

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique

Université A.MIRA -BEJAIA-

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

Laboratoire de Génie de l'Environnement



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa



THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par : **Farés BOUDJOUAN**

Pour l'obtention du grade de : Docteur de l'université A.Mira

Spécialité : Physique

Option : Matériaux et Nano Composites

Intitulée :

**Synthèse et caractérisations de nanostructures
d'oxyde de zinc par voie chimique :
vers un dopage de type p
pour des applications en Optoélectronique.**

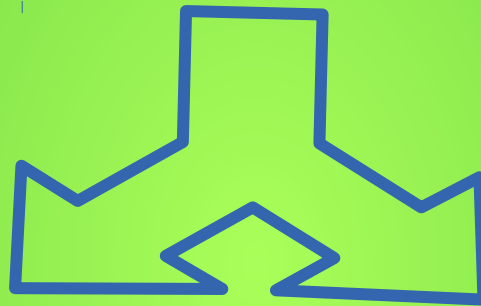
Sous la direction du Professeur : A. CHELOUCHE

Plan de travail

- **Introduction**
- **Partie théorique**
- **Partie expérimentale :**
 - 1) Recherche des paramètres optimaux
 - 2) Effet du dopage Pb sur les propriétés des couches minces de ZnO
 - 3) Effet du dopage Li sur les propriétés des couches minces de ZnO
 - 4) Effet du dopage Na sur les propriétés des couches minces de ZnO
 - 5) Effet du dopage N sur les propriétés des couches minces de ZnO
 - 6) Effet du substrat sur les propriétés des couches minces de ZnO pures, de type p
- **Conclusion et perspectives**

Introduction

Composants optoélectroniques



Techniques d'élaboration
et de caractérisation

Matériaux émergents



La majorité à base de GaN

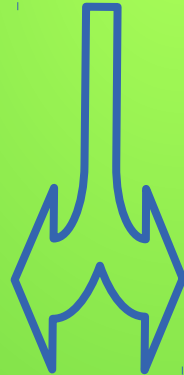
ZnO



ZnO est naturellement de type n \longrightarrow Dopage de type p est difficile

- La première publication parue sur la conduction de type p de ZnO, a été faite par Lander en 1960.
- La conduction de type p a été obtenue pour la première fois par Aok et al, en 2001 (controversé).
- La concentration des porteurs de charge ne dépasse pas 10^{18} cm^{-3}

La mauvaise qualité cristalline
des couches minces élaborées



Problème de l'auto-compensation

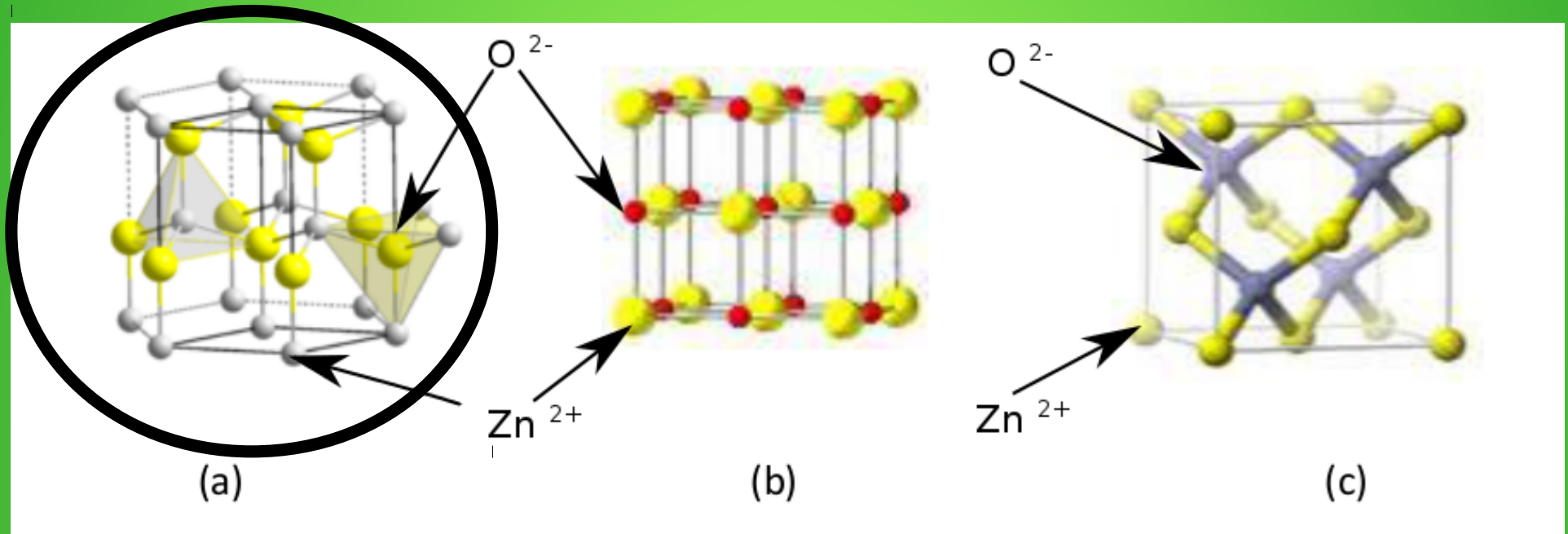
(V_O et Zn_i)

Pourquoi un tel engouement autour du ZnO ?

**Comment palier ce problème de conduction
de type P ?**

Partie théorique

Propriétés de ZnO



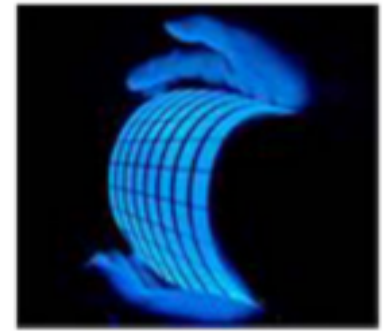
Différentes structures de ZnO : (a) Wurtzite, (b) RockSalt, (c) zinc blende

Un large gap, direct : $E_g = 3,37 \text{ eV}$ → Rebien et al. Et Ng-Cheng-Chin et al $E_g = 3,18 - 3,40 \text{ eV}$

- Énergie de la liaison des excitons 60 meV
- Biréfringence (uniaxe)
- « n » pour les couches minces de ZnO (~ 1,70 - 2)
- TCO
- Peu dopé, il est luminescent



Liquid Crystal Display



Light emitting diodes



Thin Film Solar Cells

IITFind.com.cn



Transparent Thin Film Transistors



Ecran tactile

Dopage de ZnO

Non intentionnellement dopé, il est de type n (O_{zn} , Zn_i , Vo , Présence de H)

Dopage : *Al, Ga, In*, en substitution sur les sites Zn = Conductivité n élevée

Cl, I en substitution sur les sites O

- ***Dopage p de ZnO***

Niveaux accepteurs peu profonds (V_{zn} , O_i).

Groupe I: *Li, Na, K, Cu, Ag*.

Lacunes des sites Zn

Groupe V: *N, P, As*

Lacunes en site O. .

L'approche Azote (N) est la plus prometteuse.

Codopage N-Al, N-Ag, Cu-N

Le dopage p du ZnO est un challenge important et une des clefs du développement des composants optoélectroniques .

Possibilité d'obtention p-ZnO sans dopage (milieu riche en O)

Dopage de ZnO

- Pour créer des défauts de niveaux peu profonds, il y a deux règles pour le choix du dopant adéquat:
 - 1) favoriser les conditions de croissance qui vont supprimer la formation des défauts de compensation.
 - 2) Les dopants dans les sites cationiques dans les semi-conducteurs composés produisent généralement des niveaux accepteurs moins profonds que les dopants dans des sites anioniques.

Ref : [Y.F Yan et al., S-h. Wei et al., J.B. Li et al., Y.Q. Cai et al., X.M. Duan et al.]

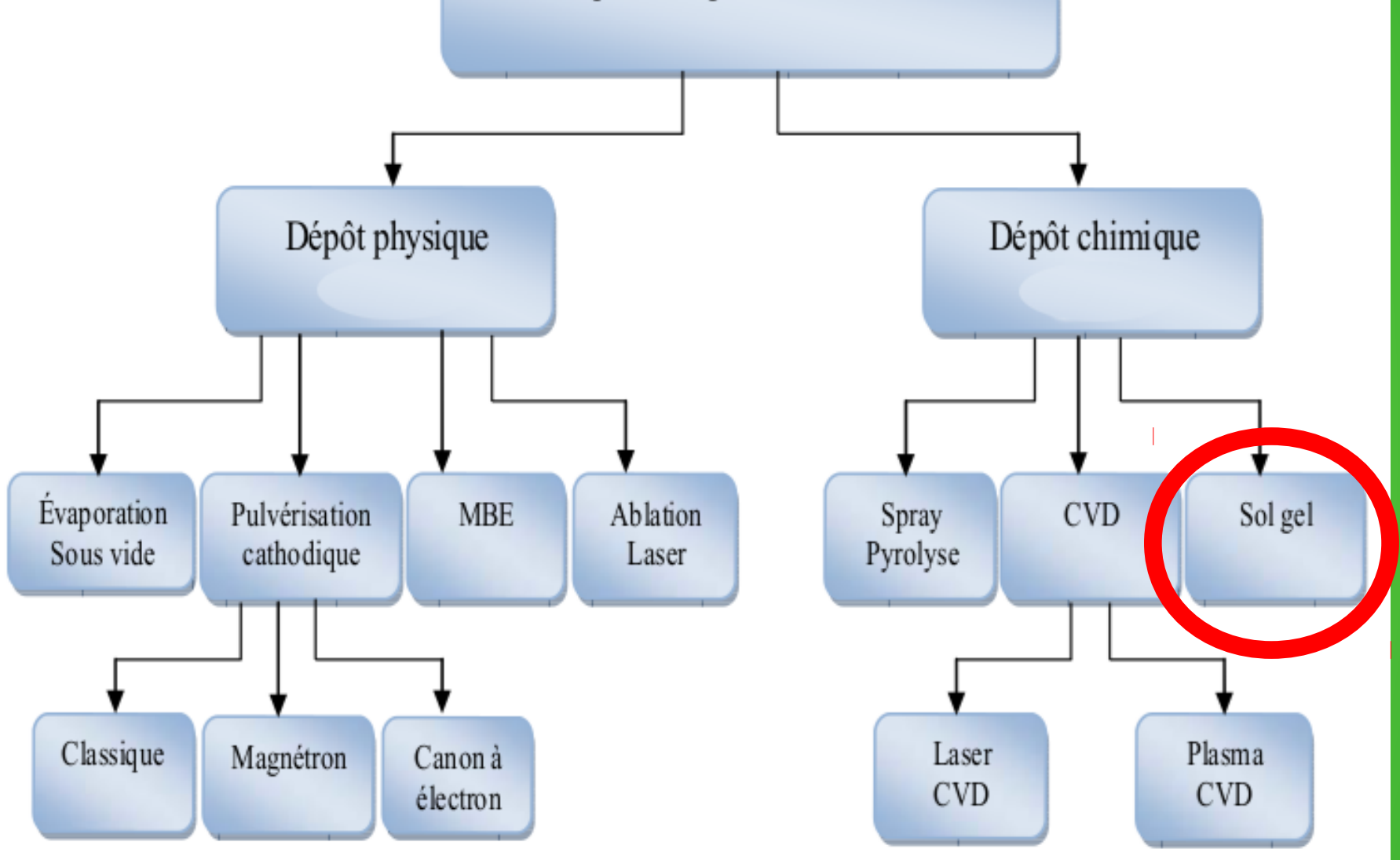
Quelques travaux sur le ZnO de type *p* par sol-gel

Dopant	Propriétés électriques			source	substrat	Réf
	C(cm ⁻³)	μ(cm ² /Vs)	ρ(Ω.cm)			
N	2.3 X10 ¹⁶	4.35	62.5	CH ₃ COONH ₄	Saphir	Ravichandran et al. Mater Sci Semicond Process 2010;13:46.
N	5.14 X 10 ¹⁷	1.70	7.11	CH ₃ COONH ₄	Verre	Poghosyan et al. Proc SPIE 2007;6698:66981D.
N	(1.9–3.2) 10 ¹⁸	26.4–29.2	0.07	CH ₃ COONH ₄	Quartz	Nian H et al. Phys Rev Lett 2001;86:5723.
Li	3.98 10 ¹⁶ – 5.32 10 ¹⁸	2.87–155	1.1–12.3	LiNO ₃	n-Si(100)	Wang et al. J Alloy Compd 2009;481:802.
Na	4.0 10 ¹⁶	0.2	781		Si,verre	He GR et al. Mater Chem Phys; 2012
Al-N	10 ¹⁶	125–217		NaCl Al (NO ₃) ₃ .9H ₂ O CH ₃ COONH ₄	n-Si(100)	Leung et al. Appl Phys Lett 2010;96:053102.

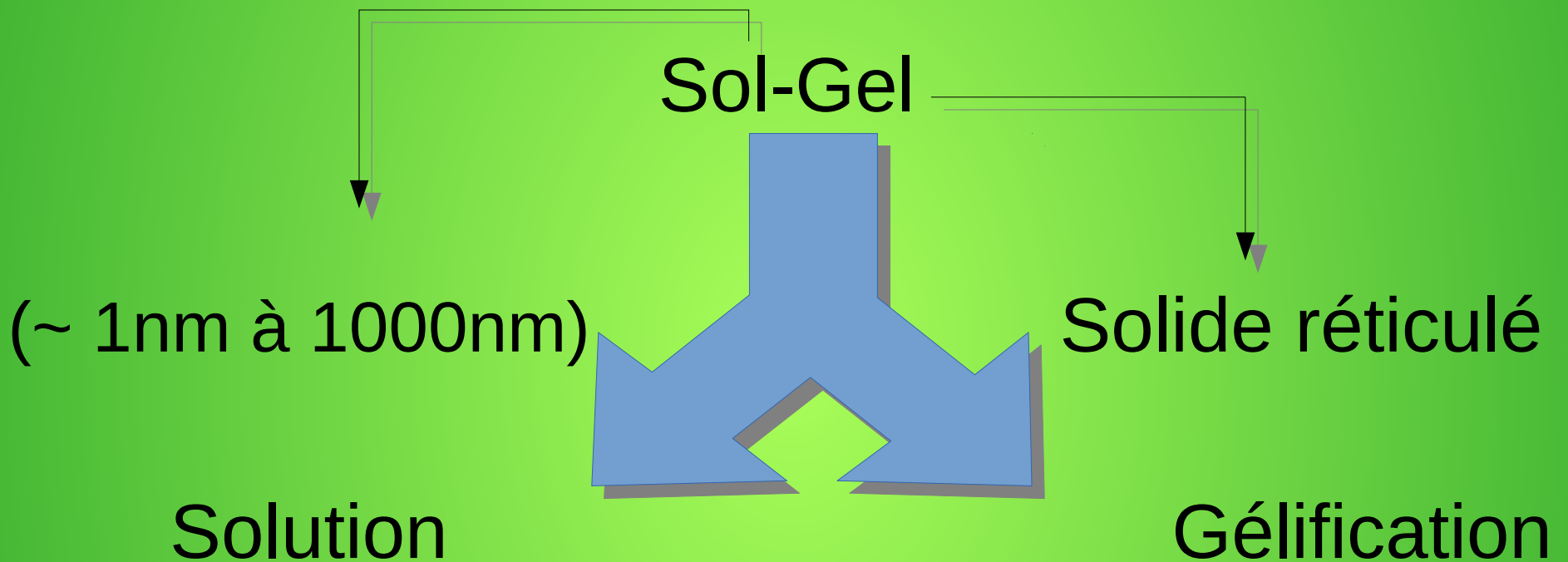
Partie expérimentale

Première partie :
Recherche des paramètres optimaux :
effet du solvant

Technique de dépôt des couches minces



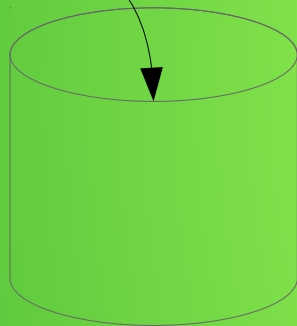
Méthode Sol-Gel



 (hydrolyse+condensation)

Protocole Expérimental (ZnO pur)

ZnAC +
Éthanol (autres solvants)

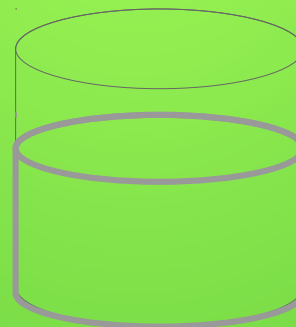


Agitation magnétique à 60° C



2 h

MEA ($r = 1$)

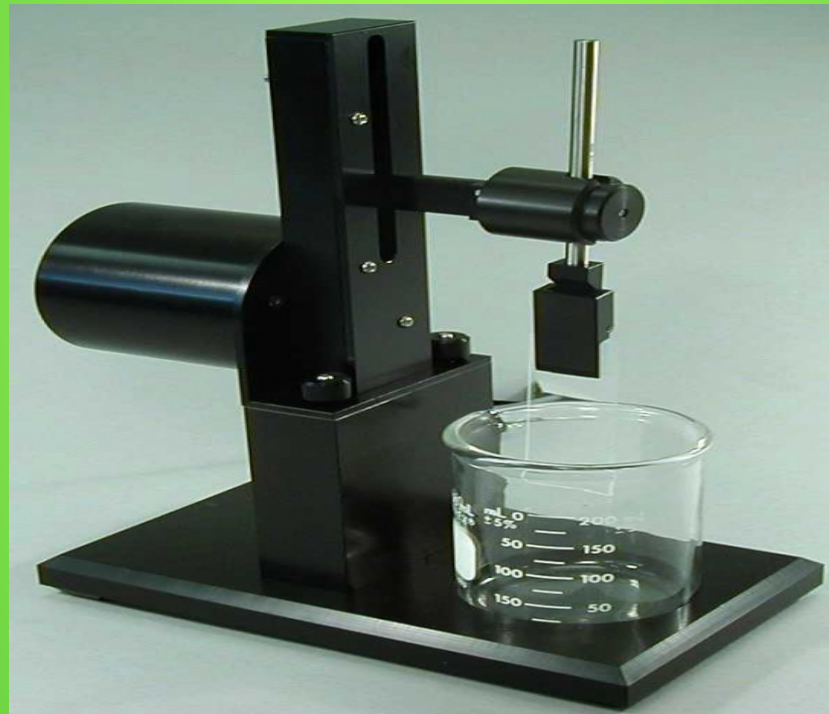


$$r = \frac{[MEA]}{[ZnAC]}$$

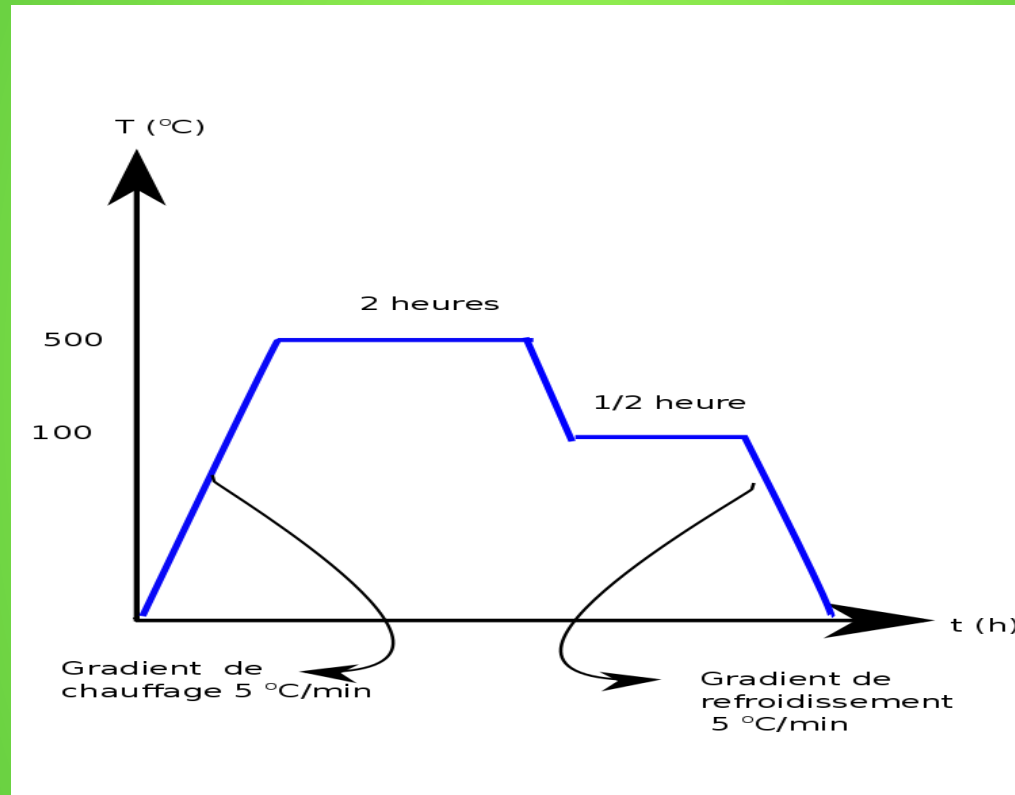
Dépôt par dip-coating

Ligne 1 : {1 (- 28) 15 60}

Ligne 2 : {1 10 15 20}



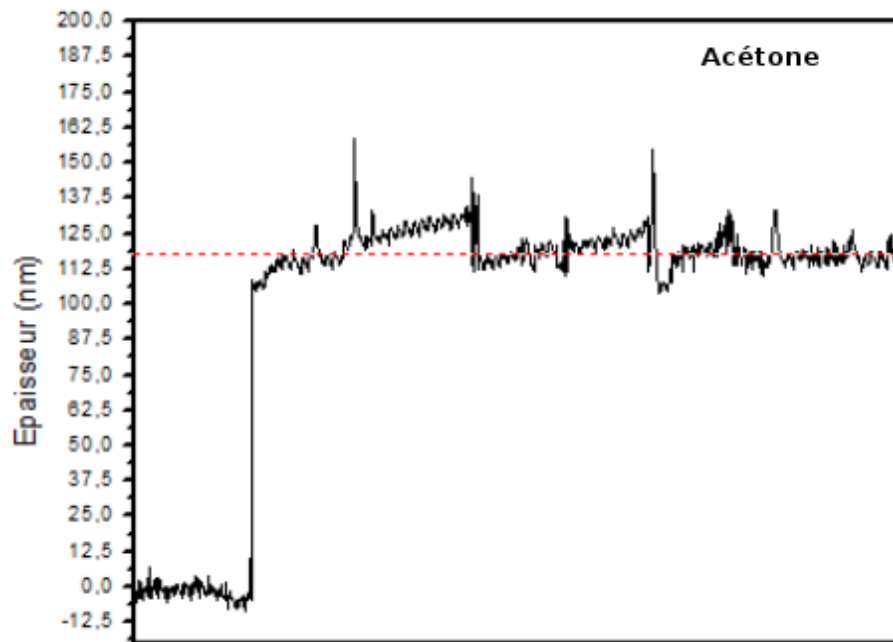
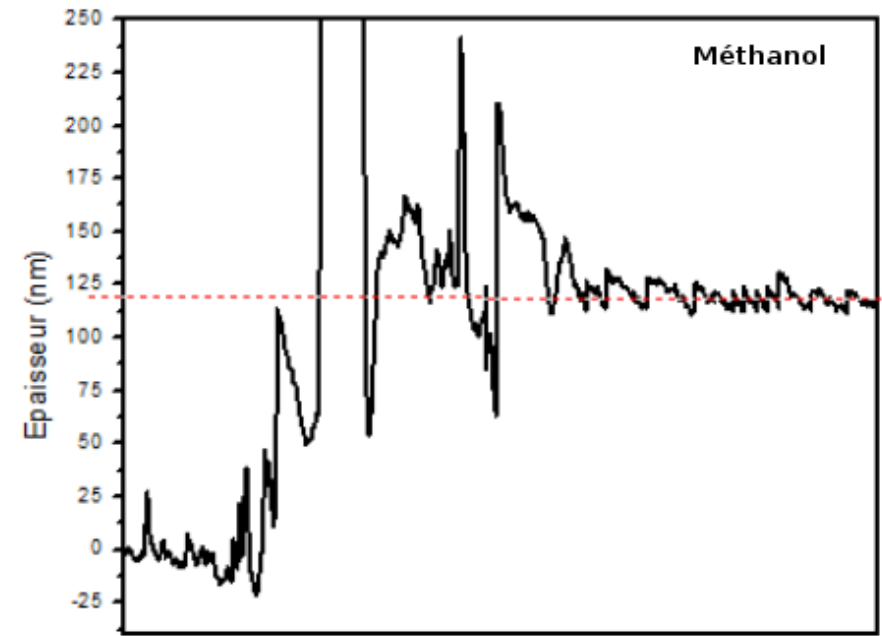
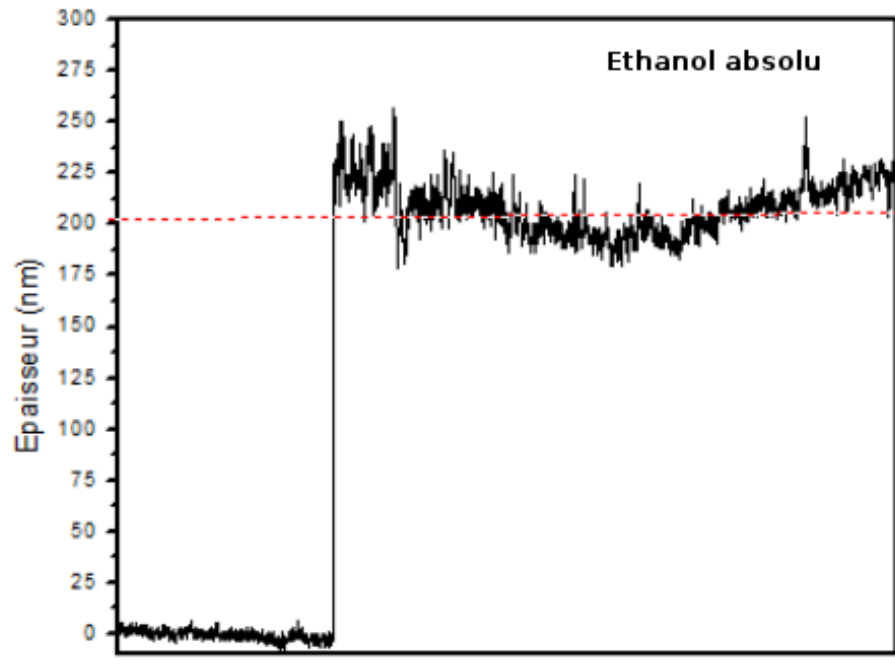
- Séchage à 200° C
- Recuit à 500° C



