BACHARI, G BAUD, S BEN AMOR et M JACQUET : *Thin Solid Films*, **348**:165, 1999.
- [31] T K SUBRAMANYAM, B SRINIVASULU NAIDU et S UTHANNA : *Cryst. Res. Technol.*, **35**:1193, 2000.
- [32] G CHANGXIN, F ZHUXI et S CHAOSHU : *Chinese Physics Letters*, **16**:146, 1999.
- [33] K VANHEUSDEN, C H SEAGER, W L WARREN, D R TALLANT et J A VOIGET : *Applied Physics Letters*, **68**:403, 1996.
- [34] J L ZHAO, X M LI, J M BIAN, W D YU et X D GAO : Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD). *J. Cryst. Growth*, **276**:507 à 512, 2005.
- [35] Soumahoro IBRAHIMA : *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées au molybdène et à l'ytterbium, pour des applications photovoltaïques.* Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 29 octobre 2012.
- [36] R T GIRARD, O TJERNBERG, G CHIAIA, S SODERHOLM, U O KARLSSON, C WIGREN, H NYLEN et I LINDAU : *Surface Science*, **373**:409, 1997.
- [37] K OZAWA, K SAWADA, Y SHIOTORI, K EDAMOTO et M NAKATAKE : *Physical Review B*, **68**:125417, 2003.
- [38] A R H PRESTON, B J RUCK, L F J PIPER, A DEMASI, K E SMITH, A SCHLEIFE, F FUCHS, F BECHSTEDT, J CHAI et S M DURBIN : Band structure of zno from resonant x-ray emission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **78**:155114, 2008.
- [39] X L XU, S P LAU, J S CHEN, Z SUN, B K TAY et J W CHAI : Dependence of electrical and optical properties of zno films on substrate temperature. *Mater. Sci. Semicon. Proc*, **4**:617 à 620, 2001.
- [40] T K SUBRAMANYAM, B SRINIVASULU NAIDU et S UTHANNA : Effect of substrate temperature on the physical properties of dc reactive magnetron sputtered ZnO films. *Opt. Mat*, **13**:239 à 247, 1999.
- [41] R AL ASMAR, G FERBLANTIER, F MAILLY, P GALL-BORRUT et A FOUCARAN : Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films. *Thin Solid Films*, **473**:49 à 53, 2005.
- [42] M BOUDERBALA, S HAMZAOU, M ADNANE, T SAHRAOUI et M ZERDALI : Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films. *Thin Solid Films*, **517**:1572 à 1576, 2009.
- [43] M REBIEN, W HENRION, M BAUR et C H FISCHER : *App. phys.lett.* **80**:3518 à 3522, 2002.
- [44] L MA, X AI, X HUANG et S MA : *Superlattices and Microstructures*, **50**:703 à 712, 2011.
- [45] A RIVATON, B MAILHOT, J SOULESTIN, H VARGHESE et J L GARDETTE : *Euro. Polym. Journal*, **38**:1349 à 1353, 2002.

