

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE FRERES MENTOURI-CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



N° d'ordre :  
Série :

THESE  
PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE  
PHYSIQUE  
SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

THEME

**Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt  
élaborées par la technique sol gel-spin coating.  
Application à la photodétection et au photocourant**

Par

**Mahroug Abdelhafid**

Soutenu le: 01/ 06/ 2015

Devant le jury :

Président	B. Boudine	Professeur	Univ. Frères Mentouri- Constantine
Rapporteur	S . Boudjadar	Professeur	Univ. Frères Mentouri- Constantine
Examineurs	M. Zaabat	Professeur	Univ. d'Oum El Bouaghi
	S . Zerkout	Professeur	Univ. de Skikda
	A . Azizi	Professeur	Univ. de Sétif



## *Remerciement*

Ce travail de thèse a été réalisé aux laboratoires de chimie, de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila et au laboratoire de céramiques, de l'université de Constantine.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon directeur de thèse **Boudjadar Smail**, professeur à l'université Constantine. il m'a donné toutes les chances nécessaires pour mener à bien ce travail. Sa disponibilité, ses directives, son aide, ses conseils avisés et son optimisme contagieux m'ont été très précieux tout au long de ce travail et ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses côtés.

Je remercie Monsieur **B. Boudine**, Professeur à l'université de Constantine, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté la présidence du jury.

Le fait que Messieurs **M. Zaabat**, Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi, **S. Zerkout**, Professeur à Université de Skikda, et Monsieur **A. Azizi**, Professeur à l'université de Sétif ont fait partie du jury de soutenance est un honneur pour moi dont je les remercie vivement. Je leur suis très reconnaissant de leurs relecture attentive et de leurs remarques objectives, qui ont contribué à l'amélioration du manuscrit.

J'exprime tous mes remerciements à Mon cher collègue **Hamrit Samir**, Enseignant-chercheur de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila, Monsieur **Zitouni Abdellah**, responsable des laboratoires de chimie, de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila, Messieurs **Fateh Belhadj** et **Henni Abdallah** doctorants à l'université de M'sila, pour ses disponibilités, ses aides précieuses dans la réalisation de nos couches minces.

Je tiens à remercier Monsieur **Guerbous Lakhdar** Maitre de recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, Monsieur **Bourai Kamel** chercheur au Centre Algérien de Développement des Technologies Avancées d'Alger, et Monsieur **Sellami Noureddine** chercheur au Centre de recherche nucléaire de Birine (Djelfa), pour m'avoir permis de caractériser de mes couches minces.

Je n'oublie pas de remercier tous mes camarades et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	7
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b> .....	11
<b>I.1. Introduction</b> .....	12
<b>I.2. Matériaux en couches minces</b> .....	12
<b>I.2.1. Définition d'une couche mince</b> .....	12
<b>I.2.2. Mécanismes de croissance des couches minces ; nucléation–croissance</b> .....	13
<b>I.2.3. Bref historique sur l’application des couches minces</b> .....	13
<b>I.2.4. Caractérisation de surface d’une couche mince</b> .....	13
<b>I.2.5. Structure d’une surface</b> .....	14
<b>I.2.6. Principe général d’une méthode de caractérisation</b> .....	14
<b>I.2.7. Nanotechnologies ; Nanomatériaux ; Couches minces nanostructurées</b> .....	15
<b>I.2.8. Effet de dimensions nanométriques</b> .....	16
- Le confinement quantique.....	16
- Le confinement spatial.....	16
- Des effets de surface.....	17
<b>I.2.9. Les différentes techniques de dépôt des couches minces</b> .....	17
<b>I.3. La technique Sol Gel</b> .....	19
<b>I.3.1. Introduction</b> .....	19
<b>I.3.2. Principes physico-chimiques</b> .....	19
<b>I.3.2.1. Les précurseurs</b> .....	20
<b>I.3.2.2. Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel</b> .....	20
<b>I.3.3. la transition sol-gel</b> .....	21
<b>I.3.4. Principaux états du système lors de la transition sol-gel</b> .....	22
<b>I.3.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions</b> .....	24
<b>I.3.5.1. La température</b> .....	24
<b>I.3.5.2. Le choix de l’alcoxyde et de sa concentration</b> .....	24
<b>I.3.5.3. Le solvant</b> .....	24
<b>I.3.5.4. Le pH du sol</b> .....	24
<b>I.3.6. Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel</b> .....	25
<b>I.3.6.1. Centrifugation ou spin-coating</b> .....	25

<b>I.3.6.2.</b> Trempage–tirage ou dip-coating.....	27
<b>I.3.7.</b> Le séchage et le recuit des couches minces.....	28
<b>I.3.8.</b> Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.....	28
<b>I.3.9.</b> Applications.....	39
<b>I.4. L’oxyde de Zinc (ZnO)</b> .....	30
<b>I.4.1.</b> Introduction.....	30
<b>I.4.2.</b> Les propriétés du ZnO.....	30
<b>I.4.2.1.</b> Propriétés structurales.....	30
<b>I.4.2.2.</b> Propriétés électroniques et optiques.....	32
<b>I.4.2.3.</b> Propriétés vibrationnelles ; modes de vibration de l’oxyde de Zinc.....	35
<b>I.4.2.3.</b> Luminescence de l’oxyde de Zinc.....	37
- Recombinaisons d’excitons : L’excitons libres ; Les excitons liés.....	39
- Les recombinaisons bande à bande.....	39
- Les recombinaisons bande-niveau.....	39
- Transitions donneur-accepteur (DAP).....	40
- La luminescence visible.....	40
<b>I.4.3.</b> Dépôt de films minces de l’oxyde de Zinc (ZnO) par la technique Sol Gel....	42
<b>I.4.3.1.</b> Précurseurs.....	42
<b>I.4.3.2.</b> Solvant.....	43
<b>I.4.3.3.</b> Additifs.....	44
<b>I.4.3.4.</b> Influence de différents paramètres sur la croissance et les propriétés des couches minces de ZnO.....	45
<b>I.4.4.</b> Dopage de ZnO.....	52
<b>I.4.4.1.</b> Dopage de ZnO par l’aluminium (Al).....	52
<b>I.4.4.2.</b> Dopage de ZnO par le Cobalt (Co).....	53
<b>I.4.5.</b> Applications des couches minces d’oxydes de Zinc (ZnO).....	53
<b>I.4.5.1.</b> Oxyde transparent conducteur ; Cellules solaires.....	53
<b>I.4.5.2.</b> Diodes électroluminescentes.....	54
<b>I.4.5.3.</b> Photodétection UV ; Protection UV.....	54
<b>I.4.5.4.</b> Capteurs de gaz.....	55
<b>I.4.5.5.</b> Photocatalyseurs.....	55
<b>I.4.5.6.</b> Electronique de spin ou spintronique.....	56
<b>I.4.6.</b> Conclusions ; objectifs et motivations de ce travail.....	57

<b>Chapitre II : Elaboration des couches minces et techniques expérimentales de caractérisation</b> .....	58
<b>II.1. Introduction</b> .....	59
<b>II.2. Elaboration des couches minces de l'oxyde zinc par la technique Sol Gel Sping Coating</b> .....	59
<b>II.2.1. Préparation chimique des solutions pour obtenir les liquides (Sol)</b> .....	61
<b>II.2.1.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions</b> .....	61
<b>II.2.1.2. Préparation des solutions</b> .....	62
<b>II.2.1.2.1. Préparation de la solution pure (non dopé)</b> .....	62
<b>II.2.1.2.2. Préparation des solutions dopées Aluminium ; Cobalt</b> .....	63
<b>II.2.2. Préparation des substrats</b> .....	64
<b>II.2.3. Dépôt des couches minces par spin-coating</b> .....	65
<b>II.2.4. Recuit des couches minces</b> .....	65
<b>II.3. Techniques expérimentales de caractérisation</b> .....	66
<b>II.3.1. Caractérisation morphologique et structurale</b> .....	66
<b>II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)</b> .....	66
<b>II.3.1.2. Microscope électronique à balayage (MEB)</b> .....	69
- Spectromètre de dispersion d'énergie de rayons X (EDX).....	71
<b>II.3.1.3. Microscopie à force atomique (AFM)</b> .....	72
<b>II.3.2. Caractérisations optiques</b> .....	75
<b>II.3.2.1. Photoluminescence</b> .....	75
<b>II.3.2.2. Spectroscopie Raman</b> .....	76
<b>II.3.2.3 : Spectrophotométrie UV-Visible</b> .....	78
<b>II.3.3. Mesure de Photocourant ; Photodetection</b> .....	79
<b>II.4. Conclusion</b> .....	81
<b>Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions ; Applications</b> .....	82

<b>III.1.</b> Introduction.....	83
<b>III.2.</b> Caractérisation structurale des couches élaborées.....	83
<b>III.2.1.</b> Les couches minces de ZnO non dopé.....	83
<b>III.2.2.</b> Les couches minces de ZnO dopé.....	87
<b>III.2.2.1.</b> Les couches minces de ZnO dopé Cobalt (Co).....	87
<b>III.2.2.2.</b> Les couches minces de ZnO dopé Aluminium (A).....	88
<b>III.3.</b> Caractérisation des couches élaborées par microscopie électronique à balayage (MEB + EDX).....	90
<b>III.4.</b> Caractérisation des couches élaborées par microscopie à force atomique (AFM) ; les topologies des couches.....	93
<b>III.5 :</b> Caractérisations optiques des couches élaborées.....	97
<b>III.5.1.</b> Les couches minces de ZnO dopé Cobalt (Co).....	97
<b>III.5.1.1.</b> Transmittance.....	97
<b>III.5.1.2.</b> Raman.....	99
<b>III.5.1.3.</b> Photoluminescence (PL).....	102
<b>III.5.2.</b> Les couches minces de ZnO dopé Aluminium (Al).....	105
<b>III.5.2.1.</b> Transmittance.....	105
<b>III.5.2.2.</b> Raman.....	106
<b>III.5.2.3.</b> Photoluminescence (PL).....	108
<b>III.6.</b> Application : Photodétection ; Photocourant.....	109
<b>III.7.</b> Conclusion.....	113
<b>VI. Conclusion Générale et Perspectives.....</b>	114
<b>Références Bibliographiques.....</b>	118
<b>Publications.....</b>	124
<b>Abstract ; ملخص;Résumé.....</b>	125-127

# *Introduction Générale*

## Introduction Générale

L'élaboration de matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Les matériaux élaborés sous forme de couches minces possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs. L'étude des propriétés physiques des matériaux nanostructurés présente un grand intérêt pour les communautés scientifiques et industrielles. En effet, lorsque l'on diminue la taille des composants d'un objet jusqu'à l'échelle nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées et même améliorées.

Durant les trois dernières décennies, Les oxydes semi-conducteurs en couches minces, et en particulier l'oxyde de Zinc ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherches. Le développement de ces matériaux est lié à leurs intéressantes propriétés physiques. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur présente des propriétés électriques et optiques intéressantes. L'importance de l'énergie de liaison de son exciton (60 meV), et de la largeur de sa bande interdite (3,37 eV), fait de lui un bon candidat pour des applications dans différent secteurs technologiques, notamment, en optoélectronique[1-12]. comme la réalisation d'électrodes transparentes, détection de gaz, photocatalyse, et comme détecteurs ultraviolet ou diode laser émettant dans le bleu ou l'ultra violet, en photovoltaïques pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles[13-18], en piézo-électriques pour les détecteurs mécaniques, dans des dispositifs à onde acoustique, en électroniques tels que les redresseurs et les filtres....etc.

L'amélioration de propriétés des couches minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage. Parmi les différents dopants, l'aluminium (Al) améliore la conductivité et la transparence dans le visible des couches minces [19] afin d'obtenir des oxydes transparents conducteurs (TCO) qui sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. On obtient aussi des oxydes magnétiques dilués ("Diluted Magnetic Semi-conductor" DMS) par le dopage d'oxyde semi-conducteur de ZnO non magnétique par des ions magnétiques comme le cobalt (Co). Ces DMS jouent un rôle important car ils permettent d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique [20-

26]. De plus, les propriétés optiques excellentes de ZnO et la possibilité d'ingénierie la largeur de la bande interdite grâce au dopage par des ions de métaux de transition (TM = Mn; Ni; Co; ...) encourage fortement l'exploration des propriétés magnéto-optiques du ZnO dopé par ces ions [ 22].

Différents procédés technologiques peuvent être utilisés pour déposer le ZnO en couches minces [27-31]. On peut noter les méthodes chimiques, et les méthodes physiques, dont les propriétés physiques du matériau sont fortement liées aux méthodes de préparation. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la méthode sol-gel. Cette méthode présente l'avantage d'utiliser une chimie douce (relativement basse température) et de conduire à des produits de haute pureté en partant de précurseurs purs, ainsi qu'à une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges et complexes. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage, faible coût et ne nécessite pas d'équipement important.

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopé Aluminium (Al) et cobalt (Co) par voie Sol Gel Spin Coating, sur des substrats en verre et la caractérisation morphologique, structurale et optique des échantillons obtenus, ainsi que la mesure de leurs propriétés de photodétection et photocourant.

La thèse présentée dans le cadre de cette étude comporte en plus de trois chapitres, une introduction et une conclusion générale.

Nous présentons dans le premier chapitre quelques notions sur les couches minces et leurs méthodes d'élaborations, détaillons ensuite la voie sol-gel comme technique de synthèse utilisée. Une description générale des propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO), l'élaboration par Sol Gel ainsi que les principaux domaines de ses applications ont été également rapportées.

Nous abordons dans le second chapitre le protocole d'élaboration du ZnO dopé et non dopé sous forme de couches minces par la technique Sol Gel spin coating, ainsi la détermination des différents paramètres de déposition. Différentes techniques de caractérisation, morphologiques, structurales et optiques sont employées, comme: la diffractométrie de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec l'Analyse par Dispersion d'Energie de Rayons X (EDX), la Microscopie à force atomique

(AFM), la spectroscopie Raman, la photoluminescence (PL), la spectroscopie UV-Visible, et le système de mesure des performances des Photocourant.

Dans le troisième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence de dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de ZnO en vue d'utiliser ces couches dans différents domaines d'applications comme le photocourant, la détection de rayonnement UV .

Nous terminons ce travail par une conclusion générale où nous allons résumés les principaux résultats de ce travail.

# **Chapitre I :**

# **Etude bibliographique**

## **I.1. Introduction**

Au cours des dernières années, des films minces à base d'oxydes et en particulier le ZnO ont été largement étudiés en raison de leurs applications potentielles par exemple dans des dispositifs optoélectroniques, piézoélectrique, cellules photovoltaïques, et spintronique. Nous allons présenter dans ce chapitre les enjeux des matériaux en couches minces et nanomatériaux ainsi que les techniques de fabrication de couches minces . Nous décrirons ensuite la voie sol-gel comme technique de synthèse chimique des couches minces d'oxydes métalliques et plus particulièrement les couches minces de ZnO. La dernière partie sera consacrée à la description des propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO), l'élaboration par Sol Gel ainsi que les principaux domaines de ses applications seront également rapportées.

## **I.2. Matériaux en couches minces**

### **I.2.1 Définition d'une couche mince**

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètre. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Cette caractéristique entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera importante, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. Le support (substrat) influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces

couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

### **I.2.2. Mécanismes de croissance des couches minces ; nucléation–croissance**

Les phénomènes de nucléation–croissance font appel à l'étude de la stabilité thermodynamique des phases ainsi que les cinétiques de leur transition, qui peuvent se décomposer en trois étapes. La première est la nucléation proprement dite où une nouvelle phase apparaît au sein d'une ancienne métastable. La nucléation produit généralement un grand nombre de petits cristallites (les nucléi) avec une distribution en taille resserrée. Dans la seconde étape, les nucléi créés de taille suffisante croissent rapidement au détriment de l'ancienne phase jusqu'à ne plus faire qu'une seule phase. Enfin dans le dernier stade, connu sous le nom de coalescence, les grains de la nouvelle phase grossissent en s'assemblant afin de minimiser leur enthalpie libre de surface. Les plus gros grains (les plus stables) grossissent aux dépens des plus petits. Ainsi le nombre de grains est réduit fortement durant cette étape.

### **I.2.3. Bref historique sur l'application des couches minces**

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'année dans des domaines d'applications variés que l'optique avec les couches réfléchissantes et antireflets, le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices. Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20ème siècle, majoritairement dans les applications optiques, électroniques. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage)

### **I.2.4. Caractérisation de surface d'une couche mince**

Les surfaces et les interfaces jouent très souvent un rôle principal lors de la fabrication ou de l'utilisation des matériaux dans les domaines de la microélectronique et de l'optique. La rugosité, la morphologie et la forme précise des structures résultent en fait des propriétés physico-chimiques des surfaces et/ou des interfaces et de la manière dont elles sont fabriquées. Il est donc d'un intérêt primordial de les analyser pour bien connaître leurs

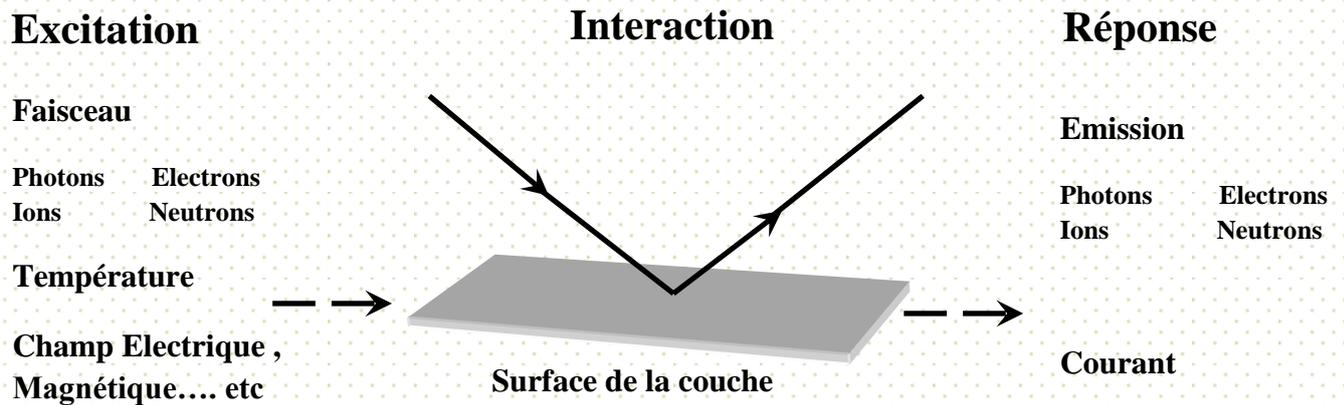
caractéristiques. Dans de nombreux domaines, plusieurs techniques d'analyse de surface (structure et morphologie ; DRX, l'AFM, la MEB, la microscopie interférométrique, l'ellipsométrie, et optique et électrique comme la photoluminescence, Raman, Photocourant...etc ) sont utilisées pour contrôler et pour améliorer la qualité des performances des matériaux aussi bien dans la recherche que dans l'industrie. L'analyse de la morphologie est l'un des moyens de contrôle des matériaux à l'échelle microscopique et parfois à l'échelle nanométrique. Parmi toutes les techniques, nombreuses sont celles à caractère destructif, ce qui met en avant les techniques optiques qui sont sans contact et donc non-destructives. Il est souvent utile d'avoir recourt à plusieurs techniques afin d'élucider les différents phénomènes de surface, sachant qu'il n'existe pas une technique unique capable de nous fournir toutes les informations sur la morphologie d'une surface.

### **I.2.5. Structure d'une surface**

La surface physique d'un matériau peut être définie comme la partie extérieure, qui constitue la limite de l'espace qu'il occupe. Possède des propriétés physiques et chimiques dépendant de la composition du matériau et de l'environnement. Pour caractériser une surface les physiciens et les chimistes doivent l'observer et l'analyser à l'aide d'une technique de caractérisation. Le choix d'une telle technique dépend fortement du type d'échantillon à caractériser et du type d'information que l'on désire obtenir.

### **I.2.6. Principe général d'une méthode de caractérisation**

Toute méthode de caractérisation est basée sur un même principe qui consiste d'une part, à envoyer une sonde sur un échantillon afin de créer une interaction sonde-échantillon et d'autre part, une analyse de la réponse que l'on obtient . Donc la sonde joue le rôle d'une excitation qui peut être un faisceau de particules énergétiques, un rayonnement électromagnétique, un champ électrique ou magnétique, un palpeur mécanique, etc. La réponse de l'échantillon à cette excitation peut être externe avec émission d'un rayonnement ou d'une particule ou circulation d'un courant, mais elle peut aussi avoir lieu de manière interne (défauts, les pièges dans les semiconducteurs) . La figure I.1 illustre schématiquement et de manière simple, le principe général des différentes méthodes de caractérisation d'une surface. Nous détaillerons le principe de différentes techniques utilisées pour caractériser de nos échantillons dans le deuxième chapitre



**Figure I.1.** Principe général des méthodes de caractérisation de surface

### I.2.7. Nanotechnologies ; Nanomatériaux ; Couches minces nanostructurées

Les nanotechnologies recouvrent un grand nombre de domaines technologiques ayant pour dénominateur commun la taille nanométrique des structures (un nanomètre =  $10^{-9}$  m). Parmi les domaines d'application, on peut citer par exemple l'électronique et les technologies de l'information et de la communication, qui font appel à des structures de plus en plus petites, atteignant la taille nanométrique.

Les matériaux de taille nanométrique sont regroupés sous le terme de « nanomatériaux ». Ils sont constitués de particules dont la taille est inférieure à 100 nm. Les nanomatériaux constituent un champ de recherche et de développement impliquant l'utilisation de procédés permettant la structuration de la matière au niveau atomique, moléculaire à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres (nm). On peut alors observer de nouveaux comportements de la matière dus à la prépondérance des lois de la physique quantique s'exprimant essentiellement à cette échelle. De nouvelles propriétés biologiques, chimiques ou physiques apparaissent et de nombreuses applications industrielles se développent rapidement.

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructurés connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : métaux, céramiques, diélectriques, oxydes magnétiques, charpentes silicatées, carbones, polymères, etc. Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules croît considérablement

ainsi que la surface particules/environnement. D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface. Une masse donnée de nanomatériaux sous forme de nanoparticules sera donc plus réactive que la même masse constituée de particules de plus grande dimension

### **I.2.8. Effet de dimensions nanométriques**

Les dimensions nanométriques de la matière donnent naissance à des phénomènes quantiques conférant aux matériaux de nouvelles propriétés différentes de celles du matériau massif.

#### **Le confinement quantique**

Dans un solide, l'absorption des photons du proche infrarouge à l'ultraviolet est conditionnée par les niveaux d'énergie des électrons dans le matériau. Un photon d'énergie  $E$  ne sera absorbé par le matériau que s'il existe un niveau d'énergie vide d'électrons situé à une énergie  $E$  d'un niveau d'énergie plein d'électrons. Après absorption, la paire de porteurs créés « électron-trou » peut être assimilée à une particule unique appelée un exciton. Cette particule est caractérisée par son rayon de Bohr qui est la moitié de la distance moyenne entre l'électron et le trou. Lorsque la taille du matériau atteint des tailles de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton, celui-ci doit fatalement diminuer. Or les niveaux d'énergie de l'exciton sont inversement proportionnels au rayon de Bohr. Ceci se traduit en pratique par un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergies et donc les petites longueurs d'ondes lorsque la taille des particules diminue. C'est ce que l'on appelle le décalage vers le bleu ou « blue shift » en anglais.

#### **Le confinement spatial**

Le confinement spatial est un simple effet statistique. Il traduit le fait que la probabilité d'avoir un défaut à l'intérieur d'une particule diminue fortement lorsque la taille devient inférieure à la distance moyenne entre deux défauts dans le matériau massif. De ce fait lorsque dans un matériau il y a une compétition entre un processus faisant intervenir les défauts en volume et un processus intrinsèque au matériau, c'est ce deuxième qui devient prépondérant aux très petites tailles. Un très bon exemple de cet effet est certainement la très forte luminescence du silicium nanocristallin. Dans le silicium une paire « électron-trou » peut se désexciter de deux façons, soit radiativement en émettant un photon d'énergie

correspondant au gap du matériau, soit non radiativement sur un défaut du cristal. Même pour du silicium extrêmement pur c'est ce deuxième processus qui domine très largement car le rayon de capture des défauts est énorme ( $\sim \mu\text{m}$ ). Dans des nanostructures dont la taille devient inférieure à la distance moyenne entre deux défauts, la probabilité d'avoir une particule sans défaut augmente et ce d'autant plus que la taille est petite. Le processus radiatif n'a alors plus de concurrence et devient prépondérant.

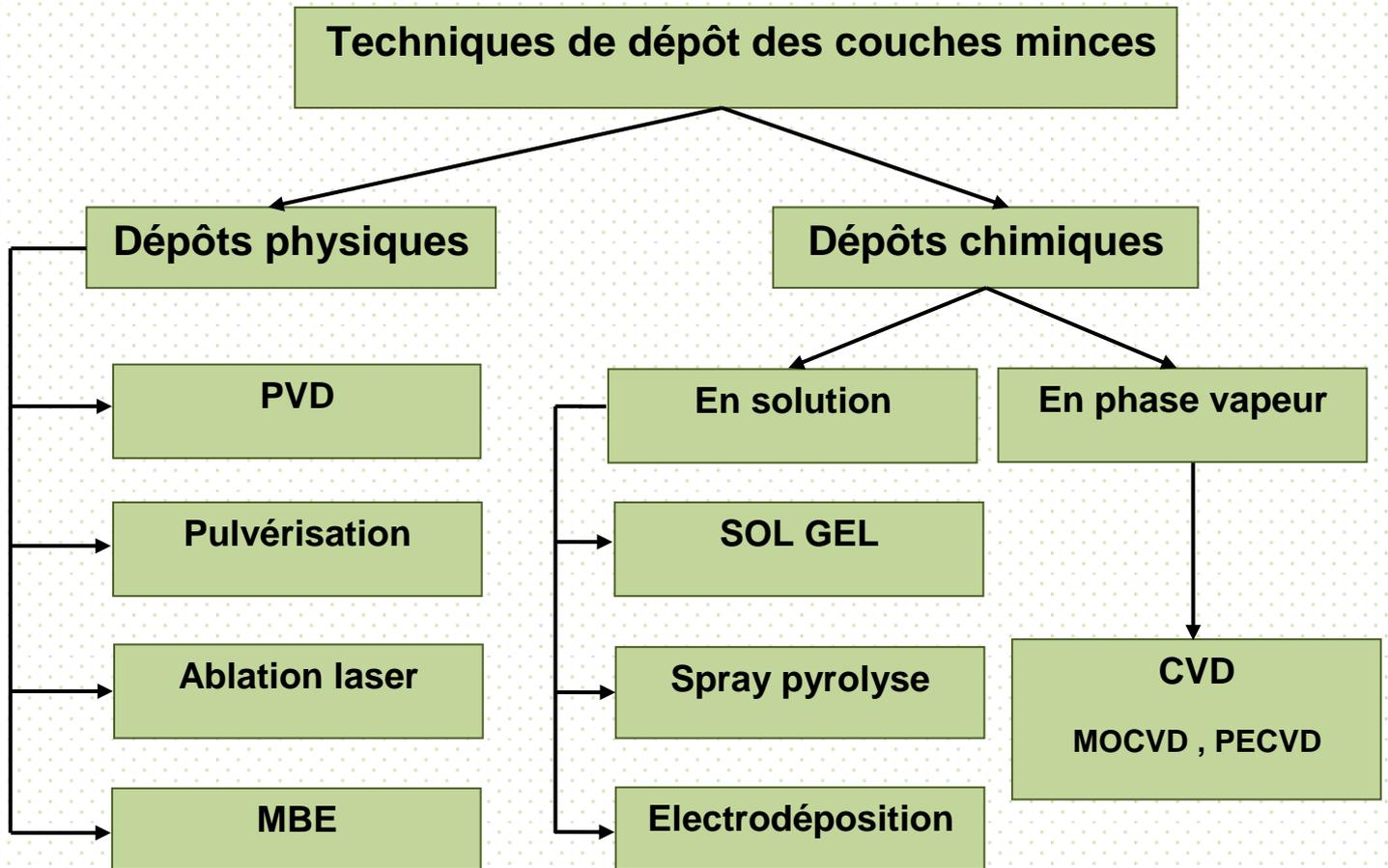
### **Effets de surface**

Là aussi c'est un effet purement statistique. Lorsque la taille des particules diminue fortement le rapport surface sur volume augmente. Ce qui implique, pour une taille très petite, que tous les porteurs voient la surface. Un exemple des matériaux de choix pour des applications en catalyse et détection du fait de la très grande surface spécifique qui leur est associée. Dans le cas des matériaux dopés, l'augmentation du rapport surface sur volume entraîne une forte élévation de la probabilité de trouver le dopant en surface. Ce qui augmente de façon notable l'efficacité du dopage.

### **I.2.9. Les différentes techniques de dépôt des couches minces**

Il existe nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques. Les méthodes chimiques se scindent en deux avec les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur. Pour les méthodes physiques, on retrouve les techniques de dépôts classiques comme la pulvérisation sous toutes ses formes, l'évaporation, l'ablation laser. La figure I.2 résumé le classement de toutes ces méthodes

Dans la suite de ce chapitre nous allons tout d'abord présenter la technique de synthèse utilisée lors de cette étude puis nous détaillerons les matériaux sur lesquels nous avons travaillé.



**Figure I.2.** Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches minces

## I.3. La technique Sol - Gel

### I.3.1. Introduction

La technique sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces, et il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes [32-37]. Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

La voie sol gel consiste à réaliser une solution stable (**sol**) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (**gel**) au sein de laquelle réside le solvant initial. On peut distinguer deux types principaux de précurseurs chimiques : des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) ou des alcoxydes. L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel. La voie minérale consiste à disperser des cations métalliques dans une solution aqueuse afin que ses derniers s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Cette voie conduit principalement à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au sein de la suspension détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel. La voie organométallique, dont le principe est détaillé ci-après, est celle que nous avons utilisée.

### I.3.2. principes physico-chimiques

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

### I.3.2.1. les précurseurs

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale  $M(OR)_n$  où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type  $(-C_nH_{2n+1})$ . Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques.

### I.3.2.2. Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel [38-41]

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes:

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

**L'hydrolyse** du précurseur organométallique fait apparaître un groupement alcool ROH.

La réaction se répète sur chaque groupement OR lié à l'atome métallique et peut s'écrire comme suit



La réaction de **condensation** peut avoir lieu entre les différents groupements. Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation (formation de ponts M-O-M par les deux mécanismes).

#### L'alcoxolation :

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé avec élimination d'alcool :



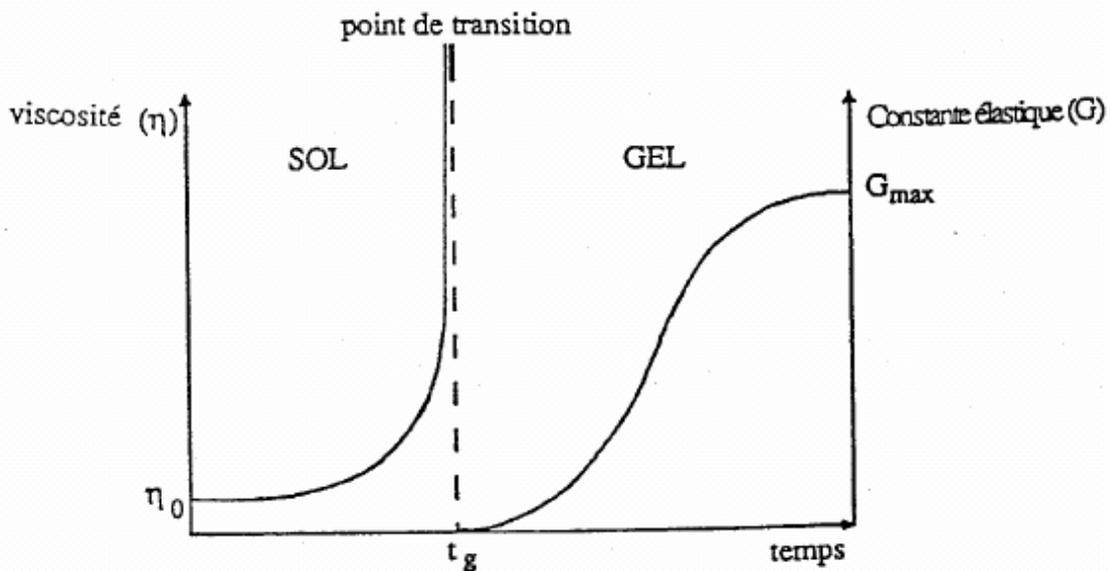
#### L'oxolation :

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés avec élimination d'eau :



### I.3.3. La transition sol-gel [40]

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. 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. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel  $G$  (ou module de coulomb). L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure ci-dessous, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. 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. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se fait par évaporation.



**Figure I.3.** Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. Le point  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte.

### I.3.4. Principaux états du système lors de la transition sol-gel (Figure I.4) :

Le premier état est celui de sols hydrolysés et/ou condensés (a) : solution liquide d'alcoxydes métallique et partiellement dissous dans un solvant.

L'adjonction d'eau (1) entraîne l'apparition de l'hydrolyse et des réactions de polymérisation. Il se forme des oligomères et des polymères en solution (b). La viscosité de la solution augmente jusqu'à l'obtention d'un gel au  $t_{gel}$  (temps nécessaire à l'obtention du gel après l'ajout d'eau aux conditions considérées) (c).

Le mot gel n'a de signification qu'au niveau macroscopique, ou il apparaît comme un solide, bien que contenant encore une grande quantité de liquide interstitiel.

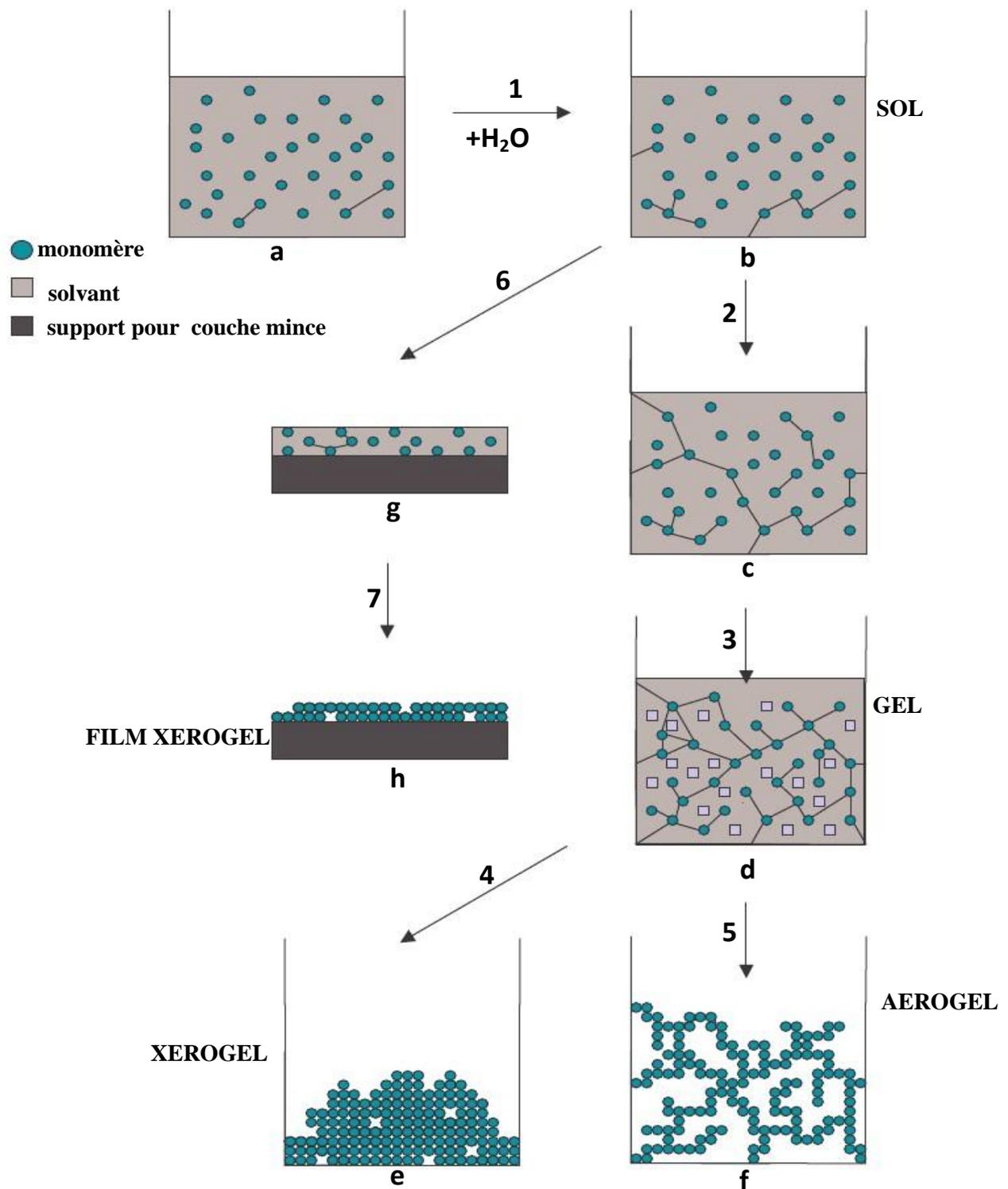
Au niveau moléculaire rien ne change, le maillage du gel est très lâche juste après le point de gel, et les espèces non liées au gel peuvent toujours diffuser et réagir (polymérisation, dépolymérisation et greffage au réseau).