- L'épaisseur du film est dictée par l'équation de Landau-Levitch :

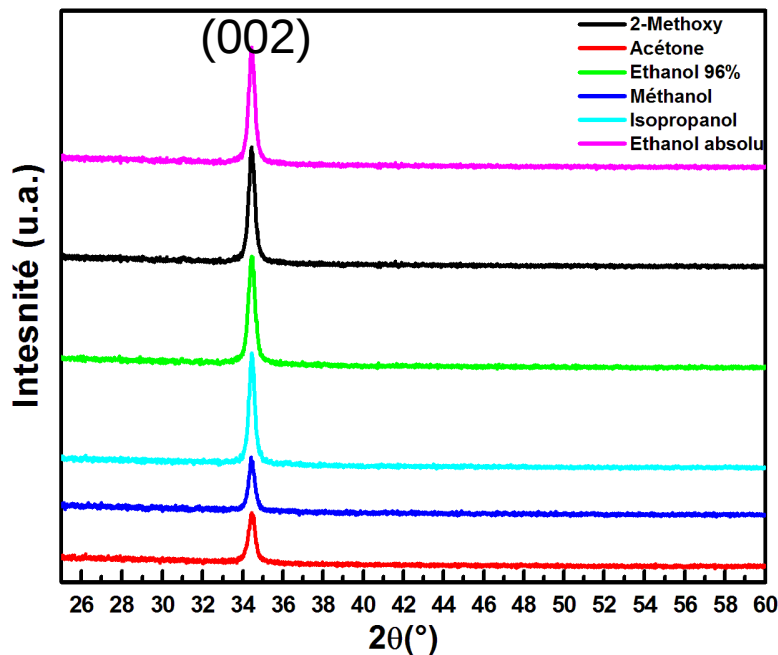
$$h = 0.94 \frac{(\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

Effet du solvant sur l'épaisseur



Solvant	Épaisseur
Éthanol absolu	203 nm
Méthanol	119 nm
Acétone	118 nm

Effet du solvant sur la structure cristalline des couches minces ZnO

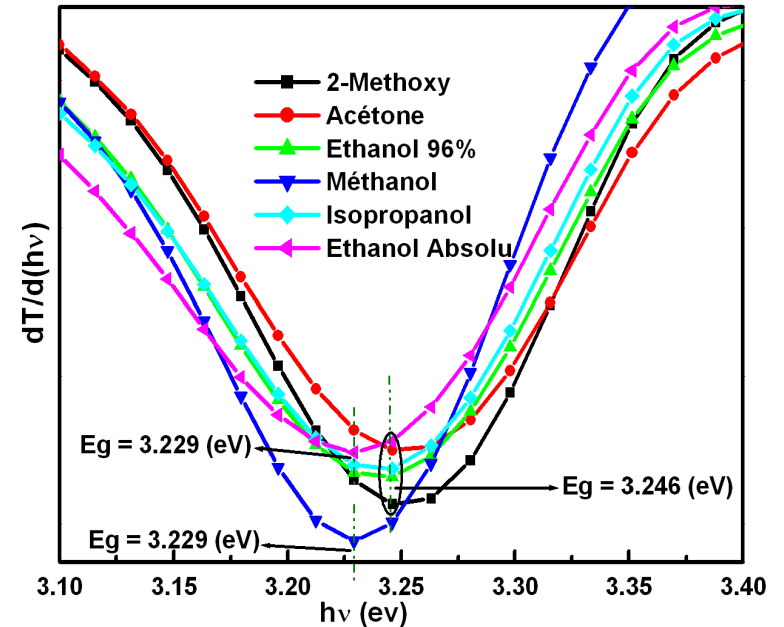
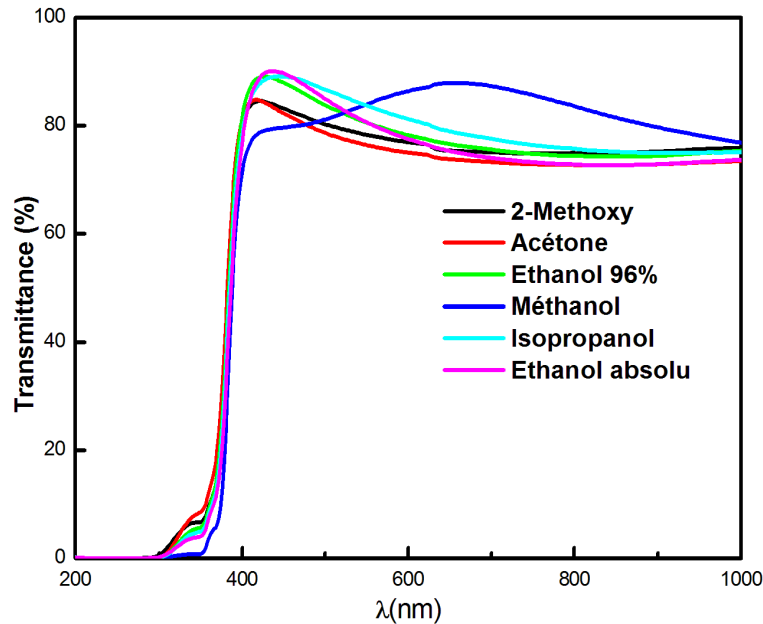


$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. 1}$$

$$c = \lambda / \sin \theta \quad \text{Eq. 2}$$

Solvant	D(nm)	c (Å)
Éthanol absolu	21.8	5.2043
2-Méthoxy	23.9	5.2022
Acétone	22.1	5.2021
Éthanol 96%	22.9	5.2025
Méthanol	24.0	5.2027
Isopropanol	26.3	5.2019

Effet du solvant sur les propriétés optiques

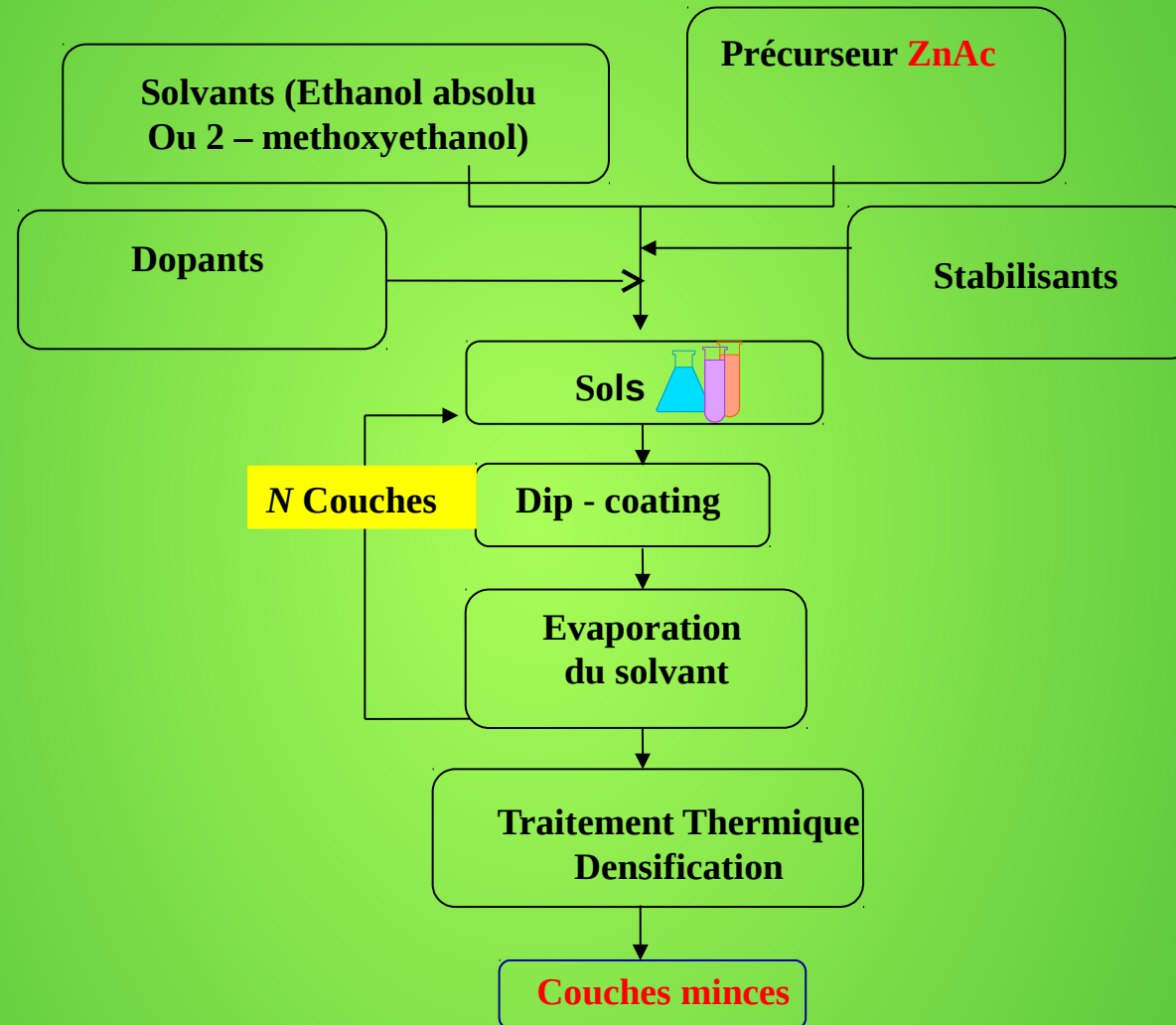


Solvant	Éthanol absolu	2-Méthoxy	Acétone	Éthanol 96%	Méthanol	Isopropanol
E_g (eV)	3,229	3,246	3,246	3,246	3.229	3.246

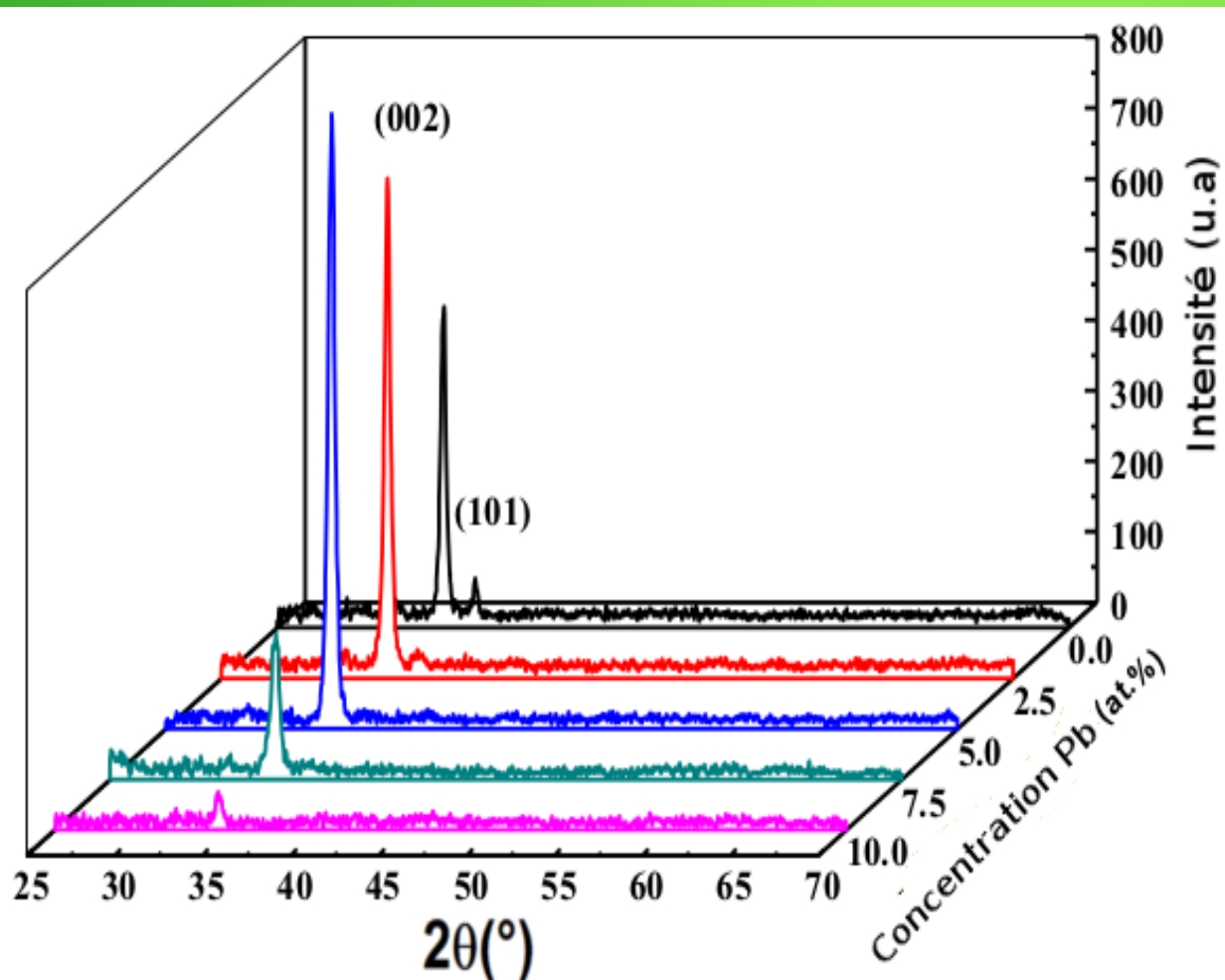
En vue des résultats, nous avons opté pour l'utilisation de l'Ethanol et du 2-Methoxyethanol dans la suite de notre travail.

Deuxième partie :
Effet du Pb sur les propriétés de
couches minces de ZnO

Synthèse des Couches minces



Effet du dopage Pb sur la structure cristalline des couches minces ZnO



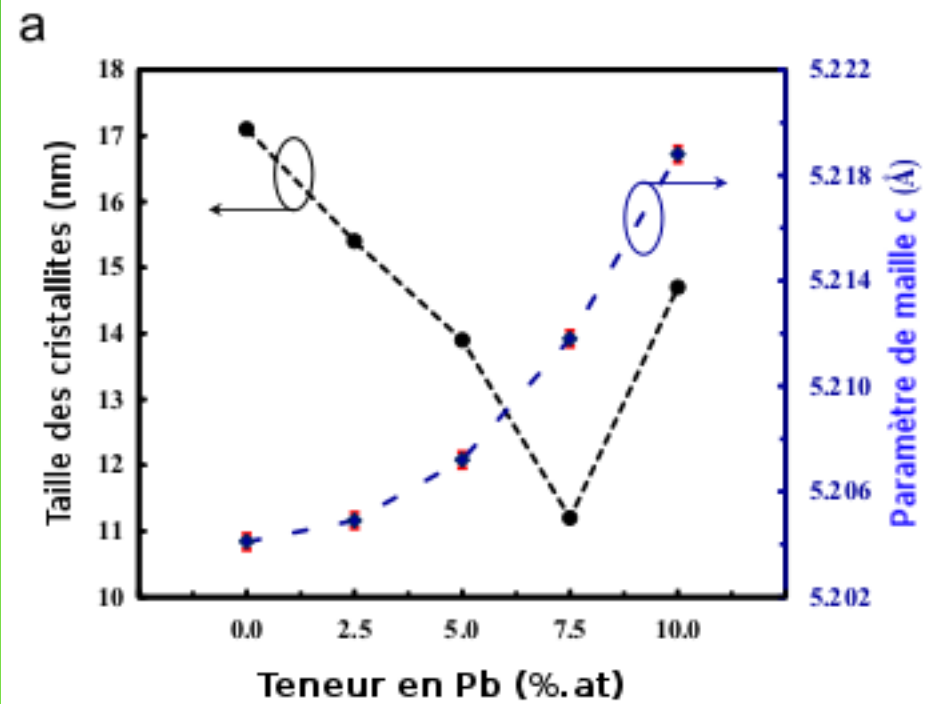
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. 1}$$

$$c = \lambda / \sin \theta \quad \text{Eq. 2}$$

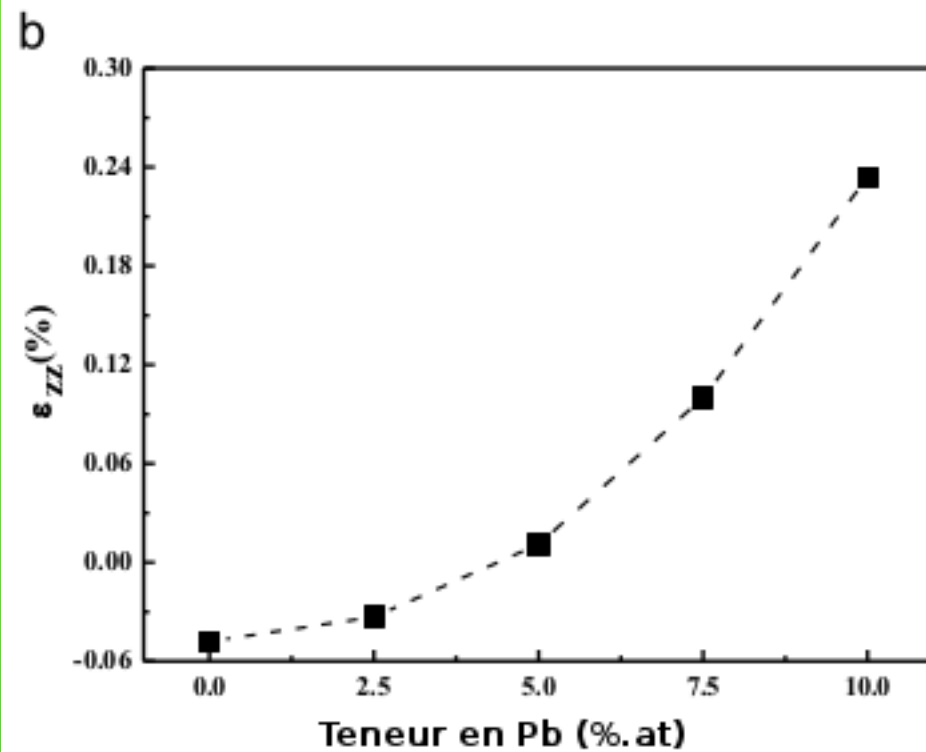
$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100\% \quad \text{Eq. 3}$$

Comportement similaire rapporté par : Valan et al

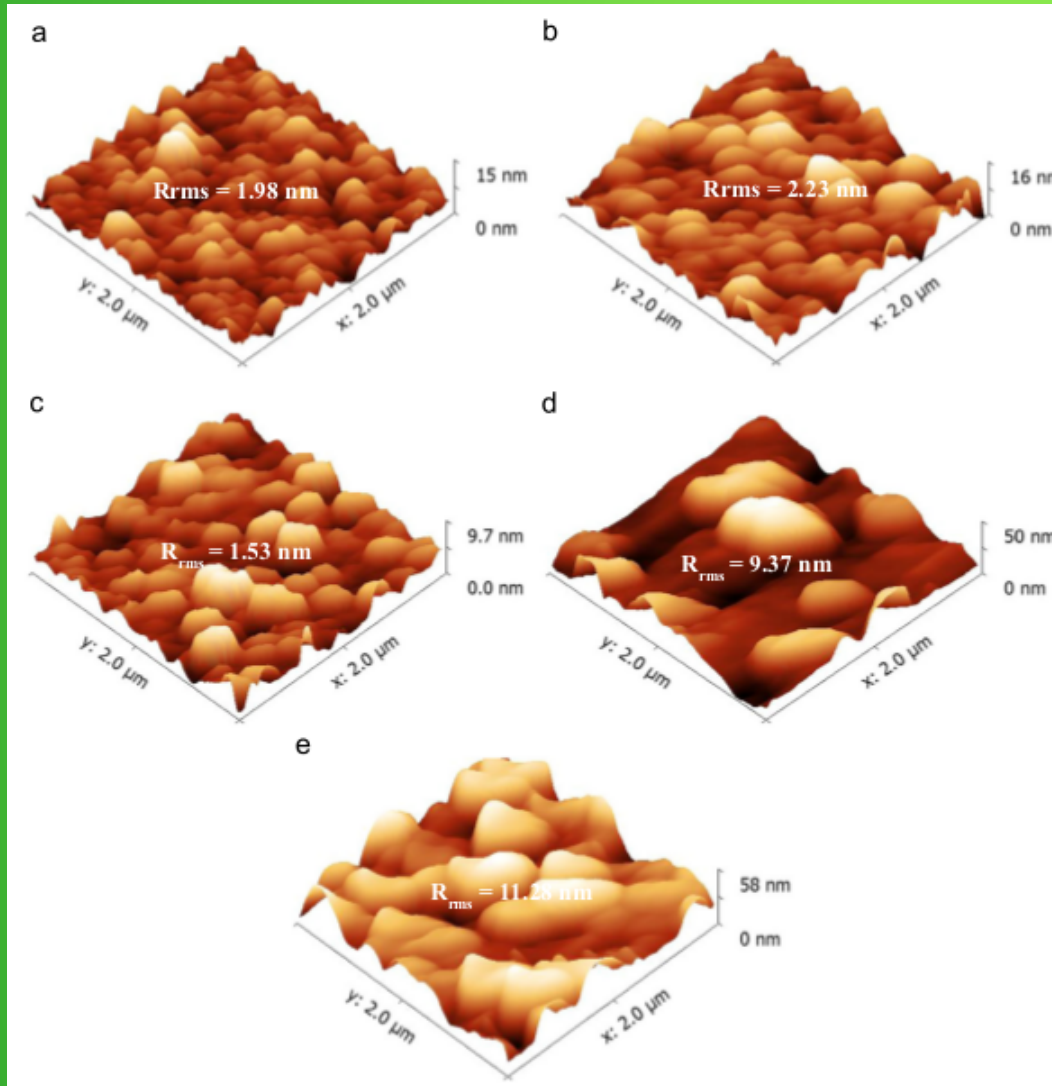
La diminution de D est due aux nouveaux centres de nucléations



Augmentation de C due à la formation des Pb_{Zn}

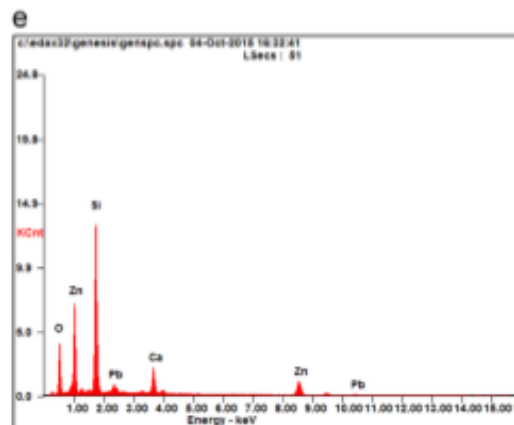
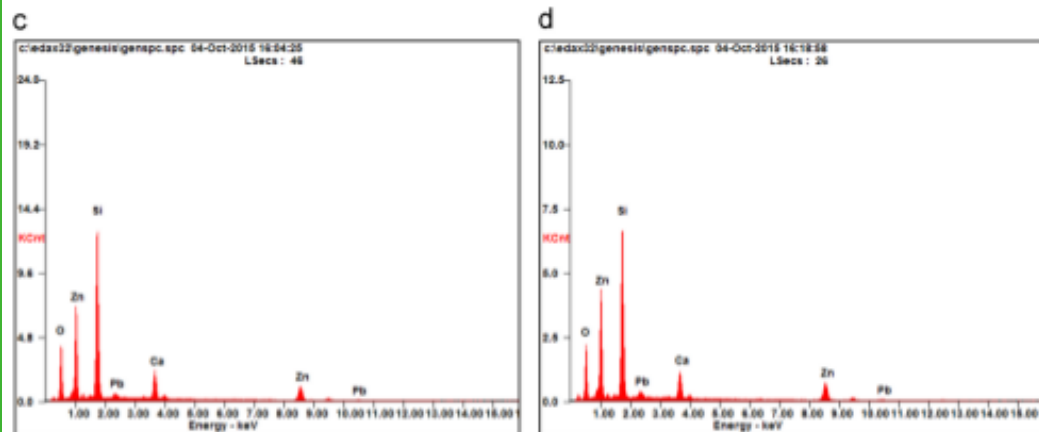
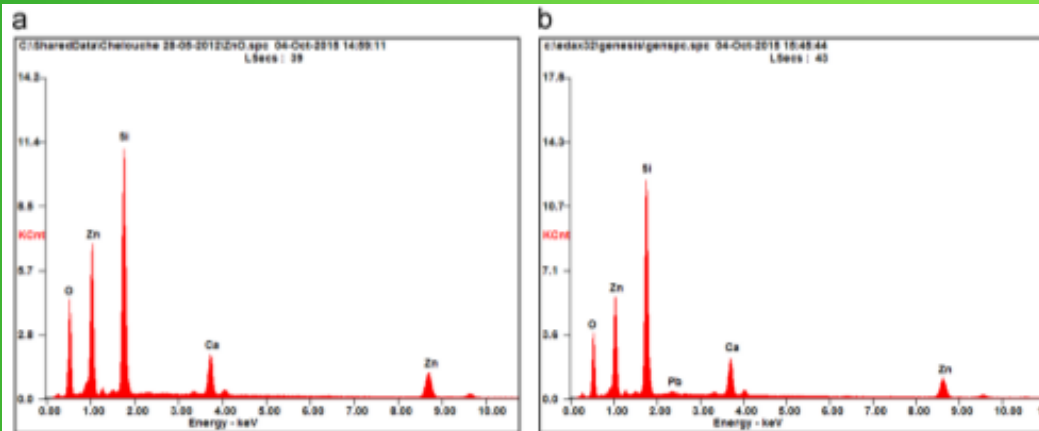


Effet du dopage Pb sur la morphologie des couches minces ZnO



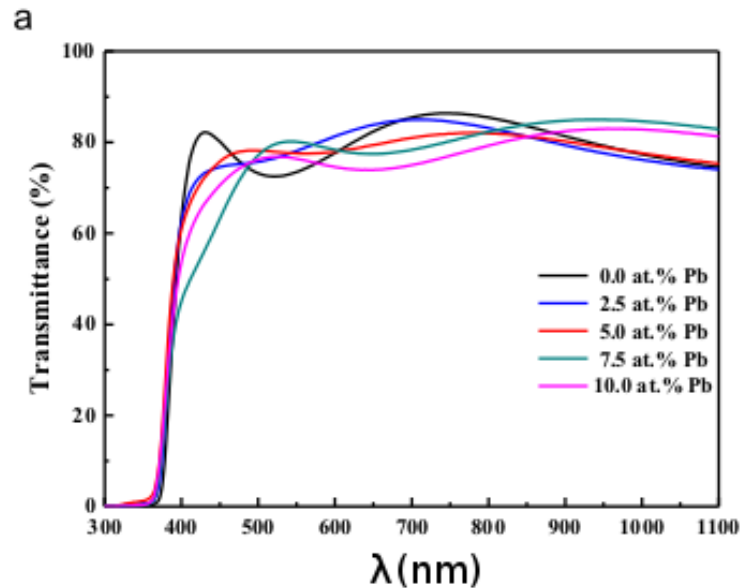
Grains uniformes et denses. Le rugosité est affecté par l'augmentation du dopage.