- [46] Antoine LEJARS : *Mécanisme de sélection de l'orientation préférentielle lors de la croissance de couches minces, application au dépôt d'oxyde de zinc par pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 6 Décembre 2012.
- [47] T J BUKOWSKI, K MCCARTHY, F MCCARTHY et AL : Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Integrated Ferroelectrics*, **17**:339 à 347, 1997.
- [48] N W EMANETOGLU, S LIANG, C GORLA, Y LU, S JEN et R SUBRAMANIAN : Epitaxial growth and characterization of high quality ZnO films for surface acoustic wave applications. *IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings. IEEE : New York, USA*, **1**, 1997.
- [49] Tayeb BROURI : *élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [50] T R RUBIN, J G CALVERT, G T TANKIN et W MAC-NEVVIN : *Journal. Am. Chem.*, **57**:2850 à 2854, 1953.
- [51] M C MARKHAM, M C HANAN et S W EVANS : *Journal. Am. Chem. Soc.*, **76**:820 à 823, 1954.
- [52] G C BOND : *Heterogeneous catalysis, Principale and Applications, second edition*. Oxford Scientific Publications, 1987.
- [53] J DAYAN N, S R SAINKAR, R N KAREKAR et AL : Formulation and characterization of ZnO : Sb thick-film gas sensors. *Thin Solid Films*, **325**:254 à 258, 1998.
- [54] Y HU, W ZHOU, Q HAN et AL. : Sensing properties of CuO-ZnO heterojunction gas sensors. *Materials Science and Engineering B*, **99**:41 à 43, 2003.
- [55] F S HICKERNELL : *Proc. IEEE*, **64**:631, 1976.
- [56] H FUJISHIMA : Surface acoustic wave VIF filters for TV using ZnO sputtered films. *In Proceedings 30th Ann. Symp. On Frequency Control. Washington : Electronic Industries Assoc*, page 119 à 122, Washington : Electronic Industries Assoc, 1997.
- [57] J WHAO, K H DAHMEN, L M OMARCY, H : Tonge, T J MARKS, B W WESSELS et C r KANNEWURF : *Appl.Phys.Lett*, **53**:1750, 1988.
- [58] P NUNES, E FORTUNATO, P TONELLO, F BRAZFERNANDES, P VILARINHO et R MARTINS VACCUM : **64**:281 à 285, 2002.
- [59] K ELLMER : *J. Appl. Phys*, **33**:17 à 32, 2000.
- [60] Z XU, H DENG, J XIE, Y LI et Y LI : *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **36**:223 à 226, 2005.
- [61] C FUKUDA, H YOKOYAMA, H YAMANE, F ORITO, D EHRENTAUT, Y KAGAMITANI, Y MIKAWA, K MAEDA, T ONO, T ISHIGURO, H ITO et S KAWABATA : Semiconductor oxides for UV optoelectronics, surface acoustics and spintronics SOXESS workshop on ZnO and related compounds gallipoli (lecce) and italy. 28th September à 1st October 2005.
- [62] R TENA-ZAERA, M A RYAN, A KATTY, G HODES, S BASTIDE et C LÉVY-CLÉMENT : *Compte-Rendu Chimie*, **9**:717, 2006.
- [63] D KIM et H KIM : Self-textured transparent conductive oxide film improves efficiency of solar cells. *Proc. of SPIE*, **7603**:76030G-1 à 76030G-8, 2010.
- [64] A MOUSTAGHFIR : *élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc : Application à la photoprotection du polycarbonate*. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- [65] H XU, X LIU, D CUI, M LI et M JIANG : *Sensor. Actuat. Chem. B*, **114**:114 à 118, 2006.
- [66] S FAÏ : *L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et Diffuseur de lumière pour les cellules solaires*. Thèse de doctorat, école Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.
- [67] J X WANG, X W SUN, Y YANG, Y C LEE, O K TAN et L VAYSSIERES : *Nanotechnology*, **17**:4995, 2006.
- [68] M K FUADI, D YANG, C PARK et I PARK : Highly sensitive NO₂ gas sensor based on zinc oxide/copper oxide hybrid-nanostructures. *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 2013 Transducers et Eurosensors XXVII : The 17th International Conference on*, **15**:432, 2013.
- [69] M LAHMANI, C BRECHIGNAC et P HOUDY : *Les nanosciences-2. Nanomatériaux et Nanochimies*. Ed. Echelles, Paris, 2006.
- [70] Jianzi LI, Jian XU, Qingbo XU et Gang FANG : A study on the Al doping behavior with sol aging time and its effect on structural and optical properties of sol-gel prepared ZnO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, **542**:151 à 156, 2012.
- [71] Chien-Yie TSAY et Wen-Che LEE : Effect of dopants on the structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO semiconductor thin films. *Current Applied Physics*, **13**:60 à 65, 2013.