Puis le gel vieillit (3), par greffages successifs son maillage devient plus dense, les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement. Cette période peut durer plusieurs  $t_{gel}$  (d). On peut parfois observer une synérèse (expulsion du solvant).

Le gel peut être séché dans des conditions douces (4). Il durcit en se compactant : c'est un xérogel (e) (application ultérieure pour former des verres et céramiques denses).

Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (5) (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est un aérogel (f).

Lorsque l'on n'en est encore qu'à l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface (6,7) pour former des films de xérogels en couches minces (techniques de spin coating et deep-coating) (h).



**Figure I.4.** Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

### I.3.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs.

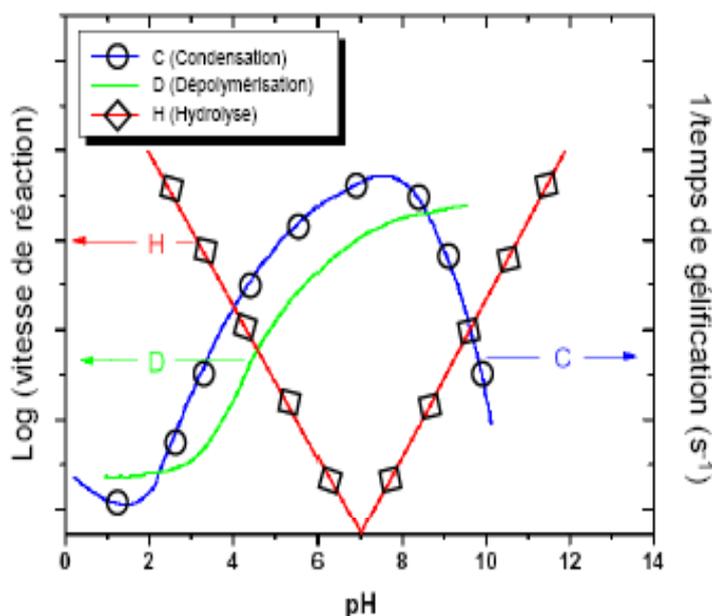
**I.3.5.1. La température** : c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

**I.3.5.2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration** : ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. 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.

**I.3.5.3. Le solvant**: les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

**I.3.5.4. Le pH du sol** (choix du catalyseur) : étant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation  $\text{H}_3\text{O}^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par  $\text{OH}^-$  (hydrolyse), tandis que l'anion  $\text{OH}^-$ , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation).

La figure suivante indique que la réaction d'hydrolyse est rapide à forte concentration en catalyseur acide ou basique, tandis que la réaction de condensation est plus rapide à pH neutre :



**Figure I.5.**Hydrolyse , condensation et dissolution en fonction du PH. [42]

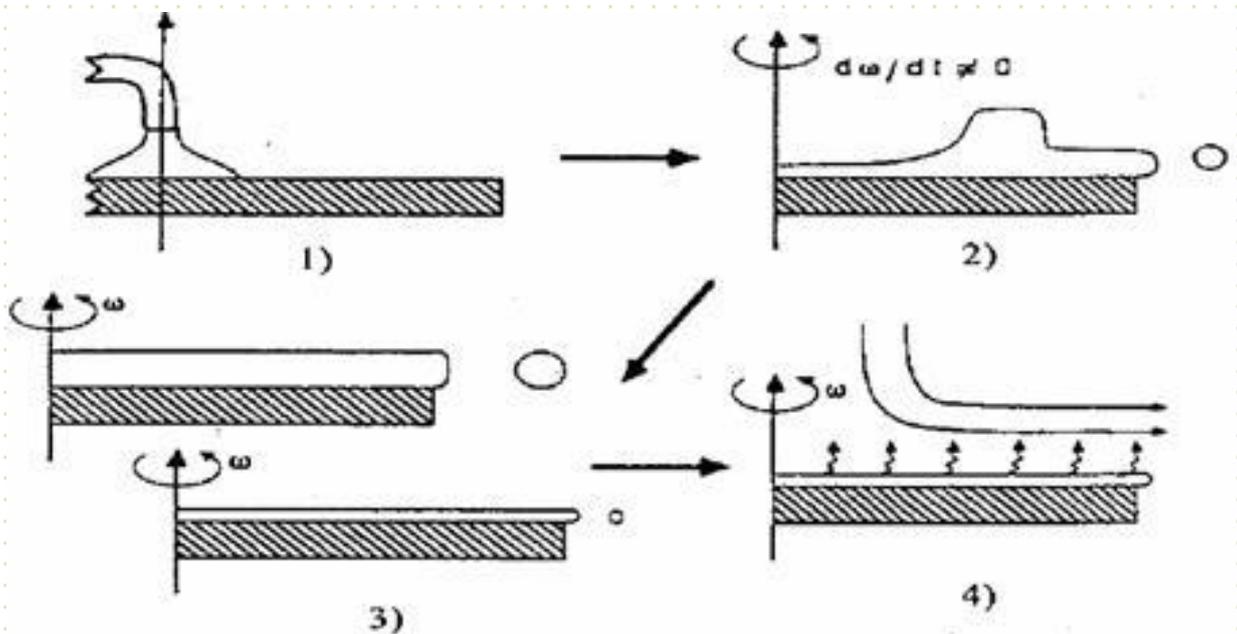
### I.3.6. Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes présentées ci-dessous sont les plus souvent utilisées.

#### I.3.6.1. Centrifugation ou spin-coating [43]

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm<sup>2</sup>. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, phases schématisées sur la figure ci-dessous.

- 1) le dépôt de la solution.
- 2) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.



**Figure I.6.** Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt ( $\omega$  représente la vitesse de rotation du substrat) [44]

### L'épaisseur des couches

Meyerhofer [45] décrit la dépendance entre l'épaisseur finale de la couche ( $e$ ) avec la vitesse angulaire de rotation ( $\omega$ ), la viscosité ( $\eta$ ) et la vitesse d'évaporation du solvant ( $r$ ):

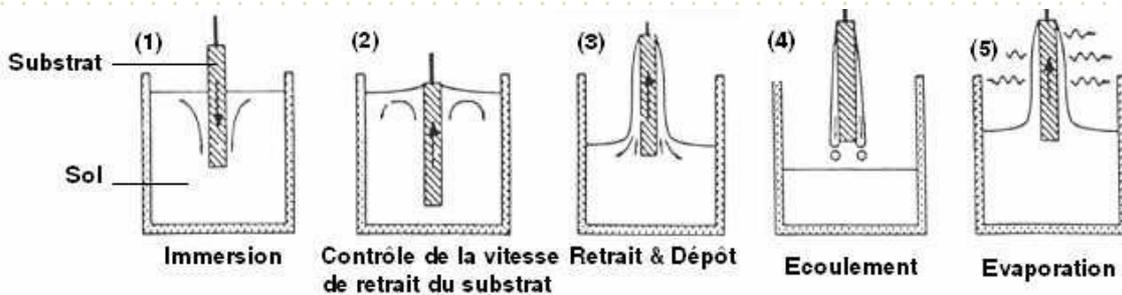
$$e = (1 - m^0/m) (3 \eta r / 2 m^0 \omega^2)^{1/3} \dots \dots \dots (I.1)$$

Avec  $m$ , la masse de solvant évaporé par unité de volume et  $m^0$ , la masse initiale de solvant.

### I.3.6.2. Trempage–tirage ou dip-coating

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. (Figure I.7)

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.



**Figure I.7.** Les différentes étapes de l'obtention d'un dépôt lors du dip-coating [46]

### L'épaisseur des couches

Il est possible, d'après la loi de Landau et Levich [47] de prévoir l'épaisseur des dépôts ( $e$ ) en fonction, en particulier, de la viscosité du milieu ( $\eta$ ) et de la vitesse de retrait du substrat ( $v$ ):

$$e = 0.94 (\eta v)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho g)^{1/2} \dots \dots \dots (I.2)$$

Avec  $\gamma_{LV}$ , la tension de surface liquide / vapeur ;  $\rho$ , la masse volumique et  $g$ , la gravité.

### I.3.7. Le séchage et le recuit des couches minces

l'étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleurs structures possibles.

**Le séchage** de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores . Le séchage s'effectue à basse température.

**Le recuit** ou traitement thermique, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ (groupements organiques de type Alkyles (-OR-)) et la cristallisation et densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C.

### I.3.8. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

**Les principaux avantages sont :**

1. Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
2. Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
3. Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
4. Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.
5. facilitée de dopage en grande quantité.

La méthode Sol Gel présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre, permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs, avec grande pureté et meilleure homogénéité.

#### **Les principaux inconvénients sont :**

1. coût des précurseurs alcoxyde très élevé.
2. Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
3. manipulation d'une quantité importante de solvants.
4. faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de courts circuit lors des tests électriques.

#### **I.3.8. Applications**

Les produits obtenus par sol-gel sont nombreux. Les applications les plus développées sont les revêtements et les films, utilisés dans les domaines de l'électronique, l'optique, la cosmétique ou le médical. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, des composés pouvant être des capacités, des détecteurs Infra Rouge et UV dans l'électronique ; des guides d'ondes ou des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique. Des revêtements anti-reflet sont utilisés dans l'automobile ou le bâtiment. L'utilisation de revêtements décoratifs et protecteurs ont ainsi été développés, entre autre, pour le verre et le métal. Des poudres composites ont été brevetées pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou des applications biomédicales (dentaires). Les applications en cosmétique sont focalisées sur les crèmes solaires et lotions qui incorporent des absorbants UV.

## I.4. L'oxyde de Zinc (ZnO)

### I.4.1. Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène, il est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge. mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive. L'oxyde de zinc, est une substance insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide et l'alcali. On le trouve sous forme de cristaux hexagonaux blancs ou de poudres blanches. Il est largement utilisé comme additif chimique dans l'industrie du caoutchouc, des céramiques, de la peinture, ou des lubrifiants. Il s'agit d'un matériau biocompatible ce qui lui vaut de pouvoir entrer dans la composition de médicaments et de nombreux produits cosmétiques

Ce sous chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de zinc. Dans une première partie, nous présentons un état de l'art de ses principales propriétés telles que sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques, ses caractéristiques électriques, optiques, vibrationnelles et sa luminescence. Puis nous poursuivons par la description des différents étapes et conditions d'élaboration de l'oxyde de zinc en couche mince par la méthode de Sol Gel. Enfin nous terminons ce sous chapitre par les différentes domaines d'application de ZnO

### I.4.2. Les propriétés du ZnO

Plusieurs auteurs ont été publiés un état de l'art exhaustif des propriétés du ZnO dans des articles de revue et des ouvrages [48-52], dont nous rappelons ici quelques unes des plus importantes.

#### I.4.2.1. Propriétés structurales

Sous les conditions usuelles de température et de pression, le ZnO cristallise dans la structure Wurtzite. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe [0001] appelé également axe c. Dans cette structure Wurtzite, les paramètres de maille du ZnO sont :  $a = 0,32495 \text{ nm}$ ,  $c = 0,52069 \text{ nm}$ . Elle appartient au

groupe de symétrie hexagonale  $P6_3mc$ . Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type  $sp^3$ . Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique ou purement covalent.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite est constituée d'une interpénétration de sous-réseaux de l'anion  $O^{2-}$  et du cation  $Zn^{+2}$  dont chacun d'eux est composé de quatre atomes de même type, séparées le long de l'axe (c) par la coordonnée  $\mu$  définie par :

$$\mu = 1/4 + 1/3 c^2/a^2 \dots \dots \dots (I.3)$$

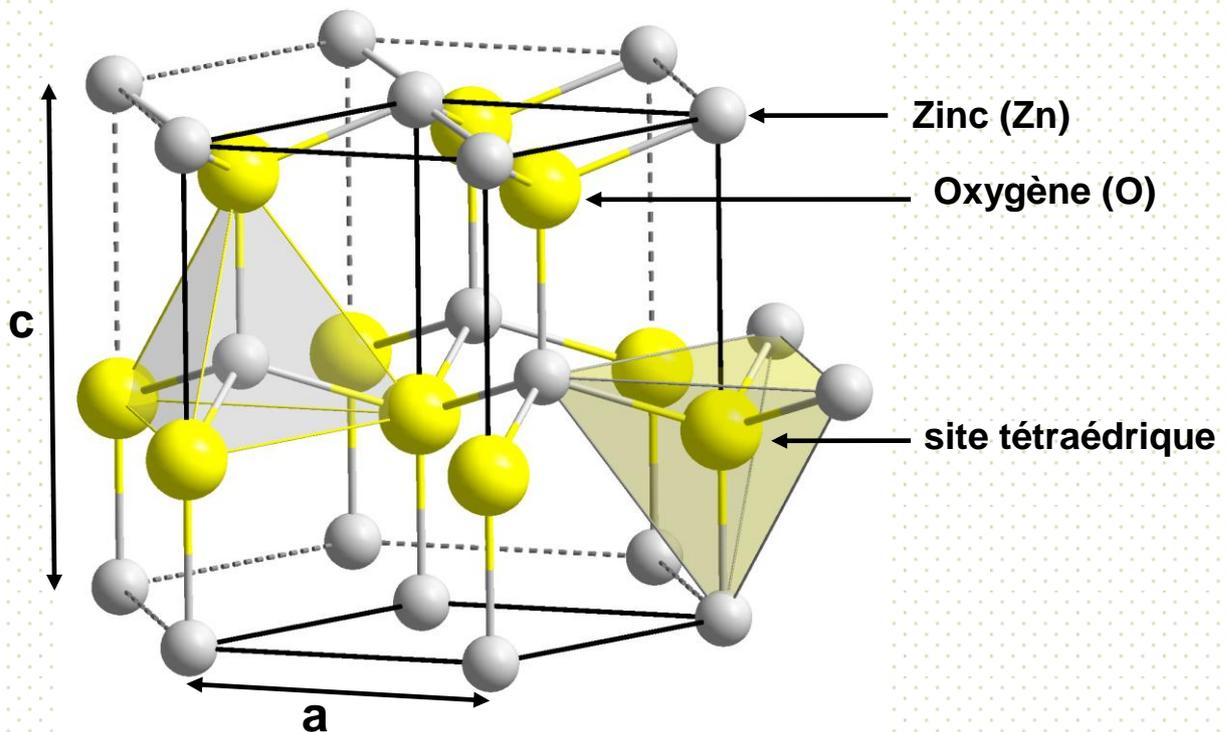


Figure I.8. Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc

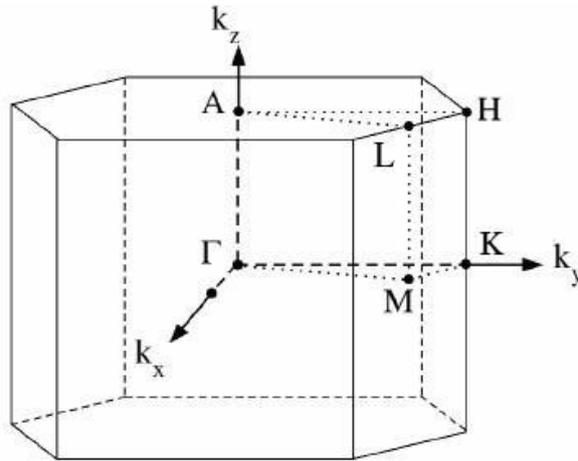
Suivant les rayons ioniques de  $Zn^{+2}$  (0.06nm) et de  $O^{-2}$  (0.138nm) [53], on peut dire que la structure de ZnO est relativement ouverte, dont les atomes de Zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal[54]. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes d'origine en excès puissent se loger en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde comme la luminescence, photoconductivité, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du matériau.

#### I.4.2.2. Propriétés électroniques et optiques

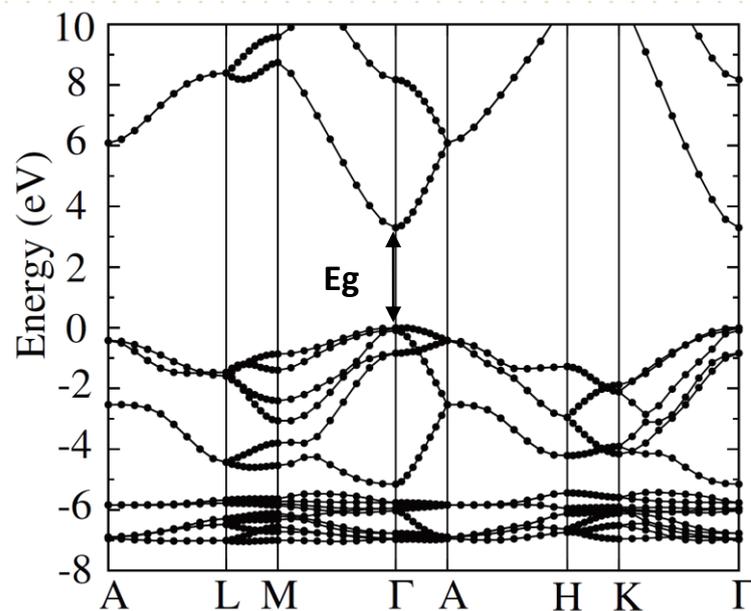
L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe  $A^{II}B^{IV}$ , un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous sa forme massive est égal à 2 et sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20[55, 56]. En particulier, dans des conditions de qualité cristalline suffisante, ce matériau est susceptible de laisser passer la lumière visible supérieur à 90 % du fait de son grand gap. Le ZnO dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide). Afin de comprendre précisément les propriétés électroniques et dynamiques des matériaux, il est nécessaire de connaître la zone de Brillouin associée à leur maille cristalline. La zone de Brillouin associée à la structure wurtzite de ZnO avec plusieurs points de haute symétrie est illustrée en figure I.9. La direction  $\Gamma$ -A coïncide avec l'axe z dans l'espace réel.

La structure de bande de ZnO est liée d'une part à sa structure cristallographique et d'autre part aux configurations électroniques de l'oxygène ( $1s^2 2s^2 2p^4$ ) et du zinc ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ ), où les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur de ZnO. La séparation de ces deux bandes est illustrée par la figure I.10. On constate sur cette figure l'existence d'une bande vide d'environ 3.37 eV à 300 K [51]. Cette bande est la bande interdite ou "gap" du matériau. L'autre point remarquable de la figure est que dans l'espace réciproque, le point  $\Gamma$  où  $k=0$  correspond à un minimum absolu d'énergie de la bande de conduction et un maximum absolu d'énergie de la bande de valence, ce qui fait de ZnO un semiconducteur à gap direct. Ce dernier point est extrêmement important pour l'optique particulièrement intéressant pour des applications opto-électroniques dans le proche ultra-violet UV d'environ 380 nm. Une autre propriété importante du ZnO est sa forte liaison excitonique de l'ordre de 60 meV. Cette propriété est souvent citée comme favorisant la recombinaison radiative de la paire électron

trou et permettant aussi de baisser le seuil d'excitation pour l'émission stimulée. En comparaison, la force de l'exciton dans le GaN est d'environ 20 meV.



**Figure I.9.** Première zone de Brillouin de la structure wurtzite



**Figure I.10.** Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite [57]

Quel que soit le moyen d'élaboration utilisé, les mesures de l'Effet Hall ont montré que le ZnO est naturellement un semiconducteur intrinsèque de type  $n$  d'environ  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  en raison d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  en position interstitielle [58] et des lacunes d'oxygène [59].

Par ailleurs, pour améliorer la conductivité du semi-conducteur de ZnO afin de diminuer sa résistivité, l'on procède par dopage suivant :

- soit en modifiant la stoechiométrie de ZnO, par introduction d'atome de zinc en excès en position interstitielle, ou par création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [60].

- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente. Cette opération, selon le type de dopant, permet d'augmenter le nombre de porteurs de charges libres. Selon l'état de valence du dopant, le dopage des sites substitutionnels ou interstitiels au sein de la matrice de ZnO, la conductivité de ce matériau peut être de type  $n$  ou  $p$ .

Lors le dopage de **type N**, l'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction où l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque. On note que les éléments du groupe III tel que Al et Ga peuvent être utilisées comme éléments de substitution de Zn. Cependant les éléments du groupe VII tel que Cl et I comme éléments de substitution d'oxygène.

Et lors le dopage de **type P**, l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un niveau situé au-dessus de la bande de valence où l'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence. Il est difficile d'aboutir à un dopage de type P pour les semiconducteurs à large gap. Cette difficulté peut être le résultat de plusieurs facteurs [61]. Les dopants peuvent être compensés par les défauts intrinsèques ( $\text{Zn}_i$  ou  $\text{V}_O$ ) ou les impuretés de H qui sont toujours présent dans toutes les techniques de croissance, la faible solubilité du dopant dans la matrice du matériaux. Ainsi que les niveaux profonds des impuretés, dont un grand nombre des dopants accepteurs connus pour le ZnO tels que les éléments du groupe I (Li, Na, K, Cu, Ag), lacunes de Zn et les éléments du groupe V (N, P, As) forment des niveaux accepteurs profonds en causant une résistance significative a la formation de niveaux accepteurs superficiels et par conséquent ne contribuent pas à la conduction P du ZnO.

### I.4.2.3. Propriétés vibrationnelles de l'oxyde de Zinc : modes de vibration (phonons) de la structure Wurtzite

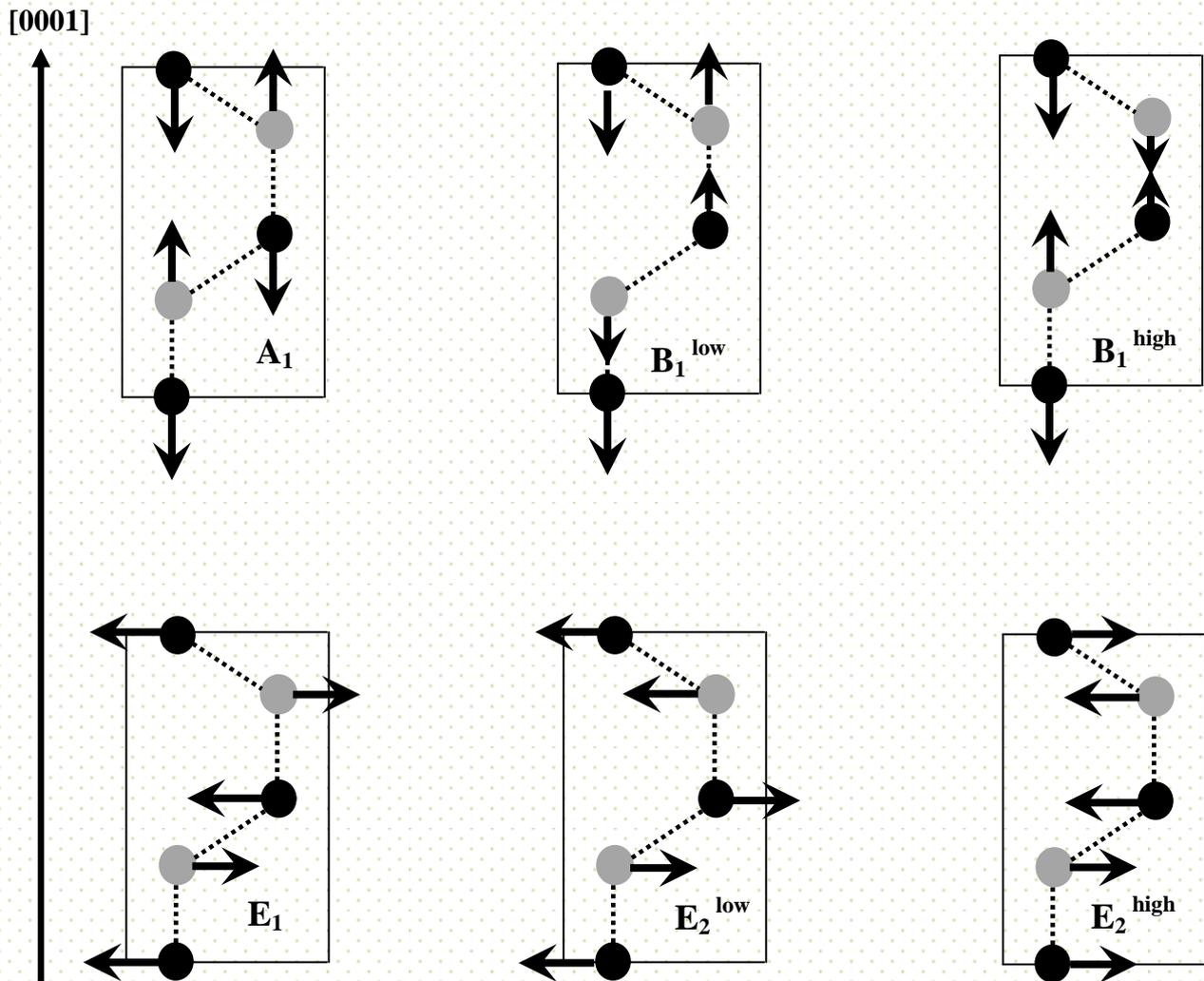
pour un cristal de structure wurtzite, il y a quatre atomes par maille, ce qui porte à douze le nombre de modes de vibration au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin: trois acoustiques et neuf optiques. Parmi les modes acoustiques, nous comptons un mode longitudinal (LA, dont la direction d'oscillation est parallèle à la propagation) deux modes transverses (TA, dont la direction d'oscillation est perpendiculaire à la direction de propagation) ; et pour les phonons optiques : trois modes longitudinaux (LO), et six modes transverses (TO). Par la suite, nous nous intéressons uniquement aux phonons optiques. La théorie des groupes permet de classer les modes selon leur symétrie. Car le groupe d'espace  $C_{6v}$  décrit la structure cristalline du type wurtzite de ZnO, les phonons optiques au centre de la zone de Brillouin appartiennent à la représentation irréductible suivante [48-49, 62-63 ]

$$\Gamma^{opt} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2 \dots \dots \dots (I.4)$$

Les déplacements atomiques associés à ces modes de vibration et les valeurs de leurs fréquences sont présentés sur la figure I.11 et le tableau I.1

Les modes de symétries  $A_1$  et  $E_1$  pour lesquels les barycentres des charges positive et négative oscillent en opposition de phase, créant ainsi un dipôle (champ électrique) lors du mouvement des atomes au passage de l'onde mécanique. Ces modes qui sont qualifiés de polaires sont actifs en spectroscopies infra rouge et Raman.

Les deux modes  $A_1$  et  $E_1$  sont chacun divisés en LO et TO aux composants de fréquences différentes en raison des champs électriques macroscopiques associés avec les phonons LO, ces phonons sont sensible à la variation de la concentration des porteurs de charge, dans le cas par exemple, des couches minces de ZnO dopé avec des donneurs, l'augmentation de la concentration des porteurs de charge affecter sur les phonons LO, à cause de fort couplage entre les aspects électrique et mécanique associés à ces phonons [64-65]



**Figure I.11.** Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration de ZnO.

Les modes de symétries  $B_1$  et  $E_2$  pour lesquels barycentres des charges positives et négatives restent confondus lors de l'oscillation. Il n'y a donc pas de dipôle, c'est pourquoi ces modes sont qualifiés de non polaires et sont donc inactifs en spectroscopie infra rouge. Contrairement au mode de symétrie  $B_1$ , le mode de symétrie  $E_2$  est actif en spectroscopie Raman. Par son caractère non polaire, ce dernier est un candidat idéal pour sonder uniquement les effets liés aux déformations cristallines, les contraintes résiduelles dans les cristaux.

<b>Mode</b>	<b>Fréquence (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>A<sub>1</sub> (TO)</b>	<b>378 ; 380</b>
<b>A<sub>1</sub> (LO)</b>	<b>574 ; 579</b>
<b>B<sub>1</sub><sup>low</sup></b>	<b>240</b>
<b>B<sub>1</sub><sup>high</sup></b>	<b>540</b>
<b>E<sub>1</sub> (TO)</b>	<b>410 ; 413</b>
<b>E<sub>1</sub> (LO)</b>	<b>583 ; 591</b>
<b>E<sub>2</sub><sup>low</sup></b>	<b>99; 101</b>
<b>E<sub>2</sub><sup>high</sup></b>	<b>437 ; 444</b>

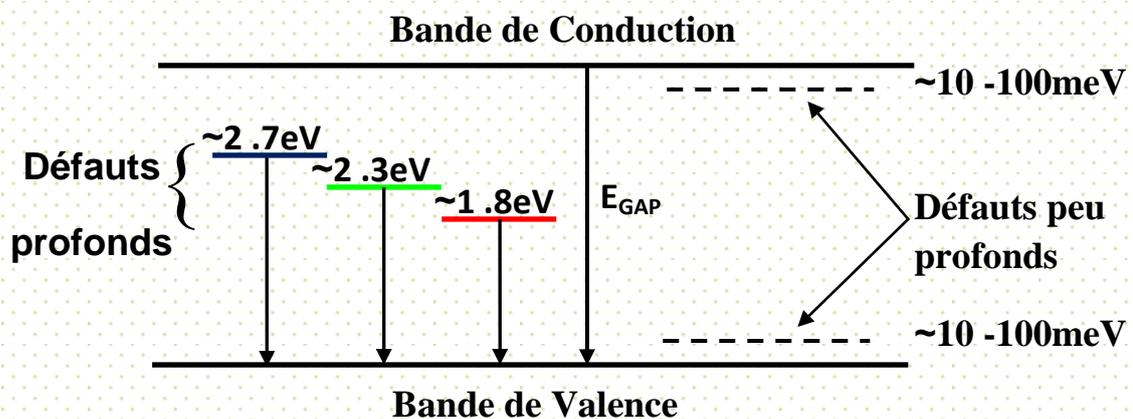
**Tableau I.1.** Fréquences expérimentales (A<sub>1</sub>, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>), et calculs (B<sub>1</sub>), des modes de ZnO au point  $\Gamma$

#### **I.4.2.4. Luminescence de l'oxyde de Zinc**

La luminescence est le processus de retour à l'équilibre d'un matériau préalablement excité par une onde lumineuse (photoluminescence) ou par bombardement d'électrons (cathodoluminescence) d'énergie supérieure ou égale au gap du matériau, où l'absorption de cet d'énergie crée une paire « électron/trou » appelée exciton dont la cohésion est assurée par l'attraction coulombienne, et qui présente des états d'énergie à l'intérieur du gap. L'exciton peut être libre, lié à une impureté ionisée ou neutre, donneuse ou acceptrice.

L'oxyde de zinc présente deux luminescences distinctes : la première est excitonique, due à la recombinaison d'une paire électron-trou créée après l'absorption d'énergie supérieure au gap. L'énergie libérée sous forme de photon UV correspond à l'énergie du gap diminuée de

l'énergie de liaison de l'exciton estimée à 60 meV dans ZnO. La longueur d'onde mesurée se situe donc environ à 380 nm à température ambiante. L'énergie de liaison de l'exciton est très supérieure à  $kT$  à température ambiante, promettant ainsi une forte luminescence UV. La deuxième luminescence est quant à elle corrélée à la présence de défauts structuraux, impuretés, dopants, lesquels vont créer des niveaux d'énergie dans le gap plus ou moins proches des bandes de valence et conduction. Dans le ZnO, On distingue deux types de défauts (Figure I.12) [66]. Les défauts dits "profonds", dont les niveaux énergétiques sont implantés à quelques centaines de meV ou quelques eV des bandes de valence et de conduction, ces défauts sont défauts intrinsèques dans le film de ZnO, tels que les lacunes d'oxygène ou le Zn interstitiel [67-69], donneront une luminescence dans le visible, et des défauts dit "peu profonds" situés eux à quelques dizaines de meV de ces mêmes bandes. Ces derniers défauts sont des défauts "dopants"[70], créeront les excitons liés. Ils vont éventuellement induire des niveaux énergétiques discrets dans le gap de ZnO würtzite et ils vont, par conséquent, influencer de façon considérable les propriétés optoélectroniques de ce matériau. L'énergie de piégeage des excitons aux défauts peu profonds étant très faible, l'émission caractéristique de ces défauts est très proche énergétiquement de celle des excitons libres et n'est visible qu'à basse température.



**Fig. I.12.** Implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds

## Recombinaisons d'excitons

Le processus de recombinaison d'excitons est illustré dans la figure I.13. Deux types de transition d'excitons peuvent être trouvées :

### L'excitons libres

Cet exciton particulier peut être conceptualisé à la manière d'un atome hydrogénoïde avec une charge positive (le trou) et négative (l'électron), Les parties de l'exciton recombinent ensuite émettant un photon (UV)

### Les excitons liés

Excitons liés sont obtenus en présence d'impuretés ou dopants. Un exciton lié est un électron associé avec un accepteur neutre ( $A^0X$ ) ou un trou associé avec un donneur neutre ( $D^0X$ ).

Suivant la nature du défaut (à savoir donneur ou accepteur d'électron), on parlera de DBE (Donor Bound Excitons) ou ABE (Acceptor Bound Excitons). Bien souvent, l'efficacité radiative des excitons liés est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des excitons libres et leurs temps de vie radiatifs sont étonnamment courts, de l'ordre de la centaine de picoseconde[71]. L'énergie des photons libérés par ces DBE/ABE soit plus faible que ceux issus des excitons libres. Cette différence est de l'ordre de 10 à 20 meV et est caractéristique de chaque défaut

### Les recombinaisons bande à bande

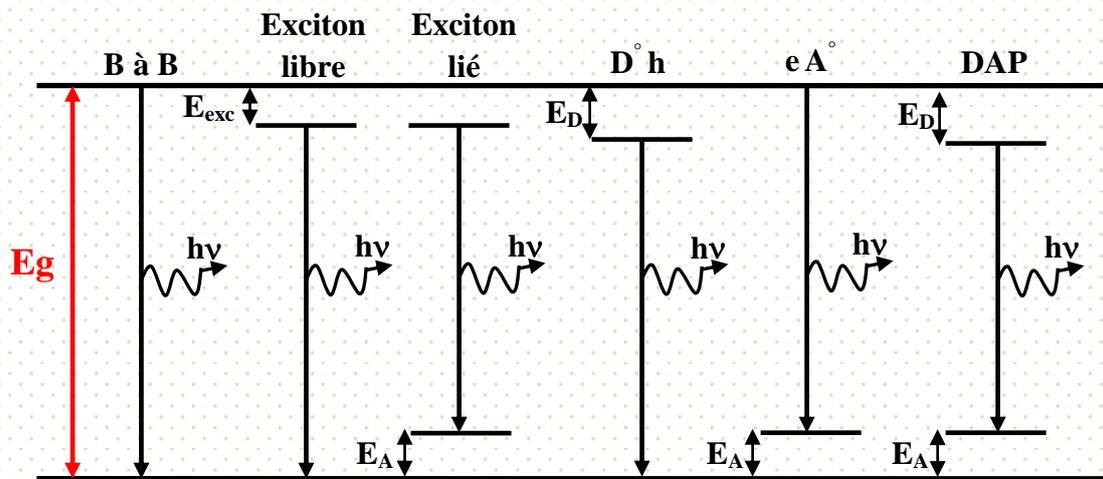
Dans un semi-conducteur parfait, les électrons et les trous se thermalisent et s'accumulent aux extrema de la bande de conduction et de valence, donc l'émission bande à bande correspond à la recombinaison d'électrons libres et de trous libres depuis leur bande respective. Ce type d'émission n'est pas observable dans ZnO à basse température. La plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitons.