Vérification de la composition chimique des couches minces ZnO

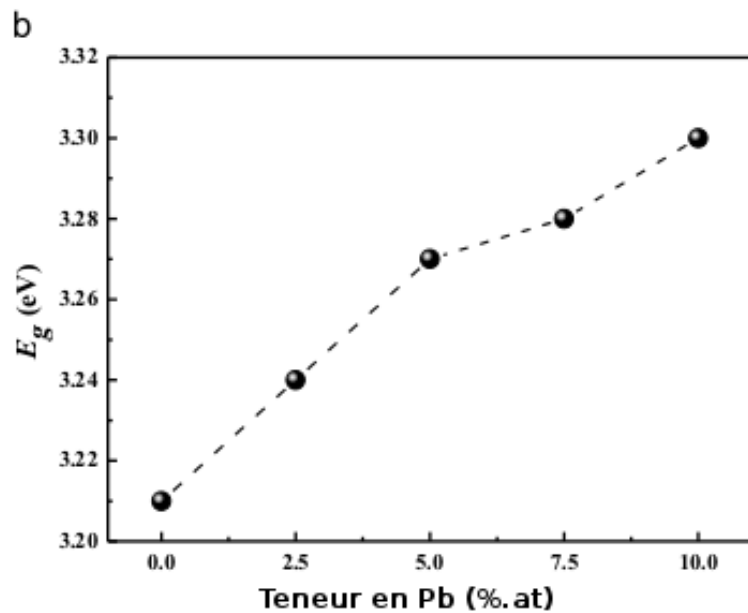


Teneur en Pb (%)	Zn (at%)	Pb (at%)	O (at%)	Pb/Zn (%)
ZnO :Pb 0	15.31	00.00	84.69	00.00
ZnO :Pb 2.5	15.18	00.37	84.45	02.43
ZnO :Pb 5	14.98	00.73	84.29	04.87
ZnO :Pb 7.5	14.57	01.07	84.36	07.34
ZnO :Pb 10	14.41	01.42	84.17	09.85

Effet du dopage Pb sur les propriétés optiques

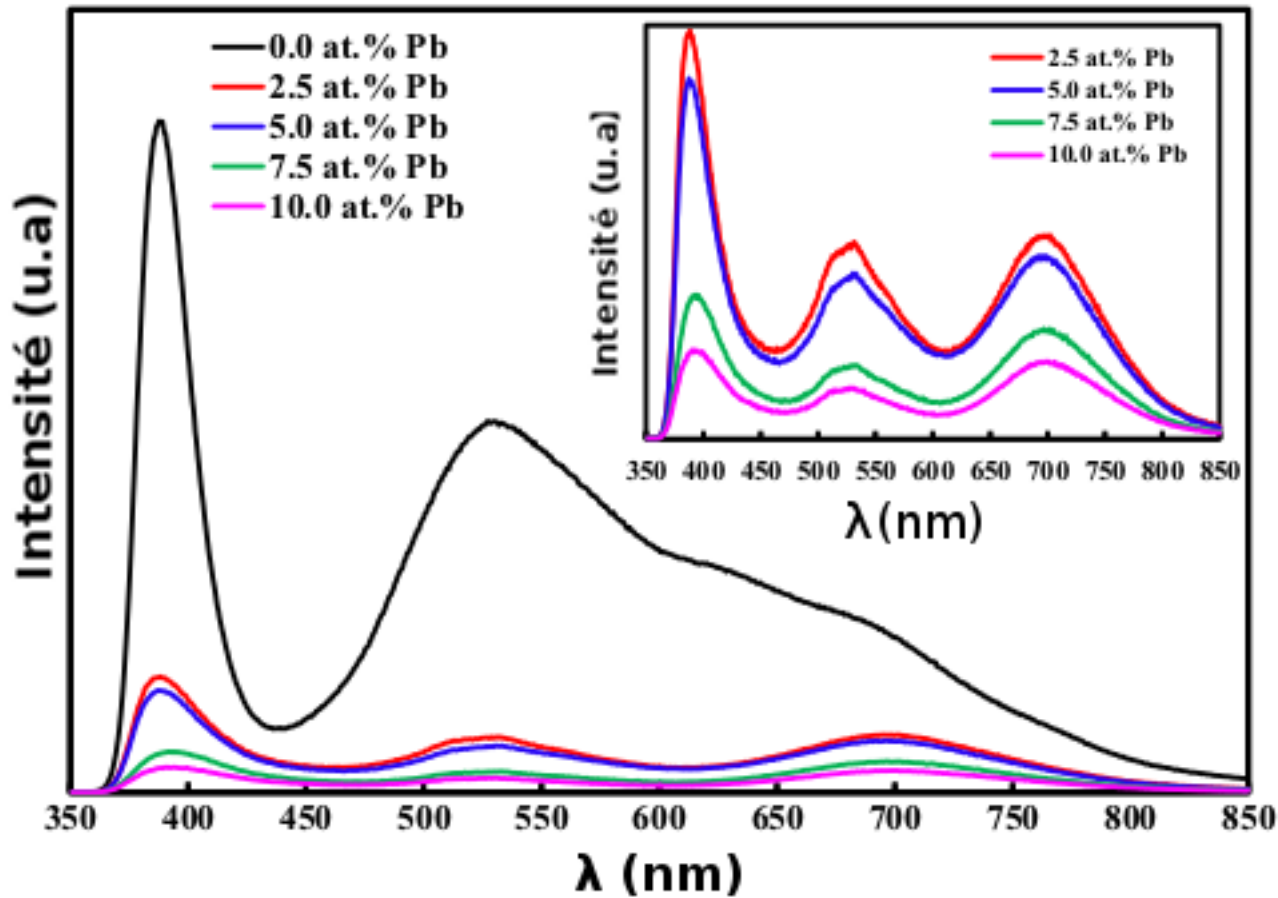


- Transmission sup à 75 %
- Région de forte transparence située Dans le visible et proche IR
- Interférences = Homogénéité de la surface



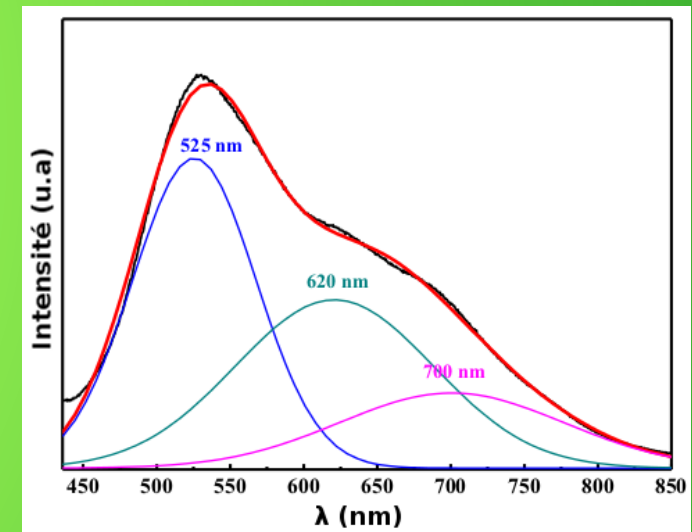
E_g augmente avec l'augmentation de la teneur en Pb ----- \rightarrow due à l'augmentation De la contrainte (paramètre c augmente) Qiao et al.

Effet du dopage Pb sur les propriétés optiques



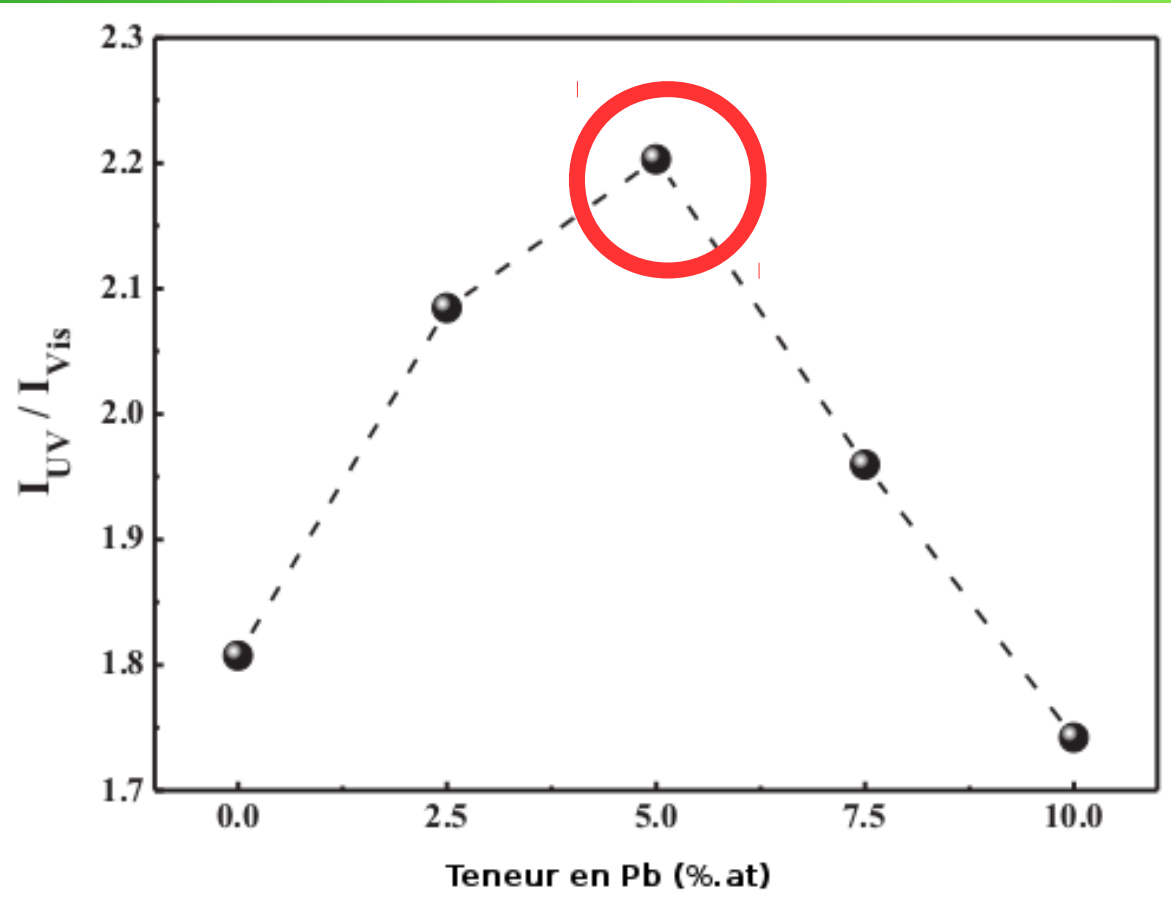
Spectres PL à T = 300 K

- ZnO pur → une forte émission UV et une large bande émission dans le visible (superposition : vert+rouge et proche IR)



Les spectres ZnO:Pb → 03
bandes moyennes :
UV+Verte+ proche IR

Évaluation de la qualité optique des couches minces de ZnO



Effet du dopage Pb sur les propriétés électriques

Teneur en Pb (%)	N_b (cm ⁻³)	Résistivité (Ω/cm)
ZnO :Pb 0	$2.2 \times 10^{+14}$	299
ZnO :Pb 2.5	$4.1 \times 10^{+12}$	2600
ZnO :Pb 5	$3.6 \times 10^{+12}$	5368
ZnO :Pb 7.5	$9.4 \times 10^{+11}$	20310
ZnO :Pb 10	$5.2 \times 10^{+11}$	29160

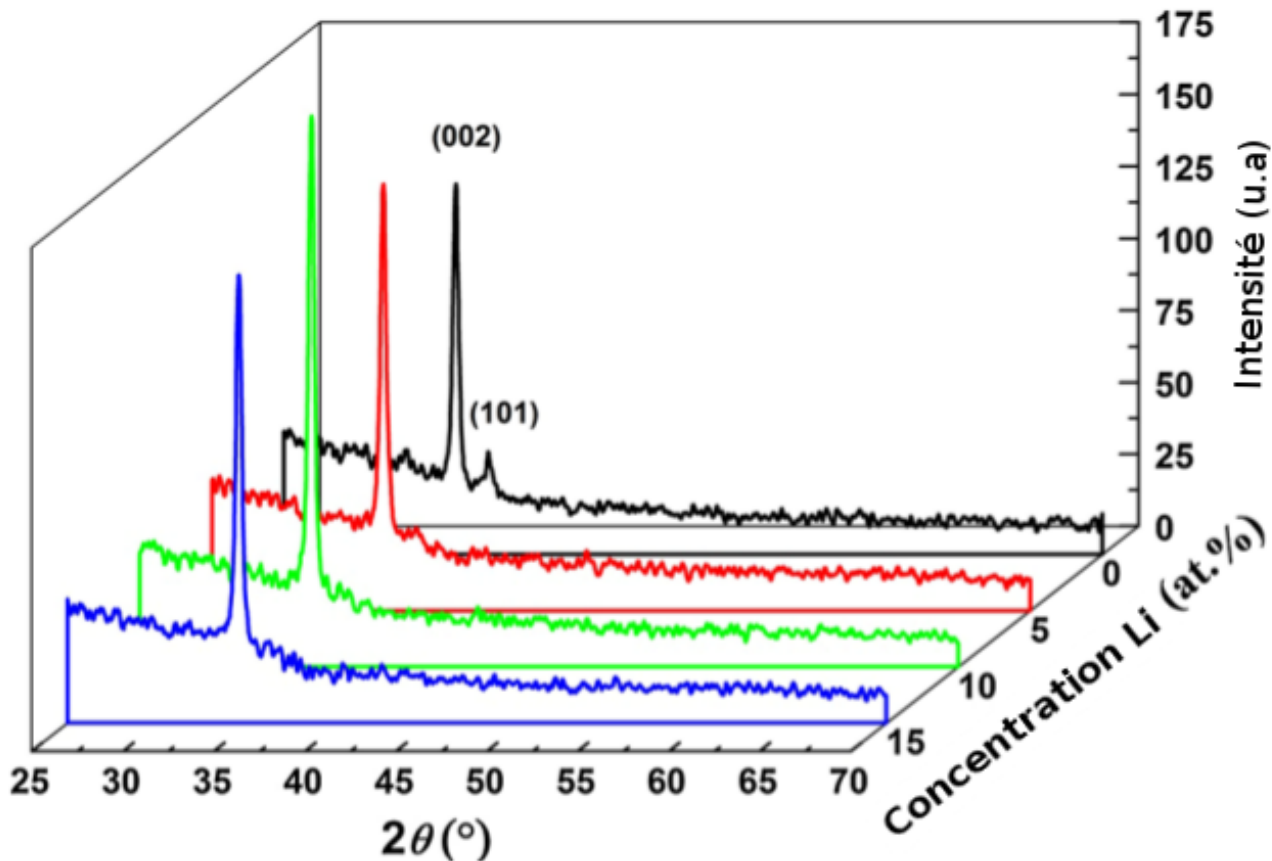
La diminution de N_b et l'augmentation de la résistivité avec l'augmentation de la teneur en Pb peut justifier la diminution de l'intensité des bandes d'émission PL



Compte tenu des résultats, le ZnO:Pb → Dispositifs luminescents

Troisième partie :
Effet du Li sur les propriétés de couches
minces de ZnO

Effet du dopage Li sur les propriétés Structurales et morphologiques

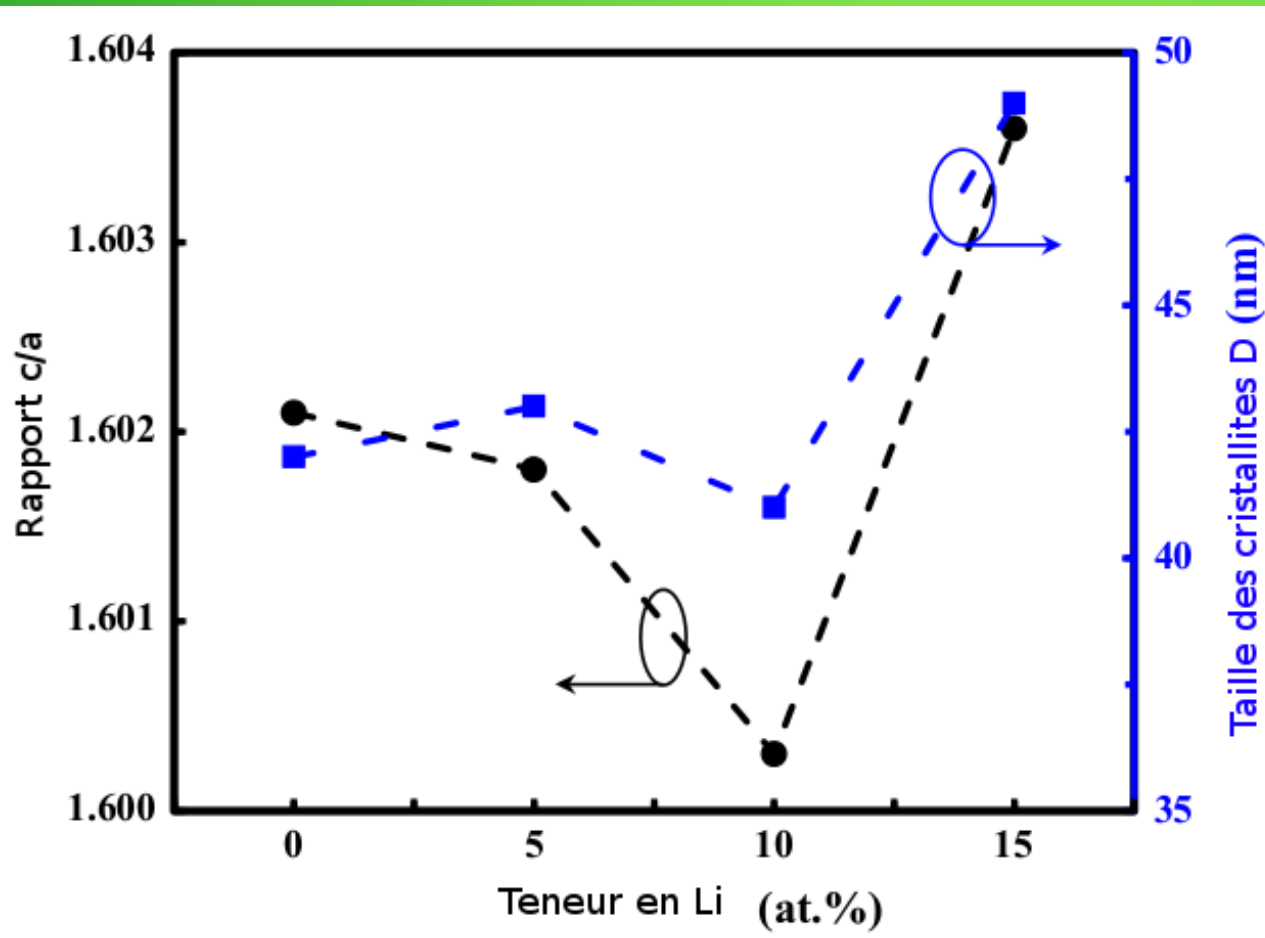


Meilleure cristallinité
10 %

Méthode Rietveld (MAUD)

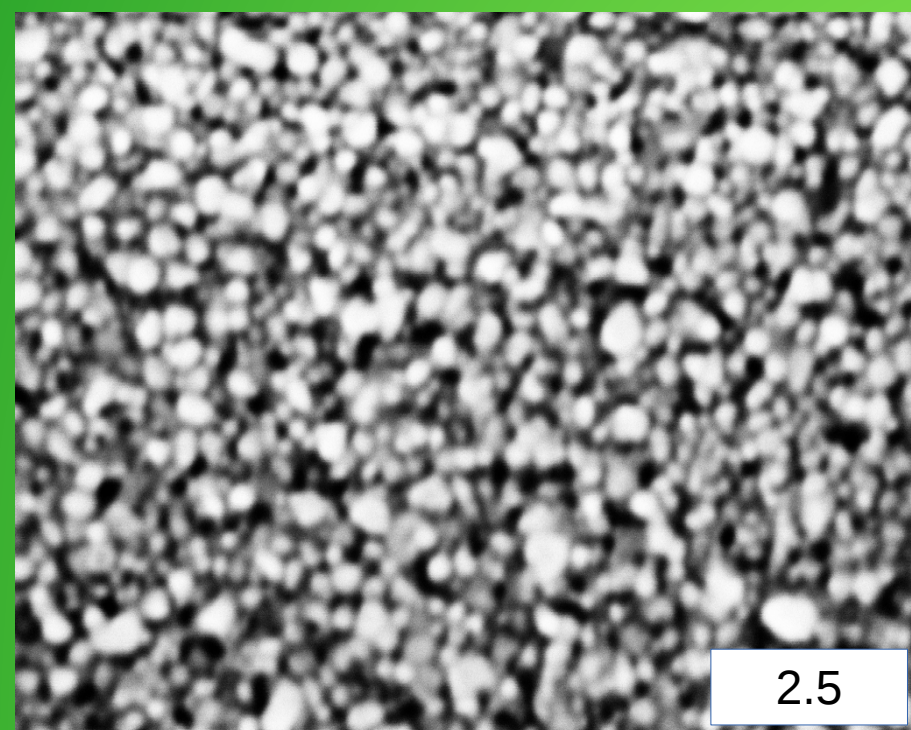
Teneur en Li(%)	a(nm)	c(nm)	c/a	D(nm)
0	0.3257	0.5218	1.6021	42
5	0.3257	0.5217	1.6018	43
10	0.3260	0.5217	1.6003	41
15	0.3254	0.5218	1.6036	49

Effet du dopage Li sur les propriétés Structurales et morphologiques



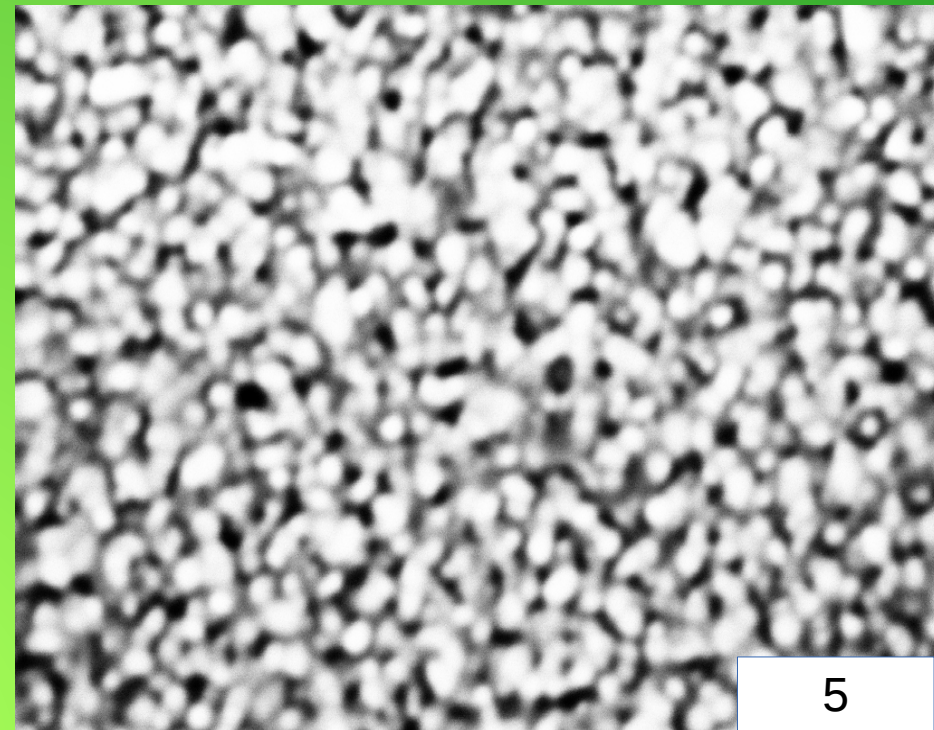
- c/a affecté par la teneur en Li --> Déviation de l'arrangement idéal wurtzite
- Ce changement est dû à la différence de l'électronégativité entre les deux éléments constitutifs.
- Ce changement est plus important (Li = 0.98 ; Zn = 1.65)
- 10 % → Li_{Zn}
- 15 % → $\text{Li}_{\text{Zn}} - \text{Li}_i$

Ozgur et al.