- [72] Li QIAN, Li XIFENG et Zhang JIANHUA : Microstructure, optical and electrical properties of gallium-doped ZnO films prepared by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, **572**:175 à 179, 2013.
- [73] Yu-Zen TSAI, Na-Fu WANG et Chun-Lung TSAI : Formation of F-doped ZnO transparent conductive films by sputtering of ZnF₂. *Materials Letters*, **63**:1621 à 1623, 2009.
- [74] Tsuji TAKAHIRO, Terai YOSHIKAZU, Kamarudin MUHAMMAD HAKIM BIN, Yoshida KAZUKI et Fujiwara YASUFUMI : Concentration quenching in Eu-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition original research article. *Journal of Luminescence*, **132**:3125 à 3128, December 2012.
- [75] Lei MIAO, Sakae TANEMURA, Lili ZHAO, Xiudi XIAO et Xiao Ting ZHANG : Ellipsometric studies of optical properties of Er-doped ZnO thin films synthesized by sol-gel method. *Thin Solid Films*, **543**:125 à 129, 2013.
- [76] M BALESTRIERI, G FERBLANTIER, S COLIS, G SCHMERBER, C ULHAQ-BOUILLET, D MULLER, A SLAOUI et A DINIA : Structural and optical properties of Yb-doped ZnO films deposited by magnetron reactive sputtering for photon conversion original research article. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **117**:363 à 371, October 2013.
- [77] M CAGLARA et F YAKUPHANOGLU : Structural and optical properties of copper doped ZnO films derived by sol-gel. *Applied Surface Science*, **258**:3039 à 3044, 2012.
- [78] M BA-ABBAD MUNEER, H KADHUM ABDUL AMIR, Abu Bakar MOHAMAD, Mohd S TAKRIFF et Kamaruzzaman SOPIAN : Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique. *Chemosphere*, **91**:1604 à 1611, 2013.
- [79] Yasemin CAGLAR : Sol-gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO : Structural, optical and electrical studies. *Journal of Alloys and Compounds*, **560**:181 à 188, 2013.
- [80] Shenghong YANG et Yueli ZHANG : Structural, optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **334**:52 à 58, May 2013.
- [81] A KOBAYASHI, O F SANKEY et J D DOW : *Phys. Rev.*, **B28(2)**:946, 1983.
- [82] T MINAMI, S IDA, T MIYATA et Y MINAMINO : *Thin Solid Films*, **445**:268, 2003.
- [83] Aimé RICHARDT et Anne-Marie DURAND : *Le vide. Les couches minces*. Editions IN FINE, 1994.
- [84] Tricot SYLVAIN : *Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 20 octobre 2008.
- [85] M LOSURDO, M M GIANGREGORIO, A SACCHETTI, P CAPEZZUTO, G BRUNO, G MALANDRINO et I L FRAGALÀ : Effect of growth parameters on crystallinity and properties of ZnO films grown by plasma assisted MOCVD. *Superlattices Microstruct.*, **42**:40 à 46, 2007.
- [86] Jin-Tak JANG, Hyukhyun RYU et Won-Jae LEE : Effect of ALD surface treatment on structural and optical properties of ZnO nanorods. *Applied Surface Science*, **276**:558 à 562, 2013.
- [87] Hu PENG, Han NING, Zhang DANGWEN, Ho JOHNNY C et Chen YUNFA : Highly formaldehyde-sensitive, transition-metal doped ZnO nanorods prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Sensors and Actuators B : Chemical*, **207**:74 à 80, 2012.
- [88] I GELARD : *Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO₃ à Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques*. Thèse de doctorat, Grenoble, 2009.
- [89] M T DUFFY et W KERN : *RCA review*, **A25**:754 à 770, 1970.
- [90] R AYOUCI, F MARTIN, D LEINEN et J R RAMOS-BARRADO : *Cryst. Growth*, 2003.
- [91] G K WEHNER : *Phys. Rev.*, page 690, 1971.
- [92] B ROGIER : *Couches minces de zircone sur polymères : propriétés adhésives et interfaciales*. Thèse de doctorat, Univ. Haute Alsace, Mulhouse, 1998.
- [93] SITE-WEB : <http://recherche-technologie.wallonie.be/fr/menu/ressources/publications/cahier-technologie-sol-gel.html>, Consulté le 05 Avril 2013.
- [94] C. J. BRINKER et G. W. SCHERER : *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, San Diego, 1990.
- [95] A. C. PIERRE : *Introduction au procédé sol gel (Septima)*. Paris, 1992.
- [96] J LIVAGE : *Encyclopaedia of Inorganic Chemistry*, Edited by R. Bruce King, John Wiley édition, New-York, 8:3836 à 3851, 1994.
- [97] J LIVAGE, C SCHMUTZ, P GRIESMAR, P BARBOUX et C SANCHEZ : Sol-gel chemistry for nonlinear optics. *SPIE 1758, Sol-Gel Optics II*, 274, 1758, 1992.

- [98] D. C BRADLEY, R. C MEHROTRA et D.P GAUR : Metal alcoxides. *Academic Press, London*, page 149 à 298, 1978.
- [99] C SANCHEZ, J LIVAGE, M HENRY et F BABONNEAU : Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1):65, 1988.
- [100] D. C. BRADLEY : A structural theory for metal alkoxide polymers. *Nature*, 182:1211 à 1214, 1958.
- [101] C. J BRINKER et G. W SCHERE : So l— > gel— > glass : I. gelation and gel structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 70(3):301 à 322, 1985.
- [102] Yasmine MASMOUDI : *Etude du séchage au CO₂ supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructures : application aux aérogels de silice monolithiques*. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 12 octobre 2006.
- [103] Clément BONNAND : *Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 12 Octobre 2006.
- [104] D GALLAGHER et T. A RING : Sol-gel processing of ceramic films. *Chimia*, 43:298 à 304, 1989.
- [105] E. J. A POPE et J. D MACKENZIE : Sol-gel processing of silica : Ii. the role of the catalyst. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87:185 à 198, 1986.
- [106] J LIVAGE, M HENRY et C SANCHEZ : Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, 18(4):259 à 341, 1988.
- [107] C. J BRINKER, A. J HURD, G. C FRYE, P. R SCHUNK et C. S ASHLEY : Sol-gel thin film formation. *The Ceramic Society of Japan*, 99(10):862 à 877, 1991.
- [108] C.J BRINKER, G.C FRYE, A.J HURD et C.S ASHLEY : Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films*, 201:97 à 108, 1991.
- [109] SITE-WEB : http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Bragg, Consulté le 10 mai 2014.
- [110] T. V VIMALKUMAR, N POORNIMA, K. B JINESH, C SUDHA KARTHA et K. P VIJAYAKUMAR : *Appl. Surf. Sci.*, 257:8334 à 8340, 2011.
- [111] O LUPAN, T PAUporté, L CHOW, B VIANA, F PELLÉ, L. K ONO, B ROLDAN CUENYA et Heinrich. H : *Appl.Surf.Sci.*, 256:1895 à 1907, 2010.
- [112] P SCHERRER : *Göttinger Nachrichten Gesell*, 2:98, 1918.
- [113] SITE-WEB : http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy date consultation, Consulté le 10 Mars 2014.
- [114] J GHANBAJA : *Microscopie électronique à transmission et ses techniques d'analyses*. Service Commun des Microscopies Electroniques et Microanalyses X, Faculté des Sciences, Nancy de Université.
- [115] SITE-WEB : <http://www.cea.fr/technologies/les-microscopes>, Consulté le 15 Mars 2014.
- [116] D.A LONG : *The Raman effect : a unified treatment of the theory of scattering by molecules*. John Wiley and Sons Ltd. Chichester, 2002.
- [117] B. GILBERT : *Spectrométrie Raman, Notes de cours*. Université de Liège, 2005.
- [118] G. D GILLILAND : Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors. *Material Science and Engineering R : Reports, Elsevier Science S.A*, 1997.
- [119] François. MÉDARD : *Conception et spectroscopie de microcavités à base de ZnO en régime de couplage fort pour l'obtention d'un laser à polaritons*. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-ferrand II, 13 décembre 2010.
- [120] Ammar MOSBAH : *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc*. Thèse de doctorat, Université de Constantine, 14/07/2009.
- [121] L. J Van der PAUW : *Phillips Research Report*, 13 (1), 1958.
- [122] R SARAVANAN, V. K GUPTA, T PRAKASH, V NARAYANAN et A STEPHEN : *Journal of Molecular Liquids*, 178:88 à 93, 2013.
- [123] Wang TAO, Liu YANMEI, Fang QINGQING, Wu MINGZAI, Sun XIA et Lu FEI : *Applied Surface Science*, 257:2341 à 2345, 2011.
- [124] R SINGH, K RAJAKANAN, D. E BRODIE et J. H MORGAN : *IEEE Transaction on electron devices*, 27(4):656, 1980.
- [125] I IRODOV : *Problème de physique général*. ed. Mir- Moscou, 1983.
- [126] Saliha ILICAN, Yasemin CAGLAR, Mujdat CAGLAR et Fahrettin YAKUPHANOGLU : *Applied Surface Science*, 255:2353 à 2359, 2008.