### Les recombinaisons bande-niveau

Il s'agit de la recombinaison entre un porteur libre et un porteur localisé sur une impureté. On distingue,  $e-A^0$  ( $e$  désignant l'électron libre et  $A^0$  le trou sur un site accepteur neutre), et  $D^0-h$  ( $D^0$  désignant l'électron localisé sur un site donneur neutre et  $h$  le trou libre).

### Transitions donneur-accepteur (DAP)

Lorsque le semi-conducteur contient à la fois les donateurs et les accepteurs, les paires électron-trou générés peuvent être piégés aux donateurs ionisés ( $D^+$ ) et accepteurs ( $A^-$ ) pour produire des sites donneurs neutres ( $D^0$ ) et accepteurs ( $A^0$ ) neutres. Les charges localisées sur des donateurs et accepteurs neutres peuvent alors se recombiner donnant lieu à une transition paire donneur-accepteur (DAP).



**Figure I.13.** Représentation schématique des différentes transitions radiatives

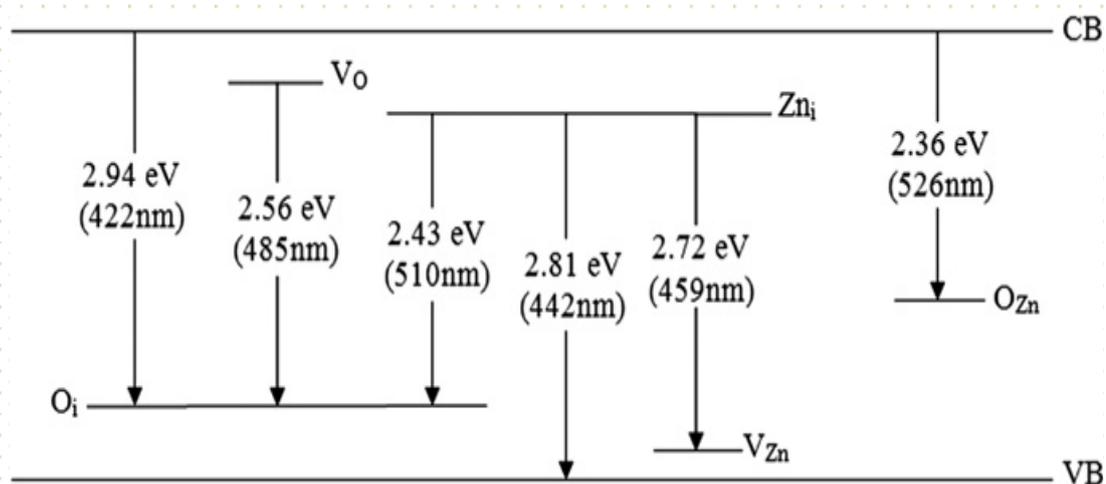
### La luminescence visible

Contrairement aux défauts qui donnent des états peu profonds, dans le gap, l'existence de défauts donnent des états profonds dans la bande interdite de ZnO hexagonale induit une luminescence visible qui s'étend du violet au rouge suivant les défauts considérés. Ces défauts sont souvent attribués aux défauts intrinsèques tel que les lacunes et les positions interstitielles de zinc ou/et des lacunes d'oxygène et les anti-sites de Zn et O. Ceci confère au matériau des propriétés de luminescence intéressantes dans les domaines du proche ultra-violet (UV) et du visible. Sur la base des résultats expérimentaux [19, 72-76] et des calculs théoriques effectués par différents auteurs [77-81], divers modèles ont été proposés pour essayer d'expliquer les effets des défauts sur les bandes d'émission observées dans la structure würtzite de ZnO. D'une façon générale, l'émission lumineuse peut donc apporter des informations précieuses sur les propriétés structurales d'un semi-conducteur. En effet, une forte intensité

lumineuse dans le visible sera corrélée avec une forte concentration de défauts cristallins. D'autre part, il est important de noter que les luminescences dans le visible et dans l'UV sont liées. En effet, les défauts peuvent séparer les paires électron-trou par le champ électrique qu'ils induisent avec pour conséquence une baisse de l'efficacité de la luminescence UV au profit de l'émission dans le visible.

Intervalle d'énergie	Position dans le gap	Valeur d'énergie (eV)
CB-VB	De Bande de Conduction à Bande de Valence ( $E_g$ )	3.37
CB- $V_{Zn}$	De Bande de Conduction à $V_{Zn}$	3.07
CB- $V_O$	De Bande de Conduction à $V_O$	1.82
$Zn_i$ -VB	De $Zn_i$ à Bande de Valence	2.90
$Zn_i$ - $V_{Zn}$	De $Zn_i$ à $V_{Zn}$	2.70
$Zn_i$ - $O_i$	De $Zn_i$ à $O_i$	2.50
CB- $O_i$	De Bande de Conduction à $O_i$	2.98
CB- $O_{Zn}$	De Bande de Conduction à $O_{Zn}$	2.37

**Tableau I.2.** Calcul théorique de différentes transitions d'origine de défauts intrinsèques dans le ZnO [77- 78]



**Figure I.14.** Bande interdite de ZnO avec les différents niveaux de défauts profonds. Résultats expérimentaux d'après [73]

### I.4.3. Dépôt de films minces d'oxyde de Zinc (ZnO) par la technique Sol Gel

Haute qualité de cristallinité de l'oxyde de Zinc avec l'orientation préférentielle suivant l'axe C (axe c perpendiculaire au substrat) est désirable pour des applications où l'anisotropie cristallographique est une condition préalable comme les diodes lasers (UV). Plusieurs techniques ont été utilisées pour les fabrications de films minces de ZnO. Parmi ces techniques, la technique sol-gel attire l'intérêt accru pour l'obtention de films minces en raison de ses grands avantages: simplicité, faible coût, revêtement de grandes surfaces de substrat et facile à réaliser l'incorporation de dopage.

Comme déjà mentionner dans la partie précédente, le procédé sol-gel, dite aussi chimie douce, permet l'élaboration d'un matériau solide à partir d'une solution à température ambiante qu'il ne est possible par d'autres méthodes de préparation. La synthèse de matériaux solides via chimie douce implique souvent des réactions chimiques basé sur la transformation de précurseurs moléculaires vers un réseau d'oxyde par des réactions d'hydrolyse et de condensation. Les principales étapes de la préparation de films minces et poudre par le procédé sol-gel sont : préparation de la solution de précurseur, dépôt du sol préparé sur un substrat par la technique choisie ; traitement thermique du xérogel.

La synthèse des couches minces d'oxyde de zinc implique plusieurs paramètres : la nature de précurseurs et leurs concentrations ; le type de solvant et l'acidité du milieu ; le type d'additifs et leurs concentrations ; le temps de vieillissement de la solution ; la nature du substrat ; la méthode de coating de substrats et ses vitesses ; le séchage et le recuit des couches minces.

D'après les littératures, tous ces paramètres jouent un rôle essentiel sur l'évolution de la croissance des films d'oxyde de zinc.

#### I.4.3. 1. Précurseurs

Plusieurs précurseurs de zinc ont été utilisés :

- Nitrate  $Zn(NO_3)_2$
- Chlorure ( $ZnCl_2$ )
- Perchlorate  $Zn(ClO_4)_2$
- Acétylacétonate  $Zn(acac)_2 = Zn(CH_3COCHCOCH_3)_2$

- Alcoxides Zn (OR)<sub>n</sub> comme zinc éthoxide Zn (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, zinc i-propoxide Zn(O C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>
- Acétate de Zinc Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, le plus souvent utilisé est l'acétate de zinc – dihydrate [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O]

Alcoxydes métalliques, même s'ils offrent plusieurs avantages chimiques, ne sont pas adaptés car ils sont très sensibles à l'humidité, hautement réactif et restent assez coûteux. En raison de leur faible coût, facilité d'utilisation, et la disponibilité commerciale, des sels de métaux sont intéressants comme précurseurs et pourrait être plus approprié pour des applications à grande échelle. Les sels métalliques comprennent les inorganiques et organiques. Les sels inorganiques comme les nitrates sont souvent utilisés comme précurseurs pour les matériaux à base de ZnO, même si leur principal inconvénient est lié à l'insertion ou l'enlèvement difficile d'espèces anioniques dans le produit final. Utilisation de l'acétate de zinc comme précurseur, les groupes acétate, en tant que contaminants du gel, se décomposer sous recuit produisant une combustion de sous-produits volatils [52,82-83]

#### I.4.3.2. Solvant

Le solvant doit présenter une constante diélectrique relativement élevée afin de dissoudre les sels inorganiques. La plupart des alcools, sont des solvants dipolaires et amphotères avec une constante diélectrique qui est dépendant de la longueur de chaîne. les constantes diélectrique et les points d'ébullition de quelques alcools sont illustré dans le tableau I.3. Nous rappelons que les alcools à faible nombre de carbone, jusqu'à quatre, sont des solvants les plus utilisés: le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol, le 2-propanol, 1- butanol et le 2-méthoxyéthanol. En outre, quelques travaux utilisent l'éthylène glycol (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) comme un solvant qui a une constante diélectrique de 40,61 (à 25 C°) et un point d'ébullition de 197,4 C°. Parmi tous les alcools, les plus utilisés sont l'éthanol et le 2-propanol.

Une étude comparative a été réalisé par Hosono et al. [84], des réactions chimiques de l'acétate de zinc dihydraté à l'aide de différents types de solvants alcooliques à savoir le méthanol, l'éthanol et le 2-méthoxyéthanol. L'acétate de zinc dihydraté (ZAD) était plus soluble dans le méthanol que dans l'éthanol ou le 2-méthoxyéthanol selon constantes diélectriques de ces alcools, et le temps réactionnel nécessaire pour la précipitation de ZnO a été fortement influencée par les solvants utilisés, Le méthanol a été utile pour la préparation des nanoparticules de ZnO, qui sont chimiquement purs en termes d'impuretés.

Alcool	Formule	Constante diélectrique à 20 C°	Point d'ébullition (C°)
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	32.35	64.7
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	25.00	78.3
1-Propanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	20.81, 20.10 (at 25 °C)	97.2
2-Propanol	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	18.62	82.2
1-Butanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	17.80	117.7
2-Butanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	15.80 (at 25 °C)	99.5
2-Methoxyethanol	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	16.90	124.6

**Tableau I.3.** Caractéristiques de Quelques Alcools les plus utilisés comme des solvants

#### I.4.3.3. Additifs

Les additifs sont des composés chimiques présentant au moins un groupe fonctionnel, ce qui permet à de jouer plusieurs rôles. Ils agissent comme de base ou un acide et / ou un agent chélatant. Des hydroxydes de métaux alcalins, les acides carboxyliques, les alcanolamines, les alkylamines, l'acétylacétone et les polyalcools sont des additifs qui Ils peuvent faciliter la dissolution du sel de zinc dans certains milieux alcooliques. Par exemple, ZAD a une solubilité limitée dans des alcools comme l'éthanol et le 2-propanol en l'absence d'autres agents ou chauffage. Les agents, comme (mono- à tri- éthanolamines) ou acide lactique aident dans la dissolution complète et la formation d'un sol stable, en plus, les additifs jouent le rôle de stabilisation de l'hydrolyse et condensation des alkoxides et évitent la précipitation rapide de hydroxyde de zinc.

#### **I.4.3.4. Influence de différents Paramètres sur la croissance et les propriétés des couches minces de ZnO**

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des paramètres affectant les mécanismes de croissance et les différentes propriétés des couches minces de ZnO ; précurseurs et leurs concentrations initiale, la nature du solvant alcoolique, les aditifs et leurs concentrations, la température et la durée du traitement thermique, les substrats, les vitesses....etc.

L'influence de l'éthanol (EtOH) et du 1-propanol (1-PrOH) utilisés comme solvants pour des couches minces de ZnO synthèse par le procédé sol-gel a été étudiée[85], L'orientation préférentielle des films et la bonne absorption optique ont été obtenus avec le 1-PrOH comme un solvant utilisé dans les solutions.

Pour des alcools de courte longueur de chaîne, tel que l'éthanol et 1-propanol, la nucléation et la croissance sont retardés par rapport aux longues chaîne, à partir de 1- butanol de 1-hexanol, où la nucléation et la croissance sont rapides [86]

Dans les travaux de M. Dutta et al [87], les propriétés structurales, optiques et optoélectroniques des couches minces de ZnO élaboré par sol-gel ont été influencée par la concentration du sol. La qualité des films cristalline se améliore et la taille des grains, la largeur de la bande interdite optique, augmentent si la concentration du sol augmente. Ainsi que la photoréponse maximale de rayonnement ultraviolet (UV) est observé pour le film préparé pour une solution de 0,05 M.

J.G. Quiñones-Galván et al [88] , étudient les propriétés des couches minces de ZnO en fonction de la nature de précurseur. Ont été trouvé que les propriétés structurelles telles que la taille des cristallites, la taille de grains et la morphologie de surface, ainsi que les propriétés optiques telles que le gap et la transmittance dépendent de la nature de précurseur.

Films minces de ZnO avec différents rapports molaires d'aditif MEA à l'acétate de zinc ont été déposés sur des substrats en verre par la technique sol-gel dip coating[89-90], les auteurs montrent que l'orientation préférentielle a été amélioré avec l'augmentation du rapport molaire (MEA/ZAD), et la morphologie, l'absorption et la photoluminescence sont affectée par ce rapport. L'épaisseur du film augmente avec la concentration de MEA.

Une étude sur l'influence de l'addition d'un agent comme L'éthylène diamine tétra acide acétique (EDTA), la triéthanolamine (TEA) et de tétraéthylammonium bromide (TEABr) pour contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules de ZnO élaboré par la technique sol gel a été effectué[91], dont l'interaction entre les différents molécules organiques avec l'ion  $Zn^{2+}$  de l'acétate de zinc dans le milieu sol-gel est la raison possible de change les morphologies et la taille des nanoparticules.

Les auteurs du travail [92], ont comparé l'effet de la diéthanolamine (DEA), la diéthylènetriamine (DEA), monoéthanolamine (MEA) et l'acétylacétone sur l'orientation préférentielle suivant l'axe C, en utilisant l'éthanol comme solvant. Les points d'ébullition de ces additifs sont  $271\text{ C}^\circ$  pour DEA,  $207,1\text{ C}^\circ$  pour diéthylènetriamine,  $171,1\text{ C}^\circ$  pour MEA et  $140\text{ C}^\circ$  pour acétylacétone. Les auteurs ont constaté que les films préparés à partir d'acétylacétone, et de MEA, sont très orienté suivant l'axe c en contraste avec les autres films de DEA et de diéthylènetriamine.

Films minces de ZnO déposés sur verre, avec des solutions ayant un rapport différent de MEA et recuits à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , a montré l'orientation préférentielle suivant c et l'intensité de pic (0 0 2) a été trouvé à augmenter avec l'augmentation du taux de MEA de 0 à 1 [93]

H. Yuan et al [94] rapportent l'effet de la variation de PH par l'addition d'acide acétique glacial ou de l'ammoniac dans la solution, montre que la variation de pH joue un rôle majeur dans la morphologie de grain et les propriétés optiques des couches minces de ZnO.

L'évolution des propriétés structurales et de photoluminescence à basse température de sol-gel ZnO films minces en fonction de la température de préchauffage (séchage) entre  $300$  et  $600\text{ C}^\circ$ , a été étudié par C.H. Chia et al [95], ils ont rapporté que la cristallisation lors de préchauffage (séchage) joue un rôle important dans la forme des pics d'émission de PL spectre. L'augmentation de la température de préchauffage (séchage) permet de le réarrangement des atomes dans l'étape de préchauffage, conduisant à l'orientation préférentielle des films, et modification de forme de raie d'émission de défaut.

Dans le travail [96], les couches minces de ZnO sont préparées par procédé sol-gel et l'effet du temps de vieillissement de sol sur les propriétés structurales et optiques des films a été étudiée. Les résultats montrent que le film mince de ZnO préparé par le sol sans vieillissement avait relativement mauvaise qualité cristalline, faible transmission optique dans

le domaine du visible et relativement faible d'émission ultraviolette. Après le vieillissement de sol pendant 24 h, le degré de l'orientation préférentielle le long de l'axe c du film mince de ZnO a été améliorée, ainsi que les films avait une surface très lisse avec des grains uniformes, et la transmission dans le visible et l'intensité d'émission ultraviolette étaient évidemment augmenté.

N.B. Ibrahim et al[97] rapportent que si le temps de vieillissement de sol augmente de 0, 1, 7 et 11 jours, la taille de grain et l'épaisseur de films (de ZnO synthétisé par sol gel-spin coating) sont augmente, la rugosité de films augmenté puis diminué , le gap diminue, la transmittance et l'intensité de photoluminescence sont amélioré.

Habibi et Sardashti [98] ont signalé que l'orientation cristallographique des films de ZnO dépend également de la méthode de préparation (dip coating, sping coating) . Ils ont observé une très orientation des films suivant l'axe c préparés par la méthode de dip-coating (vitesse de retrait de 1 cm / min), tandis que les spectres de XRD de films déposés par spin-coating (3000 tr/min ) ont montré des trois pics avec haute intensité de pic (0 0 2).

Ohyama et al. [99] synthétisés des films de ZnO en utilisant la méthode sol gel dip-coating avec trois vitesses de retrait différentes (1.2, 3.5 et 7 cm / min). Ils ont observé qu'une faible vitesse de retrait a donné lieu à des films plus denses. Lorsque la vitesse est faible, l'épaisseur du film est petite, et le solvant peut plus facilement se évaporer du film. L'orientation préférentielle (002) a été trouvée pour les films préparés avec une vitesse faible.

En résumé des travaux [ 100] sur l'influence de la vitesse de retrait sur les propriétés des couches minces de ZnO préparé par dip coating . L'augmentation de la vitesse de retrait entraîne une diminution de la taille des particules et de la cristallinité qu'il conduit à une augmentation de la largeur de bande interdite. Au contraire dans le travail [101]. L'augmentations correspondantes de cristallite et la croissance des tailles de grains ont été observés lorsque la vitesse de retrait est augmentée. La résistivité électrique est diminué avec la vitesse de retrait.

S. Aksoy et al [102], montrent que la transmittance moyenne des films minces de ZnO élaboré par spin coating augmente avec la vitesse de rotation et les mesures de photoluminescence ont montré que la vitesse de rotation avoir un effet important sur la qualité des films minces.

En résumé des travaux [ 103- 105] sur l'influence de la température de recuit de 400C° à 800 C° sur les propriétés des couches minces de ZnO préparé par la technique sol gel spin coating. La qualité de cristallinité et la taille de grain augmentent et les contraintes diminuent avec la température de recuit.

L'épaisseur est également un paramètre, qui a un important rôle sur le degré d'orientation cristalline. Il est étroitement apparenté à d'autres paramètres. Ainsi, il augmente lorsque le nombre de coating et la concentration de précurseur augmentent, et il diminue lorsque la vitesse de spin-coating et le recuit augmentent. Elle augmente également de façon presque linéaire avec la vitesse de retrait dans le cas de dip-coating. L'effet de l'épaisseur des couches minces de ZnO sol gel à été étudié par plusieurs auteurs, par exemples dans les travaux de L. Xu et al, M. Sharma et al[30,106], une transition de mode de croissance des grains de vertical vers latéral est observée lorsque l'épaisseur augmente. La qualité structurale, l'indice de réfraction et l'intensité d'émission ultraviolette sont améliorés, la transmittance et la résistivité diminuent avec l'épaisseur.

K. H. Kim [107] fabriquent des nanorods de ZnO sur différents substrats (silicium, verre, et FTO), dont la croissance des nanorods sur substrat de silicium montre une bonne cristallinité que d'autres substrats. J. Yang et al [108] élaborent des nanorods de ZnO sur des substrats (silicium, verre, et ITO), ont été observés, la bonne intensité de pic (002) pour l'échantillons déposées sur verre et ITO/verre que silicium. Mais une meilleure émission de la photoluminescence a été observée pour les échantillons déposées sur silicium, en comparaison avec l'autres substrats.

En plus, un résumé sur l'élaboration des couches minces de l'oxydes de Zinc (ZnO) non dopé et dopé Aluminium ou Cobalt par la technique Sol Gel, y compris les systèmes chimiques utilisées, les conditions d'élaboration et quelques résultats de la littérature sont bien montrés dans le tableau I.4.

#### **Abréviation des noms de produits utilisés**

Méthanol (MeOH), Ethanol (Et-OH), Isopropanol (i-PrOH) , 1-Propanol (1-PrOH), 2-Methoxyethanol (2ME), Monoéthanolamine (MEA), Diéthanolamine (DEA), Triéthanolamine (TEA), Ethylène glycol (Et-Gly), Diméthylformamide (DM), Alcool polyvinylique (PVA), Acetate de Zinc dihydraté (ZAD), nitrate de Zinc hexahydrate ( ZNH). Spin Coating (SC), Dip Coating (DC).

**Tableau I.4** : Les systèmes chimiques utilisées, les conditions d'élaboration et quelques résultats de la littérature pour des couches minces de ZnO non dopé et dopé Aluminium ou Cobalt.

Précurseur (mol.L <sup>-1</sup> )	Solvant	Additif (T)	dopage (%)	temps de vieillessement	Substrat	Technique Vitesse	Traitement thermique (Séchage, Recuit) (C°)	Phase	Epaisseur (nm)	Orientation Préférentielle	Effet	Ref
ZAD (0.5-1)	2-ME	MEA 1	---	---	Verre	SC 3000tr/m	250C°(10min) 500C°(30min)	Wurtzite	---	002	---	[109]
ZAD 0.75	EtOH	MEA 0.5-2	---	---	Verre	DC 15mm/min	200C°(10min) 500C°(2h)	Wurtzite	195-229	002	MEA	[90]
ZAD 0.75	2-ME	MEA 1	---	24h	Sapphire	DC 18mm/min	300C°(10min) 800C°, (2h)	Wurtzite	50-350	002	Epaisseur	[110]
ZNH 0.3	I-PrOH	MEA 2	---	7jours	Sapphire	SC 2000tr/min	300C°/600C°(10min) 600C°(2h)	Wurtzite	---	nom	Séchage	[95]
ZAD 0.7	EtOH, 1-PrOH	MEA 1	---	15h	Verre	SC 3000tr/min	300C°(2min) 600C°(2h)	Wurtzite	---	002	Solvant	[111]
ZAD 0.1-1	EtOH	MEA 1	---	24h	Verre	SC -	280C°(6min) 500C°(1h)	Wurtzite	240	002	Concentration de précurseur	[112]
ZAD 0.2	EtOH	TEA 1	---	---	Si, Verre	SC 4000tr/min	400C°(30min) 400C°/750C°(1h)	Wurtzite	---	nom	Recuit	[104]
ZAD 0.35	2-ME	MEA 1	---	0 - 11 jours	Verre	SC 3000tr/min	350C°(10min) 750C°(1h)	Wurtzite	70- 147	nom	Temps de vieillessement	[97]

Tableau I.4 : Suite

Précurseur (mol.L <sup>-1</sup> )	Solvant	Additif (T)	dopage (%)	temps de vieillessement	Substrat	Technique Vitesse	Traitement thermique (Séchage, Recuit) (C°)	Phase	Epaisseur (nm)	Orientation Préférentielle	Effet	Ref
ZAD (0.5)	2-ME	MEA 1	Al 0-5	---	Verre	SC 3000tr/m	300C°(10min) 500C°(1h)	Wurtzite	273-425	002	Dopage	[113]
ZAD 0.5	EtOH	DEA 1	Al 0-2	24h	Verre	DC 1.2mm/s	400C°(4min) 400C°/850C°(1h)	Wurtzite	300	nom	Dopage Recuit	[114]
ZAD 0.7	i-PrOH	MEA 1	Al 1	24h	Verre	SC 3000tr/min	275C°(10min) 500C°/700C°(1h)	Wurtzite	250	002	Recuit	[115]
ZAD 0.5	2-ME	MEA 2	Al 5	---	Si	SC 4000tr/min	300C°(15min) 550C°(1h)	Wurtzite	400-450	002	Dopage	[116]
ZAD 0.1	i-PrOH	DEA 1	Al 0-5	---	Verre	SC 2500tr/min	120C°(15min) 550C°(30min)	Wurtzite	260	nom	Dopage	[117]
ZAD ---	2-ME	MEA 1	Al 0-3	24h	Verre	SC 3000tr/min	150C°(10min) 500C°(1h)	Wurtzite	---	002	Dopage	[11]
ZAD 0.2	i-PrOH	MEA 0.75	Al 1-2	24h	Verre	SC 2000tr/min	200C°(10min) 500C°(1h)	Wurtzite	300	002	Dopage	[118]
ZAD 0.75	2-ME	MEA 2	Al 1-3	---	Verre	SC 30004500-tr/min	300C° 500C°(1h)	Wurtzite	300	002	Dopage	[119]
ZAD 0.5	Et-Gly	MEA 1	Al 0-5	24h	Verre	DC 4.44cm/min	300C°(10min) 500C°/600C°(1h)	Wurtzite	659	002	Dopage	[120]

Tableau I.4 : Suite

Précurseur (mol.L <sup>-1</sup> )	Solvant	Additif (T)	dopage (%)	temps de vieillessement	Substrat	Technique Vitesse	Traitement thermique (Séchage, Recuit) (C°)	Phase	Epaisseur (nm)	Orientation Préférentielle	Effet	Ref
ZAD (0.5)	2-ME	MEA 1	Co 4-12	24h	quartz	SC 2000tr/m	150C°(10min) 600C°(1h)	Wurtzite	300	non	Dopage	[121]
ZAD 0.35	2-ME	MEA 1	Co 0-5	---	Verre	SC 3000tr/min	300C°(10min) 650C°(1h)	Wurtzite	350-400	002	Dopage	[31]
ZAD ---	DMF	---	Co 0-10	---	Verre	SC 2500tr/min	250C°(2h) 600C°(2h)	Wurtzite CoO	78-227	non	Dopage	[24]
ZAD 0.5	Eau	PVA ---	Co 0-15	---	Si	SC 3000tr/min	300C°-450C°(10min) 600C°(30min)	Wurtzite CoO, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	----	002	Dopage	[122]
ZAD 0.6	i-PrOH	DEA 1	Al, Co 2, 1-5	---	Verre	DC ----	150C°(10min) 500C°(20min)	Wurtzite	570	002	Dopage	[123]
ZNH 0.8	Eau	PVA 0.1	Al, Co 5, 15	48h	Si	SC 4500-5000-tr/min	120C°(---) 700C°(---)	Wurtzite	2000	non	Dopage	[124]
ZAD ---	MeOH	MEA ---	Al, Co 1, 5	48h	Verre	SC 3000tr/min	300C°(10min) 600C°(1h)	Wurtzite	70-400	002	Epaisseur	[30]
ZAD ---	2-ME	MEA 1	Co 5-15	24h	Si	DC	200C°(10min) 450C°(1h)	Wurtzite	---	non	Dopage	[125]
ZAD 0.75	2-ME	MEA 1	Co 5	24h	Si, quartz	SC 3000tr/min	300C°(15min) 700C°(1h)	Wurtzite	300	002	Dopage	[126]

#### **I.4.4. Dopage de ZnO**

Pour plusieurs applications dans les domaines optoélectroniques et magnétiques, l'amélioration de propriétés des films minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage, néanmoins ; le type de dopant, son état de valence, en substitution ou en interstitiel. Le meilleur candidat de dopage doit posséder une solubilité importante, doit être relativement stable au sein du réseau cristallin et avoir une énergie d'ionisation suffisamment faible. A cet effet, ils existent plusieurs études et résultats dans la littérature montrant qu'il est possible de doper la matrice de ZnO avec les éléments généralement métalliques selon les propriétés physiques souhaitées ; par exemple pour les propriétés optoélectroniques Nous pouvons citer l'Aluminium (Al), et pour les propriétés magnétiques le Cobalt (Co).

##### **I.4.4.1. 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, de couleur argent, qui est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de la croûte terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium. En solution, l'aluminium se trouve le plus généralement sous la forme d'ions  $Al^{3+}$ . Le ZnO dopé Al appartient à une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs de type n (On appelle ces oxydes les oxydes transparents conducteurs TCO), dont le dopage de la matrice de ZnO par l'atome d'aluminium à travers la substitution des ions  $Zn^{+2}$  par des ions  $Al^{3+}$  contribuerait à apporter respectivement des électrons libres supplémentaires dans la bande de conduction de ZnO. Ce qui permettra d'améliorer les propriétés optoélectroniques de ZnO de façon significative sans compromettre sa transparence. Ceci a conduit divers groupes de recherche à mener des investigations dans le cadre du dopage de ce matériau par l'atome d'Aluminium [11, 113-120]

#### **I.4.4.2. Dopage de ZnO par le Cobalt (Co)**

Le cobalt est un élément chimique, métal de transition, de symbole **Co**, de numéro atomique 27 et de masse atomique 59. Le cobalt a deux oxydes courants : CoO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En solution aqueuse, la forme stable du cobalt est l'ion Co<sup>2+</sup>. Le dopage de ZnO avec des ions de métaux de transition tels que Co (substitution des ions Zn<sup>+2</sup> par des ions Co<sup>+2</sup>) induit des propriétés magnétiques en raison de ses applications possibles dans le domaine de la spintronique. De plus, les propriétés optiques excellentes de ZnO et de la possibilité d'ingénierie la largeur de bande interdite par dopage de la matrice par des ions de métaux de transition (TM = Mn, Ni, Co, ...) incite fortement l'exploration des propriétés magnéto-optiques du système de ZnO dopé TM [20-22, 24, 30-31, 121-126]

#### **I.4.5. Applications des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO)**

Suivant ses propriétés électriques, optiques et magnétiques, l'oxyde de zinc est un bon semiconducteur ce qui lui vaut un intérêt pour des applications potentielles dans les domaines du photovoltaïque, des diodes électroluminescentes, les oxydes transparents conducteurs, des capteurs et dans la spintronique.

##### **I.4.5.1. Oxyde transparent conducteur ; Cellules solaires**

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau de la famille des oxydes qui, en plus d'être transparents ( n'absorbent pas les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible) , peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide). Des films minces de ZnO de bonnes conductivités et possédant une forte transparence dans le visible ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires.

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la

bande de conduction. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière. Ainsi que l'intégration de ZnO comme semi-conducteur de type  $n$  dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. A titre d'exemple F. Principato et al [14], W.T. Yen et al, [13], S. Salam et al [15], J. H. Lee [16], G. Luka et al [17], et O. Lupan et al [18] , rapportent des études sur la fabrication et la caractérisation des films minces d'oxyde de zinc dopé d'aluminium comme des oxydes conducteurs transparents pour les cellules solaires.

#### **I.4.5.2. Diodes électroluminescentes**

Le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,37 eV), l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu et l'UV. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante.

Y. Caglar et al [7], F. Yakuphanoglu [125], ont été fabriqué et caractérisé des  $n$ -ZnO:Co/ $p$ -Si et  $n$ -ZnO:Al /  $p$ -Si hétérojonction diodes idéales.

#### **I.4.5.3. Photodétection UV ; Protection UV**

Les détecteurs de rayonnement sont des convertisseurs d'information. Un photodétecteur absorbe un signal optique et le transforme en signal électrique. Une cellule photoconductrice est constituée d'un semi-conducteur photosensible (ZnO) placé entre deux électrodes sur lesquelles une différence de potentiel est appliquée. Quand la surface du photoconducteur est éclairée par des photons d'énergie suffisante (UV) , la densité des charges libres augmente par effet photoélectrique qui traduit par un courant mesuré. Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle...), curatif (produits hygiène et soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) sont utilisés dans les crèmes solaires.

M.H. Mamat et al[11], S. Mridha et al [117] , S.K. Panda et al[127] , Z.Q. Xu et al [128], et J. Liu et al [129], rapportent des études sur la fabrication et la caractérisation de photodétecteurs ultraviolets à base de films de ZnO non dopé et dopé Al, ainsi que l'influence de la concentration de dopage d'aluminium sur les propriétés des films pour des applications de capteur d'ultraviolet et photoconductrices.

#### **I.4.5.4. Capteurs de gaz**

Les oxydes métalliques tels que SnO<sub>2</sub> ou ZnO sont des semiconducteurs à large gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H<sub>2</sub>...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. Le principe de la détection de gaz sur un matériau semiconducteur est basé sur des réactions d'oxydation et de réduction entre l'élément sensible et de gaz conduisant à la variation de la conductivité électrique du matériau (dépendance de la conductivité électrique avec le nombre de défauts en oxygène dans le réseau cristallin du matériaux) . Les gaz à détecter peuvent être l'hydrogène (H<sub>2</sub>), l'oxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>), l'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), le gaz du pétrole liquéfié (LPG), le dichlore (Cl<sub>2</sub>), le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>), le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), le monoxyde de carbone (CO), l'oxygène (O<sub>2</sub>), l'ozone (O<sub>3</sub>). A titre d'exemple, M. Yang et al [9], Y. J. Li et al [8], X. Liu et al [130], M. Hjiri et al[131], L.M. Li et al [132], et A. Forlea et al [133] ont étudié la détection des gaz O<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, éthanol , méthanol, acétone en utilisant des films minces et nanoparticules de ZnO non dopé et dopé aluminium (Al) et cobalt(Co). Ont démontré que le ZnO est un très bon candidat pour la détection de ces gaz. ils ont trouvé que les films de ZnO dopé Al et Co présentent une grande sensibilité comparé avec le ZnO non dopé.

#### **I.4.5.5. Photocatalyseurs**

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air, traitement de l'eau, elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments). La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur suite à l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap, des paires

électrons-trous sont créées, La durée de vie des paires électrons trous est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. Les matériaux catalyseurs les plus employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite, comme par exemple  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$  et  $\text{SnO}_2$ . A titre d'exemple, C. Xu et al [5], M. G. Nair et al [6], et R. He et al [4], Ont montré que le  $\text{ZnO}$  dopé Cobalt utiliser pour la dégradation ou la décomposition de méthylorange (MO), (MO), Bleu de méthylène (MB), Rhodamine B colorant . Par rapport à  $\text{ZnO}$  non dopée ils sont constaté que les propriétés photocatalytiques de  $\text{ZnO}$  dopé Co ont été fortement améliorées.

#### **I.4.5.6. Electronique de spin ou spintronique**

Le formidable essor des filières industrielles basées sur le développement de la microélectronique et de l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron ; sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage d'information par des matériaux magnétiques. Les composants utilisant des transistors à base de matériaux semi-conducteurs, dans lesquels l'information est véhiculée par des courants de charges dans des canaux de conduction, assurent la fonction de calcul et de traitement de l'information. Alors que, la fonction de stockage des données est réalisée par des composants magnétiques. Dans ce cas, l'information est contenue dans l'aimantation des matériaux magnétiques, c'est-à-dire dans le spin des électrons de la couche d qui les constituent. Dans ces matériaux, les propriétés de conduction des électrons ne sont pas mises à profit et les propriétés de spin des porteurs ne sont pas utilisées dans les unités de calculs et de traitement de l'information. La spintronique débouche sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation à la lecture des disques durs. Une approche pour obtenir des matériaux fortement polarisés en spin à température ambiante consiste à dopés des oxydes semi-conducteurs non magnétiques par des ions magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués ("Diluted Magnetic Semi-conductor" DMS). Parmi ceux utilisés, on peut citer le  $\text{TiO}_2$ , ou le  $\text{ZnO}$  dopé Co. [20-22, 24, 30-31, 121-126].

### **Conclusions ; objectifs et motivations de ce travail**

Nous avons vu au début de Cette étude bibliographique l'intérêt que présentent les matériaux nanométriques, pour des utilisations dans différents domaines d'application. Nous avons montré que l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés variées ; structurales, électriques, magnétiques, et optiques, avait une multitude d'applications tels que les cellules solaires, les détecteurs de gaz, les diodes luminescentes etc. Les couches minces de ZnO sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. La technique Sol Gel est la méthode la plus utilisée que nous avons détaillé dans ce chapitre ainsi les différentes conditions d'élaboration. Dans l'étude que nous allons présenter dans la suite de cette thèse, des couches minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé Aluminium et Cobalt ont été élaborées par le procédé sol gel- spin coating. Ces couches seront caractérisées de manière à pouvoir étudier leurs propriétés structurales, électriques et optiques Afin d'utilisées pour des applications photocourant et détections des rayonnements UV.