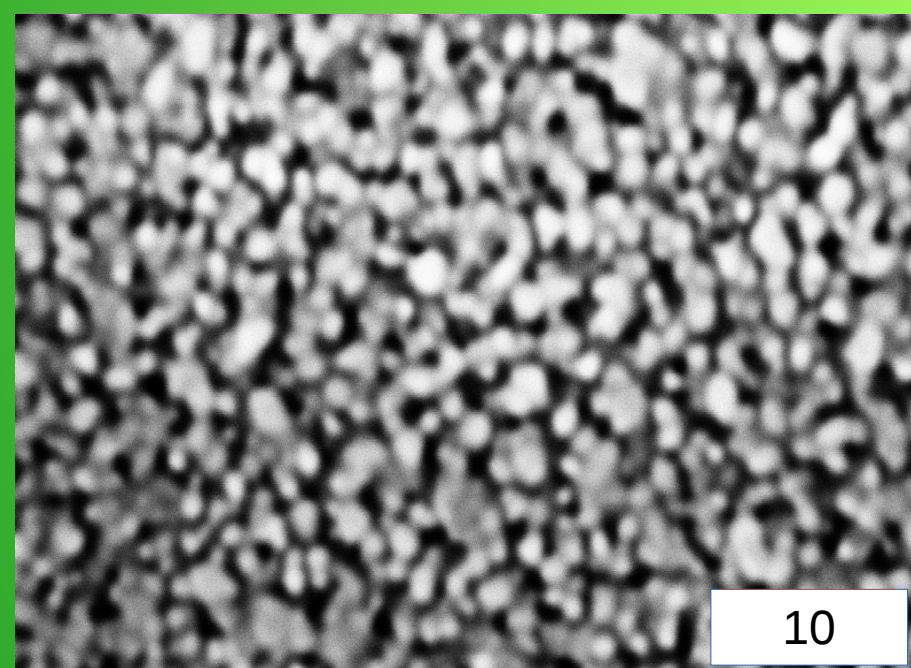
2.5

Raith 100 nm Mag = 100.00 K X
InLens EHT = 5.00 kV



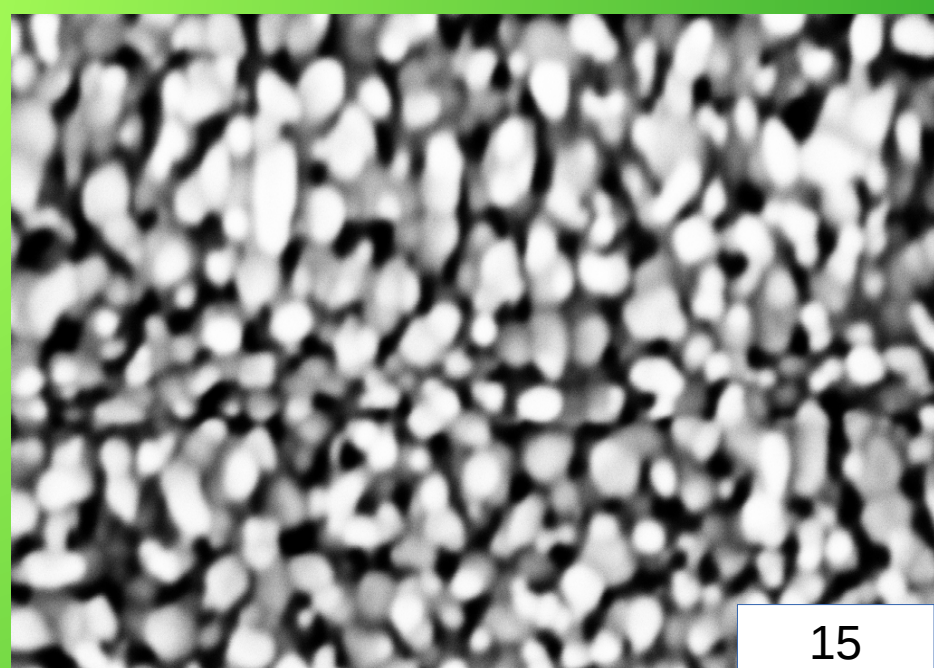
5

Raith 100 nm Mag = 100.00 K X
InLens EHT = 5.00 kV



10

Raith 100 nm Mag = 100.00 K X
InLens EHT = 5.00 kV

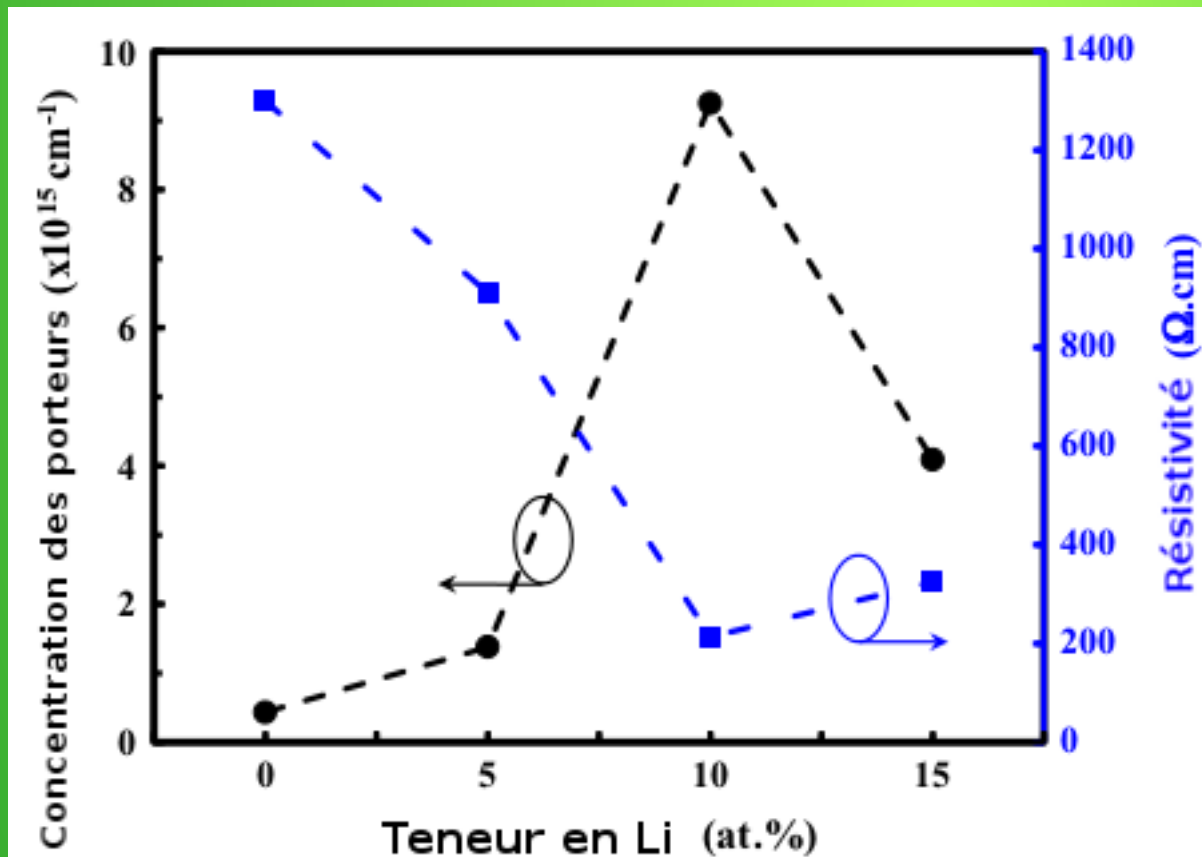


15

Raith 100 nm Mag = 100.00 K X
InLens EHT = 5.00 kV

Effet du dopage Li sur les propriétés électriques

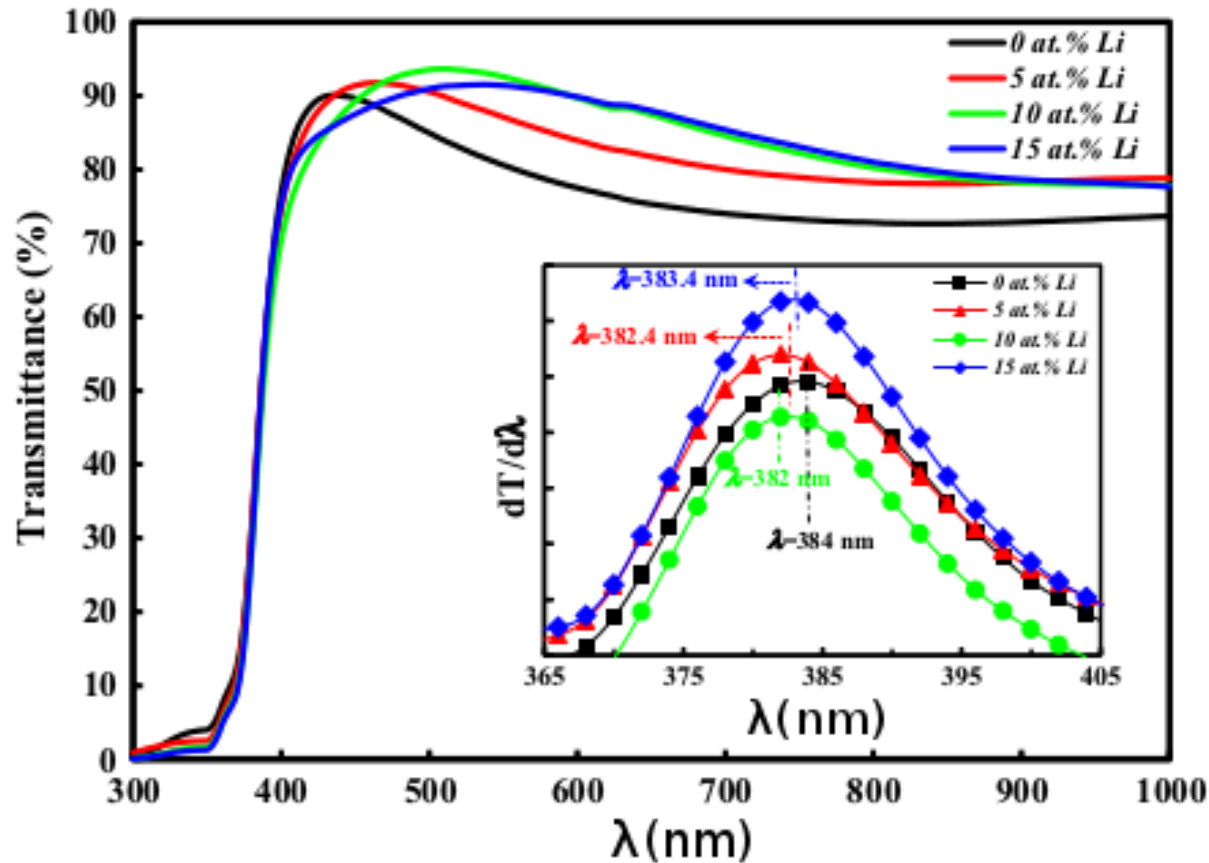
Li (%)	N_b (cm^{-3})	μ_H (cm^2/Vs)	Résistivité (Ω/cm)	Type de porteurs	E_g (eV)
0	4.32×10^{14}	11.11	1299	n	3.229
5	1.38×10^{15}	4.96	911	p	3.239
10	9.25×10^{15}	3.16	213	p	3.246
15	4.09×10^{15}	4.7	325	p	3.234



Diminution de la résistivité
 → Amélioration de la cristallinité (10%)
 Augmentation de N_b due à l'augmentation Li_{Zn}

Wang et al.

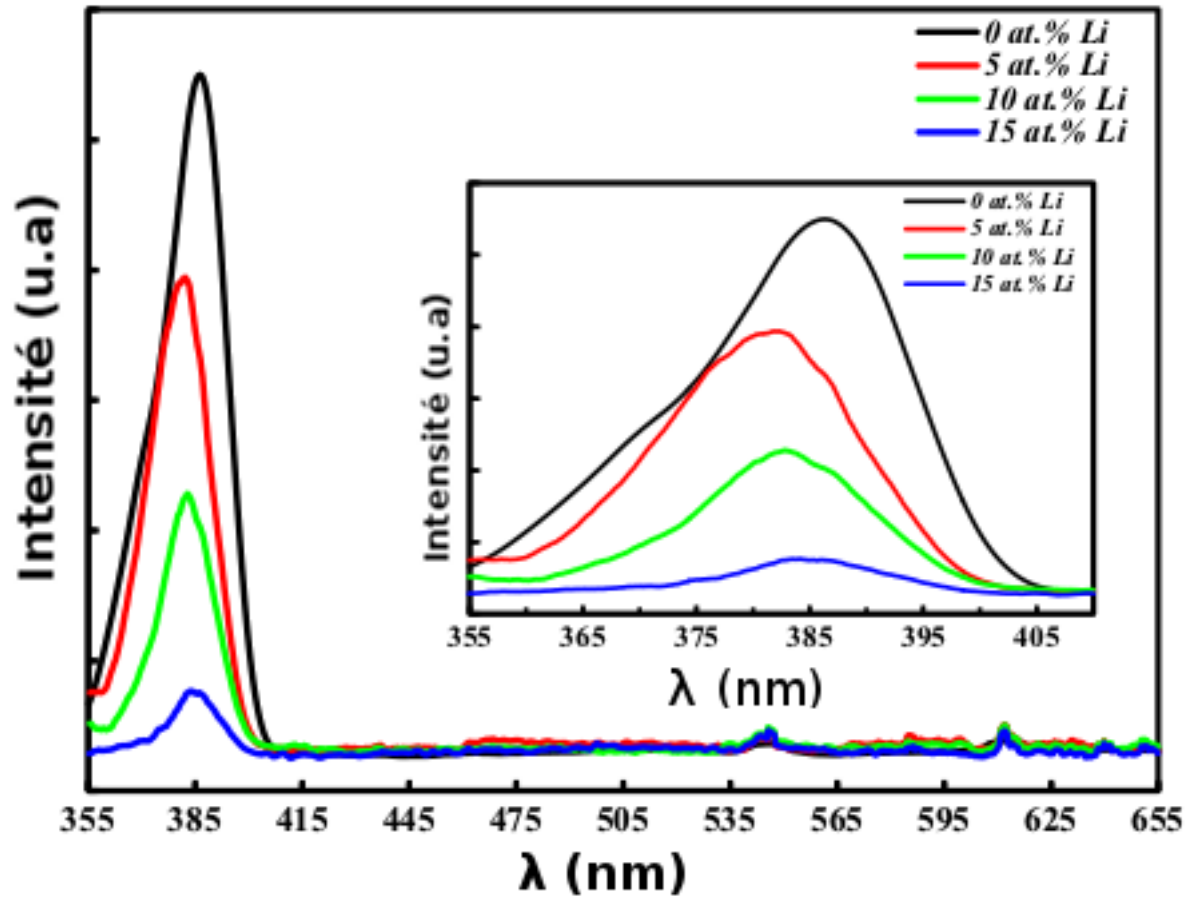
Effet du dopage Li sur les propriétés optiques



- $Tr > 72\%$ et atteint 92% dans le domaine visible pour ZnO:10%Li.
- E_g augmente en augmentant %Li puis diminue pour ZnO :15%Li
- Décalage vers le bleu de $E_g \rightarrow$ Effet de Burstein-Moss

(Rakkesh et al. Et Djuriscic et al.)

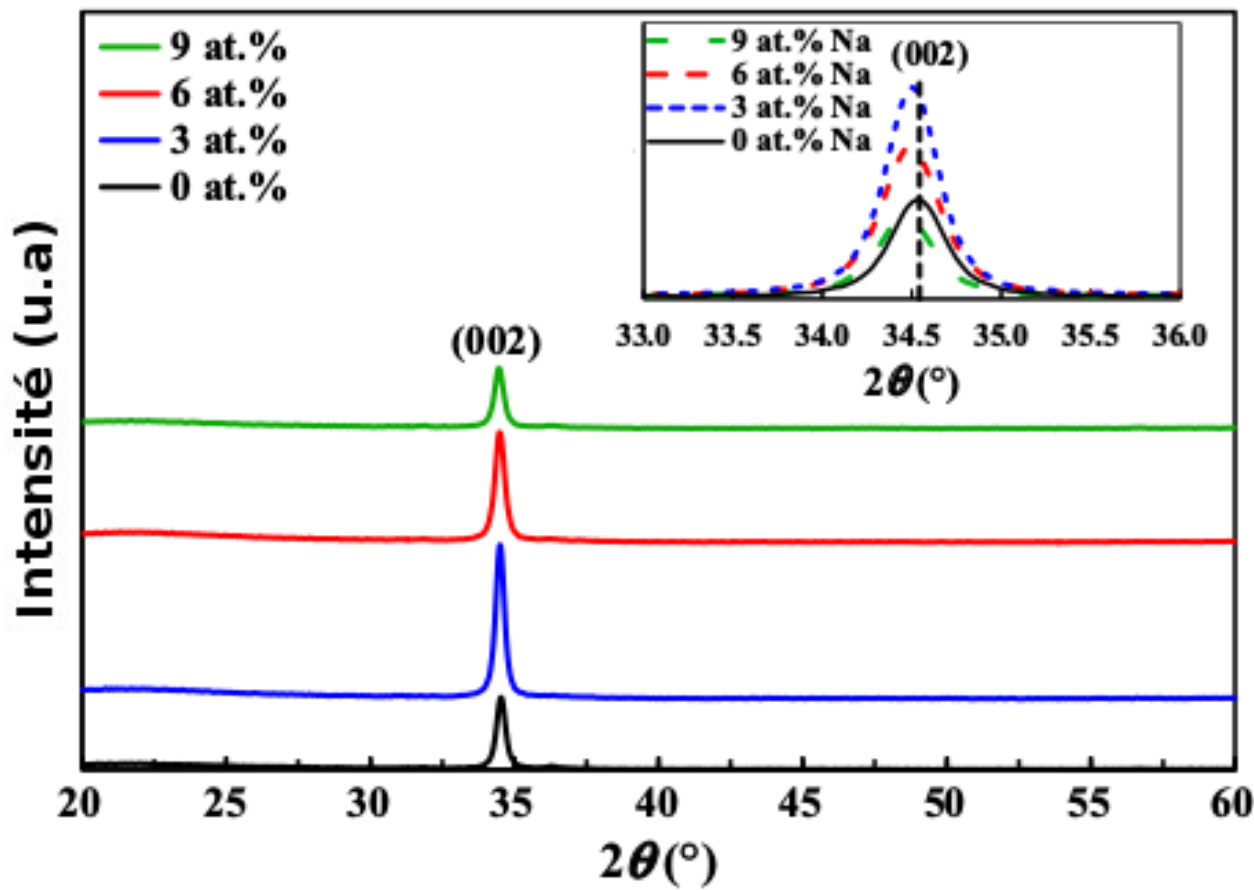
Effet du dopage Li sur les propriétés optiques



- Absence de l'émission visible → bonne qualité des échantillons (diminution des $V_o Zn_i$)
- Diminution de l'intensité de l'émission UV (jusqu'à 10%) peut être attribuée à l'augmentation de la concentration des trous.
- La diminution dans le cas de ZnO:15%Li est due à la mauvaise qualité cristalline.
- Décalage vers le bleu de l'émission UV de ZnO:10%Li est due l'augmentation de E_g .

Quatrième partie :
Effet du Na sur les propriétés de
couches minces de ZnO

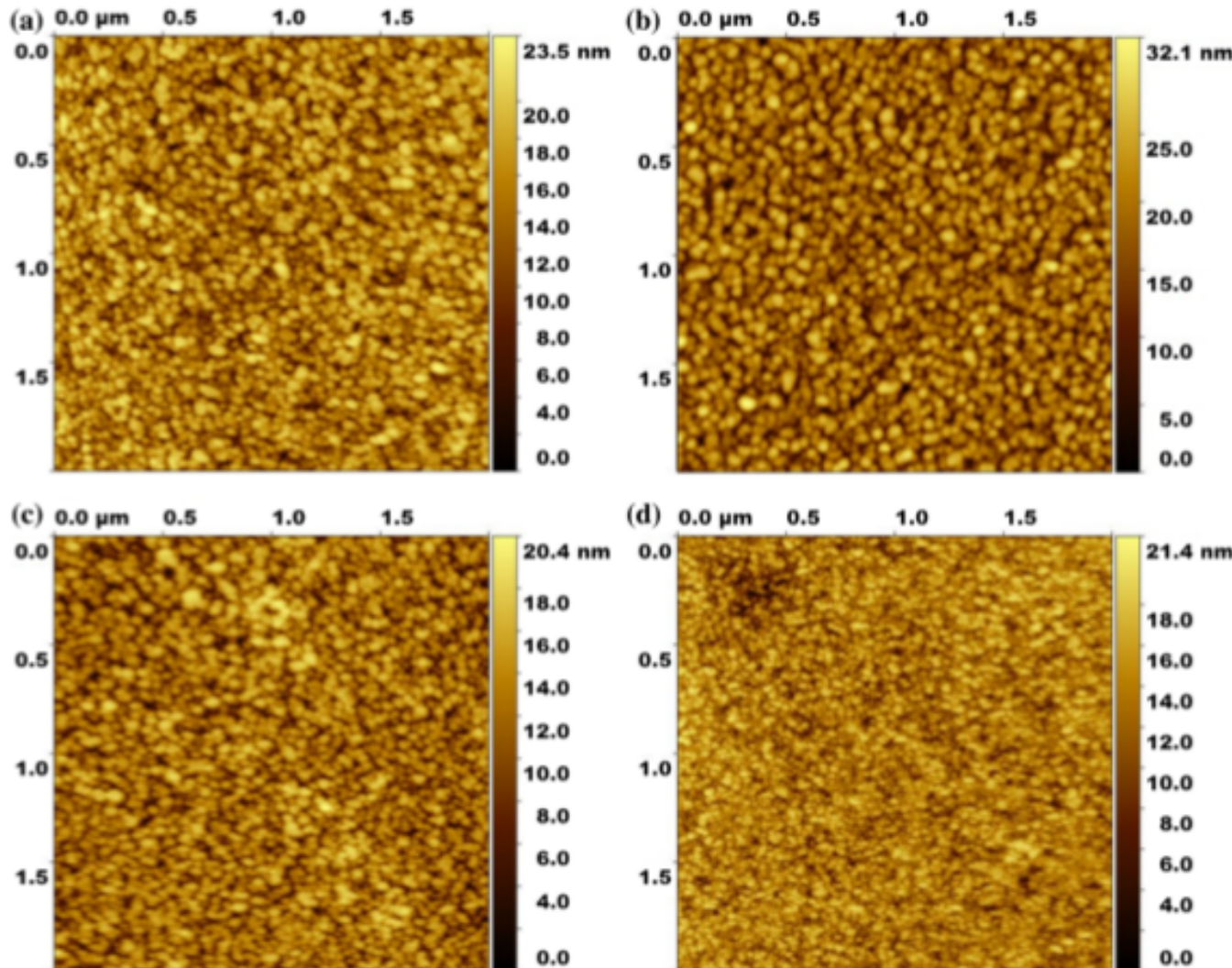
Effet du dopage Na sur les propriétés structurales et morphologiques