- [127] M. W ZHU, J. H XIA, R. J HONG, H ABU-SAMRA, H HUANG, T STAEDLER, J GONG, C SUN et X JIANG : *Journal of Crystal Growth*, 310:816 à 823, 2008.
- [128] Saliha ILICAN, Yasemin CAGLAR et Mujdat CAGLAR : *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10 (10):2578 à 2583, 2008.
- [129] HEIDER DEHDOUH : *Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration*. Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2009.
- [130] Tsay CHIEN-YIE, Fan KAI-SHIUNG, Chen SIH-HAN et Tsai CHIA-HAO : *journal of alloys and compounds*, --, 2010.
- [131] B SAHAL, M Hartiti, A RIDAH, M MOLLAR et B MAR : *Microelectronics Journal*, 39:1425 à 428, 2008.
- [132] Nanda SHAKTI et P.S GUPTA : *Applied Physics Research*, 2 (1), May 2010.
- [133] Yaoming LI, Linhua XU, Xiangyin LI, Xingquan SHEN et Ailing WANG : *applied surface science*, --, 2010.
- [134] F. K LOTGERING et J INORG : *Nucl. Chem.*, 9:113, 1959.
- [135] C.-Y TSAY, K.-S FAN, Y.-W WANG, C.-J CHANG, Y.-K TSENG et C.-K LIN : *Ceram. Int.*, 36:1791, 2010.
- [136] Y LI, L XU, X LI, X SHEN et A WANG : *Appl. surf. sci.* 256:4543, 2010.
- [137] J TAUC, R GRIGOROVICHI et A VANCU : *Phys. Status Solidi*, 15:627, 1966.
- [138] A. A. M FARAG, M CAVAS, F YAKUPHANOGLU et F. M AMANULLAH : *Journal of Alloys Compd*, 509:7900, 2011.
- [139] S MANDAL, M. L. N GOSWAMI, K DAS, A DHAR et S. K RAY : *Thin Solid Films*, 516:8702, 2008.
- [140] S HWANGBO, Y.-J LEE et K.-S HWANG : *Ceram. Int.*, 34:1237, 2008.
- [141] M VISHWAS, K NARASIMHA RAO, K V ARJUNA GOWDA et R P S CHAKRADHAR : *Spectrochim. Acta Part A*, 77:330, 2010.
- [142] Linhua XU, Gaige ZHENG, Juhong MIAO et Fenglin XIAN : *Applied Surface Science*, 258 (Issue 19):7760 à 7765, 15 July 2012.
- [143] M. F MALEK, M. H MAMAT, Z KHUSAIMI, M. Z SAHDAN, M. Z, M. Z MUSA, A. R ZAINUN, A. B SURIANI, N. D MD SIN, S. B ABD HAMID et M RUSOP : *Journal of Alloys and Compounds 12-21*, 582, 2014.
- [144] V MUSAT, A. M REGO, R MONTEIRO et E FORTUNATO : *Thin Solid Films*, 516:1512 à 151, 2008.
- [145] Aurangzeb KHAN : *Journal Pak Mater Soc*, 4 (1), 2010.
- [146] Zi-qiang XU, Hong DENG, Yan LI et Hang CHENG : *Materials Science in Semiconductor processing*, 9:132 à 135, 2006.
- [147] S. H JEONG, B. N PARK, S.-B LEE et J.-H BOO : *Surface & Coatings Technology*, 201:5318 à 5322, 2007.
- [148] C LI, M FURUTA, T MATSUDA, T HIRAMATSU, H FURUTA et T HIRAO : *Thin Solid Films*, 517:3265 à 3268, 2009.
- [149] Xu LINHUA et Li XIANGYIN : 312:851 à 855, 2010.
- [150] Jongnavakit PATCHAREE, Amornpitoksuk PONGSATON, Suwanboon SUMETHA et Ratana TANAKORN : *Thin Solid Films*, 520:5561 à 5567, 2012.
- [151] Ng ZI-NENG, Chan KAH-YOONG et Tohsophon Applied Surface Science THANAPORN : 9604- 9609, 258:9604 à 9609, 2012.
- [152] Ding RUI, Xu CHUNXIANG, Gu BAOXIANG, Shi ZENGLIANG, Wang HAITAO, Ba LONG et Xiao ZHONG-DANG : *J. Mater. Sci. Technol*, 26 (7):601 à 604, 2010.
- [153] Xian FENGLIN et Li XIANGYIN : *Optics & Laser Technology*, 45:508 à 512, 2013.
- [154] WE MAHMOUD : *Journal of Crystal Growth*, 312:3075 à 3079, 2010.
- [155] Xu LINHUA, Shen HUA, Li XIANGYIN et Zhu RIHONG : *Journal of Luminescence*, 130:2123 à 2127, 2010.
- [156] Z PAN, P ZHANG, X TIAN, G CHENG, Y XIE, H ZHANG, X ZENG, C XIAO, G HU et Z WEI : *Journal of Alloys and Compounds*, 576:31 à 37, 2013.
- [157] A GOKTAS, I. H MUTLU et Y YAMADA : *Superlattices and Microstructures*, 57:139 à 149, 2013.
- [158] Yasemin CAGLAR : *Journal of Alloys and Compounds*, 560:181 à 188, 2013.
- [159] Saliha ILICAN : *Journal of Alloys and Compounds 225-232*, 553:Journal of Alloys and Compounds 225-232, 2013.
- [160] Saliha ILICAN, Mujdat CAGLAR et Yasemin CAGLAR : *Applied Surface Science*, 256:7204 à 7210, 2010.
- [161] V. M BHUSE : *Materials Chemistry and Physics*, 91:60 à 66, 2005.
- [162] C. K GHOSH, S MALKHANDI, M. K MITRA et K. K CHATTOPADHYAY : *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41:245113, 2008.