# **Chapitre II :**

## **Elaboration des couches minces**

### **Et**

## **Techniques expérimentales de**

### **caractérisation**

## **II.1. Introduction**

Nous présentons dans ce chapitre, le procédé sol-gel utilisé dans l'élaboration des films minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé aluminium ou cobalt ; ainsi que les techniques de caractérisations utilisées pour étudier leurs propriétés morphologiques structurales, optiques et en finissant par la description des analyses destiné à évaluer les performances de ces couches en tant que Photodétecteurs et Photoconducteurs.

Tout d'abord, nous décrivons le dispositif nécessaire pour le dépôt des couches minces, préparation des différentes solutions et les paramètres de déposition influençant l'obtention du dépôt.

Puis nous exposons le principe et l'intérêt de différentes techniques de caractérisation telles que la Diffraction de rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée avec l'Analyse par Dispersion d'Energie de Rayons X (EDX), la Microscopie à force atomique (AFM), Spectroscopie Raman, Photoluminescence et UV-Visible.

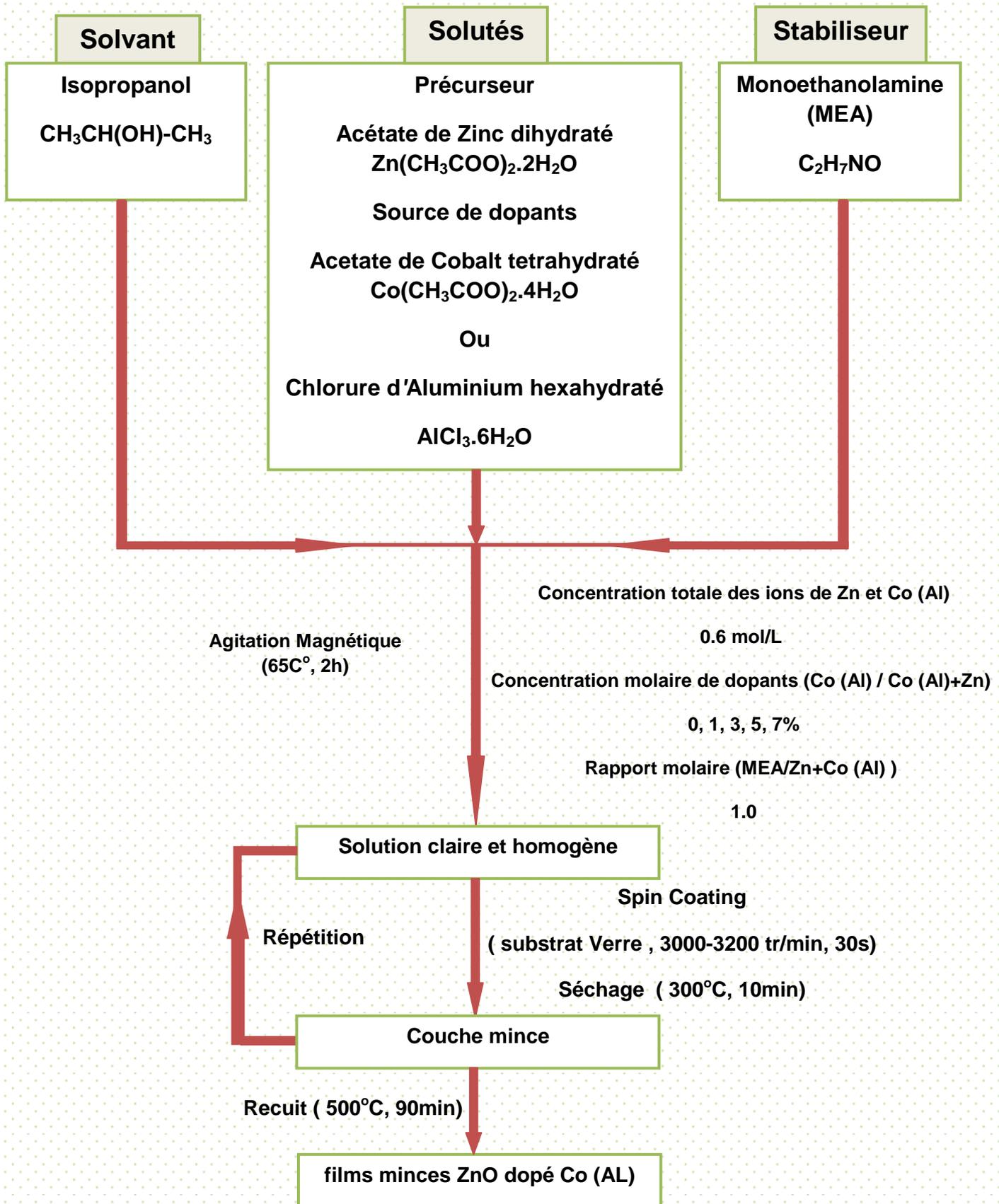
La troisième partie est consacrée au système de mesure des performances des Photocourants et photodetection.

## **II.2. Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc par la technique Sol Gel Sping - Coating.**

Cette technique est utilisé principalement pour déposer la plus part des couches minces d'oxydes métalliques comme le ZnO en vue d'applications dans différents domaines.

La figure II.1 représente de façon schématique les étapes de préparation d'une couche mince d'oxyde de zinc non dopé et dopé aluminium ou cobalt par le procédé sol gel- spin coating, tel que développé pour réaliser ce travail. Cette technique comprend plusieurs étapes:

- Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide (Sol)
- Préparation des substrats
- Déposition de solution sur le substrat dans le quel mené avec une grande vitesse de rotation
- Recuits des films minces pour aboutir au matériau cristallisé et densifié désiré.



**Figure II.1.** Procédure de préparation des couches minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) non dopé et dopé Cobalt (Aluminium) par Sol Gel Spin Coating.

## **II.2.1. Préparation chimique des solutions pour obtenir les liquides (Sol)**

### **II.2.1.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions**

Afin de préparer les solutions de départ, plusieurs éléments chimiques sont utilisés:

**a) Acétate de Zinc dihydraté** : comme un précurseur.

**Propriétés physiques et chimiques :**

Formule :  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Forme: Solide.

Couleur: Blanc.

Point de fusion: 237 °C.

Masse molaire : 219,49 g/mol.

Densité à 20 °C: 1,74 g/cm<sup>3</sup>.

Solubilité dans l'eau à 20 °C: 430 g/l.

**b) Acétate de Cobalt tetrahydraté** : comme une source de dopant Co.

**Propriétés physiques et chimiques :**

Formule :  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Forme: Solide.

Couleur: Rouge violet.

Point de fusion: 140°C.

Masse molaire : 249,08 g/mol.

Densité à 20°C: 1,7 g/cm<sup>3</sup>.

Solubilité dans l'eau à 25°C: 380 g/l.

**c) Chlorure d'Aluminium hexahydraté** : comme une source de dopant Al.

**Propriétés physiques et chimiques :**

Formule :  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

forme solide.

Couleur Blanc.

Point de fusion 100 °C.

Masse molaire : 241,43 g/mol.

Densité 2,4 g /cm<sup>3</sup>.

Solubilité dans l'eau à 20 °C : 1330 g /l.

**d) Isopropanol** (2-Propanol) : Alcool comme un solvant.

**Propriétés physiques et chimiques :**

Formule :  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ .

Forme : Liquide.

Couleur : Incolore.

Masse molaire : 60,1 g/mol.

Densité : 0,786g/cm<sup>3</sup>.

Point d'ébullition : 82,2 °C.

**e) Monoéthanolamine (MEA)** : comme un stabiliseur ou additif.

**Propriétés physiques et chimiques:**

Formule :  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Forme : Liquide.

Couleur : Incolore à jaune.

Masse molaire : 61,08 g/mol.

Densité : 1,01 g/cm<sup>3</sup>.

Point d'ébullition : 170 °C.

### **II.2.1.2. Préparation des solutions**

Les différentes étapes de préparation des solutions sont les suivants :

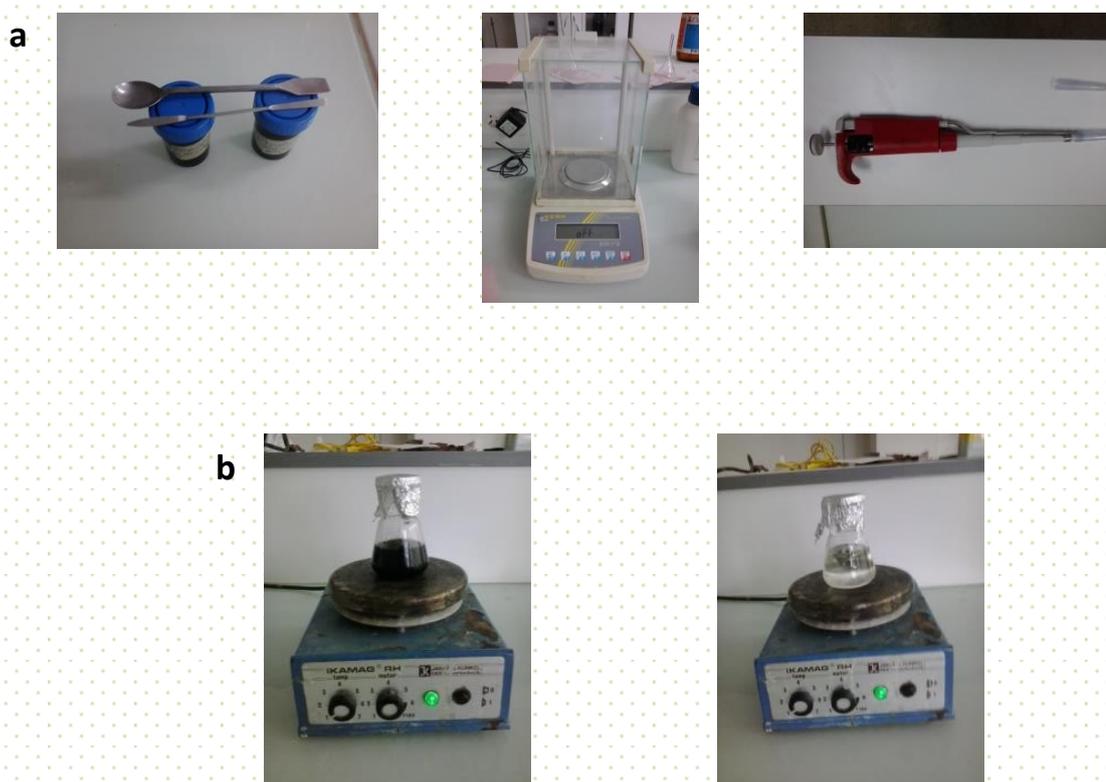
#### **II.2.1.2.1. Préparation de la solution pure (non dopé)**

Des solutions de concentration molaire de 0.6 mol/l ont été préparée par la dissolution de l'acétate de zinc dihydraté dans le solvant. nous avons testé trois alcools comme des solvants : méthanol, éthanol, et isopropanol. Et après 15 minutes de l'agitation magnétique, l'ajout goutte à goutte du monoethanolamine (MEA), avec un rapport molaire ( MEA / ZAD=1), augmente la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente. La solution est ensuite portée sous l'agitation magnétique à 65°C pendant 2h, dont la solution est devient claire, homogène et transparente. Enfin la solution est vieillisse pendant 24h.

### **II.2.1.2.2. Préparation des solutions dopées Aluminium ; Cobalt**

Pour la préparation des solutions dopées, nous avons suivi le même procédé que pour la préparation de la solution pure. Dans ces cas l'acétate de zinc dihydraté et le Chlorure d'Aluminium hexahydraté ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) comme un précurseur du dopant d'aluminium ou l'acétate de Cobalt tetrahydraté  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pour le dopage par le cobalt ont été dissous dans le même solvant de l'Isopropanol. (Figure II.2)

Notre choix des dopants est également régit par le type d'application recherchée, certains sont destinés à améliorer les propriétés électriques et optiques comme l'Aluminium (Al), et magnétiques comme le Cobalt (Co). Dans notre travail nous avons utilisé les deux dopants (Al ou Co) avec des concentrations molaires pour les deux dopants varient entre 0 et 7 %.



**Figure II.2.** Outils utilisés pendant la préparation des solutions (a), Solutions pendant l'agitation (b).

### **II.2.2. Préparation des substrats**

Les substrats utilisés dans notre travail sont des lames de verre (Figure II.3). Ce choix nous permet d'effectuer une bonne caractérisation optique et électrique des couches.



**Figure II.3.** Substrats verre utilisés

Le nettoyage des substrats est une étape très importante, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées, ainsi que l'uniformité de leurs épaisseurs. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de poussières et de rayures.

Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant :

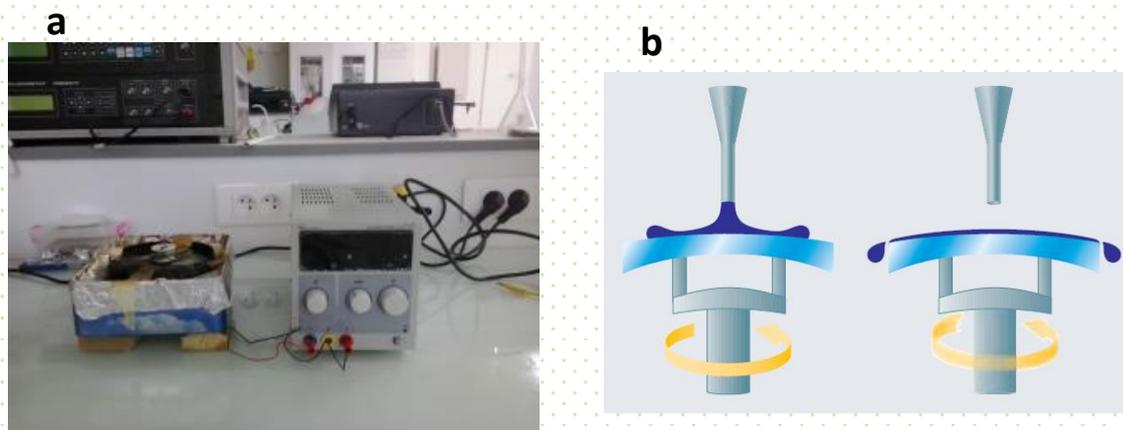
Nettoyage aux ultrasons pendant dix minutes dans un bécher rempli d'HCl délué, puis d'acétone et ensuite rincés à l'eau distillée. Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de la poussière.

### **II.2.3. Dépôt des couches minces par spin-coating**

Le dépôt s'effectue à l'aide d'un montage de spin-coater (figure II.4). Dans cette technique, quelques gouttes de la solution se distribuent de façon uniforme sur la surface du substrat fixé sur un support rotatif de vitesse contrôlée.

Toutes les couches de chaque série ont été synthétisées dans les mêmes conditions

- La vitesse de rotation est de 3000-3200 tr/min pour un temps de rotation de 30 s.
- Après chaque déposition, les couches sont séchées à 300C° pendant 10min.
- Le processus de dépôt-séchage a été répété six fois.



**Figure II.4.** Méthode de Sol Gel Spin Coating d'élaboration des couches minces : Photographie du montage expérimental du spin-coating utilisé(a), Schéma illustratif du dépôt par spin coating (b).

#### **II.2.4. Recuit des couches minces**

Le recuit opéré après l'élaboration des couches minces permet d'éliminer les résidus organiques des précurseurs utilisés dans la solution, cristalliser et densifier les couches minces. Dans notre travail Le recuit des couches a été réalisé dans un four à 500°C pendant 90 minute

### **II.3. Techniques expérimentales de caractérisation**

Nous avons utilisé différentes techniques pour caractériser les couches :

Caractérisation morphologique et structurale : Diffraction des rayons X (DRX), Microscope électronique à balayage (MEB), Spectromètre à rayons X (EDX), Microscope à force atomique (AFM)

Propriétés optiques : Mesure de la transmittance et l'absorption optique, Raman et Photoluminescence des films.

Propriétés électriques : Mesure de Photocourant des couches.

### **II.3.1. Caractérisation morphologique et structurale**

#### **II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

##### **Principe**

La structure cristalline des couches a été analysée par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode, applicable principalement aux matériaux cristallisés (en poudres, monocristallins ou polycristallins), a pour but de préciser la structure des matériaux, de mesurer les paramètres de maille, la taille des cristallites, et la statistique d'orientation des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte du réseau. Un matériau polycristallin est composé d'une multitude de grains (domaines cristallisés considérés comme des monocristaux), eux-mêmes constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leur distance interréticulaire  $d_{hkl}$ . Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X par le biais de la loi de Bragg : (figure II.5)

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

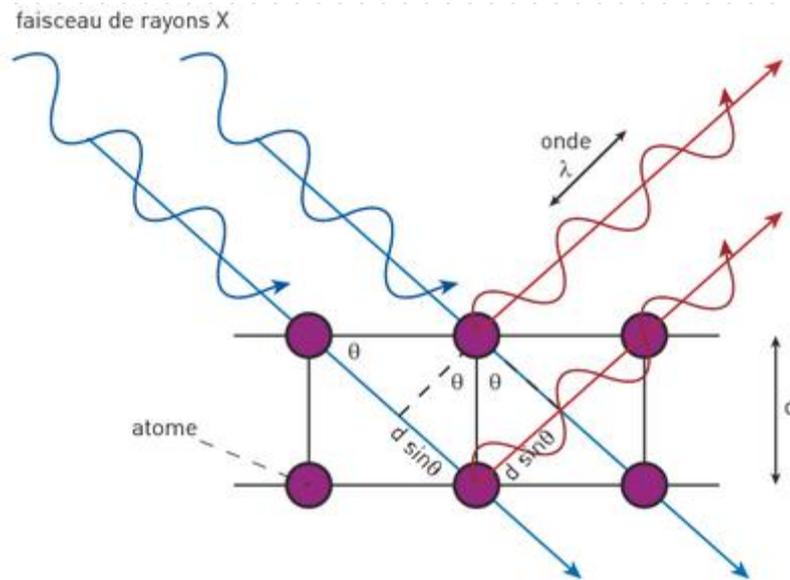
Avec :

$d_{hkl}$  : Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié. également appelé demi-angle de déviation en géométrie dite  $\theta$ - $2\theta$  ou diffraction symétrique).

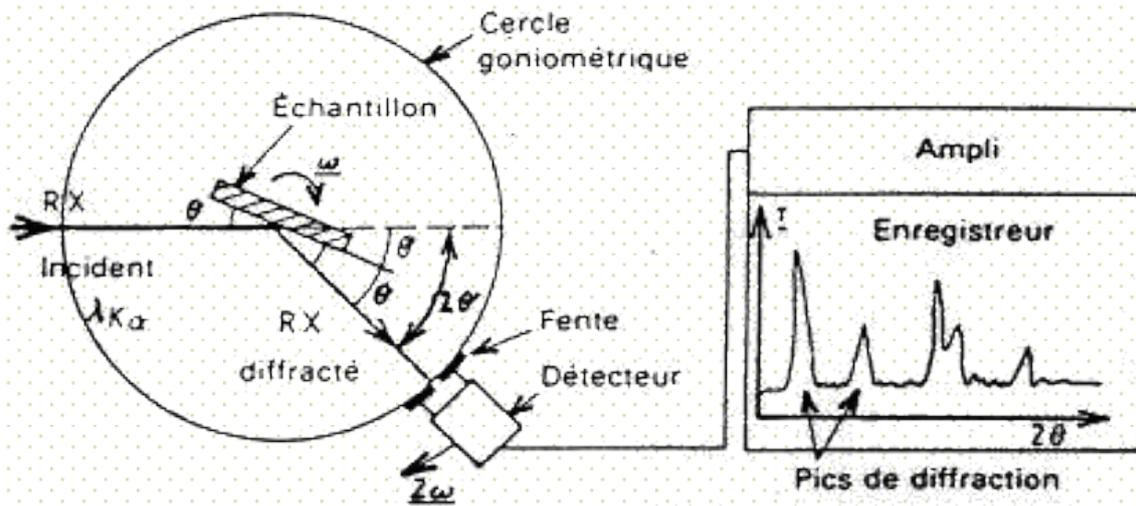
$n$  : Ordre de la réflexion.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X. du même ordre de grandeur que les distances sondées



**Figure II.5.** Principe de la diffraction des rayons X

Lors d’une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l’échantillon à analyser ( l’échantillon est en autour de l’axe du diffractomètre permet de faire varier l’angle d’incidence  $\theta$  entre la surface et la source fixe), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l’intensité en fonction de l’angle de diffraction  $2\theta$ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme (Figure II.6) Ce type d’appareillage permet, de par son principe de fonctionnement, de ne sonder que les grains dont les plans sont parallèles à la surface de l’échantillon.



**Figure II.6.** Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

### **Diffractomètre utilisé**

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est de type Brukers D8 Advance (Figure II.7), utilise le montage de BRAGG-BRENTANO avec une configuration  $\theta$ - $2\theta$  (thêta deux thêta), et la source utilisée est une Source (anticathode) de cuivre. utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre de longueur d'onde 0,15406 nm, un détecteur ponctuel à scintillation avec une plage d'acquisition entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . Avec une précision de pas allant jusqu'à  $0.01^\circ$ .

Ce diffractomètre permet également d'effectuer des analyses en incidence faible c.-à-d. configuration en incidence rasante, avec un angle d'incidence minimale de  $0.1^\circ$ , Dans ce cas, la position de l'échantillon et de la source sont fixes, et forment un angle très faible. Le détecteur, mobile, reçoit alors le faisceau diffracté par des plans non-parallèles à la surface. Dans le cas des couches minces, ce montage présente l'avantage d'analyser un plus grand volume diffractant, par rapport au montage  $\theta$ - $2\theta$ , car la profondeur sondée par les rayons X est plus importante.



**Figure II.7.** Diffractomètre Brukers D8 Advance

### **II.3.1.2. Le microscope électronique à balayage**

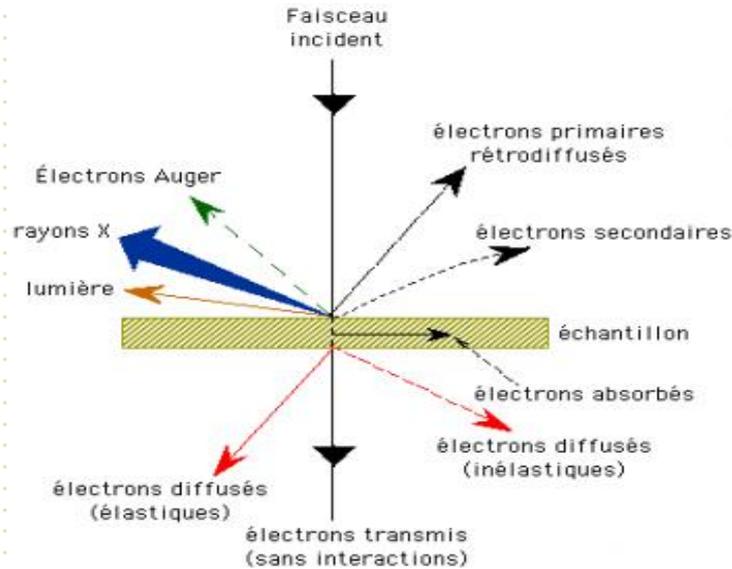
Le microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale.

#### **Principe**

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau.

Les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

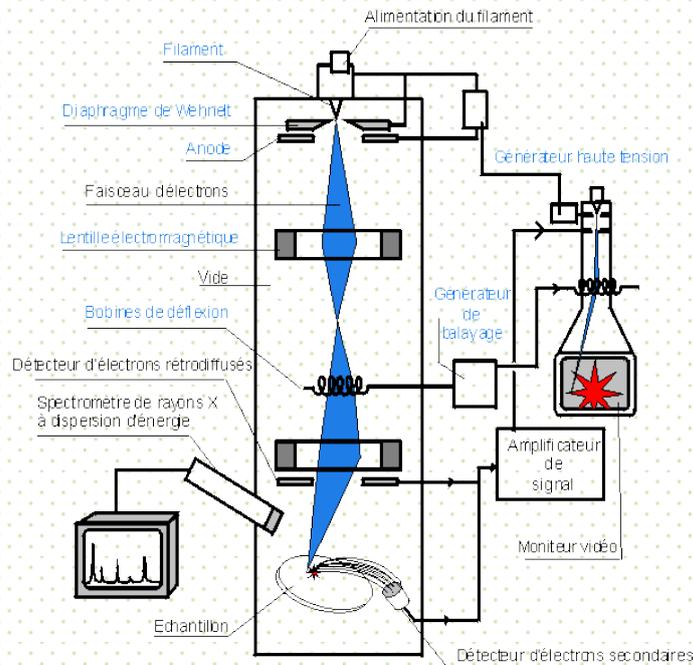
La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.



**Figure II.8.** L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon

**Fonctionnement du microscope électronique à balayage**

En principe un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétro-diffusés et un de photons de rayons X. (Figure II.9)



**Figure II.9.** Fonctionnement du microscope électronique à balayage

### **Les électrons secondaires**

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

### **Les électrons rétro-diffusés**

Les électrons rétro-diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

### **Les Rayons X (ou photons X)**

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon.

### **La formation de l'image**

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour

moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

### **Microscope électronique à balayage utilisé :**

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type JEOL JSM-6360 LV Scanning microscope (Figure II.10), de caractéristiques suivantes : une résolution maximale de 50nm, tension maximal 30KV, spectromètre de dispersion d'énergie de rayons X (EDX : Energy Dispersive X))



**Figure II.10.** Photographie du microscope électronique à balayage

### **II.3.1.3. Microscopie à force atomique (AFM)**

#### **Principe**

Le microscope à force atomique (AFM), s'inscrit dans le cadre de la microscopie à champ proche. Le principe des microscopies à champ proche repose sur l'interaction, contrôlée par une céramique piézo-électrique, entre une sonde de très petite dimension et la surface d'un échantillon. Dans le cas de l'AFM, c'est une pointe placée à l'extrémité d'un microlevier

(« *cantilever* » en anglais) qui balaye la surface et les force (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques... ) s'exerçant entre la pointe et la surface provoquent les déflexions du levier. Ces déflexions sont détectées par un système optique (Figure II.11). L'échantillon est monté sur un tube piézo-électrique qui permet des déplacements dans les trois dimensions de l'espace.

### **Les modes d'imagerie de l'AFM.**

Le microscope à force atomique est utilisé selon plusieurs modes de fonctionnement. Les techniques classiques (mode contact, non contact, tapping) permettent d'obtenir une topographie de la surface, tandis que d'autres mode permettent d'obtenir diverses informations sur les propriétés physicochimiques de l'échantillon (mode MFM, EFM, LFM....). Les résultats présentés dans ce travail ont été réalisés en mode vibrant ou "tapping", dans ce mode un élément piézoélectrique placé à la base du levier induit une vibration du levier à une fréquence proche de la fréquence de résonance de celui-ci.

### **Méthode de caractérisation.**

L'étude de l'image obtenue distingue deux étapes d'analyse :

- L'analyse qualitative**, ou l'on va comparer l'image de topographie (en 2D et en 3D), éventuellement l'image de déflexion (mode contact) ou de phase (mode tapping).
- L'analyse quantitative**, ou l'on va calculer à l'aide d'un logiciel de traitement d'image (WSxM) certaines caractéristiques de l'échantillon.

### **Détermination de la rugosité**

La rugosité est un paramètre statistique défini sur une ligne ou une aire. On s'intéressera plus particulièrement à l'écart quadratique de rugosité ( $R_q$ ,  $S_q$ ) qui est la moyenne de l'écart moyen.

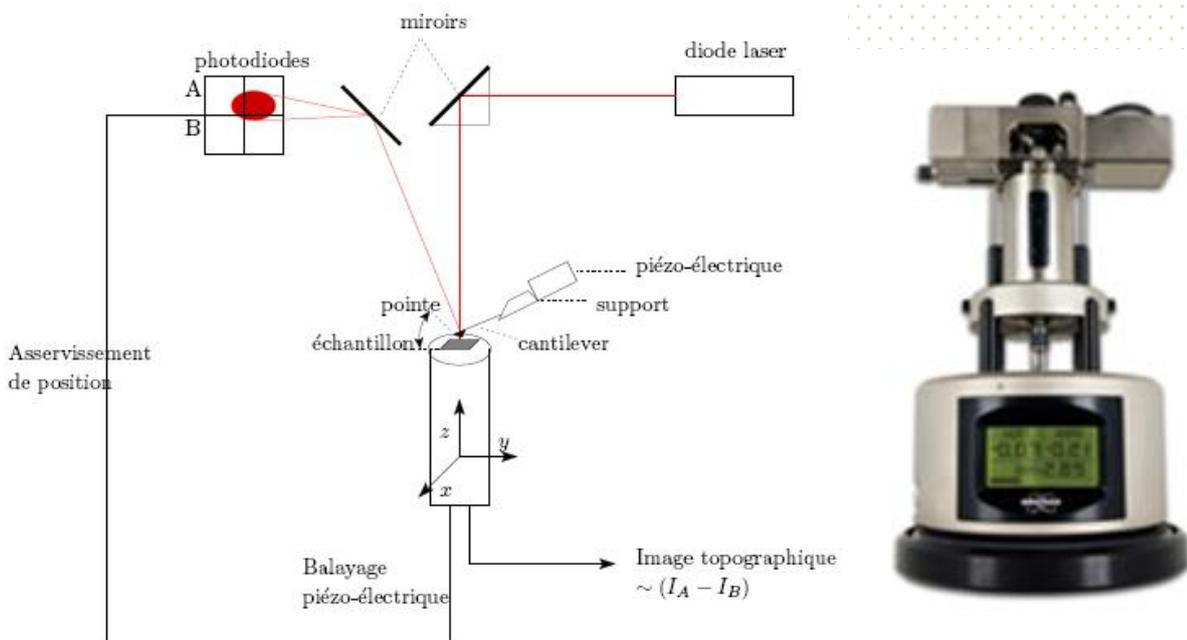
Un histogramme permettra aussi de répertorier le nombre d'évènements (c'est à dire le nombre de points scannés) situés à une altitude relative. Ces paramètres permettent de rendre compte de l'homogénéité de la surface de l'échantillon.

**Taille de grain :**

Par le biais d'une auto-corrélation de l'image on peut calculer la taille moyenne des grains (grain size) qui compose la surface de l'échantillon. La tache centrale de l'image convoluée correspond à une gaussienne dont la largeur à mi hauteur nous donne la taille moyenne d'un grain.

**Profil moyen**

On peut également mettre apprécier l'homogénéité d'un échantillon en traçant sur un graphique la topographie de celui-ci sur une ligne donnée.



**Figure II.11.** Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM) , et le microscope à force atomique utilisé

## **II.3.2. Caractérisations optiques**

### **II.3.2.1. Photoluminescence**

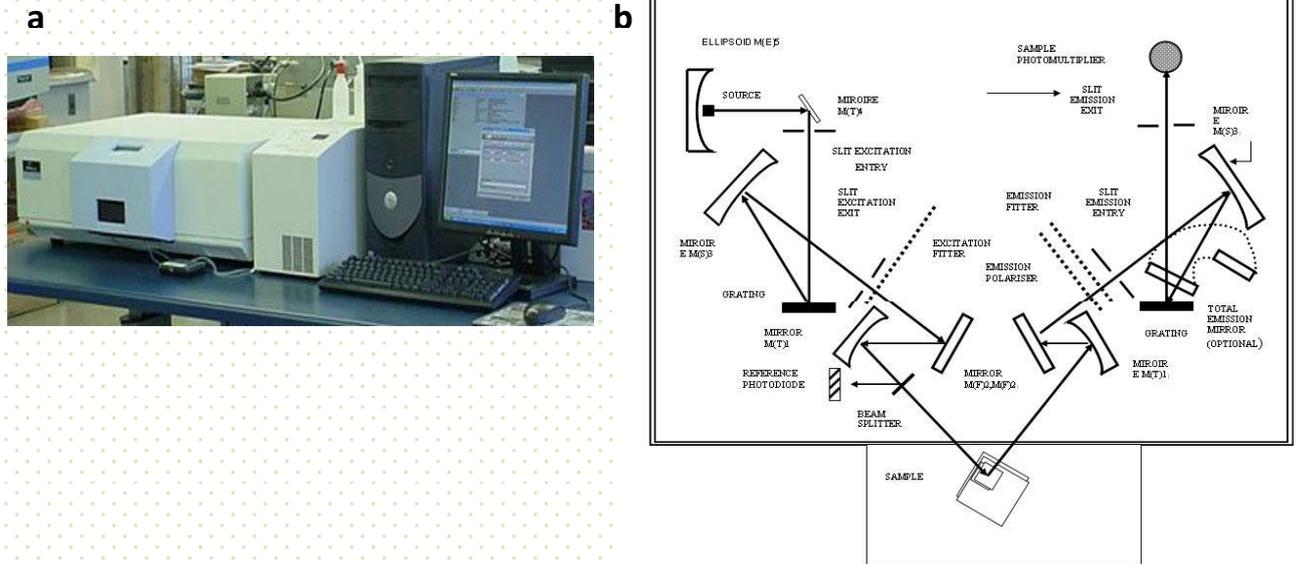
#### **Définition et principe :**

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), des rayons X (roentgenoluminescence ou luminescence X), des électrons accélérés (cathodoluminescence), des particules  $\alpha$ ,  $\beta$  (radioluminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence)

Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases: l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse: la fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation ( $t$  de l'ordre de  $10^{-8}$  s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long ( $t$  pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours).

#### **Spectromètre utilisé**

Les spectres d'émission ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B, la source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W, la longueur d'onde d'excitation utilisé est de 255nm. Le schéma optique de l'appareil est illustré sur la Figure II.12.



**Figure II.12.** Photographie (a) et Schéma optique (b) du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B.

### II.3.2.2. Spectroscopie Raman

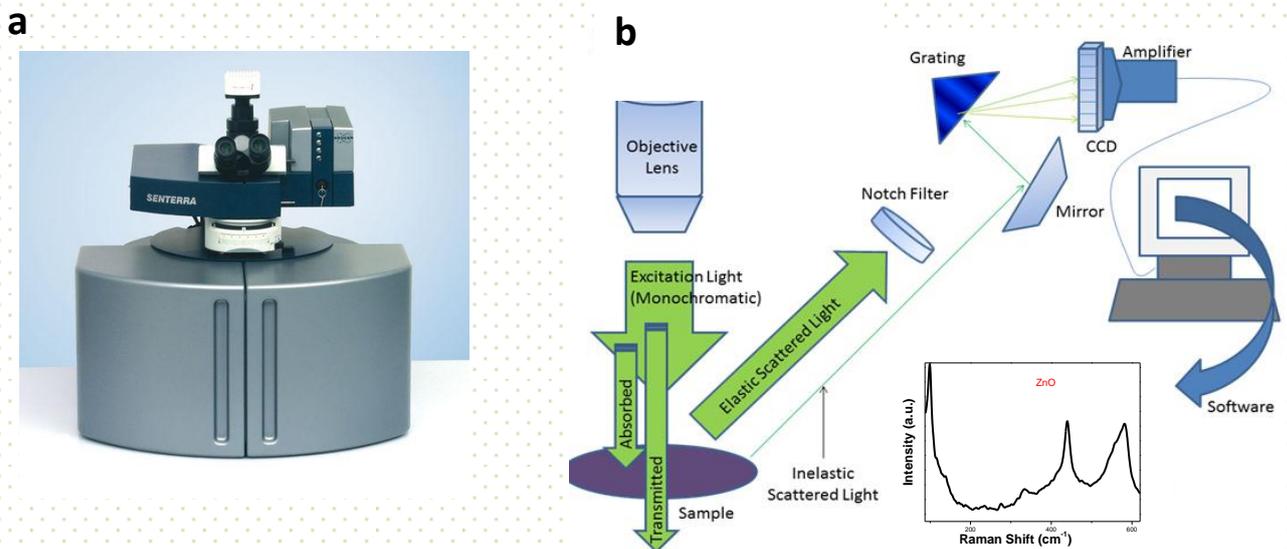
L'effet RAMAN a été découvert en 1928 par Sir Chandrasekhra Ventaka RAMAN (1888 1970) de nationalité indienne. Sir RAMAN a obtenu le prix Nobel de physique en 1930 pour ses travaux.

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse, largement employée pour étudier les modes de vibration du réseau cristallin. Technique non destructive basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique du matériaux à l'origine de la diffusion.

En principe un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence  $\nu_0$ , est focalisé sur l'échantillon à analyser (Figure II.13).