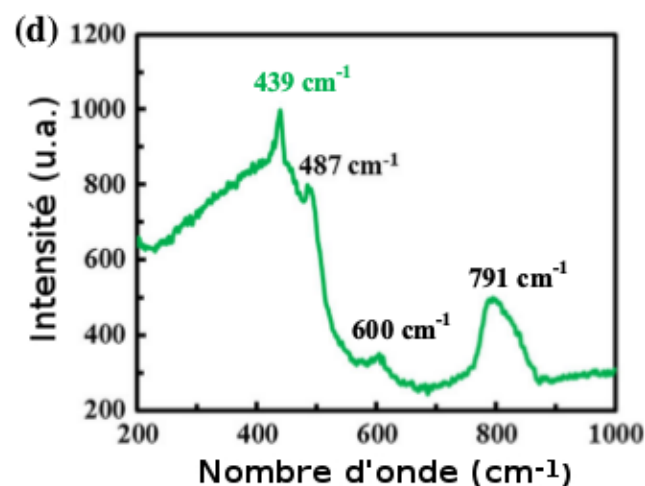
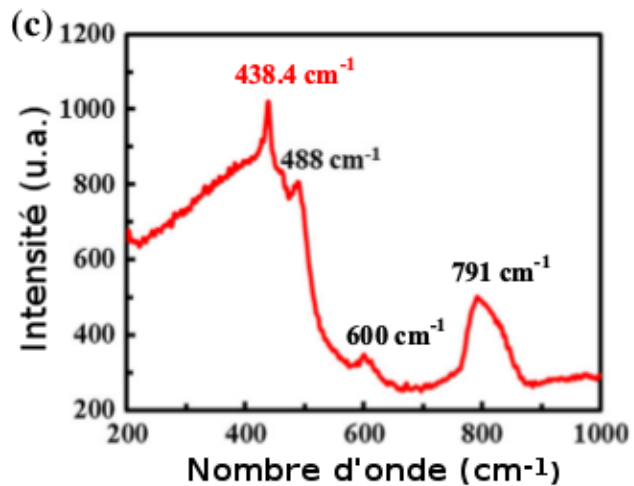
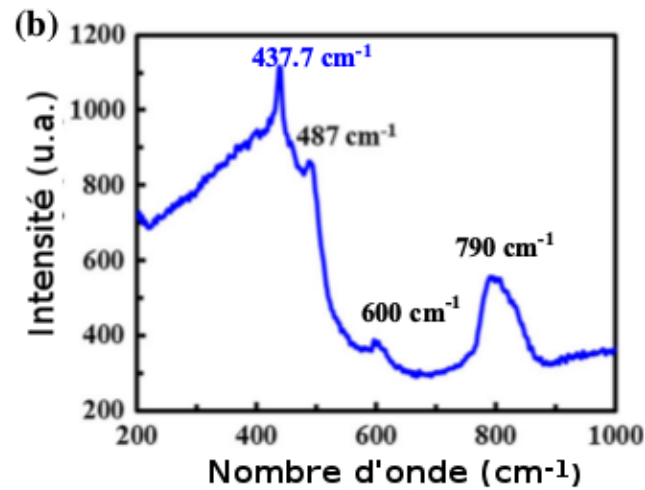
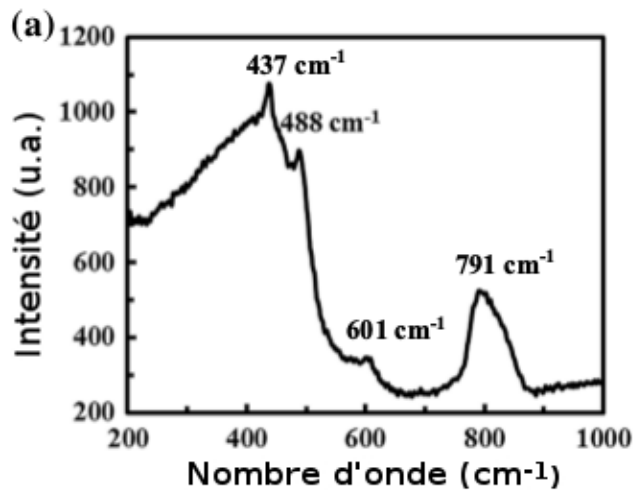
Meilleur cristallinité 3 %

Teneur en Na	D(nm)	R_{rms}	c (Å)
0%	227	3,23	5,1889
3%	27,1	4,32	5,1939
6%	25	2,81	5.1974
9%	26	4	5.1999

- Répartition homogène des grains.
- Le film dopé à 3 % présente la plus grande R_{rms} → concordance avec D
- Excellent R_{rms}



Effet du dopage Na sur les propriétés Structurales et morphologiques



- La présence du pic 737 cm⁻¹ dans le ZnO pur → Mode E2 (haut) caractéristique de la wurtzite
- La présence des mêmes pics dans les échantillons dopés (437,7;439 cm⁻¹) → même structure (DRX)
- L'absence des pics 410 et 580 cm⁻¹ → croissance selon c

Effet du dopage Na sur les propriétés électriques

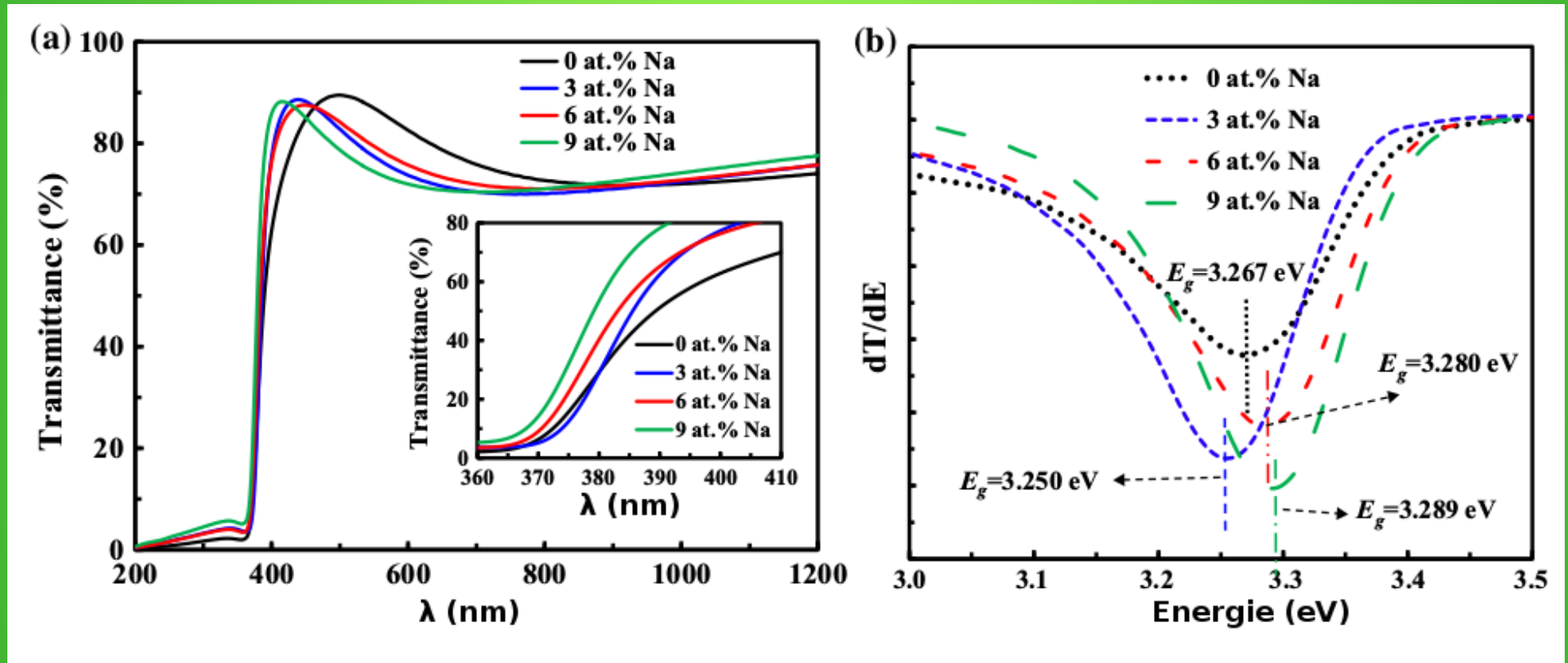
Na (%)	$N_b(\text{cm}^{-3})$	μ_H ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Résistivité (Ω/cm)	Type de porteurs	E_g (eV)
0	$1.61 \times 10^{+14}$	10.66	3629.06	n	3.263
3	$4.86 \times 10^{+16}$	0.15	826.47	p	3.263
6	$2.74 \times 10^{+14}$	1.81	12554.95	p/n	3.267
9	$1.67 \times 10^{+13}$	7.25	51419.29	n	3.267

- Conduction de Type p pour le ZnO:3%Na $\rightarrow \text{Na}_{\text{Zn}}$
- Conduction ambiguë P/n pour le ZnO:6%Na $\rightarrow (\text{Na}_{\text{Zn}} - \text{Na}_i)$ (Wan et al.)
- Conduction n pour le ZnO:9%Na \rightarrow Augmentation Na_i



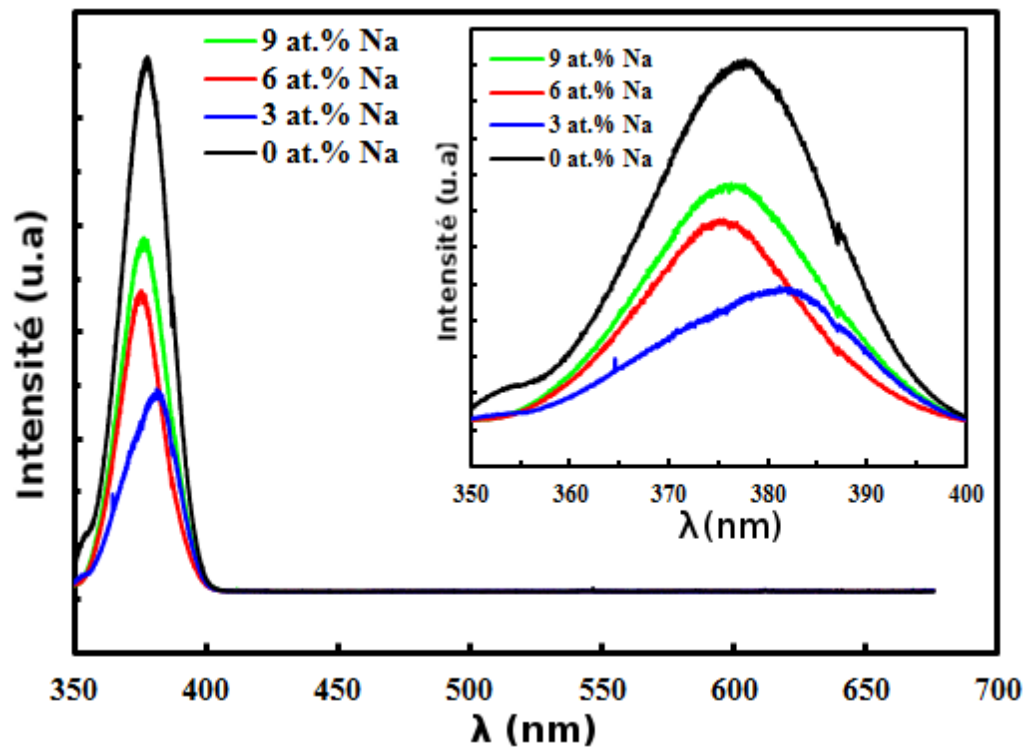
Meilleure performances électriques ZnO:3%Na

Effet du dopage Na sur les propriétés optiques



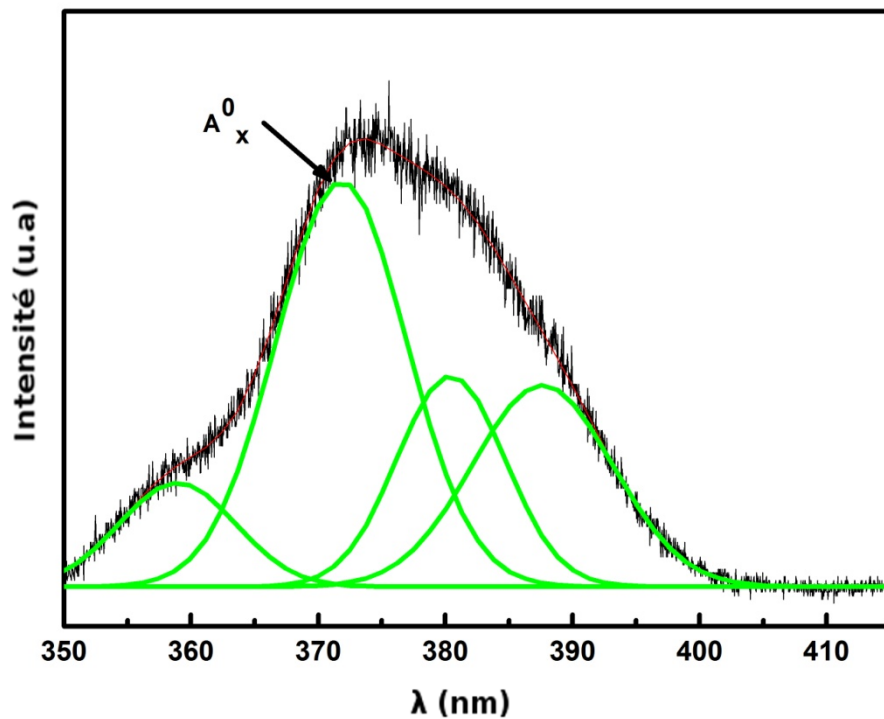
- $Tr < 71\%$

- E_g diminue pour 3 % puis augmente cela s'explique par le confinement quantique de taille et/ou conduction de type.
- Augmentation pour 6 et 9 % $\rightarrow N_i$ (niveaux proches de la BC)



Effet du dopage Na sur les propriétés optiques

- Transmission UV seul (Bande à bande) → très bonne qualité des échantillons.
- L'émission de l'échantillon ZnO:3%Na centrée à 382 nm est décalée vers le rouge → Diminution du gap.
- Lopatiuk-Tripak et al. attribue la diminution de l'émission UV à l'augmentation de la concent. En trous → caractère p de ZnO:3%Na.

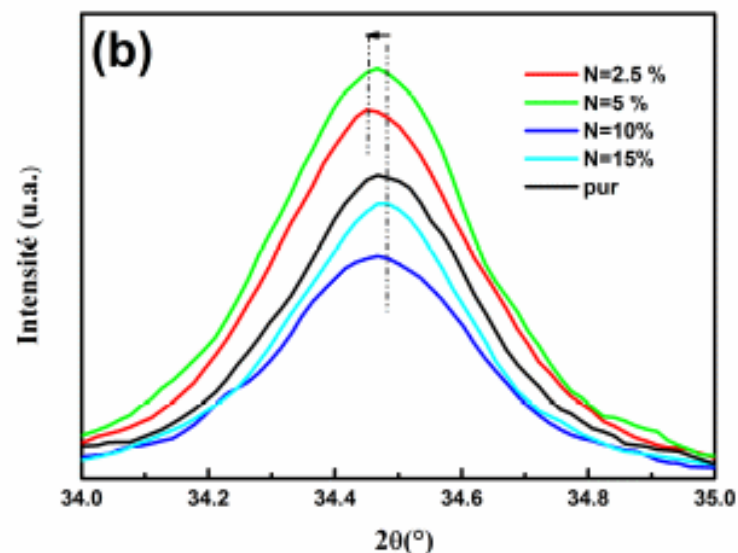
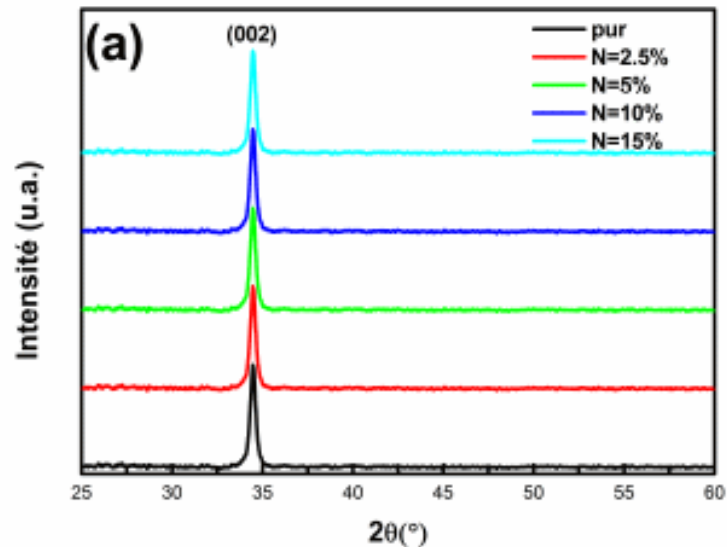


Spectres PL à 77K pour le Na3 %.

- Fit gaussienne → présence d'une émission intense attribuée à A_x^0 (Liu et al.)

Cinquième partie :
Effet du dopage N sur les propriétés des couches minces de ZnO

Effet de la concentration du dopant N sur les propriétés structurales

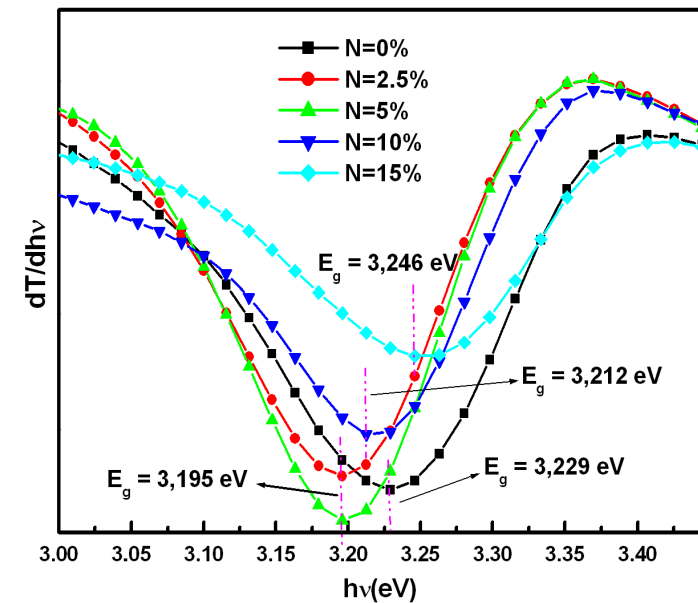
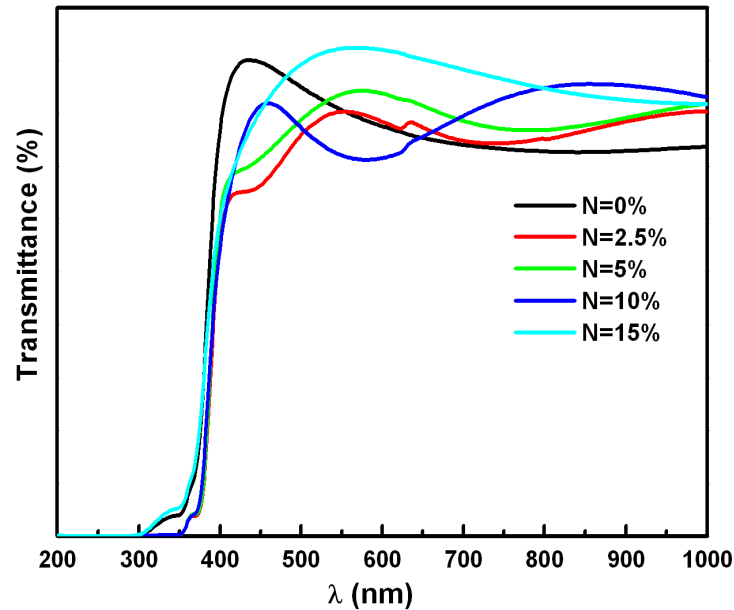


Meilleure qualité 5 %

Décalage vers les petits angles \rightarrow
du paramètre c.

Teneur en Azote (N)	D(nm)
NZnO 0%	20
NZnO 2.5%	18
NZnO 5%	16
NZnO 10%	29
NZnO 15%	22

Effet de la concentration du dopant N sur les propriétés optiques



Échantillon	NZnO 0%	NZnO 2.5%	NZnO 5%	NZnO 10%	NZnO 15%
E_g (eV)	3,229	3,195	3,195	3,212	3,246

- $T_r > 75\%$
- E_g diminue puis augmente pour les dopages sup à 5 %.

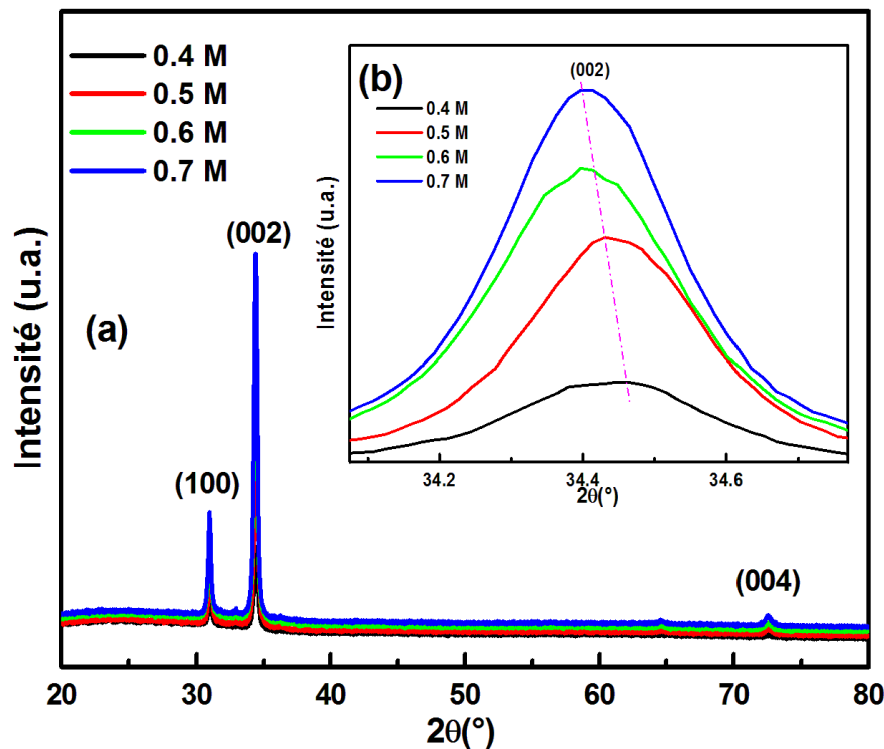
Effet de la concentration du dopant (N) sur les propriétés électriques

Échantillon	$N_b(\text{cm}^{-3})$	μ_H (cm^2/Vs)	Résistivité (Ω/cm)	Type de porteurs
NZnO 0%	$1.24 \times 10^{+16}$	0.34	$1.47 \times 10^{+3}$	n
NZnO 2.5%	$1.95 \times 10^{+12}$	37.09	$8.62 \times 10^{+4}$	p
NZnO 5%	$2.39 \times 10^{+12}$	104.96	$2.49 \times 10^{+4}$	p
NZnO 10%	$6.39 \times 10^{+11}$	49.95	$1.97 \times 10^{+5}$	p-n
NZnO 15%	$1.08 \times 10^{+12}$	74.53	$7.75 \times 10^{+4}$	p

- Conduction de type \rightarrow due au N_o
- Pour le 10 % (P/n) \rightarrow due ($N_o - O_i$)
- Faible concentration N_b --- \rightarrow Travaille dans milieu riche en O

Effet de la concentration du sol sur les propriétés des couches minces de ZnO :N 5%

- Effet de la concentration du sol sur les propriétés structurales :



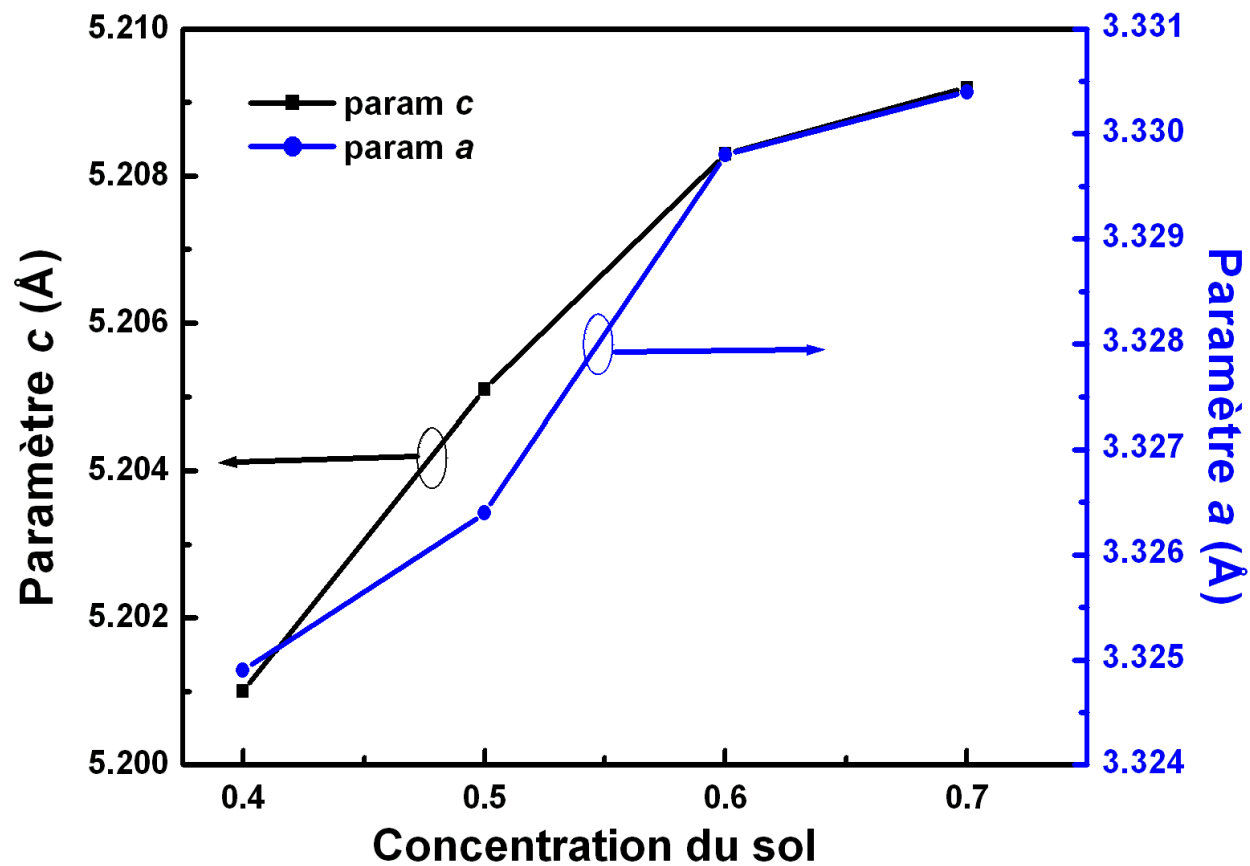
$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad \text{Eq. 1}$$