- [163] R MECHIAKH, N BEN SEDRINE, M KARYAOUI et R CHTOUROU : *Applied Surface Science*, 257:5529 à 5534, 2011.
- [164] H BENELMADJAT, N TOUKA, B HARIECHE, B BOUDINE, O HALIMI et M SEBAIS : *Optical Materials*, 32:764 à 767, 2010.
- [165] R JOTHILAKSHMI, V RAMAKRISHNAN, R THANGAVEL, J KUMAR, A SARUA et M. KUBALL : *Journal Raman Spectroscopie*, 40:556, 2009.
- [166] Hsin-Ming CHEN, Hsu-Cheng HSU, Shioh-Lian CHEN, Wen-Ti WU, Chih-Chun KAO, Li-Jiaun LIN et Wen-Feng HSIEH : *Journal of Crystal Growth*, 277:192 à 199, 2005.
- [167] Xavier SELLA et Florian MOGHRABI : *La fabrication des écrans à cristaux liquides à matrice active : l'amélioration visent à diminuer les couts pour prendre les grands formats accessibles un public plus large.* école des mines d'ALBI, Carmaux, 2003.
- [168] Youssef LATTACH : *Développement et caractérisation de couches sensibles à base de polymères conducteurs à mémoire moléculaire pour la détection électrochimique et gravimétrique de petites molécules organiques.* Thèse de doctorat, CNAM, Paris, 18 octobre 2011.
- [169] Noubel GUERMAT : *Élaboration des couches minces sensibles à la présence de vapeur d'eau par polymérisation plasma.* Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, N° d'ordre 31/TS/2011, 2011.
- [170] A LOPES, E FORTUNATO, P NUNES, P VILARINHO et R MARTINS : *International Journal of Inorganic Materials*, 3:1349 à 1351, 2001.
- [171] Toulminet GWENAËLLE : *Généralités sur la chaîne d'acquisition des données et sur les capteurs.* Thèse de doctorat, 2002-2003.
- [172] An NGO KIEU : Thèse de doctorat, Université Paul Cezanne Aix-Marseille III, Juin 2006.
- [173] N M WHITE et J D TURNER : Thick film sensors : past, present and future measure. *Sci. Technol*, 8:1 à 20, 1997.
- [174] W QU et J .U MEYER : *J. Am. Ceram. Soc*, 75:546 à 551, 1992.
- [175] Noureddine ZOZOU : Thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier, 2002.
- [176] Z M RITTERSMA : *Sensors and Actuators A*, 96:196–210, 2002.
- [177] T L YEO, T SUN et K T V GRATTAN : *Sensors and Actuators A*, 144:280 à 295, 2008.
- [178] SAMIA ANNANE : *Conception d'un microcapteur de pression, humidité et température en technologie MEMS.* Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [179] M GRÉGORY : *Absorption de l'eau par les polymères.* Thèse de doctorat, Université de Savoie, 2009.
- [180] Lv XIN, Li YANG, Li PENG et Yang MUJIE : *Sensors and Actuators B*, 135:581 à 586, 2009.
- [181] S PI GUEY et AL : A micromachined resistive type humidity sensor with a composite material as sensitive film. *Sensors and Actuators B*, 113:837 à 842, 2006.
- [182] Elisabeth LAURENT : Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2008.
- [183] Isabelle BORD : *Etude d'un capteur capacitif différentiel pour la détection de pluie.* Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2006.
- [184] M MATSUGUCHI, S UMEDA, Y SADAOKA et Y SAKAI : *Sensors and Actuators B*, 49:179 à 185, 1998.
- [185] T NGUYEN et AL : Study and performance of humidity sensor based on the mechanical optoelectronic principle for the measurement and control of humidity in storehouses. *sensors and actuators B*, 66:200 à 202, 2000.
- [186] F MAILLY : Anemometre with hot platinum thin film. *Sensors and Actuators*, 94:32 à 38, 2001.
- [187] Sophie LAUTRETTE : Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [188] Couderc GAÉTAN : Thèse de doctorat, Université de LYON I, 2002.
- [189] Enrico TRAVERSA : *Sensors and Actuators B*, 23:135 à 156, 1995.
- [190] Willy LUDURCZAK : Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2008.
- [191] Thèse de doctorat.