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée :

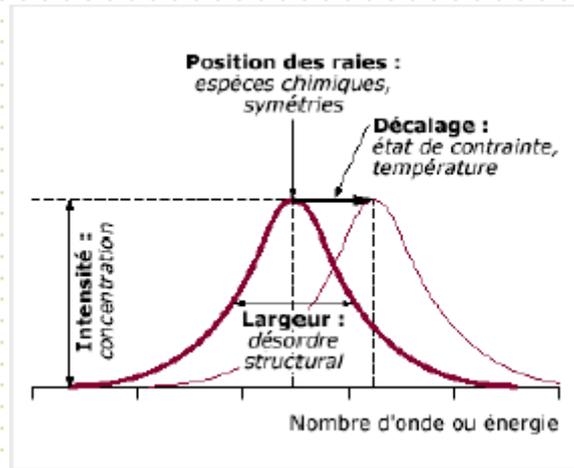
- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence  $\nu_0$  que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique),
- une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique) : elle représente environ 1 photon Raman pour  $10^8$  photons incidents. Toutes les photons diffusées de fréquences inférieures à  $\nu_0$  sont appelées diffusion Raman Stokes. Et les photons diffusées de fréquences supérieures à  $\nu_0$  sont appelées diffusion Raman Anti- Stokes.



**Figure II.13.** Photographie (a) Représentation schématique (b) d'un spectromètre Raman

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman. Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (Figure II.14) :

- la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon.
- la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon.
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce.
- le déplacement des pics est en fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.



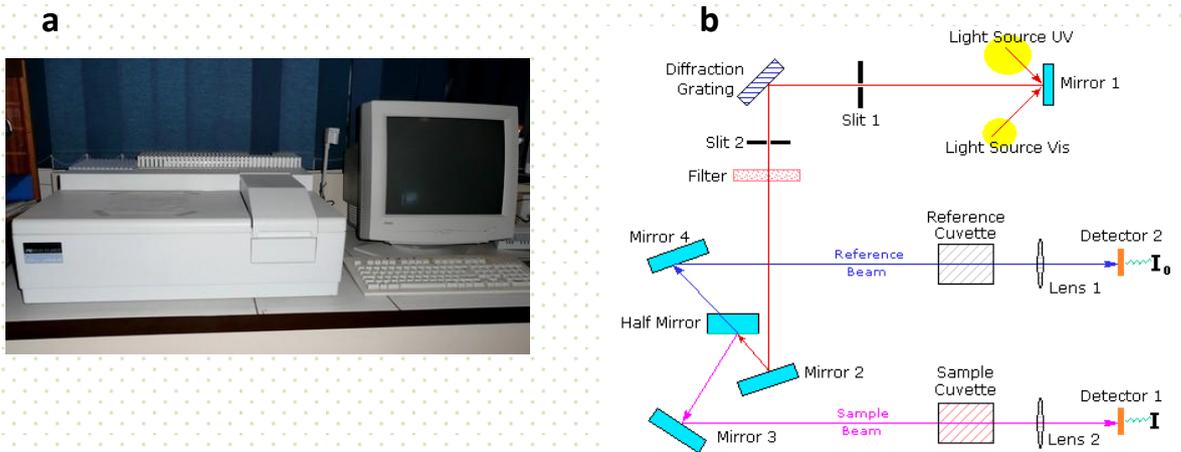
**Figure II.14.** Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman

Dans notre travail, l'excitation a été réalisée grâce à un laser de longueur d'onde 514 nm en utilisant un spectromètre Bruker SENTERRA. On comprend ainsi tout l'intérêt de ce type d'analyse dans le cadre du ZnO dopé cobalt et aluminium pour déterminer si des phases à base de dopant peuvent être présentes dans les films et observer l'influence de l'incorporation du cobalt et d'aluminium dans la structure.

### II.3.2.3 : Spectrophotométrie UV-Visible

La technique de spectrophotométrie UV-Visible est basée sur les propriétés de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optiques du matériau tel que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction.

Les spectres de transmittance optique des couches investis dans le cadre de notre travail ont été réalisés à température ambiante par un spectrophotomètre UV-Visible UV 3101 PC type Shimadzu, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 nm à 800 nm. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure (Figure II.15)

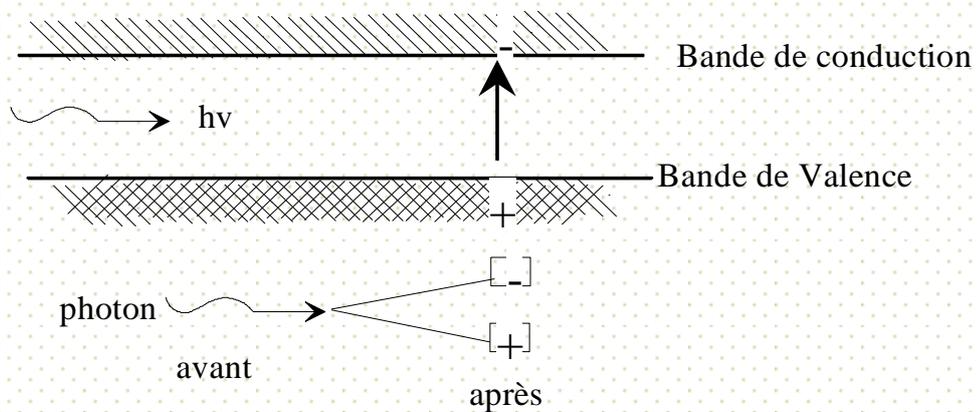


**Figure II.15.** Photographie (a), Représentation schématique (b) du spectrophotomètre UV-Visible

### II.3.3. Mesure de Photocourant ; Photodétection

#### Principe de la mesure

Cette technique est basée sur la détection d'un courant généré après irradiation de l'échantillon à l'aide d'une source de la lumière monochromatique où l'absorption des photons incidents génère des paires électron-trou. Le déplacement de ces porteurs est à l'origine du photocourant (Figure II.16)



**Figure II.16.** Principe de la photoconductivité

Dans le cadre de notre travail, les expériences de photocourant et photodetection ont été réalisées par un potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT302N piloté par un ordinateur qui enregistre les données avec un logiciel NOVA 1.10. La cellule et les électrodes sont reliées directement au AUTOLAB (Figure II.17). La cellule électrochimique est constituée d'une cellule en verre PYREX d'une capacité de 100 ml contenant un électrolyte (0,1 M KCl) dans lequel plongent les trois électrodes utilisées (travail, auxiliaire et référence) comme illustré dans la Figure. Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 05 orifices permettant le passage des trois électrodes.

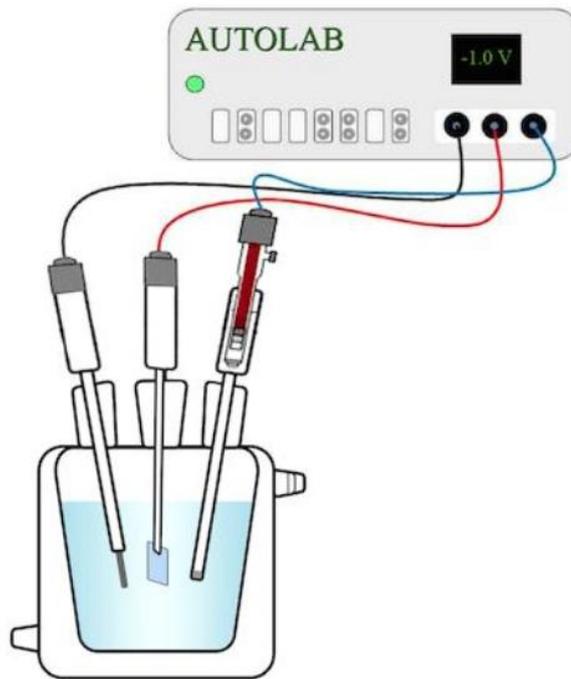
### **Les électrodes :**

Nous avons utilisé trois types d'électrodes :

- L'électrode de référence (ER) est au calomel saturé (ECS : Hg /Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /KCL) : Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25 °C est égal à 0.244 V/ENH.
- L'électrode auxiliaire (parfois aussi, appelée contre électrode) : électrode de Platine (Pt) pure à 99% et d'une surface de 0.6 cm<sup>2</sup>, elle assure le passage du courant dans le circuit électrique et sa mesure.
- Electrode de travail (ET) : les couches de ZnO élaborées constituent chacun à leur tour, l'électrode de travail.

### **Lumière incidente utilisée**

Les tests du photocourant des couches de ZnO ont été effectués avec une lampe UV caractérisé avec une longueur d'onde  $\lambda = 366$  nm.



**Figure II.17.** Représentation schématique du dispositif expérimental de photocourant

#### **II.4.Conclusion**

Nous avons élaboré des couches minces de ZnO pure, dopés cobalt ou aluminium avec différentes concentrations de dopants par la méthode sol-gel spin coating et déposés sur des substrats de verre. Afin d'étudier les différentes propriétés physiques de nos couches et leurs applications, différentes techniques d'analyse ont été utilisés tel que DRX, Raman, MEB et AFM. UV-Visible, photoluminescence. Des meures de photocourant, et de détection ont été réalisées afin d'utiliser nos couches dans des applications de photodetection et de photoconduction.

# **Chapitre III**

**Résultats expérimentaux :**

**Discussions et applications**

### III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques de nos couches minces.

Afin d'obtenir des couches minces de haute qualité avec des caractéristiques souhaitées, il est indispensable au préalable de maîtriser et optimiser les paramètres de dépôt, puis les caractériser par différentes techniques qui sont déjà décrits dans le deuxième chapitre. Ces caractérisations sont importantes car elles conditionnent directement les applications des échantillons élaborés. Pour cela et avant l'opération du dopage, nous avons élaboré plusieurs séries d'échantillons en variant la vitesse de rotation, le type du solvant, et le nombre de couches afin d'optimiser les paramètres de dépôt.

Et en fin nous avons ensuite étudié, discuté et comparé les propriétés des couches minces de ZnO pure, dopé aluminium ou cobalt élaborées.

### III.2. Caractérisation structurale des couches élaborées

Dans le but d'étudier la structure cristalline des couches minces élaborées, et pour obtenir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches déposées, la taille de grain et les paramètres de maille, nous avons procédé à l'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX).

#### III.2.1. Les couches minces de ZnO non dopé

La figure III.1. représente le diagramme de DRX d'une couche mince de ZnO non dopé. On observe d'après le spectre que le ZnO est bien cristallisé. ainsi que les différents pics de diffraction correspondent aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) de structure hexagonale wurtzite de ZnO polycristallin (Card. JCPDS N° 36-1451, Figure III.2.).

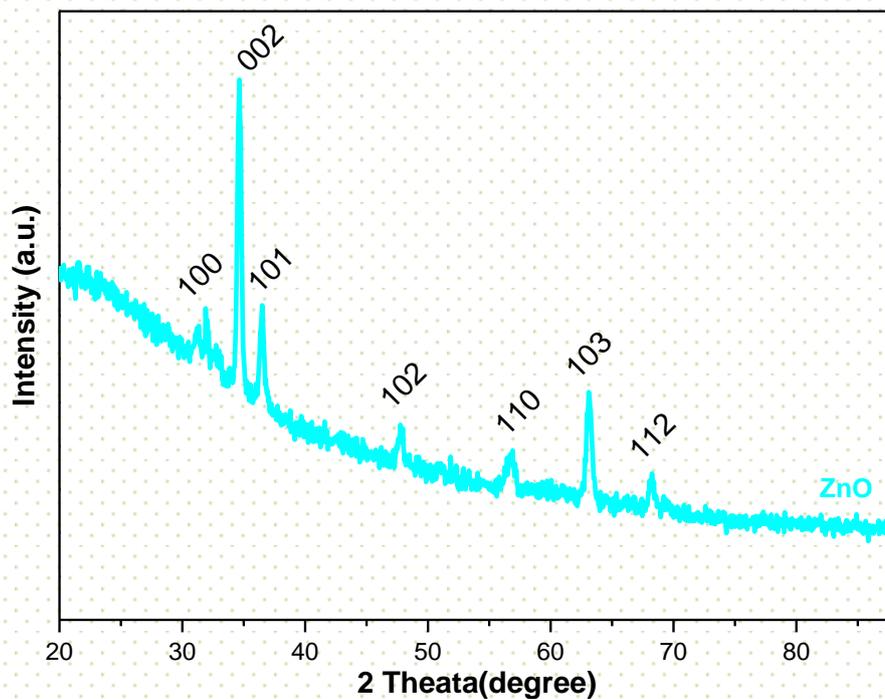
L'orientation préférentielle a été déterminée en utilisant un coefficient de texture TC (hkl) décrit par l'équation [134] :

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{1/N \sum_1^N I(hkl)/I_0(hkl)} \dots \dots \dots (III.1)$$

où  $I(hkl)$  est l'intensité relative mesurée d'un plan  $(hkl)$ ,  $I_0(hkl)$  est l'intensité standard du plan  $(hkl)$  (JCPDS data).

Un échantillon avec cristallites orientées de manière aléatoire présente un  $TC(hkl) = 1$ , tandis que les valeurs de  $TC(hkl)$  supérieures à 1 indiquent l'abondance de cristallites dans une direction  $(hkl)$  donnée.

Après le calcul des coefficients de texture, On remarque que la valeur la plus élevée de  $TC$  ( $TC = 1,5$ ) correspond au plan  $(002)$ , ce qui indique la croissance préférentielle (orientation préférentielle) suivant l'axe  $c$ , perpendiculaire au plan de la surface du substrat.



**Figure III.1.** Diffractogramme d'une couche mince de ZnO non dopé

36-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	2θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.283	100	1	0	1
Zincite, syn	47.580	23	1	0	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.653	32	1	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.: 1/lor.:	62.921	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	66.441	4	2	0	0
	68.925	23	1	1	2
	69.164	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.699	7	2	0	3
α: β: γ: Z: 2 mp:	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1
	98.720	4	1	1	4
	103.062	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F <sub>27</sub> = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
αα: ηαβ: 2.013 εγ: 2.029 Sign: + 2V:	116.428	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504	121.737	4	3	0	2
	125.367	1	0	0	5
	134.150	3	2	0	5
	136.752	1	1	0	6
Color: Colorless	138.758	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). c(l obs) = -0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0

Figure III.2. Fiche JCPDS de ZnO N° 36-1451

**Paramètres de maille**

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres **a** et **c** (figure I.8). Les paramètres de maille (a et c) des couches minces sont calculé en utilisant la formule suivante :

$$\sin^2 \theta = \lambda^2 / 4 [4/3(h^2 + hk + k^2)/a^2 + l^2/c^2] \dots \dots \dots (III.2)$$

où θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-Kα (λ = 1,5406 Å ), et h, k, et l sont les indices de Miller.

De cette formule, on peut déterminer les deux paramètres en prenant les positions de deux pics (100) et (002), on trouve

$$a = \lambda / \sqrt{3} \sin \theta_{100} \dots \dots \dots (III.3)$$

$$c = \lambda / \sin \theta_{002} \dots \dots \dots (III.4)$$

Avec un calcul basé sur le diagramme de XRD, nous avons trouvé les valeurs suivantes des paramètres de maille de ZnO pure

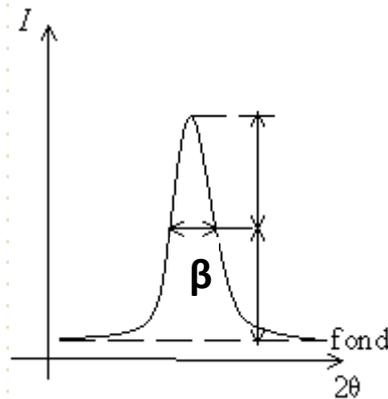
$$a = 3,249\text{Å} \text{ et } c = 5,200\text{Å}$$

### Taille de cristallites

Une cristallite est une partie de la matière qui a la même structure qu'un monocristal. La taille de cristallite **D** de film mince a été calculée à partir de spectre de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer[135] :

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta_{hkl} \dots \dots \dots (III.5)$$

où D est la taille de cristallite, K est une constante de valeur 0.9,  $\theta$  est l'angle de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{Å}$ ), et  $\beta$  est largeur à mi-hauteur(en anglais full width at half maximum FWHM) du pic de position  $\theta$  (Figure III.3.)



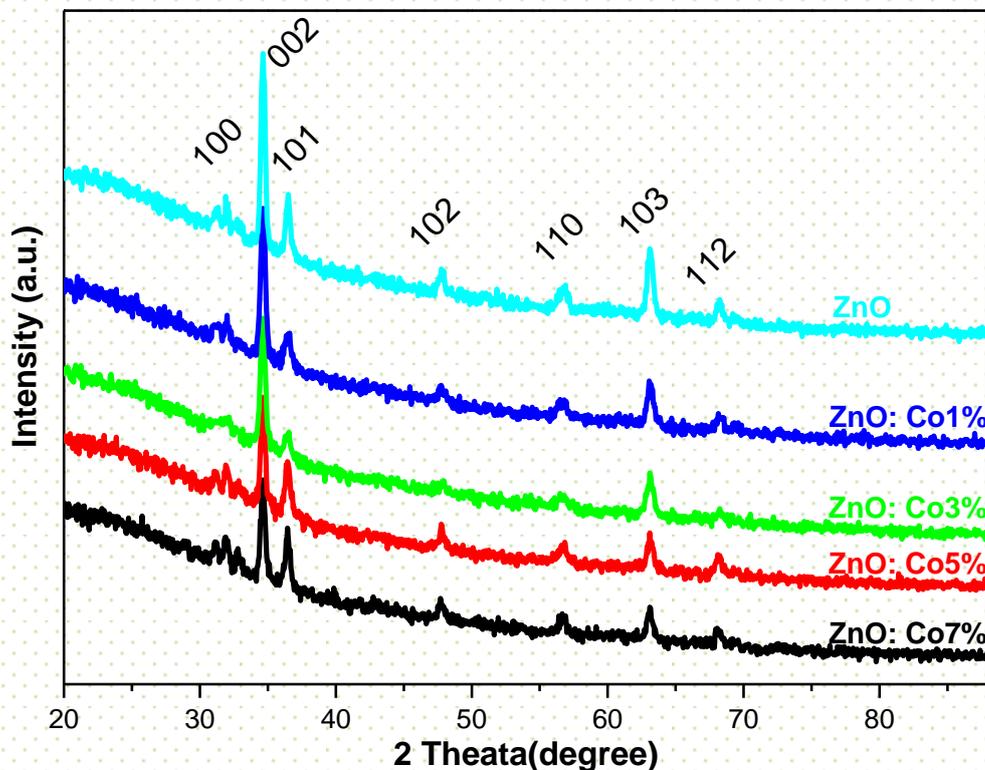
**Figure III.3.** Largeur à mi-hauteur  $\beta$  d'un pic de diffraction des rayons X.

Le pic le plus intense (002) a été utilisé pour estimer la taille de cristallite. La taille moyenne calculée de cristallite de film mince de ZnO pur est d'environ 24 nm. A noter que la taille de cristallite D est différente de celui obtenu à partir des images au MEB ou AFM. Ceci peut être expliqué par l'agglomération de cristallites pour former des grains.

### III.2.2. Les couches minces de ZnO dopé

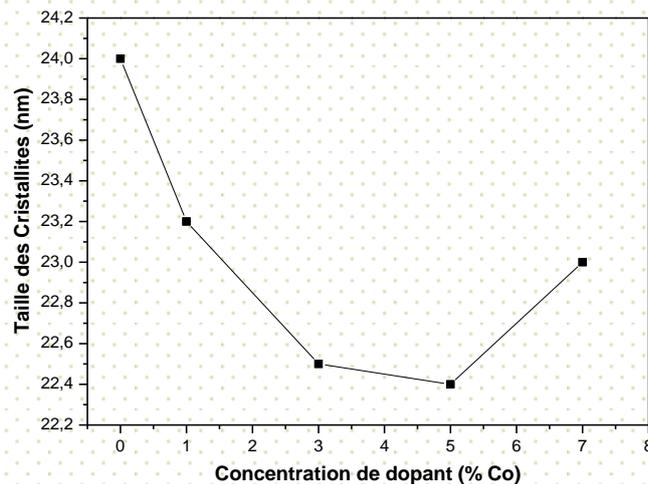
#### III.2.2.1. Les couches minces de ZnO dopé Cobalt (Co)

La figure III.4. représente les diagrammes de DRX des couches minces de ZnO non dopé et dopé Cobalt à 0, 1, 3, 5, 7% Co. Pour tous les films, nous constatons l'enregistrement de différents pics : (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), qui correspondent à la structure hexagonale wurtzite de ZnO, et aucune autre phase cristalline a été détecté. Ainsi que l'orientation préférentielle suivant l'axe c (plan (002)) pour tous les films. Le dopage a un effet négligeable sur les paramètres de maille, parce que le  $Zn^{+2}$  et le  $Co^{+2}$  ont des rayons ioniques comparables (0,06 nm et 0,058 nm respectivement), presque identique, indiquant que les ions  $Co^{+2}$  ont été systématiquement substitué les ions  $Zn^{+2}$  dans la structure des films. Comme nous allons également regardé dans les spectres, l'intensité des pics diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en cobalt, ce qui est dû à la dégradation de la qualité cristalline par la substitution des ions de  $Zn^{+2}$  par les ions de  $Co^{+2}$ . Des résultats similaires ont été observés par Caglar et al[ 31].



**Figure III.4.** Diffractogrammes des couches minces de ZnO dopé Cobalt (Co)

La taille des cristallites constituant les films a été estimée à partir de l'équation de Scherrer. La variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration de cobalt des films est représentée sur la figure III.5. Par rapport au film de ZnO non dopé, on remarque que la taille des cristallites des films dopés diminue légèrement avec le dopage en cobalt.



**Figure III.5.** Variation de la taille des cristallites des couches minces de ZnO dopé en fonction de la concentration de dopage en Cobalt (Co)

### III.2.2.2. Les couches minces de ZnO dopé Aluminium (Al)

La figure III.6. représente les diagrammes de DRX des couches minces de ZnO non dopé et dopé Aluminium à 0, 1, 3, 5, 7% Al. On remarque que tous les pics de diffraction correspondent à la structure hexagonale wurtzite de ZnO, et aucun autre pic correspond à l'impureté d'aluminium ou oxydes d'aluminium à été enregistré. Ceci confirme l'incorporation substitutionnels des ions d'aluminium ( $Al^{+3}$ ) dans les sites de  $Zn^{+2}$ . Tous les films bien orienter préférentiellement suivant l'axe c ( plans (002)). L'intensité des pics de diffraction est légèrement diminué avec l'augmentation de la teneur en Al, ce qui indique que la cristallinité du film est détériorée. Ceci est dû à la formation des contraintes par l'incorporation substitutionnels des ions  $Al^{+3}$  dans les sites de  $Zn^{+2}$ [113-114].

On constate dans la figure III.7, la diminution de la taille des cristallites des films ( du 25 nm au 17 nm) lorsque la concentration d'aluminium (Al) augmente, en raison de la substitution des atomes plus petits (Al) dans les sites de Zn dans le réseau de ZnO [11, 113-120 ]

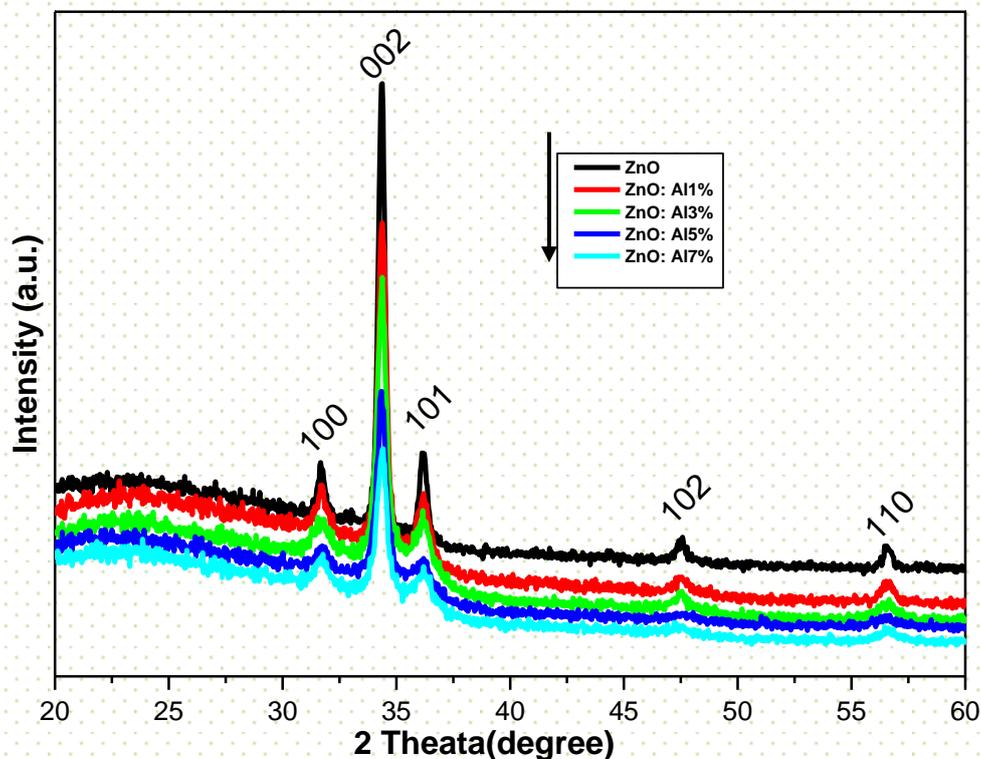


Figure III.6. Diffractogrammes des couches minces de ZnO dopé Aluminium (Al)

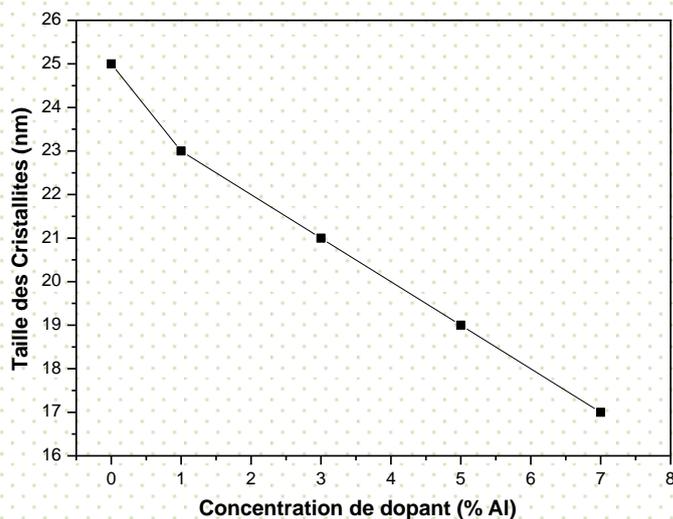
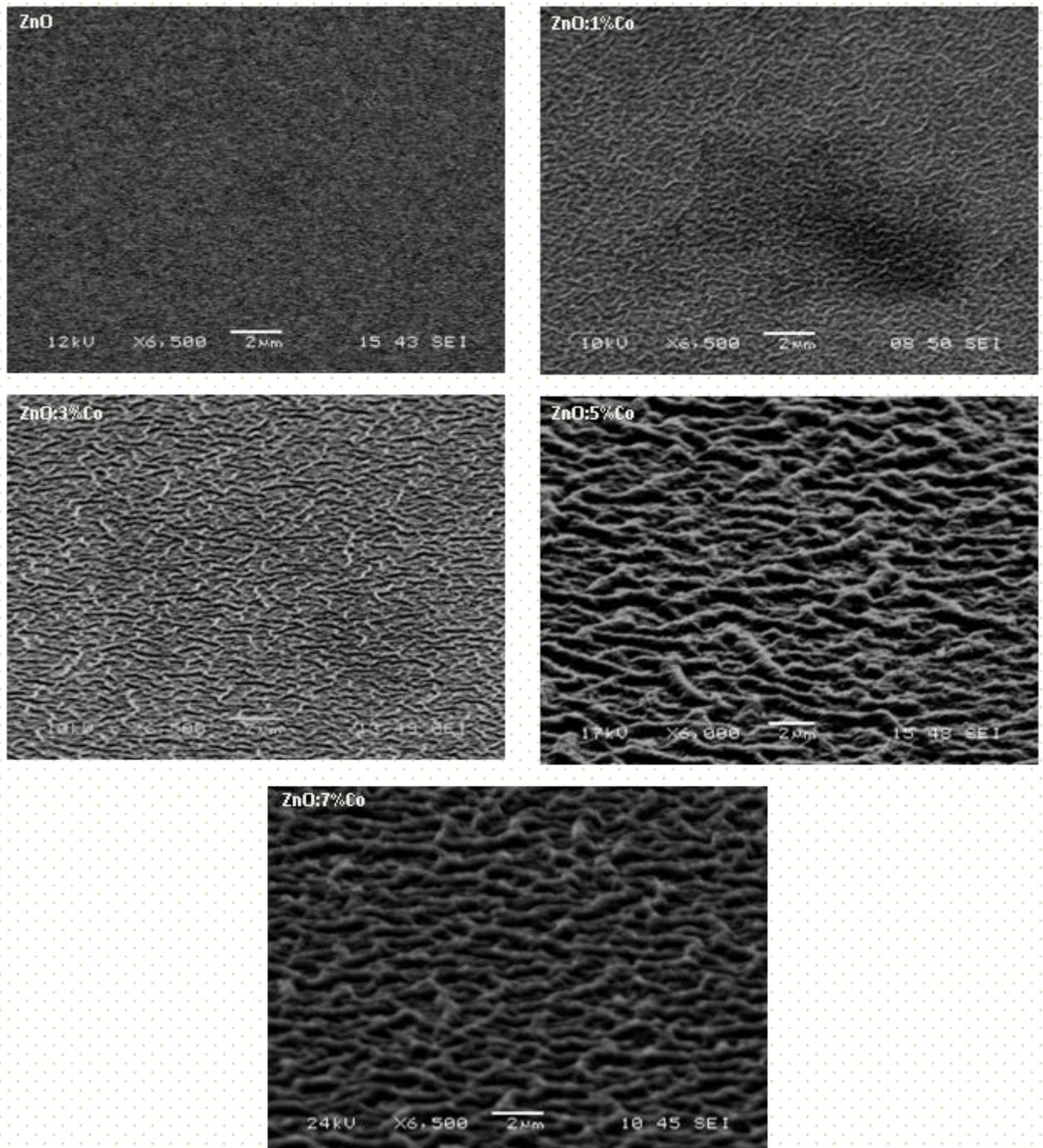


Figure III.7. Variation de la taille des cristallites des couches minces de ZnO dopé en fonction de la concentration de dopage d'aluminium (Al)

### III.3. Caractérisation des couches élaborées par microscopie électronique à balayage (MEB) + (EDX)

La figure III.8 montre les images MEB pour des couches minces de ZnO non dopé et dopé Co à 1%, 3%, 5% et 7%.

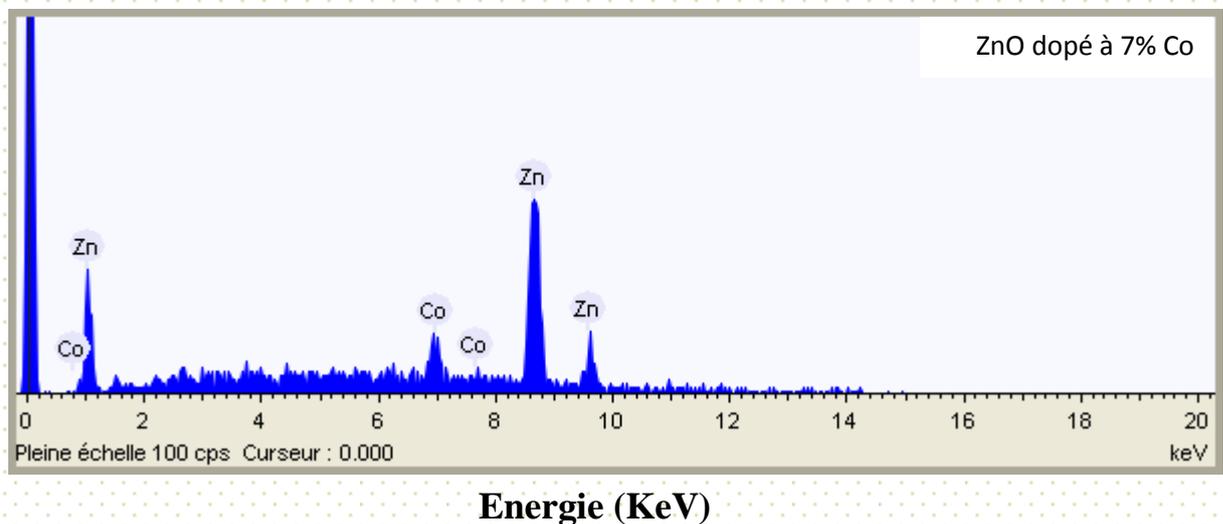


III.8. Images MEB des couches minces de ZnO non dopé et dopé Co à 1%, 3%, 5% et 7%.

Les images MEB révélées des films, montrent que le film mince de ZnO non dopé présente une surface lisse et uniforme avec des petits grains de ZnO. Tandis que les surfaces des films de ZnO dopés ont une structure de réseau de rides, et cette morphologie semble être plus claire et dense lorsque la concentration de cobalt augmente.

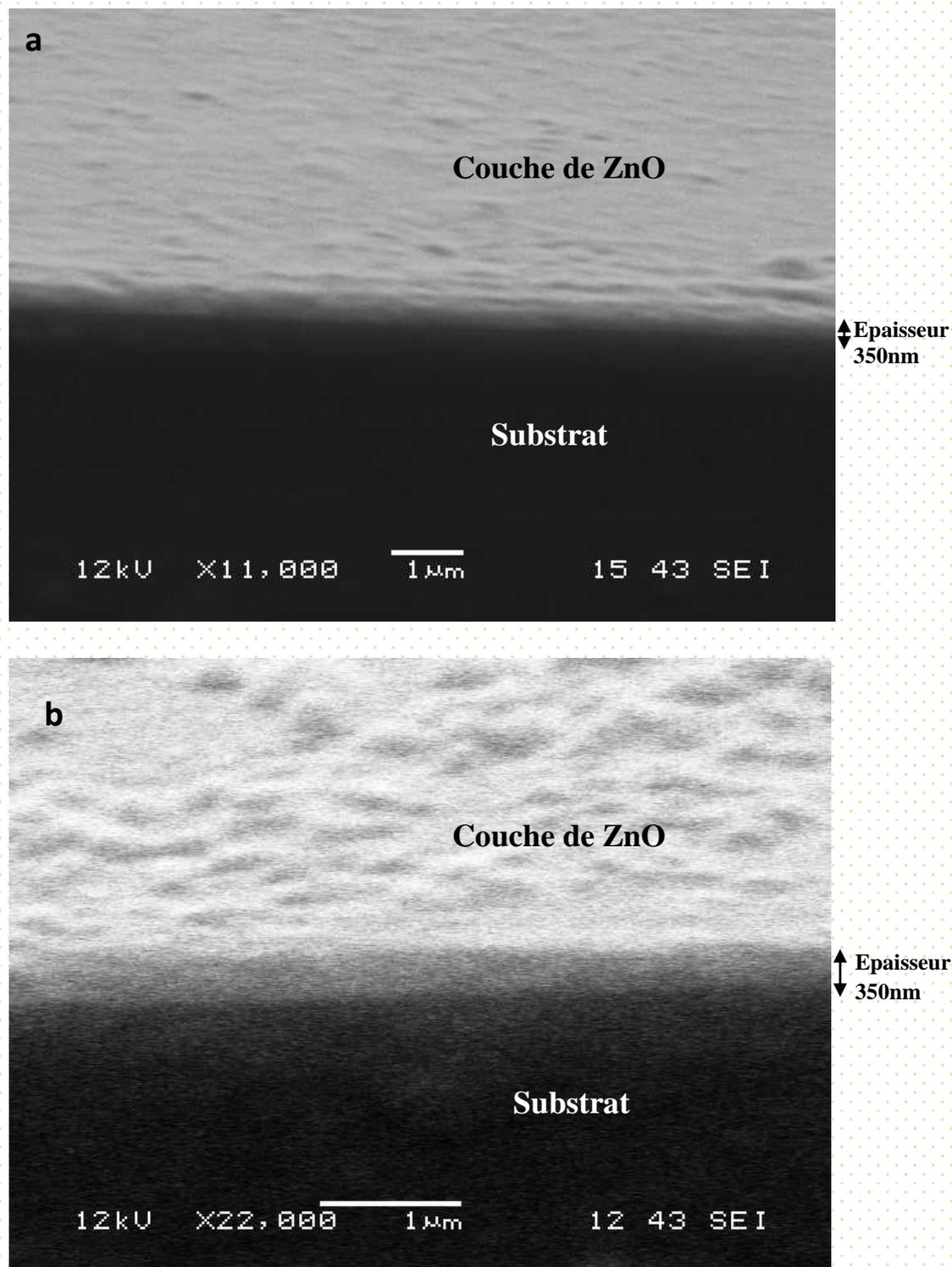
En général, les surfaces des films minces du sol-gel ZnO présentent une structure de réseau de rides, et sont influencées par l'incorporation de dopants [136-137]. Chuthanunni et al [138] indiquent que l'incorporation des ions de Cobalt Co dans les couches minces de ZnO synthétisé par sol-gel, modifie la morphologie de surface de la surface granulaire à une structure de réseau ridé, en raison des impuretés plus incluses dans le cristal de ZnO, ce qui entraîne une plus de défauts dans la structure. Dans cette étude, la morphologie de la structure observée dans les films de ZnO dopés Co peut être attribuée au fait que le dopant Co, favorise la nucléation et la croissance dans certaines directions de façon aléatoire.