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad \text{Eq. 2}$$

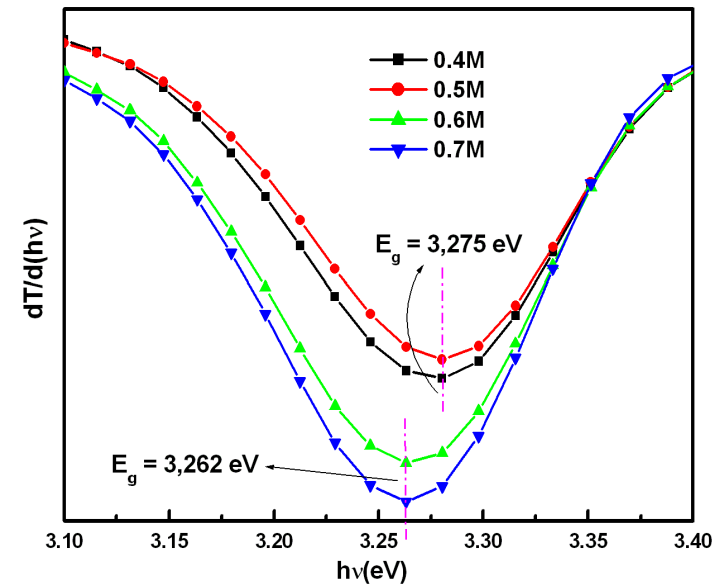
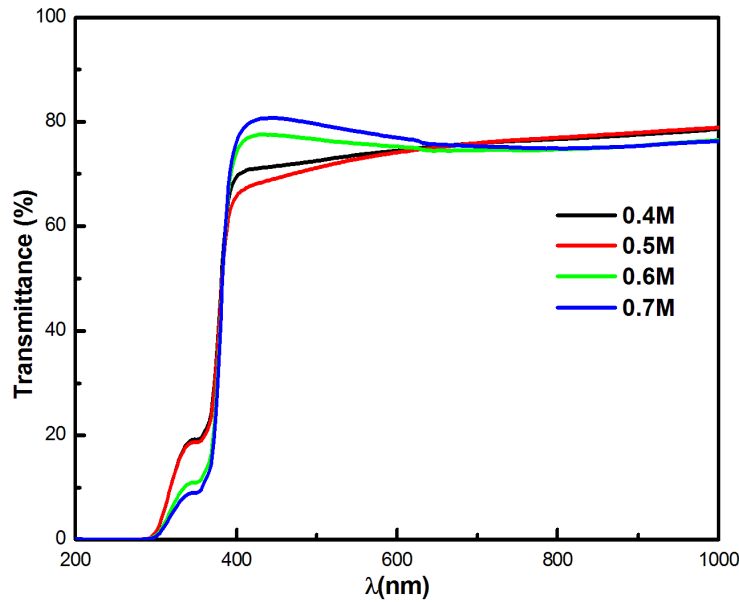
$$X_c = \left(\frac{0.24}{\beta_{002}} \right)^2 \quad \text{Eq. 3}$$

- La qualité cristalline augmente tout en augmentant la concent. Du sol
- Décalage \rightarrow augment. Des parm. c et a. (diminution V_{zn})

Concentration du sol	D(nm)	c (Å)	a (Å)	X_c
0.4M	29.8	5.2010	3.3249	0.7399
0.5M	32.7	5.2051	3.3246	0.8858
0.6M	30.7	5.2083	3.3298	0.7843
0.7M	32.9	5.2092	3.3304	0.8998



Effet de la concentration du sol sur les propriétés optiques



Échantillon	0.4M	0.5M	0.6M	0.7M
E_g (eV)	3,275	3,275	3,262	3,262

- $Tr > 70 \%$
- Diminution de E_g (diminution des V_{zn} et O_i)

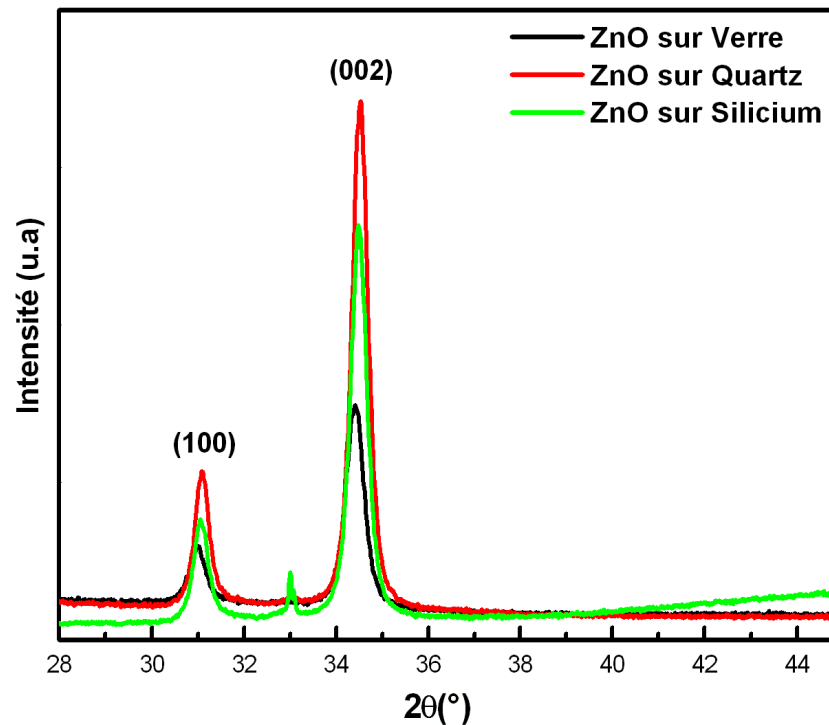
Effet de la concentration du sol sur les propriétés électriques

Échantillon	$N_b(\text{cm}^{-3})$	$\mu_H (\text{cm}^2/\text{Vs})$	Résistivité (Ω/cm)	Type de porteurs
0.4M	$3.11 \times 10^{+18}$	0.38	0.45×10^1	p
0.5M	$3.94 \times 10^{+18}$	1.38	4.54×10^{-1}	p
0.6M	$1.06 \times 10^{+19}$	1.96	3.00×10^{-1}	p
0.7M	$4.20 \times 10^{+21}$	0.25	6.64×10^{-3}	p

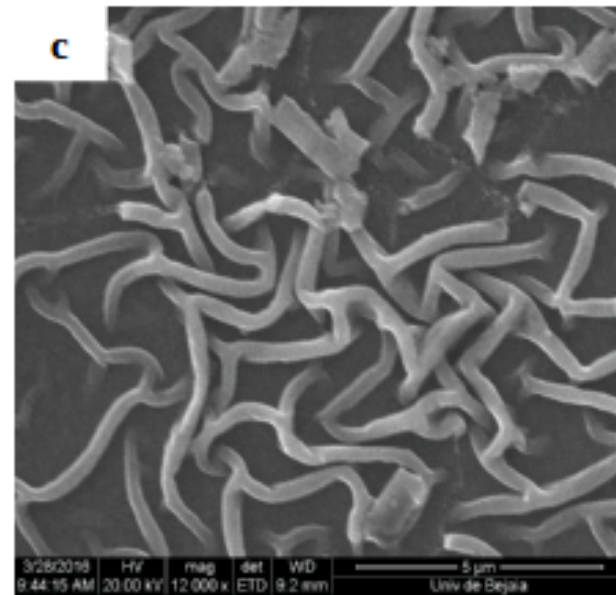
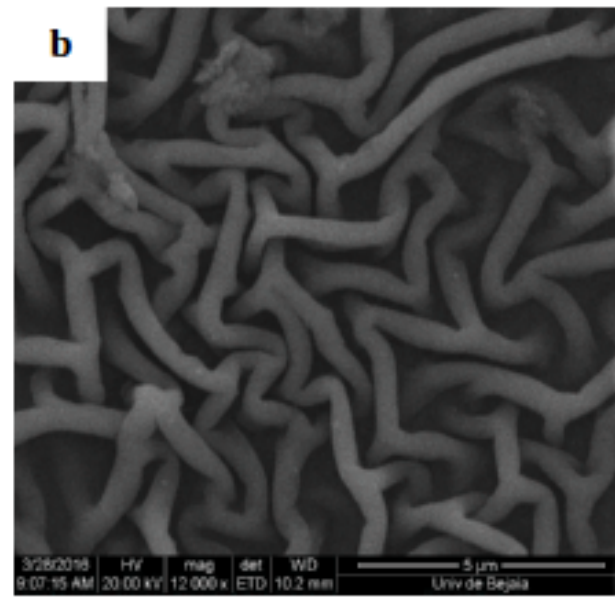
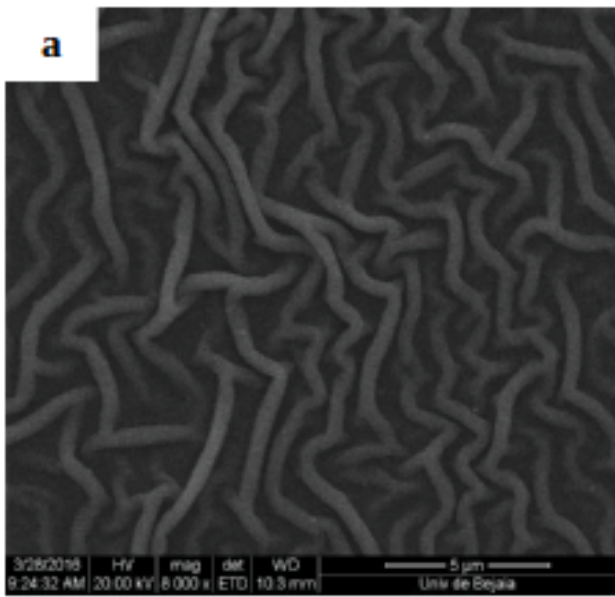
- Augmentation de la concentration N_b avec l'augmentation de la concentration du sol.
- La résistivité diminue avec l'augmentation de la concent. du sol.
- Meilleures performances électriques : 0,7M dopés à 5%N (forte densités des accpteurs N_o).

Sixième partie :
Effet du substrat sur les propriétés des couches minces de ZnO pur de type p

Effet du substrat sur les propriétés structurales et morphologiques



Substrat	2θ (°)	β (°)	D (nm)
Verre	34.405	0.45438	18.3
Quartz	34.517	0.40729	20.4
Silicium	34.490	0.37295	22.3



Effet du substrat sur les propriétés électriques

Electrical properties of undoped ZnO materials grown by various techniques.

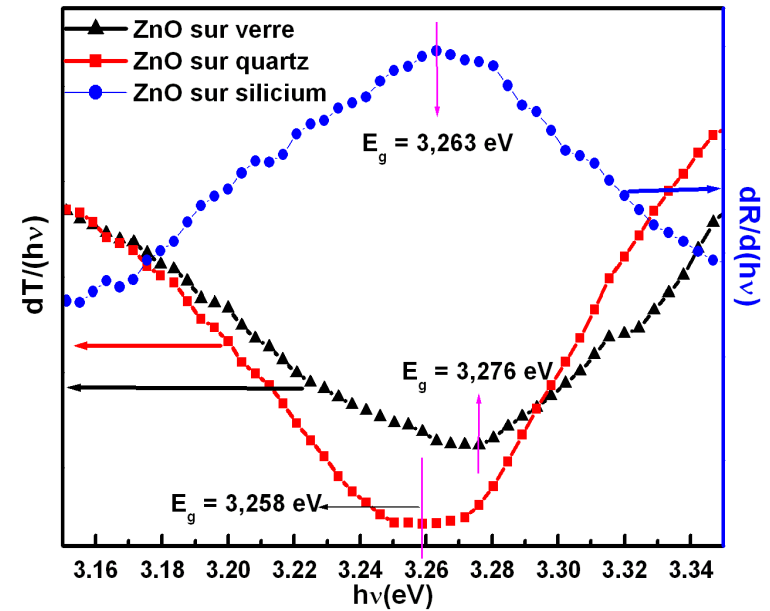
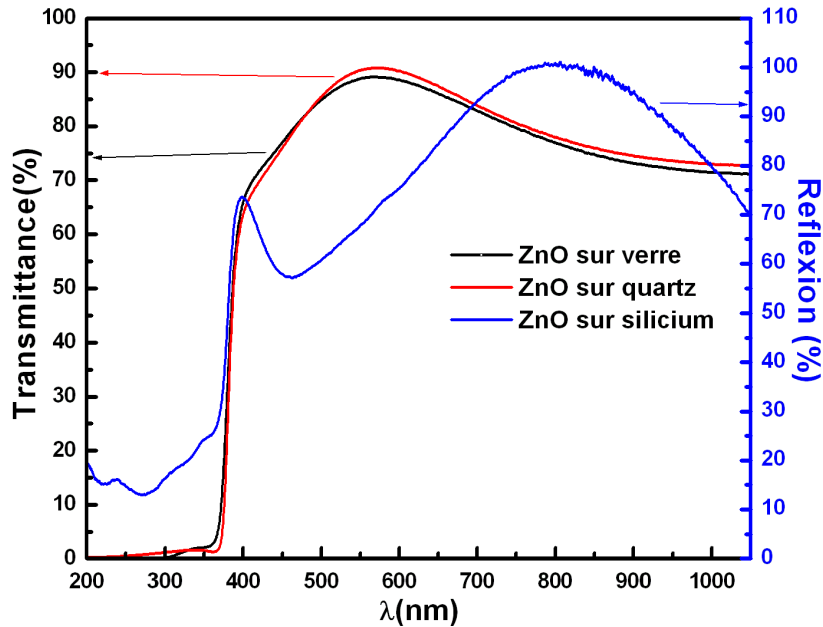
Growth technique	Electrical properties			Substrate	Year publi.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /V s)	ρ (Ω cm)		
PLD	$(5.42-7.83) \times 10^{18}$	54.8-77.2	$(3.24-4.7) \times 10^{-3}$	Si(111)	2005, 2006
	1.5×10^{18}	15	-	Sapphire	2010
USP	1.02×10^{15} - 2.5×10^{17}	0.22-4.16	$(1.1-14.8) \times 10^2$	Glass	2003
	1.1×10^{16}	261	2.18	Sapphire	2009
	$(4.05 \pm 0.16) \times 10^{14}$	193 ± 11.43	121	Glass	2005
CVD	4.5×10^{14} - 2.27×10^{15}	10.6-29	192.2-478.1	Si(100)	2007
	$(2.4-6.6) \times 10^{18}$	200-272	$(4.7-9.7) \times 10^{-3}$	Si(100), Quartz	2008
	8.3×10^{14} - 1.6×10^{16}	3.74-9.23	42.7-2000	Sapphire	2004
MOCVD	7.3×10^{15} - 2.1×10^{17}	1.86-2.6	12.7-269.8	Sapphire	2006
	1.85×10^{17}	91.6	0.396	p-Si	2010
	5×10^{15}	30-130	30-200	Si(100)	2001
DC magnetron sputtering	1.145×10^{17}	1201	4.54×10^{-2}	n-Si(100)	2009
RF magnetron sputtering	5.7×10^{17} - 1.2×10^{18}	-	-	ZnO crystal, ITO glass Si, n-GaN, Pt-coated conductive oxide glass	2010
Hydrothermal	1.33×10^{15}	18.7	251.5	Sapphire	2012
MBE					

Effet du substrat sur les propriétés électriques

Échantillon	$N_b(\text{cm}^{-3})$	$\mu_H (\text{cm}^2/\text{Vs})$	Résistivité (Ω/cm)	Type de porteurs
ZnO sur Verre	$1.11 \times 10^{+21}$	0.06	9.45×10^{-3}	p
ZnO sur Quartz	$7.71 \times 10^{+21}$	0.19	4.25×10^{-3}	p
ZnO sur Silicium	$3.83 \times 10^{+21}$	0.19	8.56×10^{-3}	p

- La conduction de type p est due à (V_{zn} et O_i) → riche en oxygène
- Meilleures performances électriques pour l'échantillon déposé sur du Quartz.

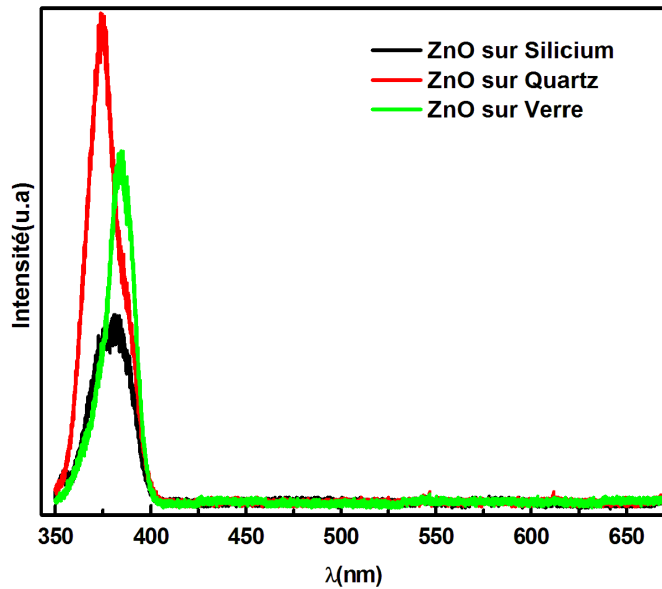
Effet du substrat sur les propriétés optiques



Substrats	Verre	Quartz	Silicium
E_g (eV)	3,276	3,258	3,263

Tr > 80 % dans le domaine visible.

Le gap est affecté par la nature du substrat.

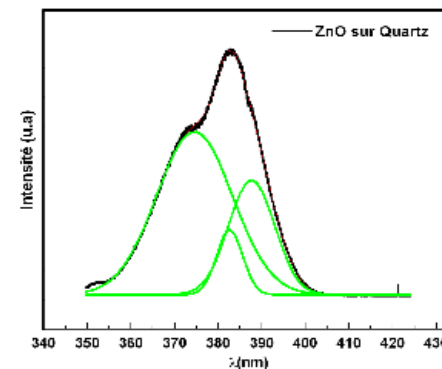
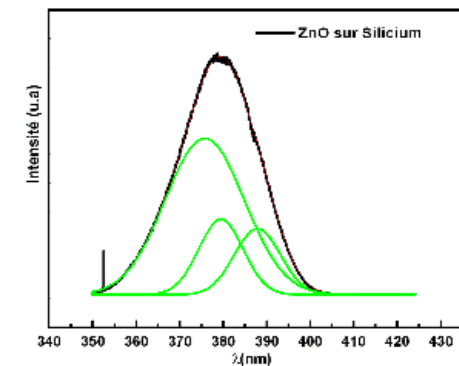
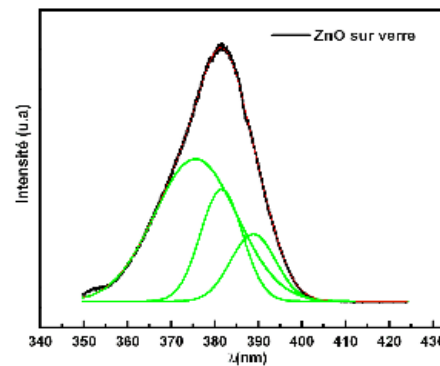


Spectres PL à 300K

- Émission UV seulement (bande à bande) → très bonne qualité cristalline.
- Cette émission est affectée par la nature du substrat

Fit gaussien des spectres PL à 77 K

- Présence d'une forte émission associée aux accepteurs neutres A^0X responsable de la conduction p



Publications

S Khodja, T Touam, A Chelouche, **F Boudjouan**, et al, Superlattices and Microstructures 75, 485-495, 2014.

F Boudjouan, A Chelouche, T Touam, D Djouadi, et al, Journal of Luminescence 158, 32-37, 2015.

M Tazerout, A Chelouche, T Touam, D Djouadi, **F Boudjouan**, et al, The European Physical Journal Applied Physics 67 (1), 10502, 2014.

M Dehimi, T Touam, A Chelouche, **F Boudjouan**, et al, Advances in Condensed Matter Physics 2015.

H Haddad, A Chelouche, D Talantikite, H Merzouk, **F Boudjouan**, Thin Solid Films 589, 451-456, 2015.

Publications (suite)

T Touam, **F Boudjouan**, A Chelouche, S Khodja, et al, Optik-International Journal for Light and Electron Optics 126 (24), 5548-5552, 2015.

M Dehimi, T Touam, A Chelouche, **F Boudjouan**, et al, International Journal of Natural Sciences Research 4 (2), 15-28, 2016.

F Boudjouan, A Chelouche, T Touam, D Djouadi, Y Ouerdane, Materials Science in Semiconductor Processing 41, 382-389, 2016.

Boudjouan, F., Chelouche, A., Touam, T. et al. J Mater Sci: Mater Electron (2016)

Chelouche, A., Touam, T., **Boudjouan, F.** et al. J Mater Sci: Mater Electron (2016).

A Chelouche, T Touam, M Tazerout, **F Boudjouan**, et al, Journal of Luminescence 181, 448-454, 2017.

Conclusion

Le travail de recherche mené dans le cadre de cette thèse est réalisé en plusieurs étapes.

Après avoir établi les conditions expérimentales optimales permettant l'obtention des couches minces de ZnO de très bonne qualité.

- Améliorer la qualité cristalline des couches de ZnO pures et dopées.
- Des couches minces de ZnO dopées (Pb, Li, Na et N) fortement texturées, de conduction p ont pu être élaborées.
- Obtention des concentrations N_b atteignant les 10^{+21} cm^{-3} .
- Des couches minces de ZnO non dopées, de type, élaborées par sol-gel, ont pu être synthétisées.

Perspectives

- Optimisation des conditions d'obtention de la conduction de type P dans le cas du dopage Li.
- Élaboration d'une jonction p-n à base de ZnO.
- Essais de co-dopage ZnO :(N-Ag) ; ZnO (Cu-N), etc.

Merci de votre attention

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA -BEJAIA-
Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique
Laboratoire de Génie de l'Environnement



THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par : **Farés BOUDJOUAN**
Pour l'obtention du grade de : Docteur de l'université A.Mira
Spécialité : Physique
Option : Matériaux et Nano Composites

Intitulée :

**Synthèse et caractérisations de nanostructures
d'oxyde de zinc par voie chimique :
vers un dopage de type p
pour des applications en Optoélectronique.**

Sous la direction du Professeur : A. CHELOUCHE

Plan de travail

- **Introduction**
- **Partie théorique**
- **Partie expérimentale :**
 - 1) Recherche des paramètres optimaux
 - 2) Effet du dopage Pb sur les propriétés des couches minces de ZnO
 - 3) Effet du dopage Li sur les propriétés des couches minces de ZnO
 - 4) Effet du dopage Na sur les propriétés des couches minces de ZnO
 - 5) Effet du dopage N sur les propriétés des couches minces de ZnO
 - 6) Effet du substrat sur les propriétés des couches minces de ZnO pures, de type p
- **Conclusion et perspectives**

Introduction

Composants optoélectroniques



Techniques d'élaboration
et de caractérisation

Matériaux émergents



La majorité à base de GaN

ZnO



ZnO est naturellement de type n → Dopage de type p est difficile

- La première publication parue sur la conduction de type p de ZnO, a été faite par Lander en 1960.
- La conduction de type p a été obtenue pour la première fois par Aok et al, en 2001 (controversé).
- La concentration des porteurs de charge ne dépasse pas 10^{18} cm^{-3}

La mauvaise qualité cristalline
des couches minces élaborées



Problème de l'auto-compensation
(V_o et Zn_i)

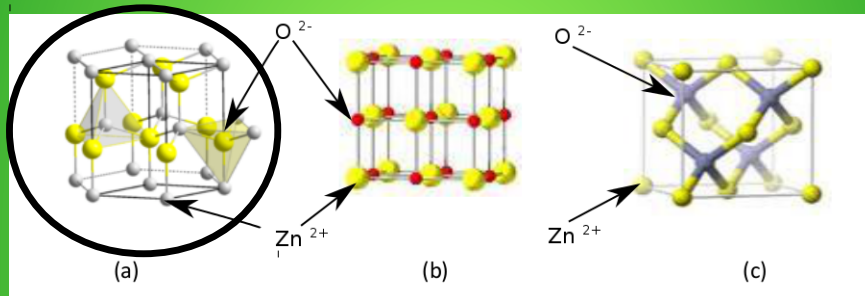


Pourquoi un tel engouement autour du ZnO ?

**Comment palier ce problème de conduction
de type P ?**

Partie théorique

Propriétés de ZnO



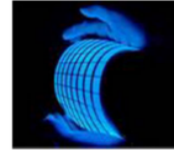
Différentes structures de ZnO : (a) Wurtzite, (b) RockSalt, (c) zinc blende

Un large gap, direct : $E_g = 3,37 \text{ eV}$ → Rebien et al. Et Ng-Cheng-Chin et al $E_g = 3,18 - 3,40 \text{ eV}$

- Énergie de la liaison des excitons 60 meV
- Biréfringence (uniaxe)
- « n » pour les couches minces de ZnO (~ 1,70 - 2)
- TCO
- Peu dopé, il est luminescent



Liquid Crystal Display



Light emitting diodes



Thin Film Solar Cells



Transparent Thin Film Transistors



Ecran tactile

Dopage de ZnO

Non intentionnellement dopé, il est de type n (O_{zn} , Zn_i , Vo , Présence de H)

Dopage : **Al, Ga, In**, en substitution sur les sites Zn = Conductivité n élevée

Cl, I en substitution sur les sites O

- **Dopage p de ZnO**

Niveaux accepteurs peu profonds (V_{zn} , O_i).