PUBLICATIONS

Revues

- Boukaous. C, Telia. A, Howart. D, Aida. MS, Boudine.B, Ghanem. S, "*Influence of solvent on humidity sensing of sol-gel deposited ZnO thin films*", European. Physical Journal; Applied Physics (2014) **65** : 20302 DOI : 10.1051/epjap/2013130471

Communications internationales

1. Boukaous.C, Mahamdi.R, Mansour.F et Temple-Boyer.P, "*Influence Of Heat Treatment On Electric And Physicochemical Proprieties Of SiNx Doped Boron Films*", International Conference On Electrical Engineering Design And Technologies (**ICEEDT**), HAMMAMET (TUNISIA), November 4-6, 2007.
2. Boukaous.C, Mahamdi.R, Mansour.F et Temple-Boyer.P, "*Mesure de la résistivité des films minces a base de silicium polycristallin*", Conference Internationale sur la Physique et ses Applications, **CIPA'2007**, USTO-MB Oran Algérie, le 2-4 Décembre 2007.
3. Boukaous.C, Mahamdi.R, Mansour.F et Temple-Boyer.P, "*Propriétés Electriques et Physico-Chimiques de Films de SiNx Fortement Dopées Bore*", Premières Journées Internationales de la Physique des Matériaux et Ses Applications (**JIMPA'07**), Annaba (ALGERIE), 27-29 Novembre 2007.
4. Boukaous. C, Telia. A, Ghanem. S, Howart. D "*Effect of the heat treatment on the properties of Al doped ZnO thin films prepared by sol-gel technique*", Première Journées Internationales de Physique, Université Constantine 1 (**JIPC'13**), 16-17 Décembre 2013.
5. Boukaous. C, Telia. A, Howart. D, Ghanem. S, "*Sol concentration impact on ZnO derived sol gel thin films for humidity sensing*", International Conference Nanostructure for Sensing and Energy Conversion (**Nasec'2014**), Alger (Algerie), Mars 17-19, 2014.
6. Boukaous. C, Telia. A, Howart. D, Ghanem. S, "*Structural and optical properties of Hg doped ZnO films prepared by sol-gel technique*", 5th International Symposium on Aircraft Materials (**ACMA2014**), Marrakech, MOROCCO, April 23-26, 2014.
7. Boukaous. C, Telia. A, Howart. D, Ghanem. S, "*Effect of solvents on the properties of ZnO thin layers obtained by sol gel dip coating process*", Second International Conference on new materials and active devices (**NMPA'2014**), Oum-Elbouaghi, Algeria, 25-26 Mai 2014.