La mesure par l'EDX a été effectuée pour confirmer la présence de Co et la pureté des films. La figure III.9 montre le spectre EDX du film de ZnO dopé à 7% de Co, et confirme la présence de cobalt dans les films de ZnO. Il peut être vérifié du résultat de EDX que le Co est incorporé réellement et avec succès dans les films de ZnO dopés.



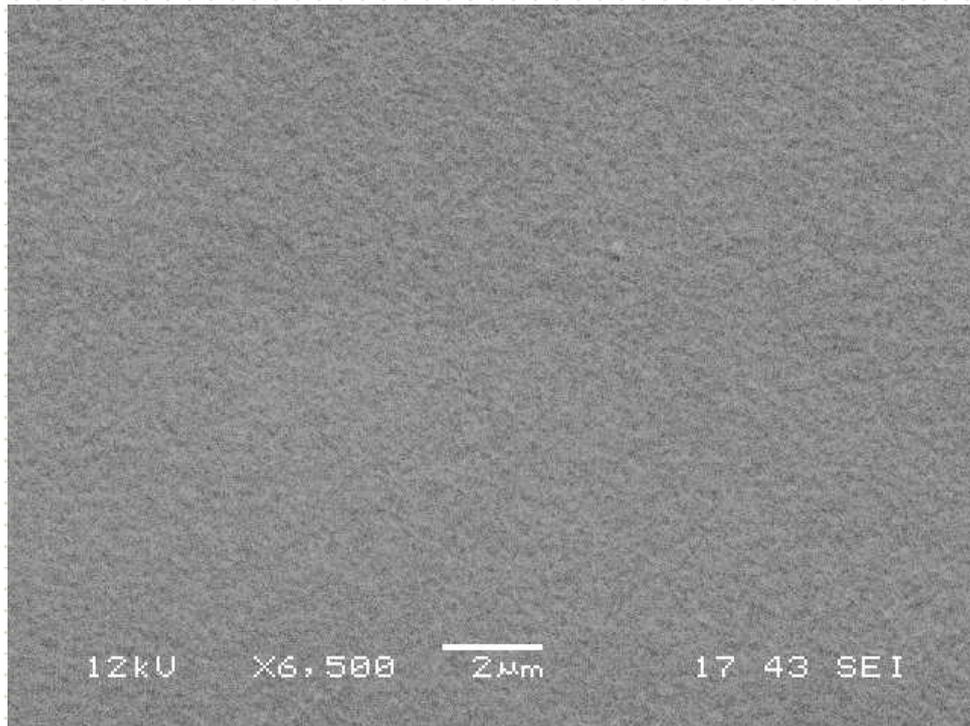
**Figure III.9.** Spectre EDX du film de ZnO dopé à 7% de Co

Les images par MEB permettent également de visualiser et de mesurer l'épaisseur des couches déposées comme le montre Figure III.10 les épaisseurs de toutes nos couches sont d'environ 350nm.



**Figure III.10.** Vue latérale montrant l'épaisseur des couches :  
(a) ZnO non dopé, (b) ZnO dopé Co à 3%

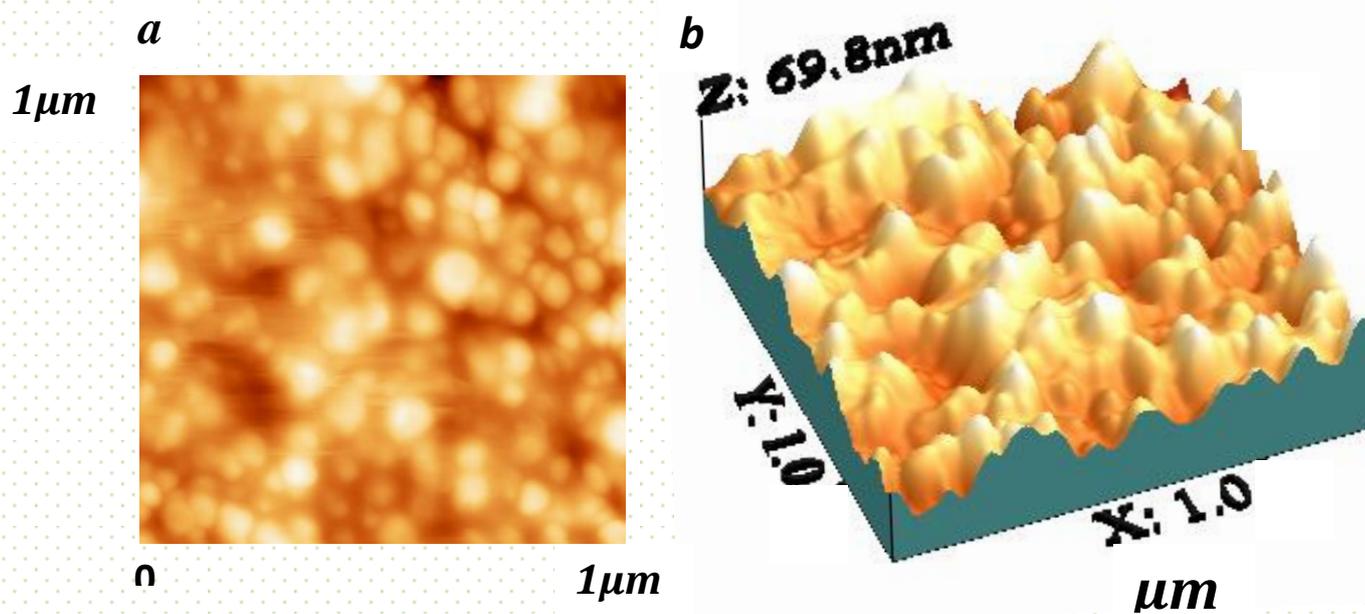
La figure III.11 montre l'image MEB pour une couche mince de ZnO dopé Al à 3%. L'image de film a révélé que la surface est lisse et uniforme avec des petits grains de ZnO.



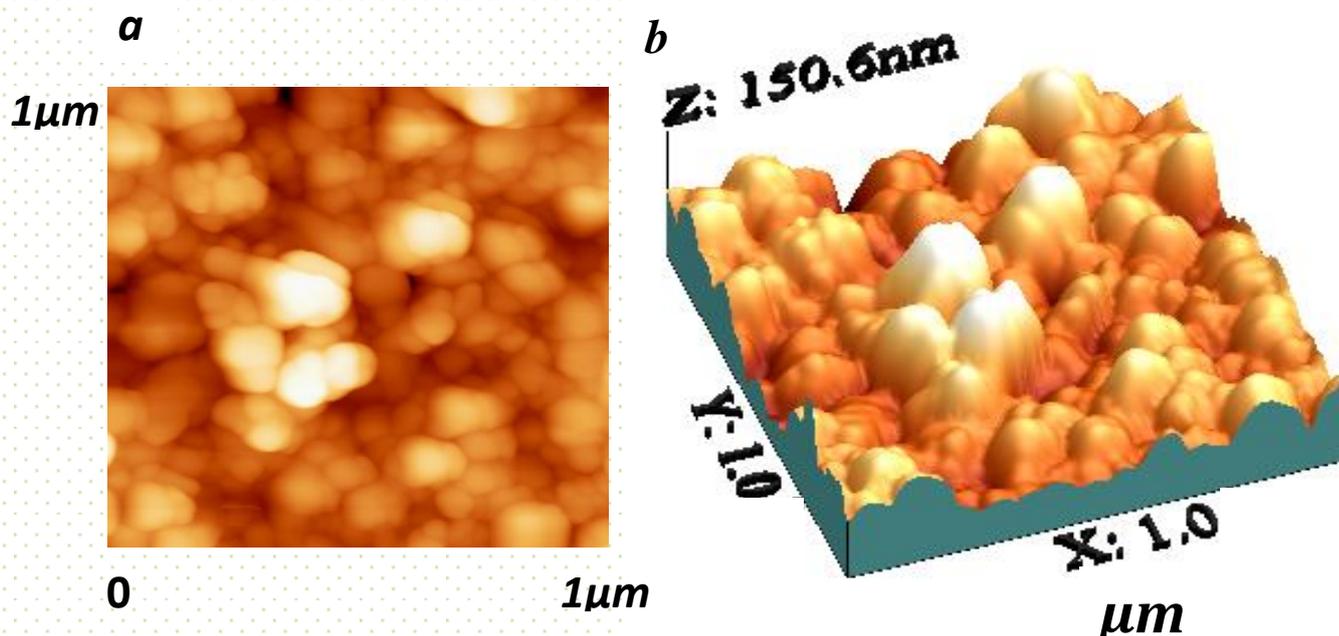
**III.11.** Image MEB d'une couche mince de ZnO dopé Al à 3%

#### **III.4. Caractérisation des couches élaborées par microscopie à force atomique (AFM) - Topologies des couches.**

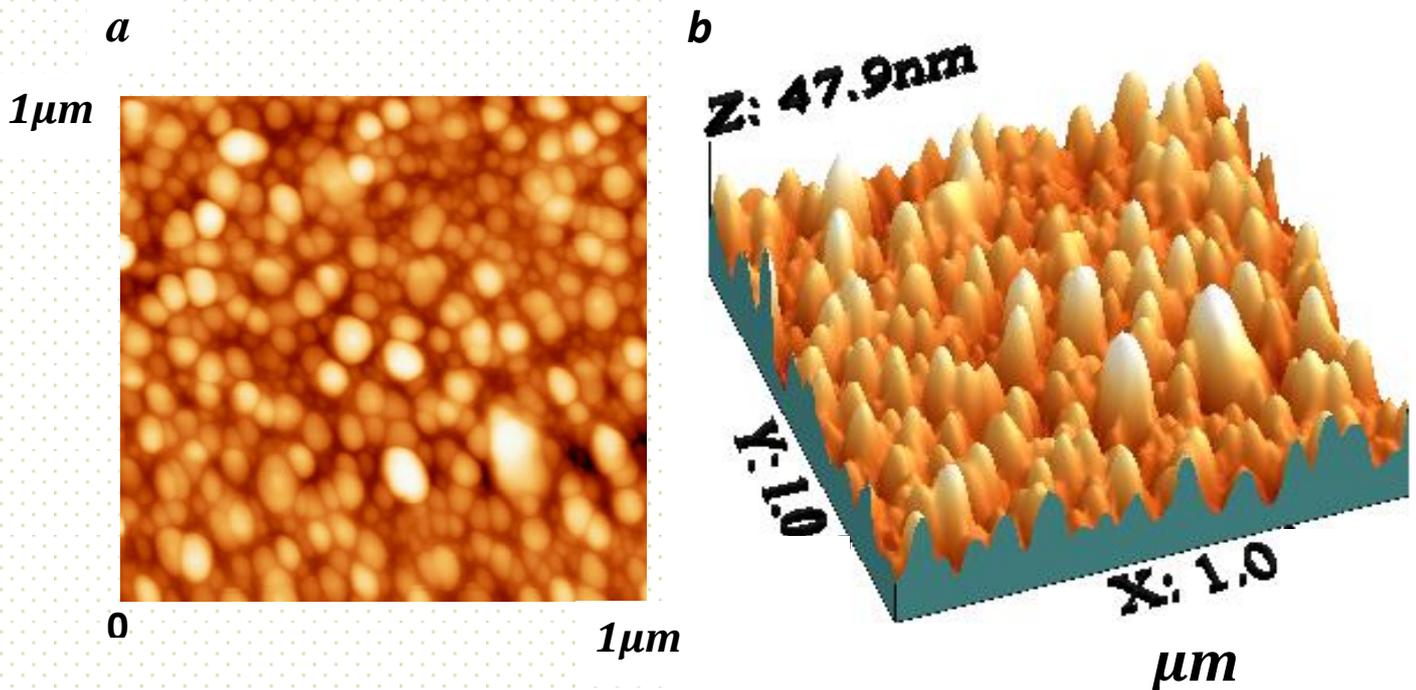
Les figures III.12, III.13 et III.14 représentent les images AFM en mode tapping (2D (a) et 3D (b)) de surface ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) des films minces de ZnO non dopé et dopé Cobalt à 3% et aluminium à 3% respectivement. La figure III.15 montre la distribution des altitudes des grains de trois films.



**Figure III.12.** Images AFM en mode tapping (2D (a) et 3D(b)) de surface ( $1 \times 1\mu\text{m}^2$ ) de film mince de ZnO non dopé

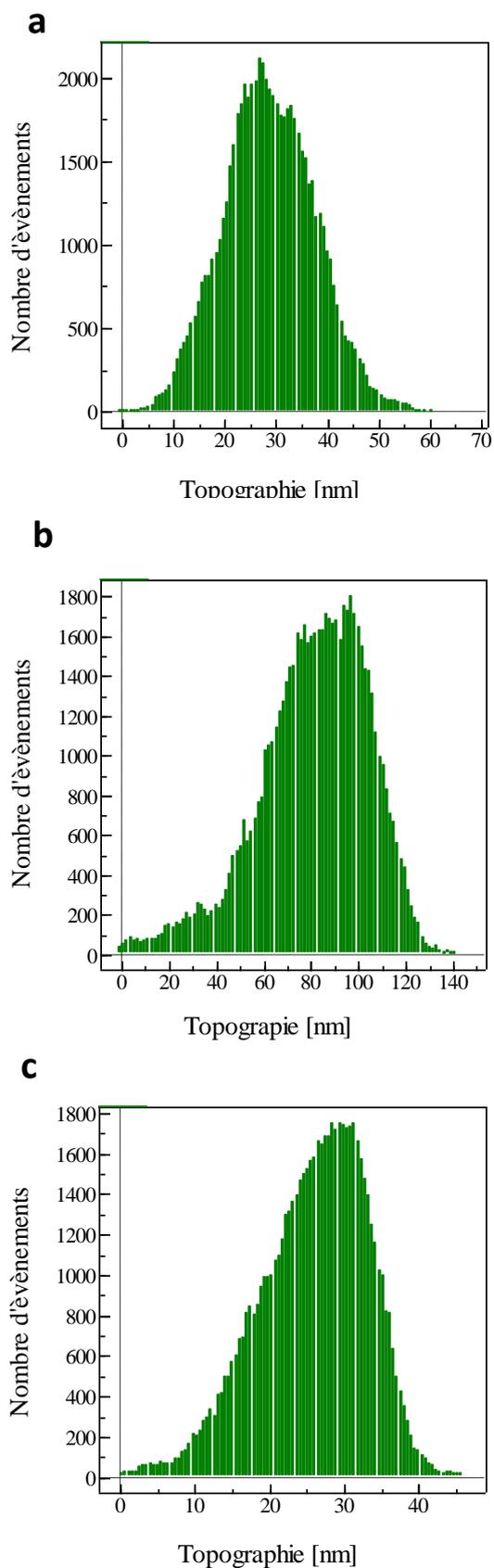


**Figure III.13.** Images AFM en mode tapping (2D (a) et 3D (b)) de surface ( $1 \times 1\mu\text{m}^2$ ) de film mince de ZnO dopé Cobalt à 3%.



**Figure III.14.** Images AFM en mode tapping (2D (a) et 3D (b)) de surface ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de film mince de ZnO dopé Aluminium à 3%.

Les images AFM des films de ZnO non dopé et dopé Co et Al montrent que les trois dépôts présentent une morphologie cristalline semblable constituée de grains plus ou moins identiques. La caractérisation par AFM donne également la valeur de la rugosité de la surface des couches analysée. L'estimation de la rugosité révèle l'influence du dopage. Les valeurs de la rugosité des couches de ZnO non dopé, dopés Co et Al à 3% sont, 9nm, 23nm et 7nm respectivement. la rugosité a tendance à augmenter lorsque on dopé par le cobalt. Cette tendance est également perçue sur la distribution des altitudes des grains analysées à partir des images AFM. On peut constater que la distribution tend à s'étaler vers des valeurs plus élevées : 150nm. Ceci confirme les résultats de la microscopie à balayage. En effet une surface rugueuse du film montre un intérêt pour certaines applications telles que les cellules solaires par exemple. En effet, une surface rugueuse permet de convertir plus efficacement la diffusion de la lumière et de ce fait permet d'avoir des cellules plus performantes. La plus faible rugosité de la surface est obtenue pour le film dopé à aluminium, Cette valeur de rugosité est inférieure à celle obtenue sur le film non dopé où la distribution des altitudes des grains tend à s'étaler vers des valeurs plus basses : 47nm , ceci confirme l'amélioration de la surface des couches par le dopage en l'aluminium.



**Figure III.15.** Répartitions du nombre de points scannés en fonction de leur altitude (histogramme) de ZnO non dopé (a), dopé Co à 3% (b) et dopé Al à 3% (c).

### III.5 : Caractérisations optiques des Couches élaborées

#### III.5.1. Les couches minces de ZnO dopé Cobalt (Co)

##### III.5.1.1. La transmittance

La figure III.16 représente une photographie des couches minces de ZnO non dopé et dopé cobalt. Le film mince de ZnO non dopé est incolore et transparent, tandis que les films minces de ZnO dopé cobalt sont transparents avec une légère teinte verte, qui devient plus sombre lorsque on augmente la concentration de Co. Les spectres de transmittance optique à température ambiante des couches minces dans la gamme de 300-800 nm sont présentés dans la figure III.17. Il a été observé que la transmittance moyenne a diminué de 97 à 72% dans la gamme de visible avec l'augmentation de la concentration de cobalt. Nous distinguons clairement une forte augmentation de l'absorption aux alentours de 3.3 eV. C'est le seuil d'absorption qui correspond aux transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction. En outre, un décalage vers le rouge (hautes longueurs d'ondes) de seuil d'absorption a été observé dans les films minces dopés.

Comparé avec le film de ZnO non dopé, trois bandes d'absorption dans la région visible à 563 nm, 610 nm et 660 nm apparaissent dans le spectre des films minces de ZnO dopé cobalt et les intensités de ces bandes augmentent avec la concentration des ions de dopant de Co. Ces pics d'absorption sont attribués aux transitions d-d sous champ cristallin tétraédrique de l'état fondamental  $^4A_2$  vers les états de plus haute énergie de  $Co^{+2}$  ( $d^7$ ) [139-140] figure III.18 :

$$^4A_2(F) \rightarrow ^2E(G), \quad ^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P), \quad ^4A_2(F) \rightarrow ^2A_1(G)$$

L'observation de ces transitions dans les spectres de transmission confirme que les ions de  $Co^{+2}$  se substituent au  $Zn^{+2}$  dans les sites tétraédriques de ZnO.



**Figure III. 16.** Photographie des couches minces de ZnO non dopé et dopé cobalt

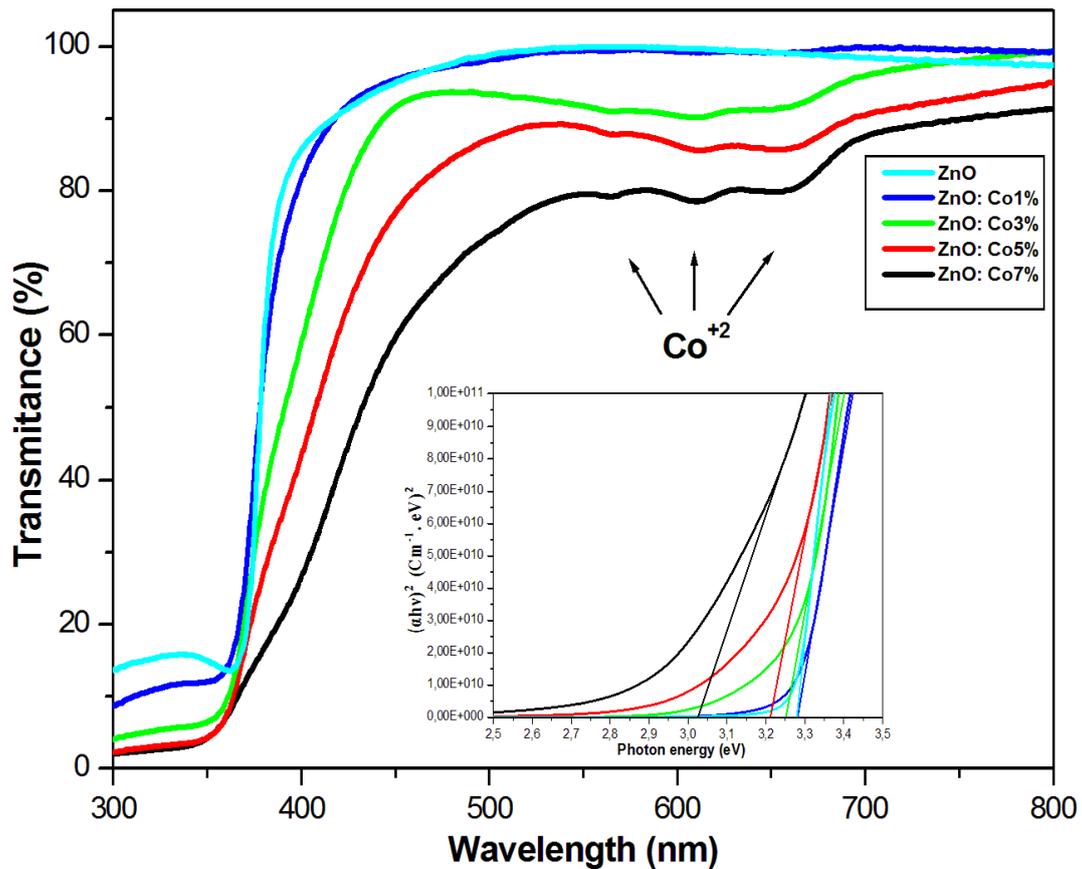


Figure III. 17. Spectres de transmittance de films minces de ZnO non dopé et dopé cobalt avec différentes concentration et leurs bandes interdites.

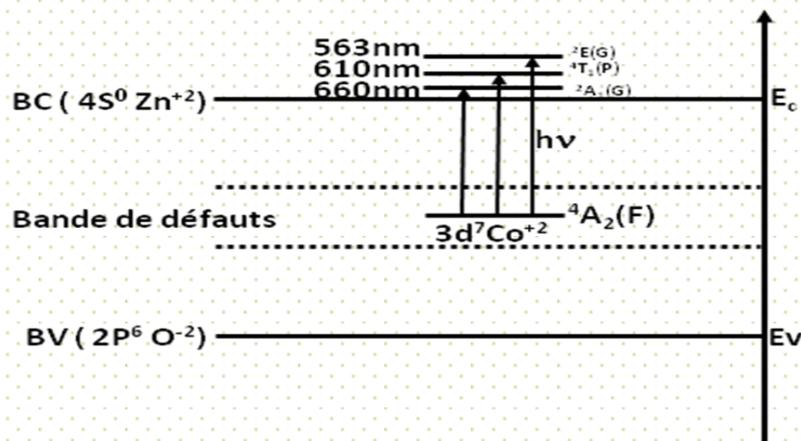


Figure III.18. Structure de bande du ZnO dopé Cobalt

Afin d'évaluer la valeur de la largeur de bande interdite ( $E_g$ ), nous avons utilisé la relation[28 ,141] :  $(\alpha hv)^2 = C (hv - E_g)$ .....(III.6)

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $C$  est une constante et  $h\nu$  est l'énergie de photon. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  des films a été calculée à partir de la transmittance en utilisant l'équation :

$$\alpha = -1/d \ln T \dots \dots \dots (III.7)$$

où  $T$  est la transmittance et  $d$  est l'épaisseur du film. La largeur de la bande a été déterminée par extrapolation de la région linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de photon  $h\nu$ . (l'insert de la Figure III.17).

Comme le montre l'insert de la Figure III.17 l'énergie de la bande interdite diminue de 3,28 à 3,02 eV avec l'augmentation de la concentration de cobalt. Ce décalage du gap vers le rouge (basses énergies) est largement été reporté dans la littérature [28, 141-142 ], qui peuvent être attribués à l'interaction d'échange de sp-d entre les électrons de bande du semiconducteur et les électrons localisées de d des ions  $Co^{+2}$  qui sont en substitution des ions  $Zn^{+2}$ .

### III.5.1.2. La spectroscopie Raman

Comme nous avons vu précédemment, par diffraction des rayons X, et jusqu'à la concentration de 7% en cobalt les paramètres de maille restent constants et nous ne détectons pas de seconde phase d'oxyde. Nous avons utilisé la spectroscopie Raman, concéderai comme un outil sensible pour étudier la structure microscopique, détection des phases secondaires et explorer l'influence de l'impureté de dopage.

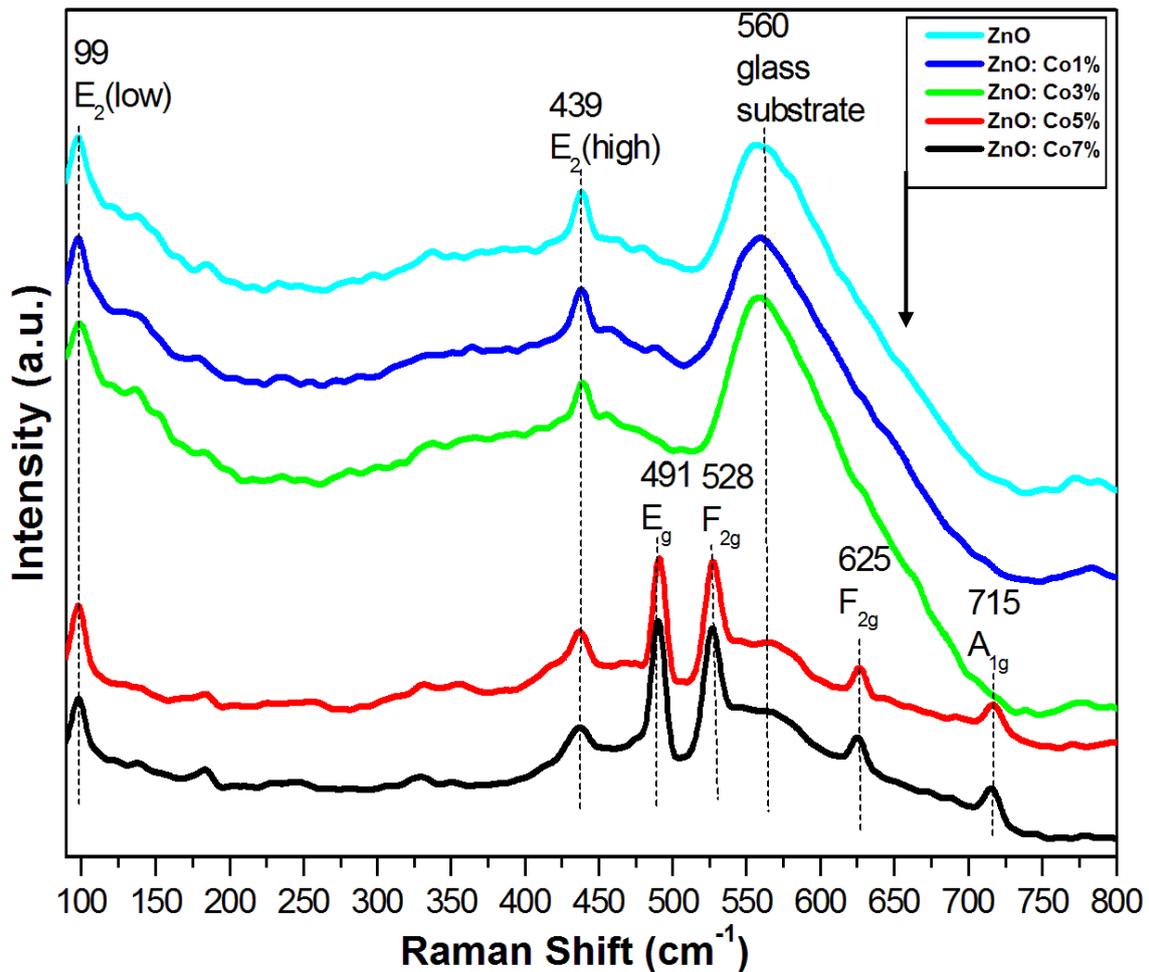
La structure wurtzite du ZnO a six phonons optiques sont actifs au Raman :

$$E_{2L} + E_{2H} + A_{1T} + A_{1L} + E_{1T} + E_{1L}$$

Où  $E_2(\text{low})$  dont le mode basse fréquence est assimilé aux vibrations du sous réseau de zinc. Tandis que le mode de haute fréquence  $E_2(\text{high})$  est attribué aux vibrations des oxygènes [142-144 ] Les différents spectres Raman à température ambiante des films minces de ZnO dopé en Cobalt sont représentés sur la figure III.19 et le tableau III.1 rassemblé les fréquences de différents modes des phonons pour nos films de ZnO.

Pour tous les films, deux modes Raman ont été observés à 99 et 439  $cm^{-1}$ , Ces modes sont assignées à des modes de  $E_{2L}$  et  $E_{2H}$  respectivement pour la structure wurtzite de ZnO [ 145-146].

En comparaison avec les modes de vibration des films d'une faible concentration de Co (0, 1, 3%) quatre nouveaux modes de vibration centrées à 491, 528, 625 et 715  $\text{cm}^{-1}$  sont observées pour les films dopés à 5 et 7% Co. qui sont correspondent à des modes des phonons de  $E_g$ ,  $F_{2g}^{(1)}$ ,  $F_{2g}^{(2)}$ , et  $A_{1g}$  de phase  $\text{Zn}_y\text{Co}_{3-y}\text{O}_4$  respectivement [ 143,145, 147-150 ]



**Figure III. 19** Spectres Raman des couches minces de ZnO non dopé et dopé cobalt Co avec différentes concentrations.

Les auteurs [ 144, 149, 151-152 ], suggèrent que le mode observé entre 524, 546  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribué à la quasi- mode de phonon LO en raison de l'abondance des défauts de donneurs peu profonds (zinc en interstitiels ou lacunes d'oxygène) liés aux sites tétraédriques de Co.

Sudhakar et al. [145] et Thakur et al. [148] ont rapporté que la spectroscopie Raman des matériaux pourrait révéler l'existence de phase secondaire en raison de la substitution par des modes de vibration supplémentaires, bien que cette phase secondaire n'a pas été détectée par la diffraction des rayons X en raison de la limite de détection de cette mesure. et ont indiqué que les modes supplémentaires de phase secondaire sont observés dans les spectres Raman des films minces de  $Zn_{1-x}Co_xO$  recuit dans l'air pour les films dont  $x \geq 0,047$ .

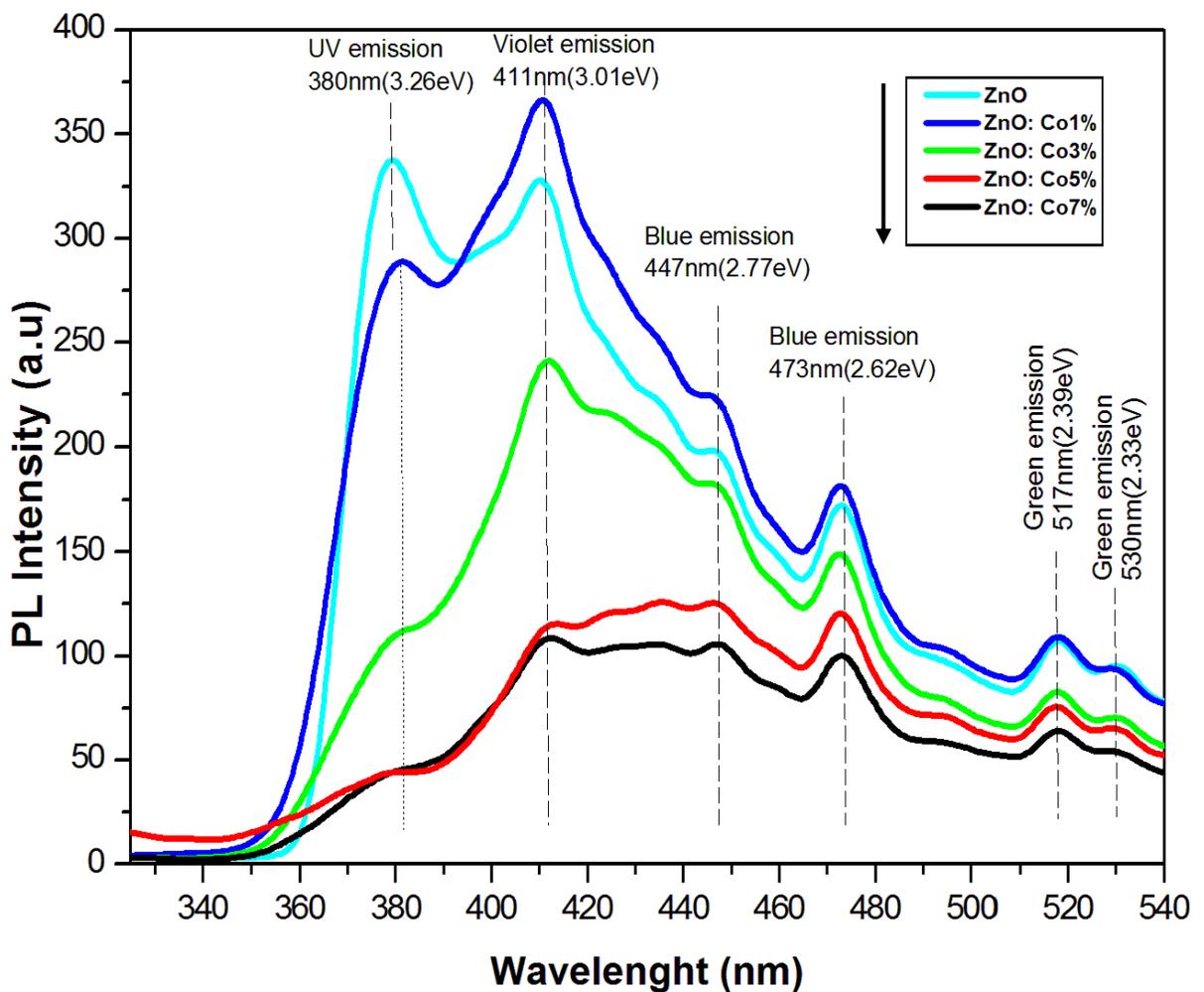
Ainsi que, pour tous les films, un mode vibrationnel a été observé à environ  $560\text{ cm}^{-1}$ , qui à l'origine du substrat verre. ce mode a une faible intensité pour les films de ZnO dopé à haute concentration de cobalt (5 et 7% de Co). Cela est dû à l'absorption élevée de dopant dans les films de ZnO [153-154], ou peut être à la diminution de la transmittance pour des films de ZnO hautement dopé en Cobalt.