Groupe I: Li, Na, K, Cu, Ag.

Lacunes des sites Zn

Groupe V: N, P, As

Lacunes en site O. .

L'approche Azote (N) est la plus prometteuse.

Codopage N-Al, N-Ag, Cu-N

Le dopage p du ZnO est un challenge important et une des clefs du développement des composants optoélectroniques .

Possibilité d'obtention p-ZnO sans dopage (milieu riche en O)

Ref : (F. Tuomisto et al., Y.F Yan et al., C.H. Park et al., S.B. Zhang et al.).

Dopage de ZnO

- Pour créer des défauts de niveaux peu profonds, il y a deux règles pour le choix du dopant adéquat:
 - 1) favoriser les conditions de croissance qui vont supprimer la formation des défauts de compensation.
 - 2) Les dopants dans les sites cationiques dans les semi-conducteurs composés produisent généralement des niveaux accepteurs moins profonds que les dopants dans des sites anioniques.

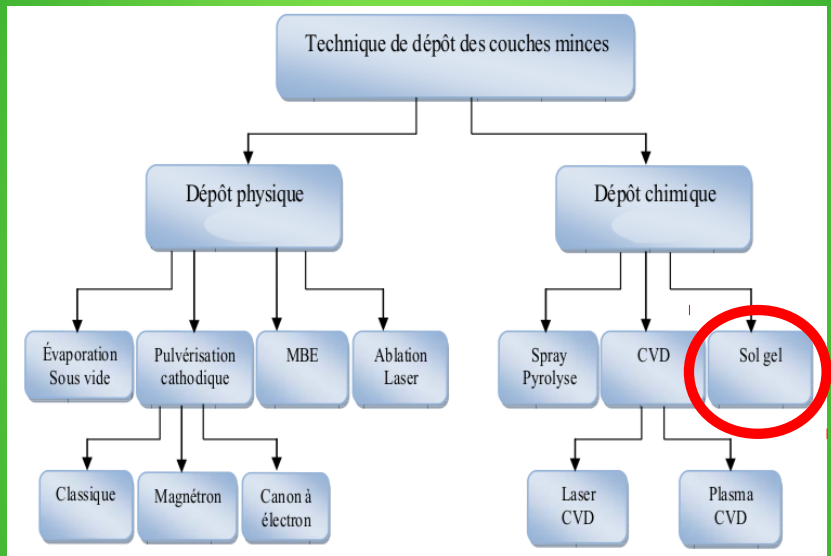
Ref : [Y.F Yan et al., S-h. Wei et al., J.B. Li et al., Y.Q. Cai et al., X.M. Duan et al.]

Quelques travaux sur le ZnO de type p par sol-gel

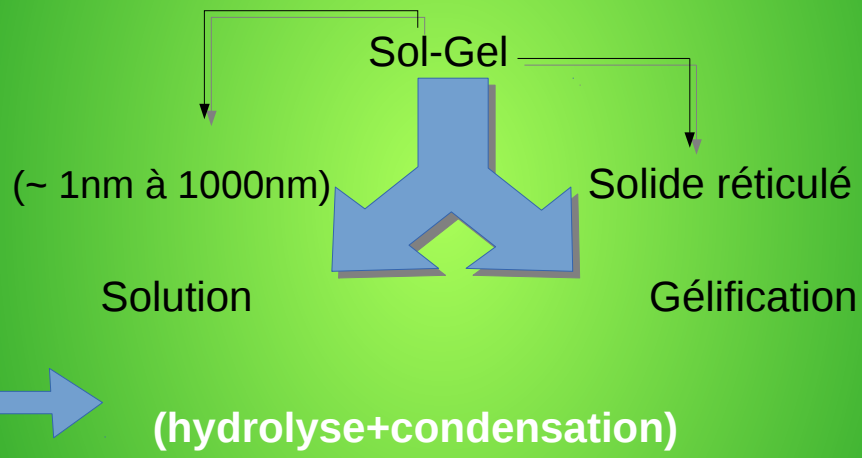
Dopant	Propriétés électriques			source	substrat	Réf
	C(cm ⁻³)	μ(cm ² /Vs)	ρ(Ω.cm)			
N	2.3 X10 ¹⁶	4.35	62.5	CH ₃ COONH ₄	Saphir	Ravichandran et al. Mater Sci Semicond Process 2010;13:46.
N	5.14 X 10 ¹⁷	1.70	7.11	CH ₃ COONH ₄	Verre	Poghosyan et al. Proc SPIE 2007;6698:66981D.
N	(1.9–3.2) 10 ¹⁸	26.4–29.2	0.07	CH ₃ COONH ₄	Quartz	Nian H et al. Phys Rev Lett 2001;86:5723.
Li	3.98 10 ¹⁶ – 5.32 10 ¹⁸	2.87–155	1.1–12.3	LiNO ₃	n-Si(100)	Wang et al. J Alloy Compd 2009;481:802.
Na	4.0 10 ¹⁶	0.2	781	NaCl	Si,verre	He GR et al. Mater Chem Phys; 2012
Al-N	10 ¹⁶	125–217		Al (NO ₃) ₃ .9H ₂ O CH ₃ COONH ₄	n-Si(100)	Leung et al. Appl Phys Lett 2010;96:053102.

Partie expérimentale

Première partie :
Recherche des paramètres optimaux :
effet du solvant

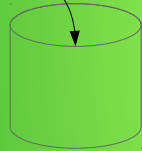


Méthode Sol-Gel



Protocole Expérimental (ZnO pur)

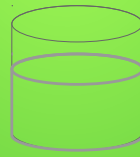
ZnAC +
Éthanol (autres solvants)



Agitation magnétique à 60° C



2 h MEA (r = 1)



$$r = \frac{[MEA]}{[ZnAC]}$$

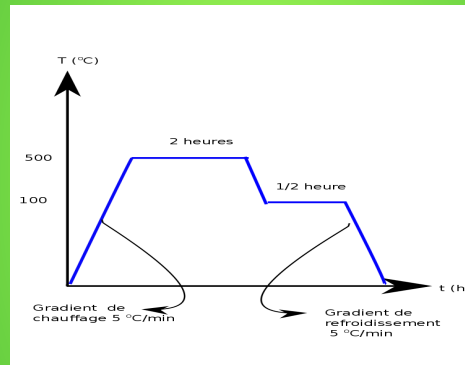
Dépôt pat dip-coating

Ligne 1 : {1 (- 28) 15 60}

Ligne 2 : {1 10 15 20}



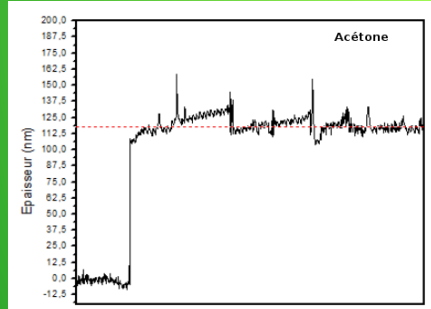
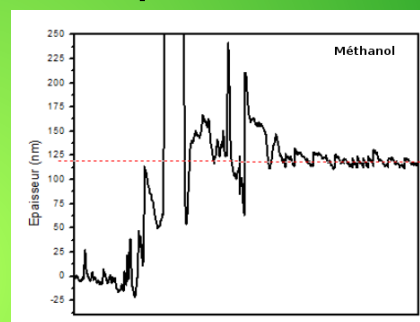
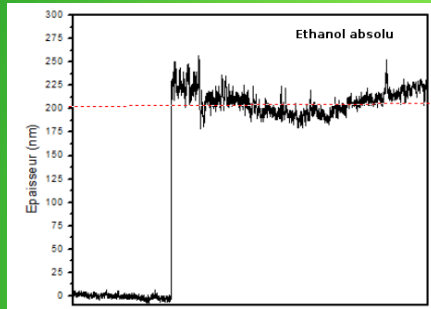
- Séchage à 200° C
- Recuit à 500° C



- L'épaisseur du film est dictée par l'équation de Landau-Levitch :

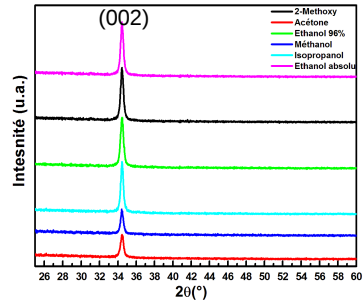
$$h = 0.94 \frac{(\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

Effet du solvant sur l'épaisseur



Solvant	Épaisseur
Éthanol absolu	203 nm
Méthanol	119 nm
Acétone	118 nm

Effet du solvant sur la structure cristalline des couches minces ZnO

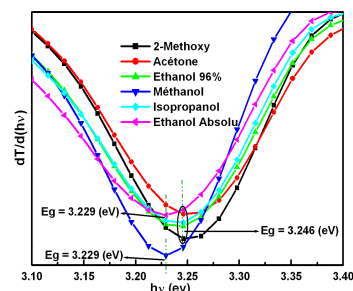
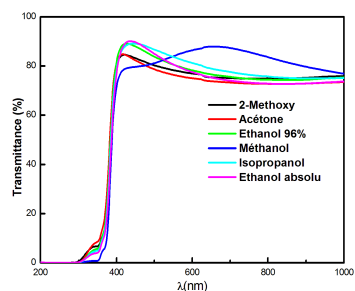


$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. 1}$$

$$c = \lambda / \sin \theta \quad \text{Eq. 2}$$

Solvant	D(nm)	c (Å)
Éthanol absolu	21.8	5.2043
2-Méthoxy	23.9	5.2022
Acétone	22.1	5.2021
Éthanol 96%	22.9	5.2025
Méthanol	24.0	5.2027
Isopropanol	26.3	5.2019

Effet du solvant sur les propriétés optiques

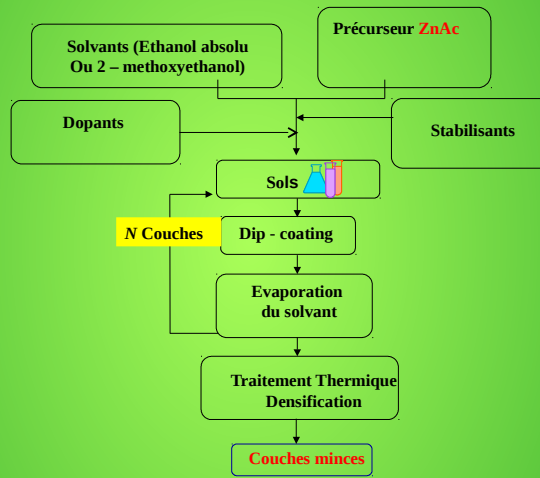


Solvant	Éthanol absolu	2-Méthoxy	Acétone	Éthanol 96%	Méthanol	Isopropanol
E_g (eV)	3,229	3,246	3,246	3,246	3,229	3,246

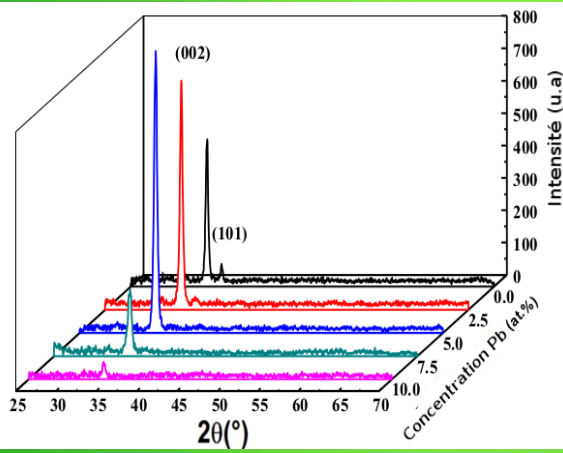
En vue des résultats, nous avons opté pour l'utilisation de l'Éthanol et du 2-Méthoxyéthanol dans la suite de notre travail.

Deuxième partie :
Effet du Pb sur les propriétés de
couches minces de ZnO

Synthèse des Couches minces



Effet du dopage Pb sur la structure cristalline des couches minces ZnO



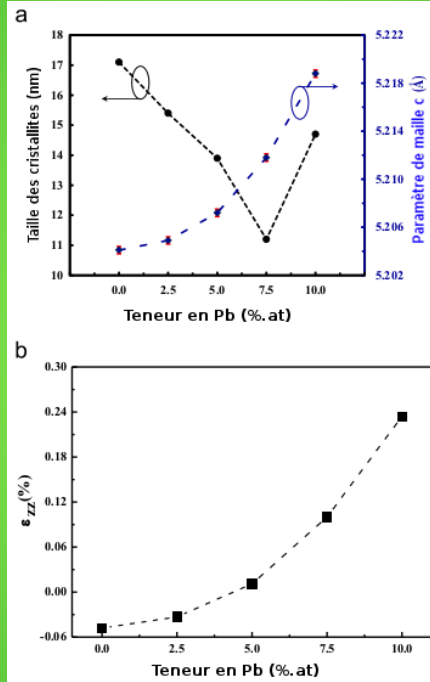
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. 1}$$

$$c = \lambda / \sin \theta \quad \text{Eq. 2}$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100\% \quad \text{Eq. 3}$$

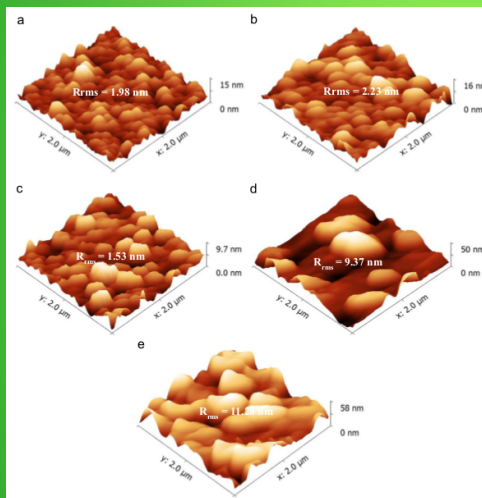
Comportement similaire rapporté par : Valan et al

La diminution de D est due aux nouveaux centres de nucléations



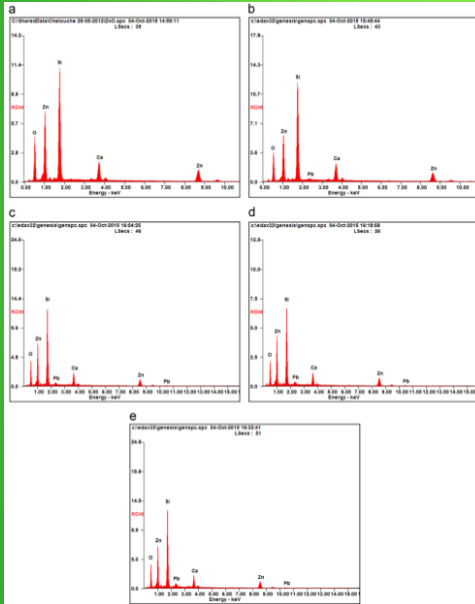
Augmentation de C due à la formation des Pb_{Zn}

Effet du dopage Pb sur la morphologie des couches minces ZnO



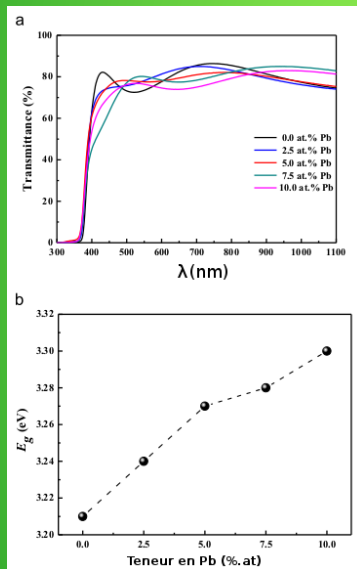
Grains uniformes et denses. Le rugosité est affecté par l'augmentation du dopage.

Vérification de la composition chimique des couches minces ZnO



Teneur en Pb (%)	Zn (at%)	Pb (at%)	O (at%)	Pb/Zn (%)
ZnO :Pb 0	15.31	00.00	84.69	00.00
ZnO :Pb 2.5	15.18	00.37	84.45	02.43
ZnO :Pb 5	14.98	00.73	84.29	04.87
ZnO :Pb 7.5	14.57	01.07	84.36	07.34
ZnO :Pb 10	14.41	01.42	84.17	09.85

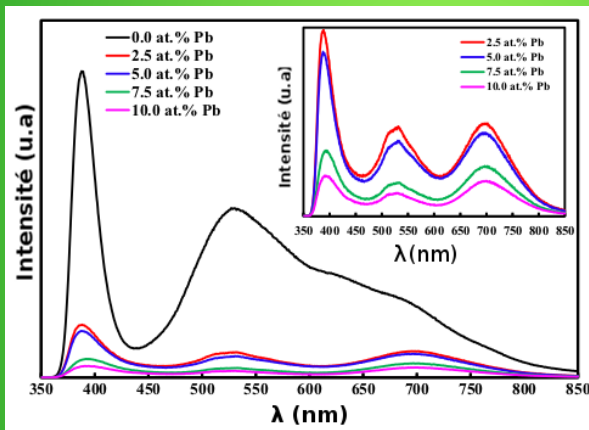
Effet du dopage Pb sur les propriétés optiques



- Transmission sup à 75 %
- Région de forte transparence située Dans le visible et proche IR
- Interférences = Homogénéité de la surface

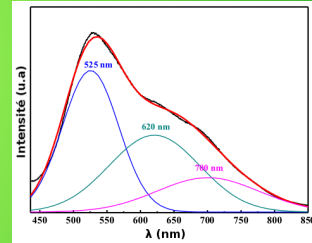
E_g augmente avec l'augmentation de la teneur en Pb -----> due à l'augmentation De la contrainte (paramètre c augmente) Qiao et al.

Effet du dopage Pb sur les propriétés optiques



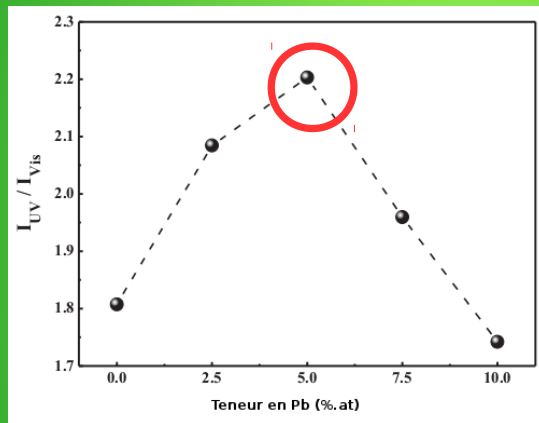
Spectres PL à T = 300 K

- ZnO pur → une forte émission UV et une large bande émission dans le visible (superposition : vert+rouge et proche IR)



Les spectres ZnO:Pb → 03
bandes moyennes :
UV+Verte+ proche IR


Évaluation de la qualité optique des couches minces de ZnO



Effet du dopage Pb sur les propriétés électriques

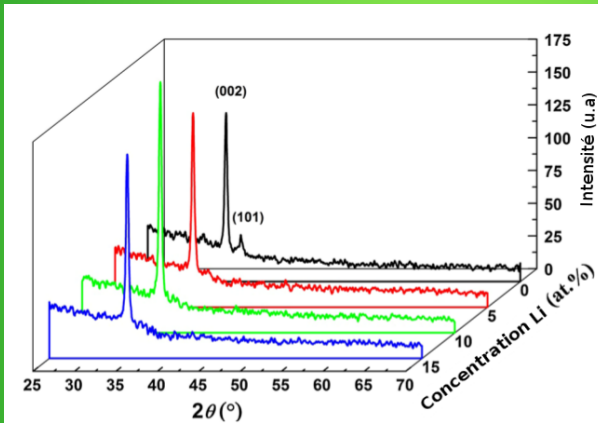
Teneur en Pb (%)	$N_b(\text{cm}^{-3})$	Résistivité (Ω/cm)
ZnO :Pb 0	$2.2 \times 10^{+14}$	299
ZnO :Pb 2.5	$4.1 \times 10^{+12}$	2600
ZnO :Pb 5	$3.6 \times 10^{+12}$	5368
ZnO :Pb 7.5	$9.4 \times 10^{+11}$	20310
ZnO :Pb 10	$5.2 \times 10^{+11}$	29160

La diminution de N_b et l'augmentation de la résistivité avec l'augmentation de la teneur en Pb peut justifier la diminution de l'intensité des bandes d'émission PL

 Compte tenu des résultats, le ZnO:Pb → Dispositifs luminescents

Troisième partie :
Effet du Li sur les propriétés de couches
minces de ZnO

Effet du dopage Li sur les propriétés Structurales et morphologiques

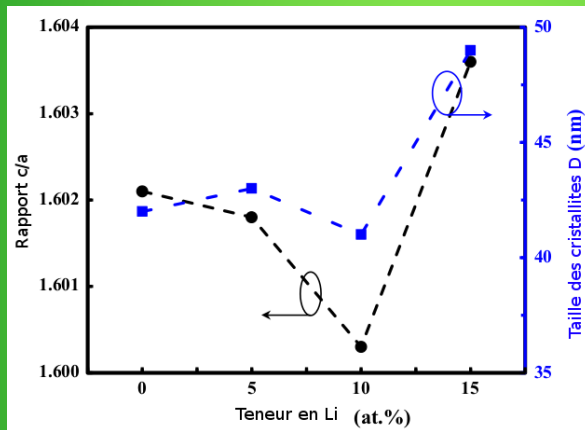


Meilleure cristallinité
10 %

Teneur en Li(%)	a(nm)	c(nm)	c/a	D(nm)
0	0.3257	0.5218	1.6021	42
5	0.3257	0.5217	1.6018	43
10	0.3260	0.5217	1.6003	41
15	0.3254	0.5218	1.6036	49

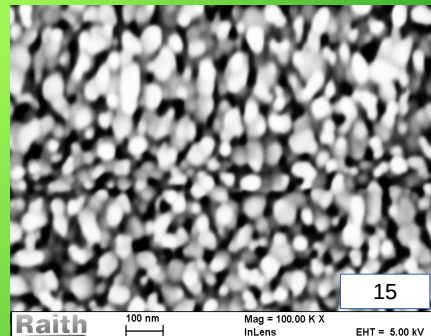
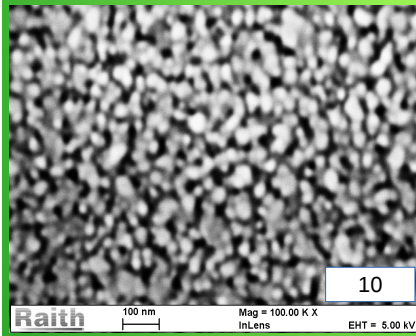
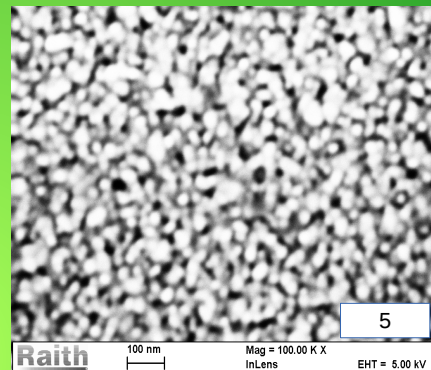
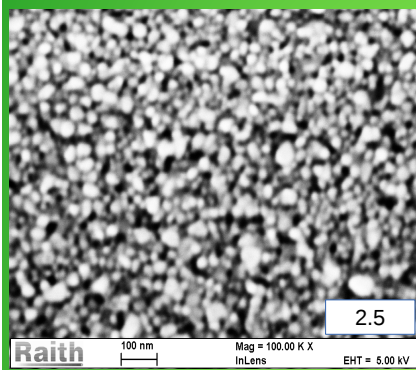
Méthode Rietveld (MAUD)

Effet du dopage Li sur les propriétés Structurales et morphologiques



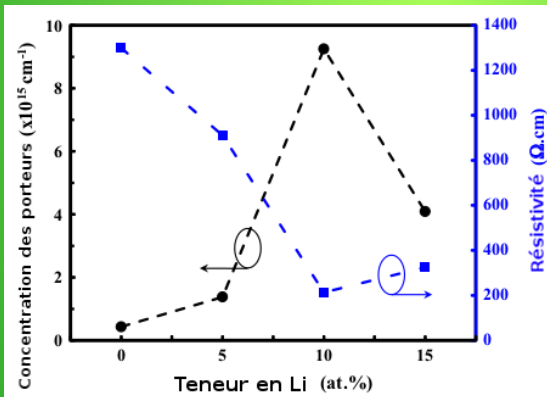
- c/a affecté par la teneur en Li --> Déviation de l'arrangement idéal wurtzite
- Ce changement est dû à la différence de l'électronégativité entre les deux éléments constitutifs.
- Ce changement est plus important (Li = 0.98 ; Zn = 1.65)
- 10 % → Li_{Zn}
- 15 % → $\text{Li}_{\text{Zn}} - \text{Li}_i$

Ozgun et al.



Effet du dopage Li sur les propriétés électriques

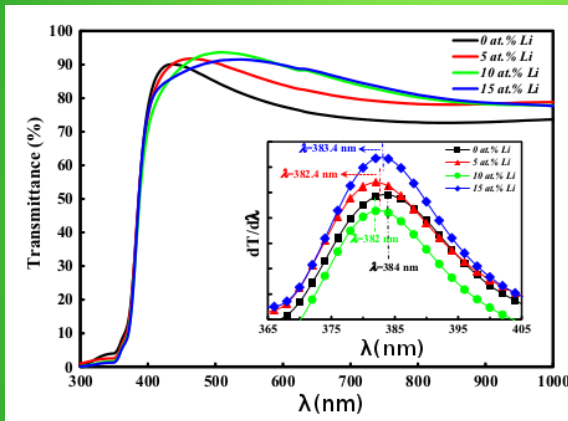
Li (%)	N_b (cm ⁻³)	μ_H (cm ² /Vs)	Résistivité (Ω /cm)	Type de porteurs	E_g (eV)
0	4.32×10^{14}	11.11	1299	n	3.229
5	1.38×10^{15}	4.96	911	p	3.239
10	9.25×10^{15}	3.16	213	p	3.246
15	4.09×10^{15}	4.7	325	p	3.234



Diminution de la résistivité
 → Amélioration de la cristallinité (10%)
 Augmentation de N_b due à l'augmentation Li_{Zn}

Wang et al.