ملخص:

في هذه الأطروحة، قمنا بإعداد شرائح رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالألومنيوم أو الزئبق والمطعم مرتين بالألومنيوم و الزئبق مودعة على ركائز من الزجاج أو السيليكون بطريقة سول جل من نوع غمس و جذب من أجل تحسين خصائصه البلورية ، الضوئية والكهربائية لغرض تحليل و استشعار الرطوبة وقد تم تحليل الشرائح المحصل عليها بواسطة تقنيات مختلفة . الوصف البلوري بواسطة الأشعة السينية على شرائح أكسيد الزنك النقي والمطعم بالألومنيوم أو الزئبق والمطعم مرتين بالألومنيوم و الزئبق يكشف أن هذه الشرائح ذات بنية سداسية Wurtzite. تغيير المذيب، التركيز أو السرعة يؤثر على الخصائص البلورية (AFM, MEB) و الضوئية (UV-Visible) و Photoluminescence) لشرائح أكسيد الزنك النقي. حساسية جيدة و استجابة سريعة تم الحصول عليها باستخدام 2-Methoxyethanol كمذيب التطعيم بالألومنيوم مع المعالجة الحرارية في 800C تساهم في تحسين الخصائص البلورية ، الضوئية والكهربائية مما يعزز حساسية استشعار الرطوبة . التطعيم بالزئبق أدى إلى ظهور أشكال مكعبة، الأمر الذي أثر على خشونة السطح . الشرائح المحصل عليها تتميز بشفافية جيدة في المجال المرئي بينما قيمة العتبة الضوئية تتغير وفقا لمعدل التطعيم في حين أن المقاومة تتغير طرد يا مع معدل التطعيم . التطعيم بالزئبق و الألومنيوم في آن واحد يؤدي إلى تحسين الخصائص البلورية ، الضوئية والكهربائية خاصة منها الناقلية الكهربائية.

كلمات مفتاحية: أكسيد الزنك ، Sol-Gel، الرطوبة بالألومنيوم ، الزئبق ، الشرائح الرقيقة، DRX ، AFM ، MEB ، Raman ، Photoluminescence و Effet Hall.

ABSTRACT

The aim of this thesis work consists in the improvement of ZnO's structural, electrical and optical properties for humidity analysis. The preparation of undoped ZnO thin films doped ZnO with Aluminium and Mercury and codoped ZnO with Aluminium/Mercury on glass and silicon substrates was performed by sol gel method (dip coating). The obtained ZnO thin films were characterized by various characterization techniques.

The structural characterization RX diffraction performed on our samples shows that all these films have a hexagonal structure (wurtzite). The changing of the solvent, the variation of the concentration and the withdrawal speed, have an important influence on the undoped ZnO thin films structural (SEM and AFM) and optical (UV-visible and Photoluminescence) properties. The results indicate that a better sensitivity and a fast response time were obtained by using the 2-Methoxyethanol as a solvent. The Aluminium doping at 800°C heat treatment allowed us first to ameliorate the structural, electrical and optical properties and second to have a better sensitivity for humidity sensing.

The mercury doping participates in the appearance of the cubic shapes which has immense influence on the surface roughness. The obtained thin films have a good transparency in the visible range whereas the energy band gap depends on the doping rate, the resistivity vary in proportion to the doping rate. The codoping of aluminium to mercury allowed us also to improve the structural, electrical and optical properties especially the electrical conductivity.

Key words : Zinc Oxide (ZnO); Sol-gel, humidity sensor, Aluminium, Mercury, thin films, DRX, MEB, AFM, Raman, photoluminescence and Hall effect.

RÉSUMÉ

Dans ce travail de thèse, nous avons préparé des couches minces de ZnO non dopées, dopées aluminium ou Mercure et codopées aluminium/mercure sur des substrats de verre ou de silicium par la technique sol gel de type trempage-tirage (dip coating) dans le but d'améliorer ses propriétés structurales, optiques et électriques pour l'analyse de l'humidité. Les couches obtenues ont été analysées par diverses techniques de caractérisation.

La caractérisation structurale par diffraction des RX effectuées sur les couches déposées (non dopées, dopées et codopées) révèle que tous les films ont une structure hexagonale de type wurtzite. Le changement du solvant, de la concentration et la vitesse de dépôt influe sur les propriétés structurales (MEB et AFM) et optiques (UV-visible et Photoluminescence) des couches de ZnO non dopées. Une meilleure sensibilité et une réponse rapide sont obtenues en utilisant le 2-Methoxyethanol en tant que solvant. Le dopage en aluminium avec un traitement thermique à 800°C permet d'améliorer les propriétés structurales, optiques et électriques favorisant une bonne sensibilité pour la détection d'humidité.

Le dopage en mercure a participé à l'apparition des formes cubiques induisant une influence majeure sur la rugosité de surface. Les couches obtenues ont une bonne transparence dans le visible tandis que la valeur de l'énergie de gap change en fonction de la teneur du dopant, alors que la résistivité varie proportionnellement avec le taux de dopage.

L'ajout de l'aluminium au mercure (codopage) permet d'améliorer les propriétés structurales, optiques et électriques surtout la conductivité électrique.

Mots clés : Oxyde de Zinc (ZnO), Sol-gel, Humidité, Aluminium, Mercure, Couches minces, DRX, MEB, AFM, RAMAN, Photoluminescence et Effet Hall

RÉSUMÉS : FRANÇAIS-ANGLAIS-ARABE

Abstract

The aim of this thesis work consists in the improvement of ZnO's structural, electrical and optical properties for humidity analysis. The preparation of undoped ZnO thin films doped ZnO with Aluminium and Mercury and codoped ZnO with Aluminium/Mercury on glass and silicon substrates was performed by sol gel method (dip coating). The obtained ZnO thin films were characterized by various characterization techniques.