Cobalt (%)	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignement
0, 1, 3	99	$E_2(\text{low}); \text{ZnO}$
	439	$E_2(\text{high}); \text{ZnO}$
	560	Substrat; Verre
5, 7	99	$E_2(\text{low}); \text{ZnO}$
	439	$E_2(\text{high}); \text{ZnO}$
	560	Substrat; Verre
	491	$E_g; \text{Zn}_y\text{O}_{3-y}\text{O}_4$
	528	$F_{2g}^{(1)}; \text{Zn}_y\text{CO}_{3-y}\text{O}_4$
	625	$F_{2g}^{(2)}; \text{Zn}_y\text{CO}_{3-y}\text{O}_4$
	715	$A_{1g}; \text{Zn}_y\text{CO}_{3-y}\text{O}_4$

**Tableau III.1.** Fréquences de différents modes de vibration et leurs assignement des films minces de ZnO non dopé et dopé Cobalt (Co)

### III.5.1.3. Photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence a été utilisée pour étudier les propriétés de luminescence des couches minces de ZnO. La figure III.20 montre les spectres d'émission de Photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO non dopé et dopé cobalt. Tous les films ont été excités dans les mêmes conditions d'excitation avec une source d'une lampe à Xénon (250 nm).

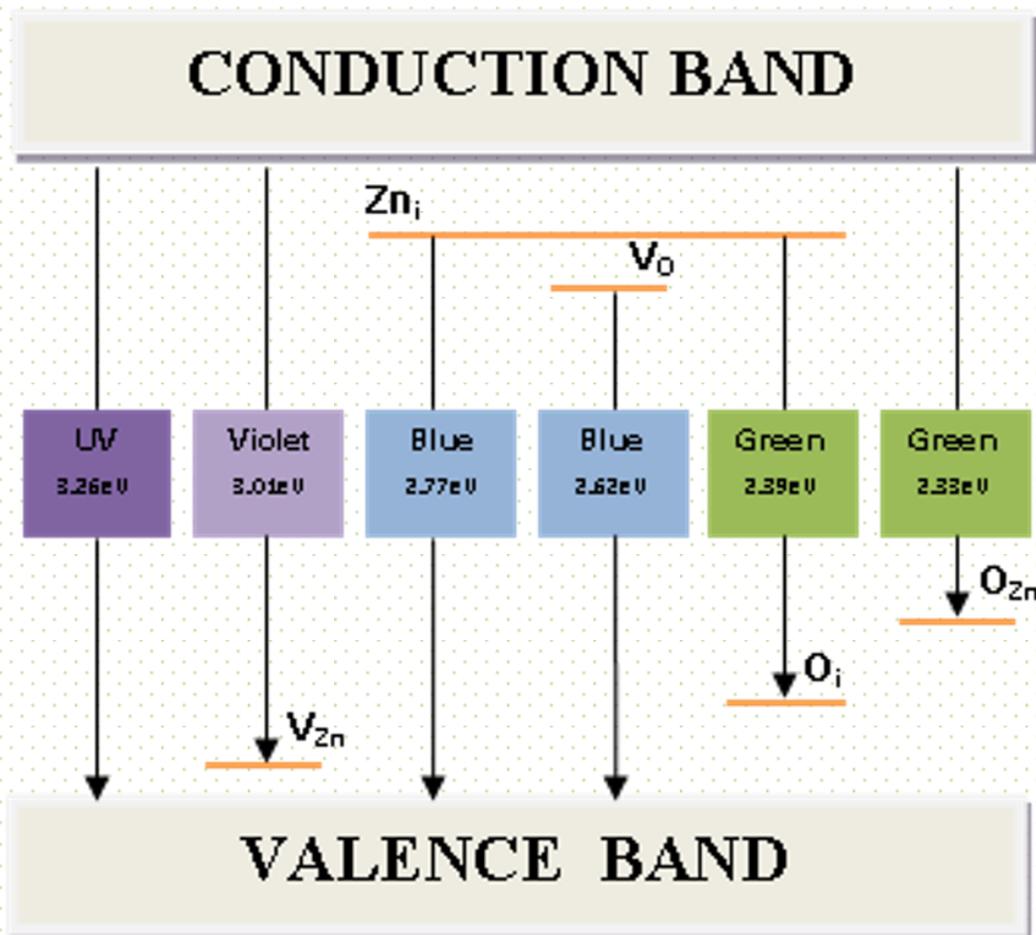


**Figure III.20.** Photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO non dopé et dopé cobalt

Généralement, la photoluminescence de ZnO présente, un pic d'émission dans l'UV en raison d'une recombinaison des excitons libres et un ou plusieurs pics d'émissions dans la gamme spectral visible. il est accepté que la luminescence visible provient principalement des défauts tels que le Zinc en interstitiels et lacunes d'oxygène [67,155].

Tous nos films présentent une émission dans l'UV à 380 nm (3,26 eV), qui est à l'origine de la recombinaison de l'exciton correspondant à la transition proches des bords de bande (NBE) de ZnO [141-149]. et plusieurs des pics d'émission dans le visible sont observés à 411nm (3.01 eV), 447 nm (2.77 eV), 473 nm (2.62 eV), 517 nm (2.39 eV), et 530 nm (2.33 eV) qui correspondent aux émissions dans le violet, bleu et vert.

La figure III.21 montre une représentation schématique du diagramme de bande d'énergie proposée pour nos films minces de ZnO.



**Figure III.21.** Représentation schématique du diagramme de bande d'énergie proposée pour nos films minces de ZnO

Le pic d'émission violet observé à 411 nm peut être attribuée à l'énergie de transition des électrons de la bande de conduction au niveau de lacune de Zinc  $V_{Zn}$ [81,87].

Le pic d'émission bleu observé à environ 447 nm, peut être attribué à l'énergie de la transition des électrons du niveau zinc en interstitiels  $Zn_i$  à la bande de valence, et l'autre émission bleu qui est d'environ 473 nm, peut résulter de la transition des électrons du niveau des lacunes d'oxygène ionisés à la bande de valence [73-74]. R. Elilarassi et al. [72] ont reporté que l'émission à 449 nm peut résulter de la transition d'électrons des niveaux de Zn en interstitiels ( $Zn_i$ ) aux niveaux des lacunes de Zinc ( $V_{Zn}$ ). Mahamuni et al. [156] ont rapporté que l'origine de l'émission bleu-vert peut être dû à la transition entre les niveaux des lacunes d'oxygènes et les niveaux d'oxygènes en interstitielles.

L'émission de 517 nm peut être attribué à la transition entre les niveaux de  $Zn_i$  et  $O_i$  et le pic d'émission dans le vert à 530 nm peut être attribué à l'énergie de transition de la bande de conduction au niveau d'anti-site  $O_{Zn}$  [73, 78, 157]. Par rapport au ZnO non dopé, on observe un décalage vers le rouge (basse énergie) de l'émission UV avec l'augmentation de la concentration de cobalt (Co) et ceci confirme les résultats de la transmittance.

L'intensité de pic d'émission UV diminue lorsque la concentration de dopage de Co augmente, ce qui peut être attribué à des processus de recombinaison non radiative. Des résultats similaires ont été observés dans certains travaux antérieurs [24, 149, 168-159].

Il est en outre intéressant de noter que, pour la plus faible concentration de Co (1%) l'intensité des émissions visibles a augmenté, peut-être expliqué par l'augmentation de la concentration des défauts. De plus, dans notre étude, on peut observer que l'intensité des émissions violet et bleu est plus élevée par rapport aux émissions verts pour tous les films.

D'autre part, il est clairement vu que l'intensité des émissions de défauts diminue avec l'augmentation de teneur en Co, des résultats similaires a été observée dans les films de ZnO dopé avec d'autres éléments de transition[73, 141, 149,159-163 ]. il pourrait y avoir une possibilité de passivation de surface de film par une phase secondaire (oxydes) tel que révélé de spectre Raman, ce qui conduit à la réduction de l'intensité des émissions.

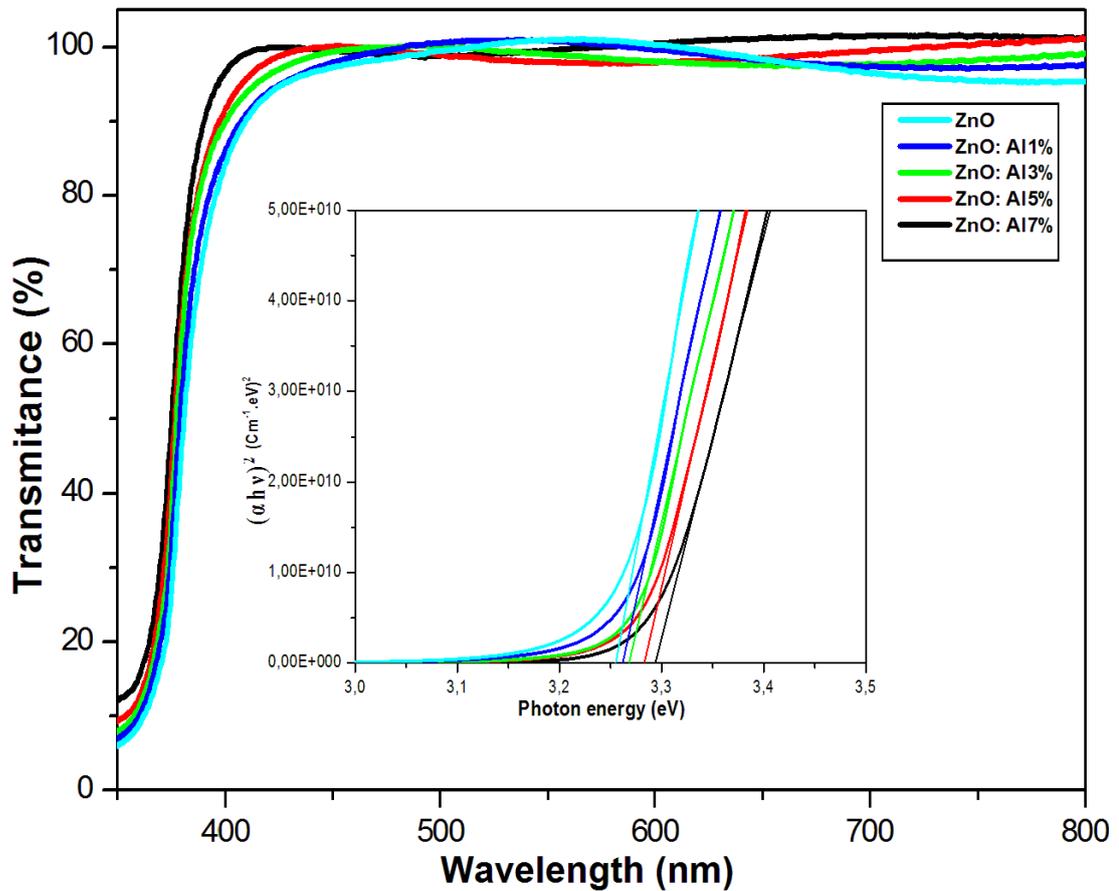
### III.5.2 Les couches minces de ZnO dopé Aluminium (Al)

#### III.5.2.1. La transmittance

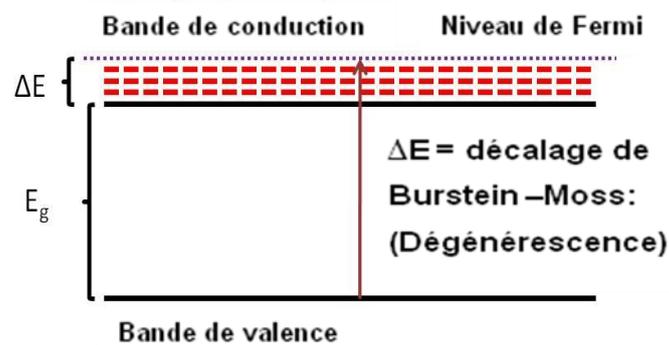
La figure III.22 représente une photographie des couches minces de ZnO dopé aluminium, qui sont incolores et transparents. Les spectres de transmittance optique à température ambiante des couches minces dans la gamme de 300-800 nm sont présentés dans la figure III.23. Tous les films ont une transmittance moyenne plus de 95% dans la gamme visible. Un décalage vers le bleu (basses longueurs d'ondes) de bande d'absorption a été observé dans les films minces dopés aluminium. Les valeurs de l'énergie de gap ont été évaluées comme dans le cas précédent. Comme le montre l'insert de la Figure III.22 l'énergie de la bande interdite, augmente de 3,25 à 3.29eV avec l'augmentation de la concentration d'aluminium. L'augmentation de la largeur de bande interdite avec le dopage par l'aluminium est bien décrite par l'effet Burstein-Moss [164-168] (figure III.24). Pour les films de ZnO dopé, et par rapport aux films de ZnO pure, la contribution des ions  $Al^{+3}$  qui sont en substitution des ions  $Zn^{+2}$  détermine l'élargissement de la largeur de bande interdite provoquée par l'augmentation de la concentration des porteurs de charge. Ce est le bien connue «effet Burstein-Moss », et est due à déplacer le niveau de Fermi dans la bande de conduction, en raison d'un blocage des états les plus basses de la bande de conduction par électrons en excès. Comme le dopage par l'aluminium augmente la concentration de porteurs dans la bande de conduction, l'énergie de la bande interdite augmente. L'amélioration de la largeur de bande assure également que l'aluminium a été dopé avec succès dans les films minces de ZnO.



**Figure III. 22.** Photographie des couches minces de ZnO dopé Aluminium



**Figure III. 23.** Spectres de transmittance de films minces de ZnO non dopé et dopé aluminium à différentes concentration et leurs bandes interdites.



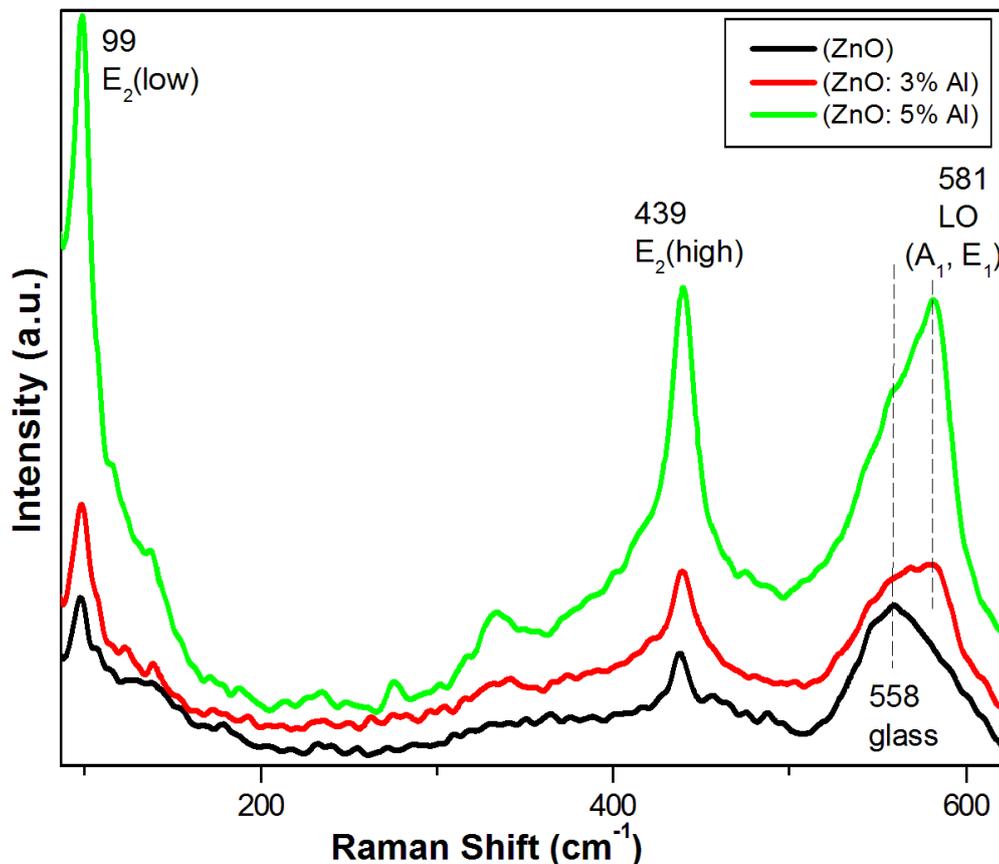
**Figure III.24.** Effet de Burstein-Moss.

### III.5.2.2. Raman

Les différents spectres Raman à température ambiante des films minces de ZnO dopé avec différentes concentrations d'aluminium sont représentés sur la figure III.25. Le tableau III.2 rassemble les fréquences de différents modes des phonons pour nos films de ZnO dopé aluminium (Al).

Pour tous les films, deux modes Raman ont été observés à  $99\text{cm}^{-1}$  et  $439\text{cm}^{-1}$ , qui sont assignées à  $E_{2L}$  et les modes de  $E_{2H}$ , pour la structure wurtzite de ZnO. Un large pic est apparu à environ  $558\text{cm}^{-1}$ , qui a l'origine du substrat verre. a cause de la transmission élevée des films minces de ZnO.

En outre, les films de ZnO dopé Al, présentent un autre mode de vibration à  $581\text{cm}^{-1}$ , qui est la contribution des deux modes  $A_1$  (LO) et  $E_1$  (LO) de la structure wurtzite de ZnO. L'amélioration de ces modes LO par le dopage Al peut être expliquer par l'augmentation de la concentration des porteurs de charge affecter sur ces modes phonons (LO)[169].



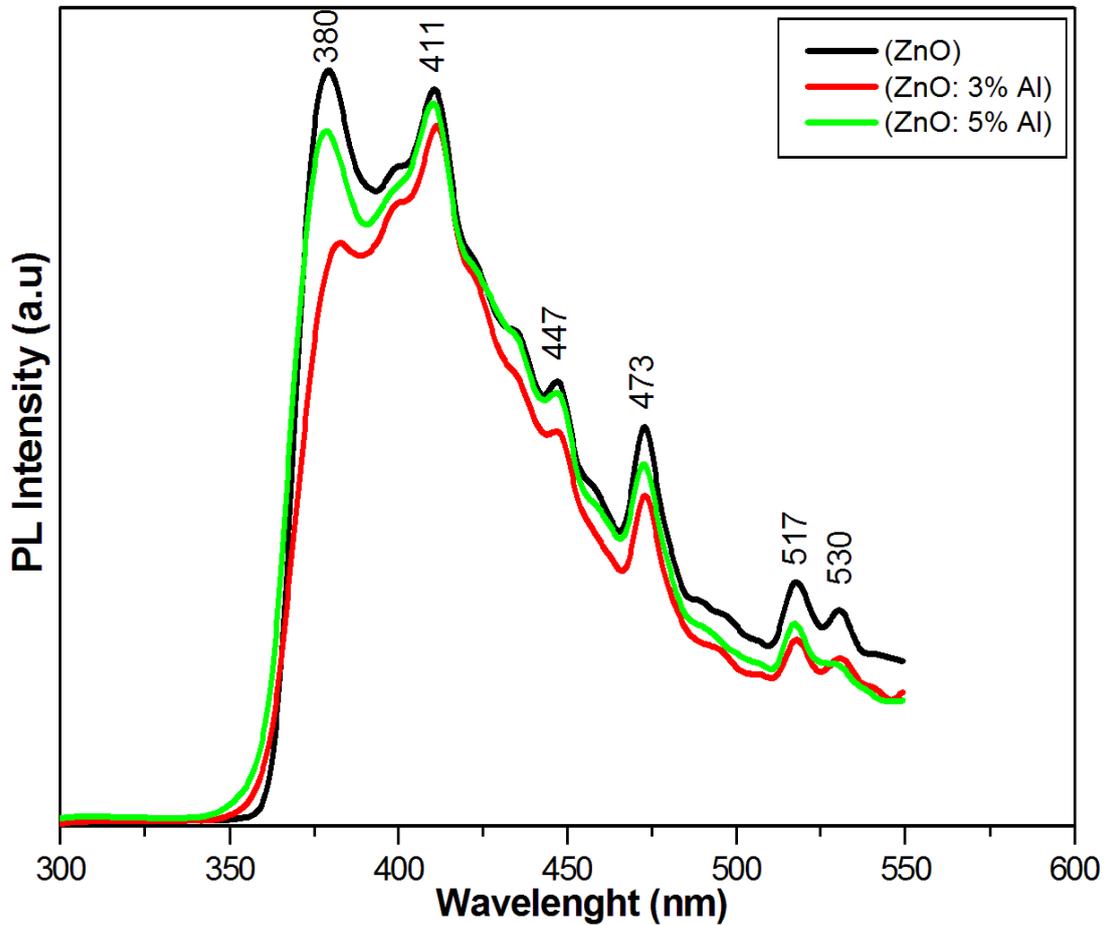
**Figure III.25.** Spectres Raman des couches minces de ZnO non dopé et dopé avec différentes concentrations d'Aluminium (Al)

Aluminium (%)	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	Assignement
0	99	E <sub>2</sub> (low); ZnO
	439	E <sub>2</sub> (high); ZnO
	560	Substrat; Verre
3, 5	99	E <sub>2</sub> (low); ZnO
	439	E <sub>2</sub> (high); ZnO
	560	Substrat; Verre
	581	E <sub>1</sub> (LO), A <sub>1</sub> (LO); ZnO

**Tableau III.2.** Fréquences de différents modes de vibration et leurs assignement des films minces de ZnO non dopé et dopé Aluminium (Al)

### III.5.2.3. Photoluminescence (PL)

La figure III.26 montre les spectres d'émission de photoluminescence de la température ambiante de films minces de ZnO non dopé et dopé Aluminium. On observe les mêmes pics d'émissions ; 380 nm (3,26 eV), 411nm (3.01 eV), 447 nm (2.77 eV), 473 nm (2.62 eV), 517 nm (2.39 eV), et 530 nm (2.33 eV), qui correspondent aux recombinaison de l'exciton et les défauts de structure tel que V<sub>Zn</sub>, Zn<sub>i</sub>, V<sub>O</sub>, O<sub>Zn</sub> [ 77, 78, 170-172 ]



**Figure III.26.** Photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO non dopé et dopé aluminium.

### III.6. Application : Photodétection ; photocourant

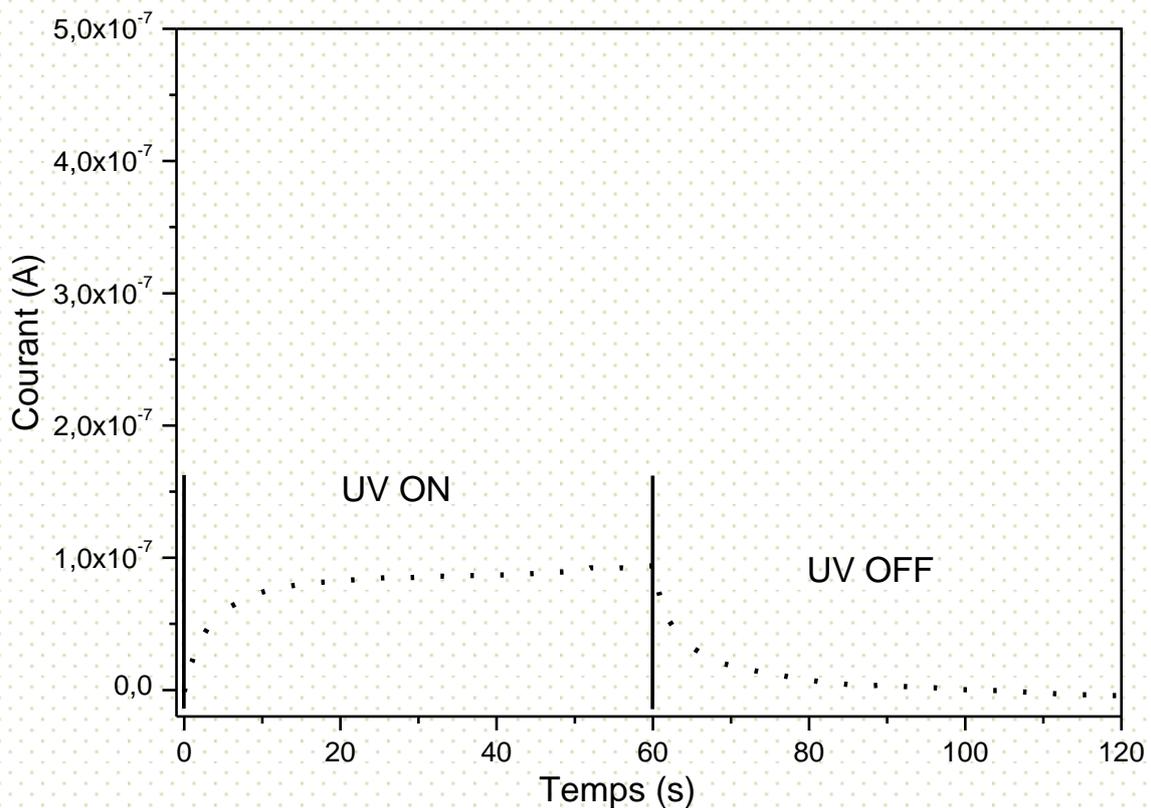
La Photodétection est un phénomène d'absorption dans un matériau de l'énergie lumineuse portée par les photons qui est transformée en énergie électrique portée par les électrons et les trous.

La détection de rayonnement UV présente une large gamme d'applications, telles que la chimie, de l'environnement et de l'analyse biologique.

Le photocourant est le courant électrique traversant un photodétecteur (par exemple une photodiode) qui résulte de l'exposition de ce dernier à une source lumineuse

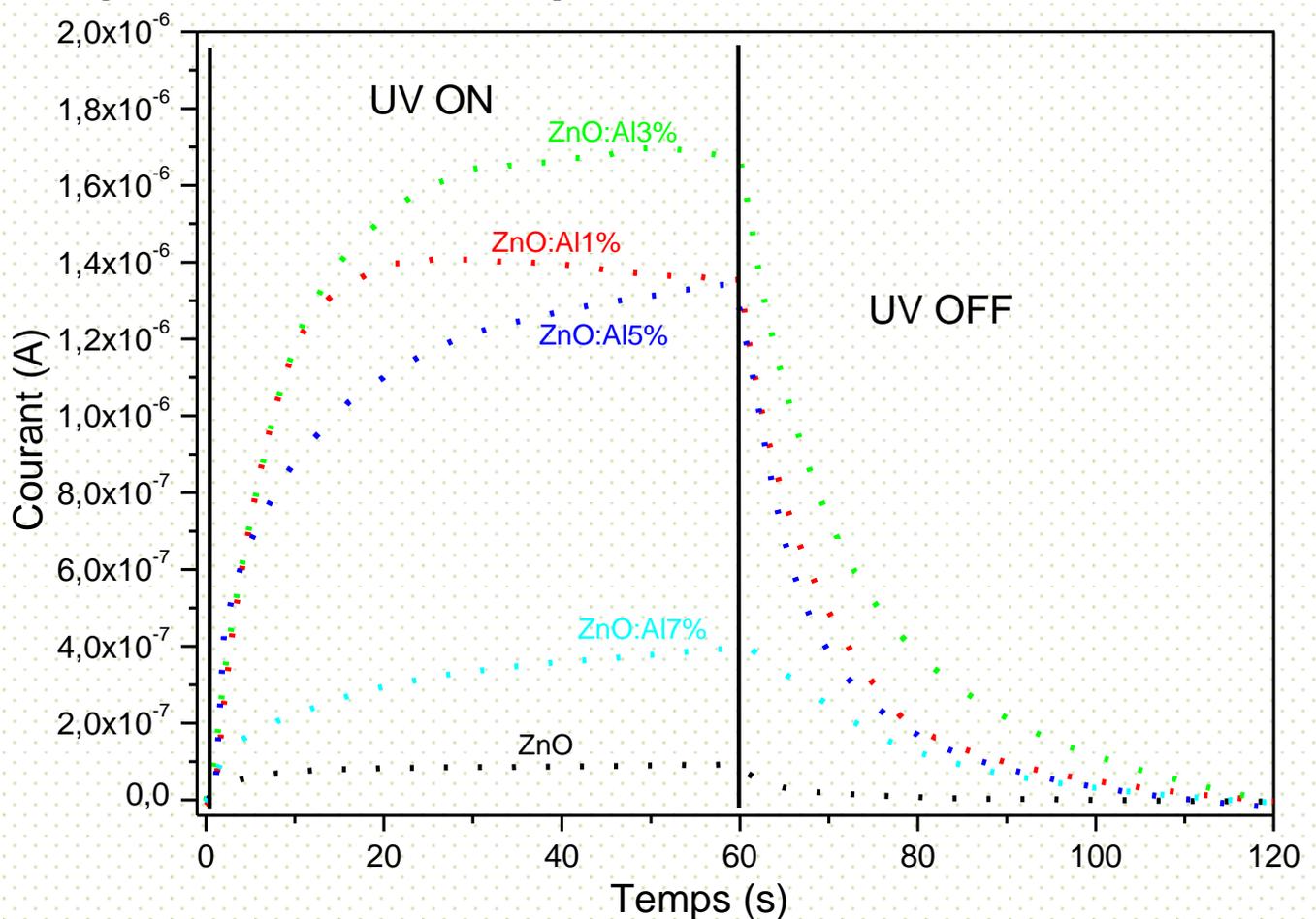
Dans la suite nous essayons de détecter les rayonnement UV et crée un courant électrique en illuminant nos couches minces avec des rayonnement ultraviolette (UV), afin d'utiliser ces couches dans quelques applications comme les photodétecteurs.

La figure III.27 représente le spectre de photoréponse de film mince de ZnO pure, sous une illumination par la lumière UV. On remarque qu'un courant est généré après l'irradiation de film, où l'absorption des photons incidents généré des paires électron-trou. Le déplacement de ces porteurs est à l'origine de ce photocourant.



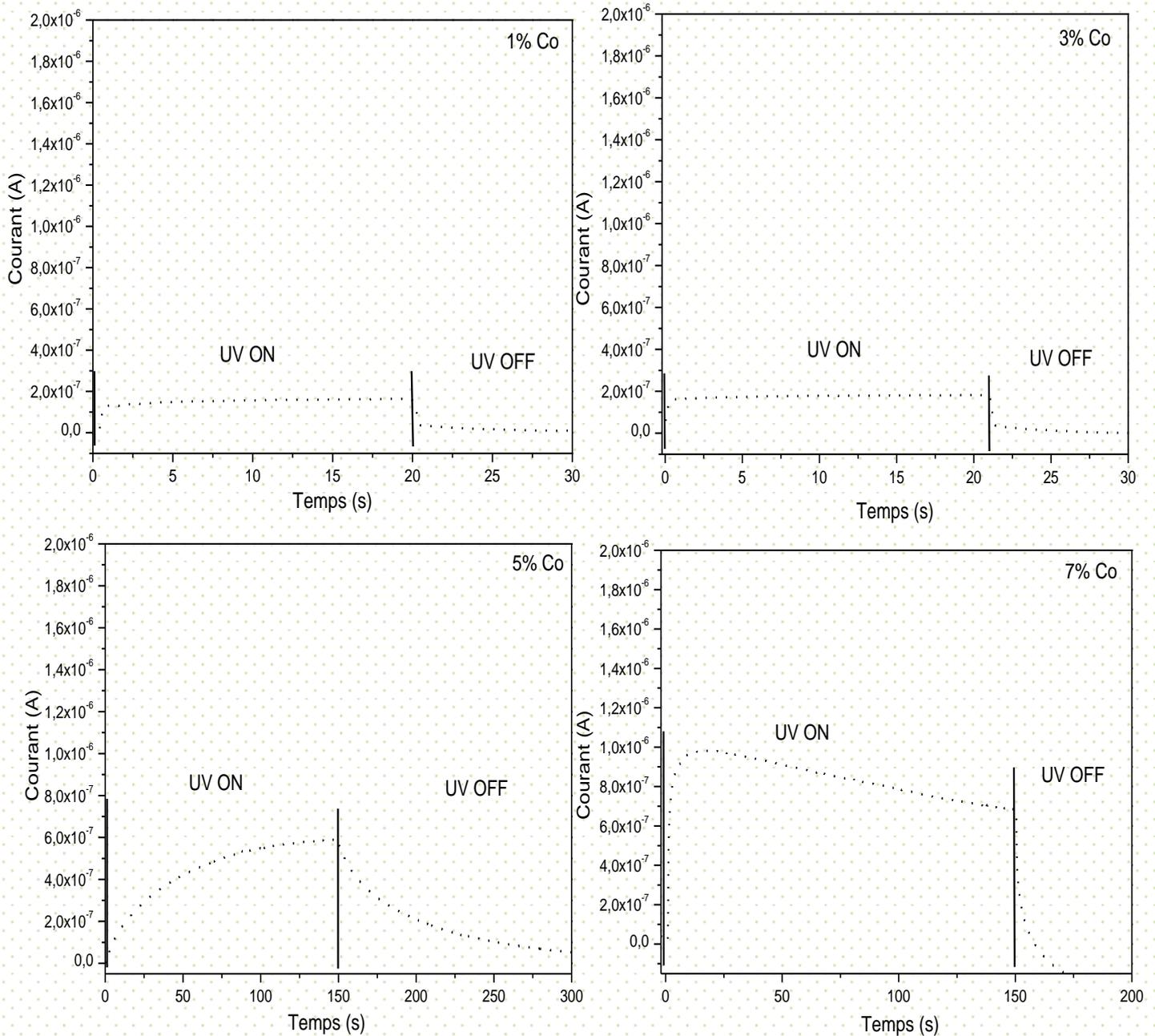
**Figure III.27.** Spectre de Phtoréponse de film mince de ZnO

La figure III. 28. montre l'augmentation et la diminution de photocourant pour des films de ZnO dopé en Aluminium à différentes concentrations. Dès que la lumière UV est illuminé, une augmentation du courant est observée pour tous les films. Le photocourant minimale a été observée pour le film mince de ZnO non dopé, et le photocourant maximale a été obtenue pour le film mince de ZnO dopé à 3% d'Al. S. Mridha et al [117] et M.H. Mamat et al [11] ont préparé des films minces de ZnO dopé Al avec différentes concentrations de dopage par la technique sol-gel. Ils ont constaté que, sous l'illumination ultraviolette, le film de ZnO dopé avec 1% d'Al avait le plus haut photocourant. L'augmentation de photocourant avec la concentration de dopage (Al) peut se expliquer par ; pendant l'incorporation substitutionnels des ions  $Al^{+3}$  dans les sites de  $Zn^{+2}$ , les films minces de ZnO dopé Al ont une concentration de porteurs en excès en raison de l'ionisation du donneur dans les film minces qui amélioré la conductivité de type n des films minces. Le photocourant qui a diminué légèrement à 5% et 7% d'Al, peut être à cause de l'augmentation de défauts par l'incorporation des atomes d'Aluminium, qui affectent la mobilité d'électrons.



**Figure III.28.** Photocourant des films minces de ZnO dopé à différentes concentration d'aluminium (Al)

La figure III.29 représente la variation de photocourant pour des films de ZnO dopé en Cobalt à différentes concentrations. Comparé avec le film de ZnO non dopé, on observe une légère amélioration de photocourant pour les films de ZnO dopé en Cobalt, peut être due à l'abondance des défauts de donneurs intrinsèques ou extrinsèques (ions en interstitiels ou lacunes d'oxygène) par l'incorporation des ions de cobalt.



**Figure III.29.** Photocourant des films minces de ZnO dopé Cobalt (Co)

### III.7. Conclusion

Nous avons déposé avec succès des couches minces de ZnO non dopé et dopés cobalt ou aluminium sur des substrats en verre par la méthode sol gel spin coating. L'effet de dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et photocourant des films a été étudié.

La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité de tous les films avec une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat.

L'analyse par MEB montre que l'incorporation du cobalt conduit à un changement dans le mode de la croissance des films.

Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont confirmé que nos films présentent des propriétés de semiconducteur transparent à la lumière visible. De plus, l'incorporation du dopant dans la structure conduit à une diminution de la largeur de la bande interdite dans le cas de dopage par le cobalt et une augmentation de la largeur pour l'aluminium.

Les analyses par spectroscopie Raman sont riches en enseignement. Cette technique est suffisamment sensible pour détecter des phases secondaires que nous ne pouvions pas observer par diffraction des rayons X, surtout les films dopés cobalt à haute concentration. Ainsi que l'amélioration du mode LO par le dopage Al qui a montré une bonne cristallinité et homogénéité des films.

La photoluminescence de tous les films a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible comme le violet, bleu et vert.

Les mesures de photocourant nous ont montré des bonnes propriétés de photocourant des films, ainsi que le dopage(notamment le dopage par l'aluminium) a amélioré le photocourant des films.