Effet du dopage Li sur les propriétés optiques



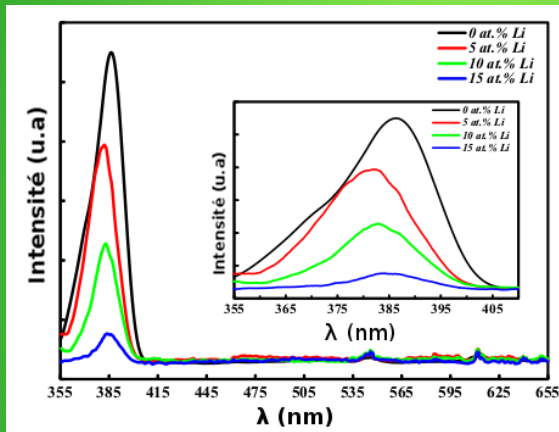
- $T_r > 72\%$ et atteint 92 % dans le domaine visible pour ZnO:10%Li.

- E_g augmente en augmentant %Li puis diminue pour ZnO :15%Li

- Décalage vers le bleu de E_g → Effet de Burstein-Moss

(Rakkesh et al. Et Djuricic et al.)

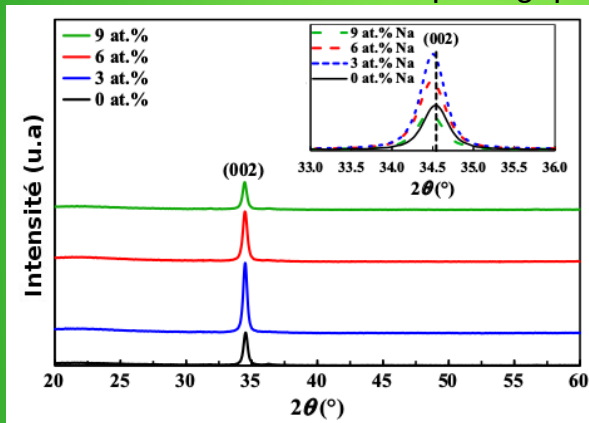
Effet du dopage Li sur les propriétés optiques



- Absence de l'émission visible \rightarrow bonne qualité des échantillons (diminution des $V_{O}Zn_i$)
- Diminution de l'intensité de l'émission UV (jusqu'à 10%) peut être attribuée à l'augmentation de la concentration des trous.
- La diminution dans le cas de ZnO:15%Li est due à la mauvaise qualité cristalline.
- Décalage vers le bleu de l'émission UV de ZnO:10%Li est due l'augmentation de E_g .

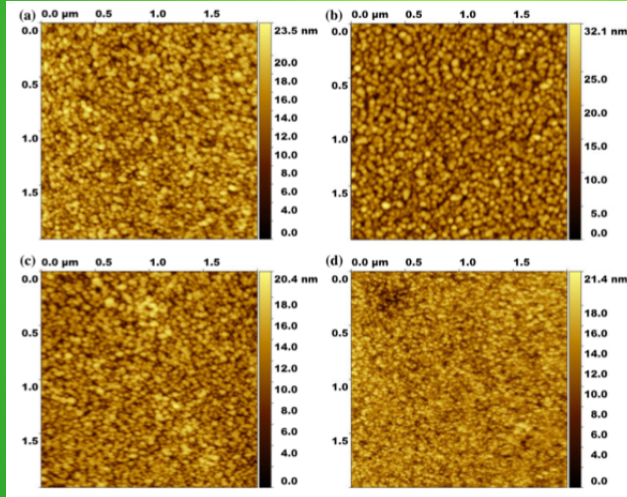
Quatrième partie :
Effet du Na sur les propriétés de
couches minces de ZnO

Effet du dopage Na sur les propriétés structurales et morphologiques



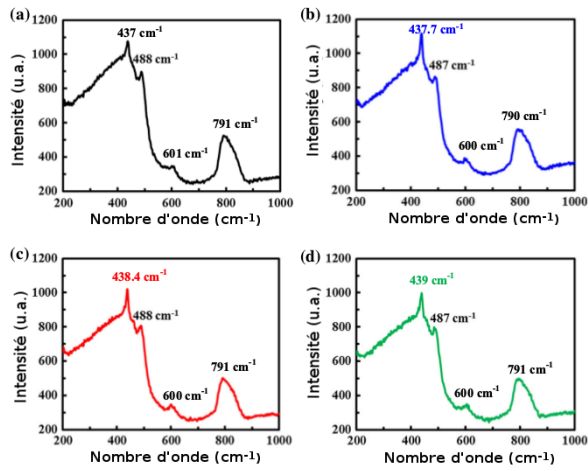
Meilleur cristallinité 3 %

Teneur en Na	D(nm)	R_{rms}	c (Å)
0%	227	3,23	5,1889
3%	27,1	4,32	5,1939
6%	25	2,81	5,1974
9%	26	4	5,1999



- Répartition homogène des grains.
- Le film dopé à 3 % présente la plus grande R_{rms} → concordance avec D
- Excellent R_{rms}

Effet du dopage Na sur les propriétés Structurales et morphologiques



- La présence du pic 737 cm^{-1} dans le ZnO pur → Mode E2 (haut) caractéristique de la wurtzite

- La présence des mêmes pics dans les échantillons dopés (437,7;439 cm^{-1}) → même structure (DRX)

- L'absence des pics 410 et 580 cm^{-1} → croissance selon c

Effet du dopage Na sur les propriétés électriques

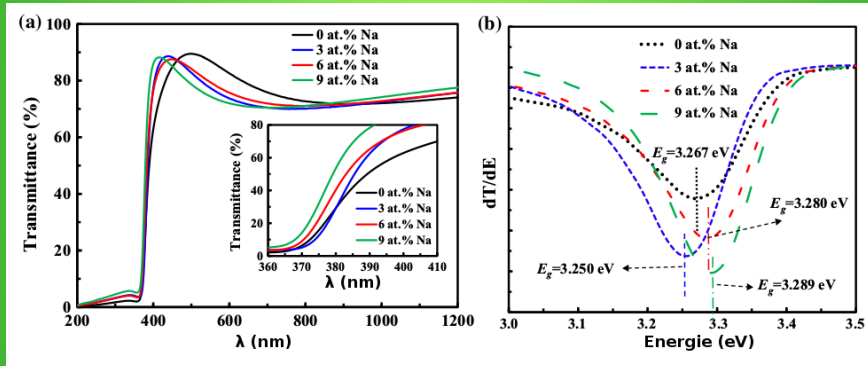
Na (%)	$N_b(\text{cm}^{-3})$	$\mu_H (\text{cm}^2/\text{V.s})$	Résistivité (Ω/cm)	Type de porteurs	$E_g (\text{eV})$
0	1.61×10^{14}	10.66	3629.06	n	3.263
3	4.86×10^{16}	0.15	826.47	p	3.263
6	2.74×10^{14}	1.81	12554.95	p/n	3.267
9	1.67×10^{13}	7.25	51419.29	n	3.267

- Conduction de Type p pour le ZnO:3%Na $\rightarrow \text{Na}_{\text{Zn}}$
- Conduction ambiguë P/n pour le ZnO:6%Na $\rightarrow (\text{Na}_{\text{Zn}}-\text{Na}_i)$ (Wan et al.)
- Conduction n pour le ZnO:9%Na \rightarrow Augmentation Na_i

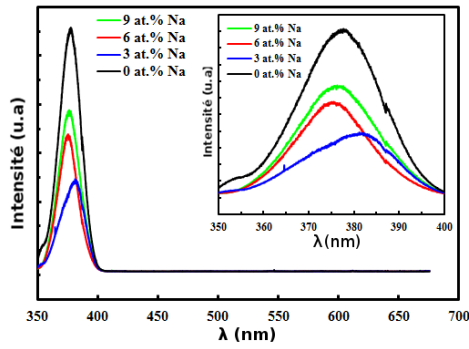


Meilleure performances électriques ZnO:3%Na

Effet du dopage Na sur les propriétés optiques

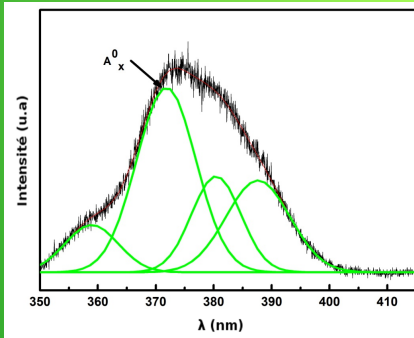


- $Tr < 71\%$
- E_g diminue pour 3 % puis augmente cela s'explique par le confinement quantique de taille et/ou conduction de type.
- Augmentation pour 6 et 9 % $\rightarrow N_i$ (niveaux proches de la BC)



Effet du dopage Na sur les propriétés optiques

- Transmission UV seul (Bande à bande) → très bonne qualité des échantillons.
- L'émission de l'échantillon ZnO:3%Na centrée à 382 nm est décalée vers le rouge → Diminution du gap.
- Lopatiuk-Tripak et al. attribue la diminution de l'émission UV à l'augmentation de la concentr. En trous → caractère p de ZnO:3%Na.

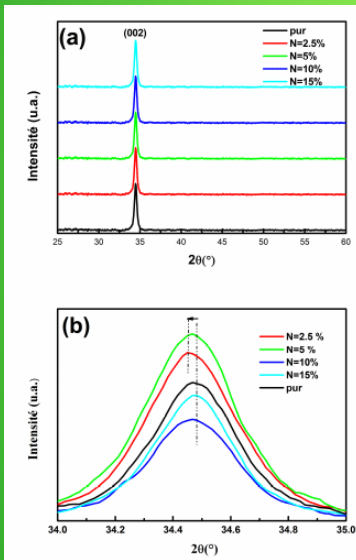


Spectres PL à 77K pour le Na3 %.

- Fit gaussienne → présence d'une émission intense attribuée à A_x^0 (Liu et al.)

Cinquième partie :
Effet du dopage N sur les propriétés des couches minces de ZnO

Effet de la concentration du dopant N sur les propriétés structurales

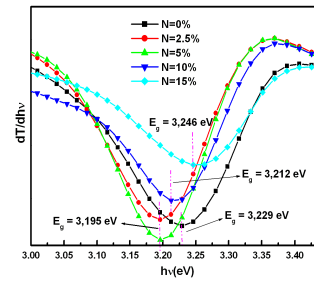
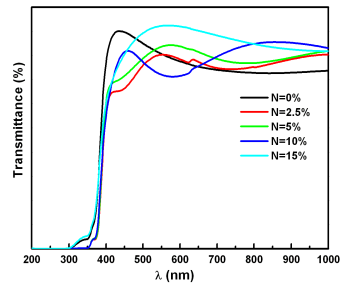


Meilleure qualité 5 %

Décalage vers les petits angles → du paramètre c.

Teneur en Azote (N)	D(nm)
NZnO 0%	20
NZnO 2.5%	18
NZnO 5%	16
NZnO 10%	29
NZnO 15%	22

Effet de la concentration du dopant N sur les propriétés optiques



Échantillon	NZnO 0%	NZnO 2.5%	NZnO 5%	NZnO 10%	NZnO 15%
E_g (eV)	3,229	3,195	3,195	3,212	3,246

- $Tr > 75\%$
- E_g diminue puis augmente pour les dopages sup à 5 %.

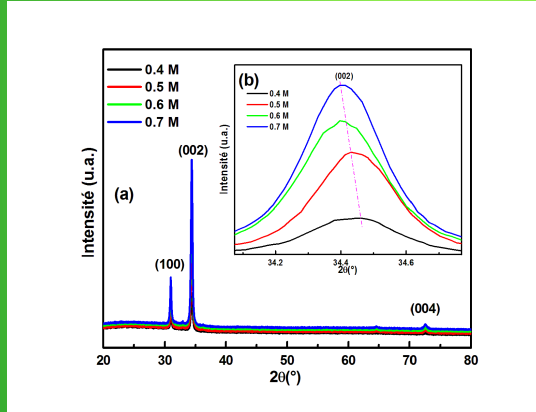
Effet de la concentration du dopant (N) sur les propriétés électriques

Échantillon	$N_b(\text{cm}^{-3})$	$\mu_H (\text{cm}^2/\text{Vs})$	Résistivité (Ω/cm)	Type de porteurs
NZnO 0%	1.24×10^{16}	0.34	1.47×10^3	n
NZnO 2.5%	1.95×10^{12}	37.09	8.62×10^4	p
NZnO 5%	2.39×10^{12}	104.96	2.49×10^4	p
NZnO 10%	6.39×10^{11}	49.95	1.97×10^5	p-n
NZnO 15%	1.08×10^{12}	74.53	7.75×10^4	p

- Conduction de type \rightarrow due au N_o
- Pour le 10 % (P/n) \rightarrow due ($N_o - O_i$)
- Faible concentration N_b \rightarrow Travaille dans milieu riche en O

Effet de la concentration du sol sur les propriétés des couches minces de ZnO :N 5%

- Effet de la concentration du sol sur les propriétés structurales :



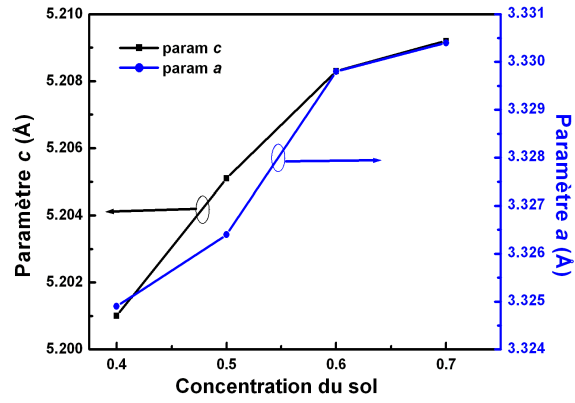
$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad \text{Eq. 1}$$

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad \text{Eq. 2}$$

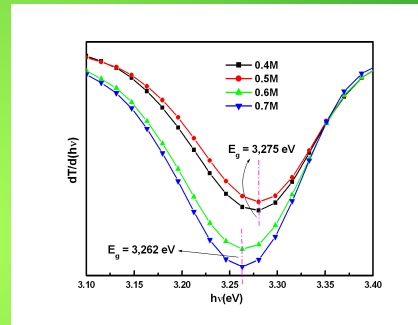
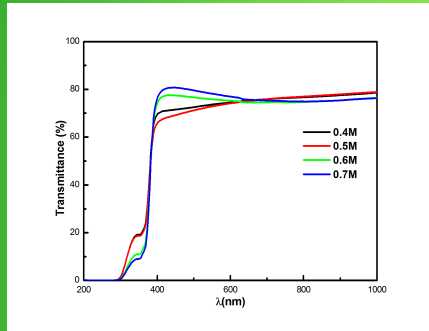
$$X_c = \left(\frac{0.24}{\beta_{002}} \right)^2 \quad \text{Eq. 3}$$

- La qualité cristalline augmente tout en augmentant la concent. Du sol
- Décalage → augment. Des parm. c et a. (diminution V_{zn})⁵¹

Concentration du sol	D(nm)	c (Å)	a (Å)	X _c
0.4M	29.8	5.2010	3.3249	0.7399
0.5M	32.7	5.2051	3.3246	0.8858
0.6M	30.7	5.2083	3.3298	0.7843
0.7M	32.9	5.2092	3.3304	0.8998



Effet de la concentration du sol sur les propriétés optiques



Échantillon	0.4M	0.5M	0.6M	0.7M
E_g (eV)	3,275	3,275	3,262	3,262

- $Tr > 70\%$
- Diminution de E_g (diminution des V_{zn} et O_i)

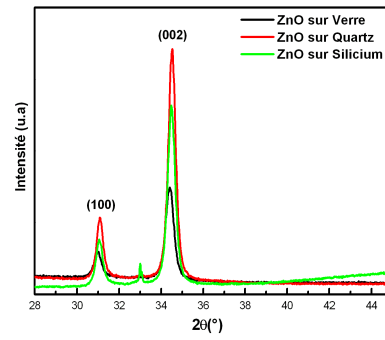
Effet de la concentration du sol sur les propriétés électriques

Échantillon	N_b (cm ⁻³)	μ_H (cm ² /Vs)	Résistivité (Ω /cm)	Type de porteurs
0.4M	$3.11 \times 10^{+18}$	0.38	0.45×10^1	p
0.5M	$3.94 \times 10^{+18}$	1.38	4.54×10^{-1}	p
0.6M	$1.06 \times 10^{+19}$	1.96	3.00×10^{-1}	p
0.7M	$4.20 \times 10^{+21}$	0.25	6.64×10^{-3}	p

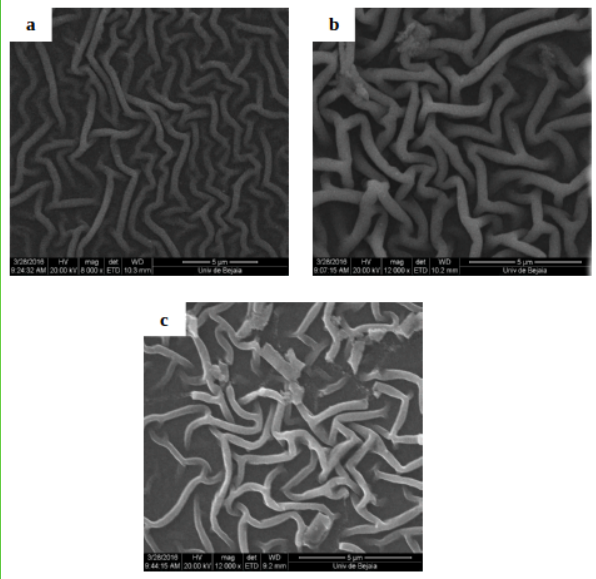
- Augmentation de la concentration N_b avec l'augmentation de la concentration du sol.
- La résistivité diminue avec l'augmentation de la concent. du sol.
- Meilleures performances électriques : 0,7M dopés à 5%N (forte densités des accpteurs N_b).

Sixième partie :
Effet du substrat sur les propriétés des couches minces de ZnO pur de type p

Effet du substrat sur les propriétés structurales et morphologiques



Substrat	2θ (°)	β (°)	D (nm)
Verre	34.405	0.45438	18.3
Quartz	34.517	0.40729	20.4
Silicium	34.490	0.37295	22.3



Effet du substrat sur les propriétés électriques

Electrical properties of undoped ZnO materials grown by various techniques.

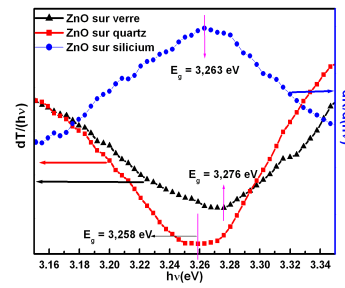
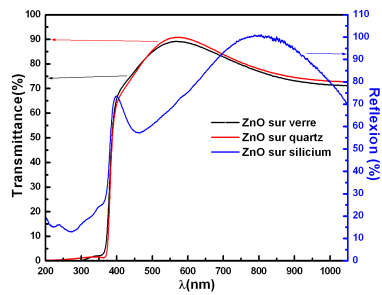
Growth technique	Electrical properties			Substrate	Year publi.
	C (cm ⁻³)	μ (cm ² /V s)	ρ (Ω cm)		
PLD	$(5.42-7.83) \times 10^{18}$	54.8-77.2	$(3.24-4.7) \times 10^{-3}$	Si(111)	2005, 2006
	1.5×10^{18}	15	-	Sapphire	2010
USP	1.02×10^{15} - 2.5×10^{17}	0.22-4.16	$(1.1-14.8) \times 10^2$	Glass	2003
	1.1×10^{16}	261	2.18	Sapphire	2009
CVD	$(4.05 \pm 0.16) \times 10^{14}$	193 ± 11.43	121	Glass	2005
	4.5×10^{14} - 2.27×10^{15}	10.6-29	192.2-478.1	Si(100)	2007
	$(2.4-6.6) \times 10^{18}$	200-272	$(4.7-9.7) \times 10^{-3}$	Si(100), Quartz	2008
MOCVD	8.3×10^{14} - 1.6×10^{16}	3.74-9.23	42.7-2000	Sapphire	2004
	7.3×10^{15} - 2.1×10^{17}	1.86-2.6	12.7-269.8	Sapphire	2006
	1.85×10^{17}	91.6	0.396	p-Si	2010
DC magnetron sputtering	5×10^{15}	30-130	30-200	Si(100)	2001
RF magnetron sputtering	1.145×10^{17}	1201	4.54×10^{-2}	n-Si(100)	2009
Hydrotherma	5.7×10^{17} - 1.2×10^{18}	-	-	ZnO crystal, ITO glass Si, n-GaN, Pt-coated conductive oxide glass	2010
MBE	1.33×10^{15}	18.7	251.5	Sapphire	2012

Effet du substrat sur les propriétés électriques

Échantillon	$N_b(\text{cm}^{-3})$	$\mu_H (\text{cm}^2/\text{Vs})$	Résistivité (Ω/cm)	Type de porteurs
ZnO sur Verre	1.11×10^{21}	0.06	9.45×10^{-3}	p
ZnO sur Quartz	7.71×10^{21}	0.19	4.25×10^{-3}	p
ZnO sur Silicium	3.83×10^{21}	0.19	8.56×10^{-3}	p

- La conduction de type p est due à (V_{zn} et O_i) → riche en oxygène
- Meilleures performances électriques pour l'échantillon déposé sur du Quartz.

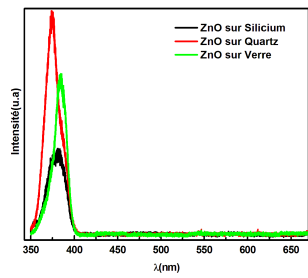
Effet du substrat sur les propriétés optiques



Substrats	Verre	Quartz	Silicium
E_g (eV)	3,276	3,258	3,263

Tr > 80 % dans le domaine visible.

Le gap est affecté par la nature du substrat.

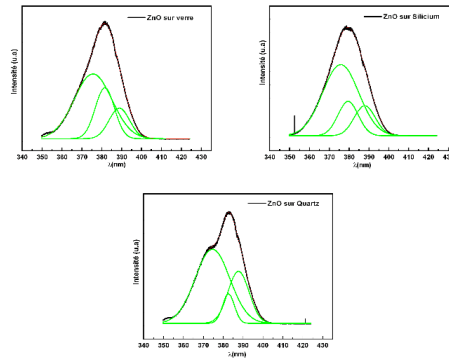


Spectres PL à 300K

- Émission UV seulement (bande à bande) → très bonne qualité cristalline.
- Cette émission est affectée par la nature du substrat

Fit gaussien des spectres PL à 77 K

- Présence d'une forte émission associée aux accepteurs neutres A^0X responsable de la conduction p



Publications

S Khodja, T Touam, A Chelouche, **F Boudjouan**, et al, Superlattices and Microstructures 75, 485-495, 2014.

F Boudjouan, A Chelouche, T Touam, D Djouadi, et al, Journal of Luminescence 158, 32-37, 2015.

M Tazerout, A Chelouche, T Touam, D Djouadi, **F Boudjouan**, et al, The European Physical Journal Applied Physics 67 (1), 10502, 2014.

M Dehimi, T Touam, A Chelouche, **F Boudjouan**, et al, Advances in Condensed Matter Physics 2015.

H Haddad, A Chelouche, D Talantikite, H Merzouk, **F Boudjouan**, Thin Solid Films 589, 451-456, 2015.

Publications (suite)

T Touam, **F Boudjouan**, A Chelouche, S Khodja, et al, Optik-International Journal for Light and Electron Optics 126 (24), 5548-5552, 2015.

M Dehimi, T Touam, A Chelouche, **F Boudjouan**, et al, International Journal of Natural Sciences Research 4 (2), 15-28, 2016.

F Boudjouan, A Chelouche, T Touam, D Djouadi, Y Ouerdane, Materials Science in Semiconductor Processing 41, 382-389, 2016.

Boudjouan, F., Chelouche, A., Touam, T. et al. J Mater Sci: Mater Electron (2016)

Chelouche, A., Touam, T., **Boudjouan, F.** et al. J Mater Sci: Mater Electron (2016).

A Chelouche, T Touam, M Tazerout, **F Boudjouan**, et al, Journal of Luminescence 181, 448-454, 2017.

Conclusion

Le travail de recherche mené dans le cadre de cette thèse est réalisé en plusieurs étapes.

Après avoir établi les conditions expérimentales optimales permettant l'obtention des couches minces de ZnO de très bonne qualité.

- Améliorer la qualité cristalline des couches de ZnO pures et dopées.
- Des couches minces de ZnO dopées (Pb, Li, Na et N) fortement texturées, de conduction p ont pu être élaborées.
- Obtention des concentrations N_D atteignant les 10^{21} cm^{-3} .
- Des couches minces de ZnO non dopées, de type, élaborées par sol-gel, ont pu être synthétisées.

Perspectives

- Optimisation des conditions d'obtention de la conduction de type P dans le cas du dopage Li.
- Élaboration d'une jonction p-n à base de ZnO.
- Essais de co-dopage ZnO :(N-Ag) ; ZnO (Cu-N), etc.

Merci de votre attention