The structural characterization RX diffraction performed on our samples shows that all these films have a hexagonal structure (wurtzite). The changing of the solvent, the variation of the concentration and the withdrawal speed, have an important influence on the undoped ZnO thin films structural (SEM and AFM) and optical (UV-visible and Photoluminescence) properties. The results indicate that a better sensitivity and a fast response time were obtained by using the 2-Methoxyethanol as a solvent. The Aluminium doping at 800°C heat treatment allowed us first to ameliorate the structural, electrical and optical properties and second to have a better sensitivity for humidity sensing.

The mercury doping participates in the appearance of the cubic shapes which has immense influence on the surface roughness. The obtained thin films have a good transparency in the visible range whereas the energy band gap depends on the doping rate, the resistivity vary in proportion to the doping rate. The codoping of aluminium to mercury allowed us also to improve the structural, electrical and optical properties especially the electrical conductivity.

Key words : Zinc Oxide (ZnO); Sol-gel, humidity sensor, Aluminium, Mercury, thin films, DRX, MEB, AFM, Raman, photoluminescence and Hall effect.

ملخص:

في هذه الأطروحة، قمنا بإعداد شرائح رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالألومنيوم أو الزئبق والمطعم مرتين بالألومنيوم و الزئبق مودعة على ركائز من الزجاج أو السيليكون بطريقة سول جل من نوع غمس و جذب من أجل تحسين خصائصه البلورية ، الضوئية والكهربائية لغرض تحليل و استشعار الرطوبة وقد تم تحليل الشرائح المحصل عليها بواسطة تقنيات مختلفة . الوصف البلوري بواسطة الأشعة السينية على شرائح أكسيد الزنك النقي والمطعم بالألومنيوم أو الزئبق والمطعم مرتين بالألومنيوم و الزئبق يكشف أن هذه الشرائح ذات بنية سداسية Wurtzite. تغيير المذيب، التركيز أو السرعة يؤثر على الخصائص البلورية (AFM, MEB) و الضوئية (UV-Visible) و Photoluminescence) لشرائح أكسيد الزنك النقي. حساسية جيدة و استجابة سريعة تم الحصول عليها باستخدام 2-Methoxyethanol كمذيب التطعيم بالألومنيوم مع المعالجة الحرارية في 800C تساهم في تحسين الخصائص البلورية ، الضوئية والكهربائية مما يعزز حساسية استشعار الرطوبة . التطعيم بالزئبق أدى إلى ظهور أشكال مكعبة، الأمر الذي أثر على خشونة السطح . الشرائح المحصل عليها تتميز بشفافية جيدة في المجال المرئي بينما قيمة العتبة الضوئية تتغير وفقا لمعدل التطعيم في حين أن المقاومة تتغير طرد يا مع معدل التطعيم . التطعيم بالزئبق و الألومنيوم في آن واحد يؤدي إلى تحسين الخصائص البلورية ، الضوئية والكهربائية خاصة منها الناقلية الكهربائية.

كلمات مفتاحية: أكسيد الزنك ، Sol-Gel، الرطوبة بالألومنيوم ، الزئبق ، الشرائح الرقيقة ، DRX ، Photoluminescence ، Raman ، AFM ، MEB و Effet Hall.

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons préparé des couches minces de ZnO non dopées, dopées aluminium ou Mercure et codopées aluminium/mercure sur des substrats de verre ou de silicium par la technique sol gel de type trempage-tirage (dip coating) dans le but d'améliorer ses propriétés structurales, optiques et électriques pour l'analyse de l'humidité. Les couches obtenues ont été analysées par diverses techniques de caractérisation.

La caractérisation structurale par diffraction des RX effectuées sur les couches déposées (non dopées, dopées et codopées) révèle que tous les films ont une structure hexagonale de type wurtzite. Le changement du solvant, de la concentration et la vitesse de dépôt influe sur les propriétés structurales (MEB et AFM) et optiques (UV-visible et Photoluminescence) des couches de ZnO non dopées. Une meilleure sensibilité et une réponse rapide sont obtenues en utilisant le 2-Methoxyethanol en tant que solvant. Le dopage en aluminium avec un traitement thermique à 800°C permet d'améliorer les propriétés structurales, optiques et électriques favorisant une bonne sensibilité pour la détection d'humidité.

Le dopage en mercure a participé à l'apparition des formes cubiques induisant une influence majeure sur la rugosité de surface. Les couches obtenues ont une bonne transparence dans le visible tandis que la valeur de l'énergie de gap change en fonction de la teneur du dopant, alors que la résistivité varie proportionnellement avec le taux de dopage.

L'ajout de l'aluminium au mercure (codopage) permet d'améliorer les propriétés structurales, optiques et électriques surtout la conductivité électrique.

Mots clés : Oxyde de Zinc (ZnO), Sol-gel, Humidité, Aluminium, Mercure, Couches minces, DRX, MEB, AFM, RAMAN, Photoluminescence et Effet Hall