# **VI. Conclusion Générale**

## **Perspectives**

## VI. Conclusion Générale et perspectives

Cette thèse est basée sur l'élaboration et la caractérisation des films minces de ZnO pure et dopés cobalt et aluminium. Au cours de ces travaux, j'ai acquis une expérience du dépôt des films minces par sol gel spin coating . Cette technique très intéressante, présente l'avantage d'utiliser une chimie douce et de conduire à des produits de haute pureté, une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges et complexes. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage, faible coût et ne nécessite pas d'équipement important.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées :

Caractérisation morphologique et structurale : Diffraction des rayons X (DRX), Microscope électronique à balayage (MEB), Spectromètre à rayons X (EDX), Microscope à force atomique (AFM).

Propriétés optiques : Mesure de la transmittance et l'absorption optique, Raman et Photoluminescence des films.

Propriétés électriques : Mesure de Photocourant des couches.

Le but de ce travail de recherche est de synthétiser et de caractériser des films de ZnO pure et dopé, et de étudier l'influence de dopage sur les différentes propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques. Cette étude a été réalisée en deux étapes.

Après l'optimisation des paramètres de croissance de films minces de ZnO en fonction de différents paramètres, Nous nous sommes tout d'abord et dans une première étape intéressés à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO pure et dopé Cobalt. L'élaboration a été faite par sol-gel spin-coating. L'acétate de zinc dihydraté, l'acétate de cobalt tétrahydraté, l'isopropanol et le monoéthanolamine (MEA) ont été utilisés comme précurseur, source de dopage, solvant et stabilisateur, respectivement. Le taux de dopage est de 0% à 7% Co.

Les résultats de DRX a montré que tous les films de ZnO pure et dopé cobalt cristallisent sous la structure hexagonale wurtzite et présentent une orientation préférentielle

le long de l'axe **c**. la taille des cristallites des films dopés diminue légèrement avec le dopage en cobalt. L'analyse par MEB a révélé que le film mince de ZnO non dopé a une surface lisse et uniforme avec des petits grains de ZnO. Tandis que les surfaces des films de ZnO dopé ont une structure de réseau de rides. Les résultats du EDX confirment la présence du cobalt dans les films de ZnO dopé. les épaisseurs de toutes nos couches sont d'environ 350nm. L'analyse topologique par AFM montre que les films pure et dopés présentent une morphologie cristalline semblable constituée de grains plus ou moins identiques. L'estimation de la rugosité révèle l'influence du dopage, dont la rugosité a tendance à augmenter avec le dopage par le cobalt. La transmittance moyenne de tous les films est d'environ 97 à 72% dans le visible et l'énergie de la bande interdite a diminué de 3,28 eV (ZnO pur) à 3,02 eV (7% Co: ZnO), indiquant que le dopage (Co) a une influence sur la structure de bande d'énergie de ZnO. Les résultats de la diffraction des rayons X, spectroscopie de dispersion d'énergie EDX et de spectroscopie UV-Visible indiquent que le cobalt est incorporé avec succès dans la structure de ZnO (sites tétraédrique de ZnO). Aux hautes valeurs de la concentration de Co, la phase secondaire  $Zn_yCo_{3-y}O_4$  a été clairement détectée par les mesures de Raman, où leur modes vibratoires sont observées. L'analyse par photoluminescence (PL) de films montre respectivement, une émission d'UV à 380 nm, et des émissions , violet, bleu et vert à 411, 447, 473, 517 et 530 nm. Le dopage par le cobalt provoque un décalage vers le rouge de l'émission UV, et une grande réduction de l'intensité des émissions UV et visibles. Les mesures de photocourant montrent que nos films présentent des meilleurs propriétés de photoréponse. ainsi que le dopage en cobalt amélioré le photocourant.

La deuxième étape a consisté à dopé les films de ZnO avec l'aluminium. Pendant l'élaboration, le chlorure d'Aluminium hexahydraté utilisé comme une source de dopage et le taux de dopage est de 0 à 7% Al. Les résultats de DRX a montré que tous les films de ZnO dopé aluminium cristallisent sous la structure hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle le long de l'axe **c**, et aucune trace d'autre phases d'oxydes. la taille des cristallites des films dopés diminue avec le dopage en aluminium. L'image MEB de film mince de ZnO dopé Al a révélé que la surface est lisse, dense et uniforme avec des petits grains de ZnO. la rugosité mesurée par AFM, diminue avec le dopage en Aluminium. La transmittance moyenne de tous les films est supérieur à 95% dans le visible et l'énergie de la bande interdite a augmenté avec la concentration d'aluminium. Comparé avec le film de ZnO pure, un mode optique longitudinal (LO) dans les spectres Raman a été amélioré par le dopage d'Al. Comme déjà mentionné précédemment la photoluminescence des films a montré

une émission dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans la gamme visible liés aux défauts de la structure. Les mesures de photocourant montrent que le dopage par l'aluminium augmente le photocourant, et la valeur maximale a été observée pour le film dopé à 3% Al.

D'après de tous ces résultats, nous avons pu obtenir une meilleure reproductibilité pour réaliser des films minces exploitables dans différents domaines tel que les cellules solaires, photodétecteurs, capteurs des gaz, ou de diode laser émettant dans le bleu ou l'ultra violet.

De nouvelles perspectives sont ainsi envisageables pour notre travail. D'un côté nous continuerons l'étude des propriétés optiques des couches de ZnO dopé avec d'autres éléments et surtout les ions magnétiques, ainsi que l'étude de co-dopage des films de ZnO. Ensuite, nous allons étudier les propriétés magnétiques des films de ZnO dopé avec des éléments magnétiques. Les résultats de ces études nous permettront de corréler les propriétés optiques et magnétiques de ces couches qui pourront ensuite, mis en profit pour les différentes applications comme l'électronique de spin (spintronique).

**Références**

- [1] H.S. Kang, B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, S.H. Lim, H.W. Chang, S.Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 202108
- [2] X.M. Zhang, W. Mai, Y. Zhang, Y. Ding, Z.L. Wang, *Solid State Commun.* 149 (2009) 293.
- [3] T.F. Chung, L.B. Luo, Z.B. He, Y.H. Leung, I. Shafiq, Z.Q. Yao, S.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 233112..
- [4] R. He, R.K. Hocking, T. Tsuzuki, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 1035.
- [5] C. Xu, L. Cao, G. Su, W. Liu, X. Qu, Y. Yu, *J. Alloys Compd.* 497 (2010) 373.
- [6] M.G. Nair, M. Nirmala, K. Rekha, A. Anukaliani, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1797.
- [7] Y. Caglar, A. Arslan, S. Ilican, E. Hur, S. Aksoy, M. Caglar, *J. Alloys Compd.* 574 (2013) 104.
- [8] Y.J. Li, K.M. Li, C.Y. Wang, C.I. Kuo, L.J. Chen, *Sens. Actuators, B* 161 (2012) 734.
- [9] M. Yang, T. Xie, L. Peng, Y. Zhao, D. Wang, *Appl. Phys. A* 89 (2007) 427.
- [10] T. Ghosh, M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) H285.
- [11] M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A.Z. Ahmed, S. Abdulah, M. Rusop, *Opt. Mater.* 32 (2010) 696.
- [12] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, H. Shen, *J Cryst Growth.* 225 (2001) 110.
- [13] W.T. Yen, Y. C. Lin, J. H. Ke. *Appl Surf Sci* 257 (2010) 960.
- [14] F. Principato, G. Cannella, S. Lombardo, M. Foti, *Solid-State Electronics* 54 (2010) 1284.
- [15] S. Salam, M. Islam, A. Akram, *Thin Solid Films* 529 (2013) 242.
- [16] J. H. Lee, C. Y. Chou, Z. Bi, C. F. Tsai, H. Wang, *Nanotechnology* 20 (2009) 395704.
- [17] G. Luka, T. A. Krajewski, B. S. Witkowski, G. Wisz, I. S. Virt, E. Guziewicz, M. Godlewski, *J.Mater Sci. Mater Electron* (2011) 22.
- [18] O. Lupan, S. Shishiyanu, V. Ursaki, H. Khallaf, L. Chow, T. Shishiyanu, V. Sontea, E. Monaico, S. Railean, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 1417.
- [19] X. R. Deng, H. Deng, M. Wei, J. J. Chen, *J.Mater Sci. Mater Electron* 23 (2012) 413.
- [20] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.
- [21] A. Fert, *Thin Solid Films* 517 (2008) 2.
- [22]. I. Djerdj, G. Garnweitner, D. Arcon, M. Pregelj, Z. Jaglicic, M. Niederberger, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 5208
- [23] A. Kaushik, B. Dalela, R. Rathore, V.S. Vats, B.L. Choudhary, P.A. Alvi, S. Kumar, S. Dalela, *J. Alloys Compd.* 578 (2013) 328.
- [24] N. Bahadur, A.K. Srivastava, S. Kumar, M. Deepa, B. Nag, *Thin Solid Films* 518 (2010) 5257.
- [25] J. Xu, S. Shi, L. Li, X. Zhang, Y. Wang, Q. Shi, S. Li, H. Wang, *J. Electron. Mater.* 42 (2013) 3438.
- [26] J. Hays, K.M. Reddy, N.Y. Graces, M.H. Engelhard, V. Shutthanandan, M. Luo, C. Xu, N.C. Giles, C. Wang, S. Thevuthasan, A. Punnoose, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 266203.
- [27] H.S. Alsalman, M.J. Abdullah, *Superlattices Microstruct.* 60 (2013) 349.
- [28] Y. Belghazi, M.A. Aouaj, M. ElYadari, G. Schmerber, C.U. Bouillet, C. Leuvrey, S. Colis, M. Abd-lefdil, A. Berrada, A.Dinia, *J. Microelectron.* 40 (2009) 265.
- [29] A. Wang, Z. Zhong, C. Lu, L. Lv, X. Wang, B. Zhang, *Phys. B* 406 (2011) 1049.
- [30] M. Sharma, R.M. Mehra, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2527.

- [31] Y. Caglar, J. Alloys Compd. 560 (2013) 181.
- [32] L.F. Francis, Sol-Gel methods for oxide coatings, Intermet. and Ceram. Coat. 2 (1999)31.
- [33] R. Bachelet, thèse de doctorat, Université de limoges, France (2006).
- [34] A. Gaudon, thèse de doctorat, Université de limoges, France (2005).
- [35] P. Lenormand, thèse de doctorat, Université de limoges, France (2001).
- [36] K. Daoudi, thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, France (2003).
- [37] H. Benelmadjat, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2011).
- [38] C.J. Brinker, G.W. Sherrer, Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego,1989.
- [39] J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, P. Judeinstein, Solid State Ionics, 135 (1989) 131.
- [40] S. Rabaste, thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, France (2003).
- [41] S. Sallard, thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan (2004).
- [42] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc: New York, (1990)
- [43] C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, P.R. Shunkand, C.S. Ashley, J. Ceram. Soc. Japan 99 (1991) 862.
- [44] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, J. Imaging Technol. 13 (1987) 122
- [45] D. Meyerhofer, J. of Appl. Phys. 49 (1978) 3993.
- [46] C. Viazzi, thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier France (2007).
- [47] L.D. Landau, V.G. Levich, Acta physicochimica, URSS 17 (1942) 42.
- [48] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S.Dogan, V. Avrutin, S. –J. Cho, H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices, J. Appl. Phys. 98, (2005)041301.
- [49] C. Jagadish et S. J. Pearton. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures : processing, properties and applications. Elsevier, 2006.
- [50] C. Klingshirn, ZnO: From basics towards applications, physica status solidi (b) 244 (2007)3027.
- [51] H. Morkoç et Ü. Özgür. Zinc Oxide : Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley-VCH, (2009).
- [52] L. Znaidi, Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review, Materials Science and Engineering B 174 (2010) 18.
- [53] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A32 (1974) 75.
- [54] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [55] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999) 165.
- [56] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol 35 (2000) 1193.
- [57] A. Janotti et C. G. Van de Walle. « Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor ». Reports on Progress in Physics 72 (2009) 126501.
- [58] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, Phys Rev Lett 82 (1999)2552.
- [59] A. Janotti, and C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett 87 (2005)122102.
- [60] A. F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys Rev B 61 (2000)15019.
- [61] A. Mosbah, these de doctoract, Université de Constantine Algérie (2009).
- [62] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto, First-Order Raman Effect in

- Wurtzite-Type Crystals. *Phys. Rev.* 181 (1969)1351.
- [63] P.M. Chassaing, thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier France (2009).
- [64] A. K. Pradhan, Kai Zhang, G. B. Loutts, U. N. Roy, Y Cui et A. Burger, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 7123.
- [65] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, *Mater. Lett* 134(2014) 248.
- [66] D. Taïnoff, these de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1 (2009).
- [67] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, *Applied Physics Letters* 68, (1996) 403.
- [68] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *J. Lumin* 54 (1992)35.
- [69] S.A. Studnikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 84 (1998)2287.
- [70] J.Nayak, S. Kimura, S. Nozaki, *J. Lumin* 129(2009) 12.
- [71] Dimitri Hapiuk, these de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1 (2006).
- [72] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, *Mater. Sci Mater Electron.* 24 (2013) 96.
- [73] N.S. Sabri, A.K. Yahya, M.K. Talari, *J. Lumin.* 132 (2012) 1735
- [74] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 14 (2011) 179.
- [75] M. Li, J. Xu, X. Chen, X. Zhang, Y. Wu, P. Li, X. Niu, C. Luo, L. Li, *Superlattices Microstruct.* 52 (2012) 824.
- [76] D. Behera, B.S. Acharya. *J.Lumin*128 (2008) 1577.
- [77] P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, H.B. Pan, *Nuclear Instruments Methods in Physics Research A* 199 (2003) 286.
- [78] P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, H.B. Pan, *Sci. China Ser. A* 44 (2001) 1174.
- [79] H.J. Egelhaaf, and D. Oelkrug, *J. Cryst. Growth* 161 (1996) 190.
- [80] P. Erhart, K. Albe, and A. Klein, *Phys. Rev B* 73 (2006) 205203.
- [81] A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, *J. Lumin* 87–89 (2000). 454
- [82] M. Guglielmi, G. Carturan, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 16.
- [83] L. Armelao, M. Fabrizio, S. Gialanella, F. Zordan, *Thin Solid Films* 394 (2001) 89.
- [84] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 29 (2004) 71.
- [85] M. Popa, R. A.Mereu, M. Filip, M. Gabor, T. PetrisorJr, L.Ciontea, T. Petrisor, *Mater. Lett* 92 (2013) 267.
- [86] Z. Hu, G. Oskam, P.C. Searson, *J. Colloid Interface Sci.* 263 (2003) 454.
- [87] M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, *Appl. Surf. Sci*254 (2008) 2743.
- [88] J.G. Quiñones-Galván, I.M. Sandoval-Jiménez , H. Tototzintle-Huitle , L.A. Hernández-Hernández, F. de Moure-Flores, A. Hernández-Hernández , E. Campos-González , A. Guillén-Cervantes, O. Zelaya-Angel , J.J. Araiza-Ibarra, *Results in Physics* 3 (2013) 248.
- [89] F.Boudjouan, A. Chelouche, T. Touam, D.Djouadi, S. Khodja, M. Tazerout, Y. Ouerdane, Z. Hadjoub , *J. Lumin* 158(2015)32.
- [90] S. Khodja, T. Touam, A. Chelouche, F. Boudjouan, D. Djouadi, Z. Hadjoub, A. Fischer, A. Boudrioua, *Superlattices and Microstruct* 75 (2014) 485.
- [91] P. Chandrasekaran, G. Viruthagiri, N. Srinivasan, *J. Alloys Compd* 540 (2012) 89.
- [92] K. Nishio, S. Miyake, T. Sei, Y. Watanabe, T. Tsuchia, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 3651.
- [93] P. Sagar, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5419.
- [94] H. Yuan, M. Xu, Q.Z.Huang, *J. Alloys Compd* 616 (2014) 401.

- [95] C.H. Chia, W. C. Tsai, W. C. Chou, *J. Lumin* 148 (2014)111.
- [96] Y. Li , L. Xu, X. Li , X. Shen, A. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4543.
- [97] N.B. Ibrahim, S.M. AL-Shomar, S. H. Ahmad, *Appl. Surf. Sci* 283 (2013) 599.
- [98] M.H. Habibi, M.K. Sardashti, *J. Iran. Chem. Soc.* 5 (2008) 603.
- [99] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films* 306 (1997) 78.
- [100] S. Aydemir, S. Karakaya, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 373 (2015)33.
- [101] M.F. Malek, M.H. Mamat, Z. Khusaimi, M.Z. Sahdan, M.Z. Musa, A.R. Zainun, A.B. Suriani, N.D. M. Sin, S.B. Abd Hamid, M. Rusop, *J. Alloys Compd* 582 (2014) 12.
- [102] S. Aksoy, Y.Caglar, S.Ilican, M. Caglar, *Superlattices and Microstruct* 50 (2011) 470.
- [103] J. Sengupta, R. K. Sahoo, C. D. Mukherjee, *Mater. Lett* 83 (2012) 84.
- [104] T. Ivanuva, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, *Mater. Lett* 64 (2010) 1147.
- [105] W. W. Zhong, F. M. Liu, L. G. Cai, C. C .Zhou, P. Ding, H. Zhang, *J. Alloys Compd* 499 (2010) 265.
- [106] L. Xu, X. Li, Y. Chen, F Xu, *Appl. Surf. Sci* 257 (2011) 4031.
- [107] K. H. Kim, K. Utashiro, Y. Abe, M. Kawamura, *Int. J. Electrochem. Sci* 9 (2014) 2080.
- [108] J. Yang, J. Lang, C. Li, L. Yang, Q. Han, Y. Zhang, D. Wang, M. Gao, X. Liu, *Appl. Surf. Sci* 255 (2008) 2500.
- [109] E. F. Keskenler , S. Dogan, B. Diyarbakır, S. Duman, B. Gurbulak, *J Sol-Gel Sci Technol* 60 (2011) 66.
- [110] L. Cui, G. G. Wang, H. Y. Zhang, R. Sun, X. P. Kuang, J. C. Han, *Ceramics International* 39 (2013) 3261.
- [111] M. Popa, R. A.Mereu, M. Filip, M. Gabor, T. PetrisorJr, L.Ciontea, T. Petrisor, *Mater. Lett* 92 (2013) 267.
- [112] L. Xu, G. Zheng, J. Miao, F. Xian, *Appl. Surf. Sci* 258 (2012) 7760.
- [113] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican, *Current Applied Physics* 12 (2012) 963.
- [114] M. Wang, Ka E. Lee, S. H. Hahn, E. J. Kim, S. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, C. Park, *Mater. Lett* 61 (2007) 1118.
- [115] Y. S. Kim, W. P. Tai, *Appl. Surf. Sci* 253 (2007) 4911.
- [116] Z. Q. Xu, H. Deng, J. Xie, Y. Li, X. T. Zu, *Appl. Surf. Sci* 253 (2006) 476.
- [117] S. Mridha, D; Basak, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 6902.
- [118] S. Salam, M. Islam, A. Akram, *Thin Solid Films* 529 (2013) 242.
- [119] M. Sahal, B. Hartiti, A. Ridah, M. Mollar, B. Mari, *Microelectronics Journal* 39 (2008) 1425.
- [120] J. Li,J. Xu, Q. Xu, G. Fang, *J. Alloys Compd* 542 (2012) 151.
- [121] G. Nam, H. Yoon,J. Y. Leem, *Journal of the Korean Physical Society* 63 (2013) 1962.
- [122] L. Wei, Z. Li, W.F. Zhang, *Appl. Surf. Sci* 255 (2009) 4992.
- [123] S.K. Neogi, R. Ghosh, G.K. Paul, S.K. Bera, S. Bandyopadhyay, *J. Alloys Compd* 487 (2009) 269.
- [124] R. Siddheswaran, R.V. Mangalaraja, E. P. Tijerina, J. L. Menchaca, M.F. Meléndrez, R. E. Avila, C. E. Jeyanthi, M.E. Gomez, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 106 (2013) 118.
- [125] F. Yakuphanoglu, *Microelectronics Reliability* 51 (2011) 2195.
- [126] L. X. Chao, S. E. Wei, C. Z. Zhan, Z. H. Wei, Z. Tao, S. L. Xin, *Chin. Phys. Soc and IOP Publishing Ltd* 16 (2007) 1770.

- [127] S.K. Panda, C. Jacob, *Solid-State Electronics* 73 (2012) 44.
- [128] Z.Q. Xu, H. Deng, J. Xie, Y. Li, X. T. Zu, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 476.
- [129] J. Liu, H. Qiu, G. Zou, B. Hu, Z. Yang, *Mater Lett* 106(2013)218.
- [130] X. Liu, K. Pan, W. Li, D. Hu, S. Liu, Y. Wang, *Ceramics International* 40(2014)9931.
- [131] M. Hjiri, L. El Mir, S.G. Leonardi, A. Pistone, L. Mavilia, G. Neri, *Sensors and Actuators B* 196 (2014) 413.
- [132] L.M. Li, Z.F. Du, T.H. Wang, *Sensors and Actuators B* 147 (2010) 165.
- [133] A. Forlea, L. Francioso. S. Capone, P. Siciliano, P. Lommens, Z. Hens, *Sensors and Actuators B* 146 (2010) 11.
- [134] C.S. Barret, T.B. Massalski, *Structure of Metals* (Pergamon Press, Oxford, 1980).
- [135] M. Arshad, A. Azam, A. Ahmed, S. Mollah, A. Naqvi, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 8378.
- [136] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7204.
- [137] F. Yakuphanoglu, S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, *Superlattices Microstruct.* 47 (2010) 732.
- [138] N. Murugesan, A. Achuthanunni, *Suranaree. J. Sci. Technol.* 18 (2011) 81.
- [139] P. Koidl. *Phys. Rev.* B15 (1977) 2493.
- [140] H.A. Weakliem, *J. Chem. Phys* 36 (1962) 2117.
- [141] P. Li, S. Wang, J. Li, Y. Wei, *J. Lumin* 132 (2012) 220.
- [142] X. Xu, C. Cao, *J. Alloys Compd.* 501 (2010) 265.
- [143] S. Shi, Y. Yang, J. Xu, L. Li, X. Zhang, G.H. Hu, Z.M. Dang, *J. Alloys Compd.* 576 (2013) 59
- [144] X. Wang, J. Xu, X. Yu, K. Xue, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 031908.
- [145] C. Sudakar, P. Kharel, G. Lawes, R. Suryanarayanan, R. Naik, V.M. Naik, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 026212.
- [146] A. Fouchet, thèse de doctorat, université basse normandie de Caen, France (2006).
- [147] N. Hasuike, R. Deguchi, H. Katoh, K. Kisoda, K. Nishio, T. Isshiki, H. Harima, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 365223.
- [148] J.S. Thakur, G.W. Auner, V.M. Naik, C. Sudakar, P. Kharel, G. Lawes, R. Suryanarayanan, R. Naik, *J. Appl. Phys* 102 (2007) 093904.
- [149] M. Li, J. Xu, X. Chen, X. Zhang, Y. Wu, P. Li, X. Niu, C. Luo, L. Li, *Superlattices Microstruct.* 52 (2012) 824.
- [150] N. Hasuike, K. Nishio, H. Katoh, A. Suzuki, T. Isshiki, K. Kisoda, H. Harima, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 064215.
- [151] F. Ahmed, S. Kumar, N. Arshi, M.S. Anwar, B.H. Koo, C.G. Lee, *Microelectron. Eng.* 89 (2012) 129.
- [152] T.L. Phan, R. Vincent, D. Cherns, N.H. Dan, S.C. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 082110.
- [153] Z.B. Gu, M.H. Lu, J. Wang, C.L. Du, C.S. Yuan, D. Wu, S.T. Zhang, Y.Y. Zhu, S.N. Zhu, Y.F. Chen, *Thin Solid Films* 515 (2006) 2361.
- [154] L.J. Zhuge, X.M. Wu, Z.F. Wu, X.M. Yang, X.M. Chen, Q. Chen, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 480.
- [155] S.A. Studnikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 84, 2287 (1998).
- [156] S. Mahamuni, K. Bendre, *J. Appl. Phys* 85 (1999) 2861.
- [157] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 943.

- [158] C. Cheng, G. Xu, H. Zhang, Y. Luo, Y. Li, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3733.
- [159] R. Bhargava, P.K. Sharma, R.K. Dutta, S. Kumar, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 393.
- [160] U.N. Maiti, P.K. Ghosh, S. Nandy, K.K. Chattopadhyay, *Phys. B* 387 (2007) 103.
- [161] L.R. Reddy, P. Prathap, Y.P.V. Subbaiah, K.T.R. Reddy, J. Yi, *Solid State Sci.* 9 (2007) 718.
- [162] X.T. Zhang, Y.C. Liu, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan, X.G. Kong, *J. Cryst. Growth* 254 (2003) 80.
- [163] G. Srinivasan, J. Kumar, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 1841.
- [164] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [165] T. S Moss, *Proc. Phys. Soc. London B67* (1954) 775.
- [166] C. Charpentier, P. Prod'homme, P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films* 531 (2013) 424.
- [167] Z.Q. Xu, H. Deng, Y. Li, Q.H. Guo, Y.R. Li, *Materials Research Bulletin* 41 (2006)354.
- [168] F. K. Shan, Y. S. Yu.. *J Eur Ceram Soc* 24 (2004) 1869.
- [169] Y .Liu, H .Zhang, X An, C Gao, Z .Zhang, J .Zhou, M. Zhou, E .Xie. *J. Alloys Compd* 506 (2010) 772.
- [170] D. Behera, B. S. Acharya. *J. Lumin* 128 (2008) 1577.
- [171] J. J. Ding, H. X. Chen, S. Y. Ma. *Physica E* 42 (2010) 1861.
- [172] T. Wang, Y. Liu, Q. Fang, M. Wu, X. Sun, F. Lu. *Appl Surf Sci* 257 (2011) 2341.

## Articles Publiés

1. **A.Mahroug**, S.Boudjadar, S.Hamrit,L.Guerbous, Structural,optical and photocurrent properties of undoped and Al-doped ZnO thin films deposited by sol–gel spin coating technique, *Materials Letters* 134 (2014) 248–251.
2. **A.Mahroug**, S.Boudjadar, S.Hamrit,L.Guerbous, Structural, morphological and optical properties of undoped and Co-doped ZnO thin films prepared by sol–gel process, *J Mater Sci: Mater Electron*, DOI 10.1007/s10854-014-2259-6.

## **Study of Aluminum and Cobalt doped Zinc Oxide thin films prepared by sol gel-spin coating technique; Application to the photodetection and the photocurrent**

### **Abstract**

In this work, undoped, Cobalt and Aluminum doped ZnO thin films with different amounts of dopants (Co or Al) have been deposited onto glass substrates by sol–gel spin coating method. Zinc acetate dihydrate, cobalt acetate tetrahydrate, Chlorure d'Aluminium hexahydraté, isopropanol and monoethanolamine (MEA) were used as a precursor, doping sources, solvent and stabilizer, respectively. The molar ratio of MEA to metal ions was maintained at 1.0 and a concentration of metal ions is  $0.6 \text{ mol L}^{-1}$ . The Co (Al) dopant level was defined by the  $\text{Co (Al) / (Co (Al) + Zn)}$  ratio it varied from 0 to 7 % mol. The structure, morphology and optical properties of the thin films thus obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectrometer (EDX), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), ultraviolet–visible (UV–Vis) spectrometry, photoluminescence (PL) spectrometry, Raman spectrometry and the photocurrent measurement. The XRD results showed that all films crystallized under hexagonal wurtzite structure and presented a preferential orientation along the c-axis with the maximum crystallite size was found about 25 nm for undoped film. The results of SEM indicate that the undoped and Al doped ZnO thin films have smooth and uniform surfaces with small ZnO grains, and the Co doped ZnO films shows irregular fiber-like stripes and wrinkle network structure. The topological analysis by AFM shows that the pure and doped films have a similar crystalline morphology consisting of more or less identical grains. roughness tends to increase as one doped with cobalt and decreases by aluminum. The average transmittance of all Co doped films is about 72–97 % and is over 95% for Al doped films in the visible range. the band gap energy increases with Al doping and decreased with Co doping. DRX, EDX and optical transmission confirm the substitution of ions of the dopant for  $\text{Zn}^{+2}$  at the tetrahedral sites of ZnO. In addition to the vibrational modes from ZnO, the Raman spectra show, for Co doped films, prominent mode representative of  $\text{Zn}_y\text{Co}_{3-y}\text{O}_4$  secondary phase at larger values of Co concentration, and longitudinal optical (LO) mode in the Raman spectra was enhanced by the Al doping. Photoluminescence (PL) of all films showed a UV and defect related visible emissions like violet, blue and green, and indicated that cobalt doping resulted in red shifting of UV emission and the reduction in the UV and visible emissions intensity. Photocurrent measurement shows the best photocurrent properties of the thin films, and the doping (notably doping with aluminum) improved the photocurrent films.

**Keywords:** Sol gel-Spin Coating method; Aluminum-doped ZnO Thin Films, Cobalt-doped ZnO Thin Films; Photoluminescence; Optical properties; Photocurrent.

## دراسة الأفلام الرقيقة لأكسيد الزنك و المطعم بالكوبالت و الألومنيوم و المحضرة بطريقة "سول جال- تقنية التدوير" تطبيقات الكهروضوئي

### ملخص

في هذا العمل تم تحضير أفلام رقيقة لأكسيد الزنك النقي و المطعم بالكوبالت و الألومنيوم بنسب تطعيم مختلفة على صفائح من زجاج و ذلك باستعمال طريقة "سول جال مع تقنية التدوير". أستعملت خلاصات الزنك ثنائي الهيدرات، خلاصات الكوبالت رباعي الهيدرات، كلوريد الألومنيوم سداسي الهيدرات ، الأيزوبروبانول و أحادي إيثانول أمين، كمركب طليعي، مصادر التطعيم، مذيب، و موازن على التوالي. التركيز المولي للموازن بالنسبة للأيونات المعدنية هو 1.0 و تركيز هذه الأخيرة هو 0.6 مول ل<sup>-1</sup>. التركيز المولي للمطعم الذي يحدد بنسبة عدد أيونات المطعم على العدد الكلي للأيونات المعدنية يختلف من 0 إلى 7 ٪ مول. أهم ما يميز الخصائص البنيوية و المورفولوجية و الضوئية و الكهربائية للأفلام الرقيقة التي أنتجت، تم دراستها باستعمال حيود الأشعة السينية، مطياف تشتت طاقة الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح، مجهر القوة الذرية، مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية، مطياف المعان الضوئي، مطياف رامان، و قياس الكهرباء تحت تأثير الضوء الفوق البنفسجي. وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن جميع الأفلام تبلورت في البنية السداسية المتراسة لأكسيد الزنك ، ولها اتجاه مفضل على طول المحور ج مع الحد الأقصى لحجم الحبيبات حوالي 25 نانومتر للفيلم الغير المطعم. وتشير النتائج المجهر الإلكتروني الماسح أن أفلام أكسيد الزنك الغير مطعمة و المطعمة بالألومنيوم لها أسطح ملساء و متماثلة مع حبيبات صغيرة لأكسيد الزنك في حين أن الأفلام المطعمة بالكوبالت تملك بنية شبكة التجاعيد. تحليل الطوبوغرافيا بواسطة مجهر القوة الذرية يدل على أن الأفلام النقية و المطعمة لديها مورفولوجيا بلورية مماثلة تتألف من حبيبات متطابقة نوعا ما. خشونة السطح تميل إلى زيادة عند التطعيم بالكوبالت و الى الانخفاض عند التطعيم بالألومنيوم. في المجال المرئي، متوسط النفاذية الضوئية لجميع الأفلام المطعمة بالكوبالت تتراوح ما بين 72 - 97 ٪ وأكثر من 95 ٪ بالنسبة للأفلام المطعمة بالألومنيوم. طاقة فجوة النطاق تزيد بزيادة التطعيم بالألومنيوم و تنقص بزيادة التطعيم بالكوبالت. نتائج حيود الأشعة السينية ، مطياف تشتت طاقة الأشعة السينية و النفاذية الضوئية تؤكد تموضع أيون المطعم في مكان أيون الزنك في مواقع رباعي السطوح لبنية أكسيد الزنك. بالإضافة إلى أنماط الاهتزاز أكسيد الزنك النقي أطيف رامان تبين ، بالنسبة للأفلام المطعمة بالكوبالت ظهور أنماط واضحة للطور الثانوي  $Zn_yCo_3-yO_4$  في النسب العالية من الكوبالت، و تم تحسين النمط الضوئي الطولي (LO) لأكسيد الزنك من خلال التطعيم بالألومنيوم. أظهرت أطيف المعان الضوئي لجميع الأفلام انبعاث الأشعة فوق البنفسجية و المرئية المرتبطة بالعيوب البلورية مثل البنفسجية و الزرقاء و الخضراء و أشارت إلى أن التطعيم بالكوبالت قاد للانزياح نحو الأحمر لانبعاث الأشعة فوق البنفسجية، و الحد من شدة جميع الانبعاثات. قياس الكهرباء تحت تأثير الضوء الفوق البنفسجي أعطت نتائج جيدة للأفلام كما أظهرت أن التطعيم و خاصة بالألومنيوم يحسن بنسبة عالية مردود الظاهرة.

**الكلمات الرئيسية:** طريقة السول جال مع تقنية التدوير ; الأفلام الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالكوبالت و الألومنيوم ; المعان الضوئي ; الخصائص الضوئية ; الكهرباء تحت تأثير الضوء.

## **Résumé**

Dans ce travail, des couches minces de ZnO non dopé, et dopé aluminium et cobalt avec différentes concentration de dopants (Co ou Al) ont été déposées sur des substrats verre par la technique sol gel-spin coating. L'acétate de zinc dihydraté, l'acétate de cobalt tétrahydraté, le chlorure d'aluminium hexahydraté, l'isopropanol et la monoéthanolamine (MEA) ont été utilisés comme précurseur, sources de dopage, un solvant et un stabilisant, respectivement. Le rapport molaire du MEA à des ions métalliques a été maintenu à 1,0 et la concentration des ions métalliques est de 0,6 mol.L<sup>-1</sup>. La concentration de dopant Co (Al) a été définie par le rapport  $\text{Co (Al)} / (\text{Co (Al)} + \text{Zn})$  qui varie de 0 à 7% mol. Les propriétés structurales, morphologique, et les propriétés optiques et électriques des couches minces ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (XRD), la spectrométrie à dispersion d'énergie X (EDX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), les spectrométries ultraviolet-visible (UV-Vis), photoluminescence (PL), Raman, et la mesure photocourant. Les résultats de diffraction des rayons X ont montré que tous les films cristallisés sous la structure wurtzite hexagonale et présente une orientation préférentielle le long de l'axe c avec la taille maximale de cristallite a été trouvé environ 25 nm pour le film non dopé. Les résultats de SEM indiquent que les films de ZnO non dopé et dopé Al ont des surfaces lisses et uniformes avec de petits grains de ZnO, tandis les films de ZnO dopé Co montrent de structure du réseau de rides. L'analyse topologique par AFM montre que les films pure et dopés présentent une morphologie cristalline semblable constituée de grains plus ou moins identiques. la rugosité a tendance à augmenter lorsque on dopé par le cobalt et diminue par l'aluminium. La transmittance moyenne de tous les films dopés Co est entre 72-97% et est de plus de 95% pour les films dopés Al dans la gamme visible. L'énergie de la bande interdite augmente avec le dopage par l'Al et diminué avec le Co. DRX, EDX et la transmission optique confirment la substitution des ions de dopant les ions de Zn<sup>+2</sup> dans les sites tétraédriques de ZnO. En plus des modes de vibration de ZnO pure, les spectres de Raman montrent, pour les films dopés Co, des modes de vibration représentant la phase secondaire Zn<sub>y</sub>Co<sub>3-y</sub>O<sub>4</sub> à haute concentration de Cobalt, et un mode optique longitudinal (LO) a été amélioré par le dopage en aluminium. La Photoluminescence (PL) de tous les films a montré une émission d'UV et d'émissions visibles liés aux défauts comme le violet, bleu et vert, et a indiqué que le dopage par le cobalt entraîné le décalage vers le rouge de l'émission UV et la réduction de l'intensité de toutes les émissions. Les mesurent photocourant présentent des meilleurs propriétés de photocourant des films minces, et le dopage (notamment le dopage par l'aluminium) a amélioré le photocourant des films.

**Mots-clés:** Méthode de Sol gel- Spin coating ; Films Minces de ZnO dopé Aluminium, Films Minces de ZnO dopé cobalt; Photoluminescence ; Propriétés Optiques; Photocourant.

---