

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : ELECTRONIQUE

N° :



DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE

FILIERE : ELECTRONIQUE

OPTION : MICRO ELECTRONIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: MOHAMMEDI Meftah et TAYOUB Abderrahmane

Intitulé

**Elaboration, caractérisation et optimisation des
couches minces d'oxyde de zinc pour des
application photovoltaïques**

Soutenu devant le jury composé de:

Mr. BENDHIB Toufik

Dr. BOUCHAMA Idris

Dr. KOUDA Souhil

Université : de M'sila

Université : de M'sila

Université : de M'sila

Président

Rapporteur

Examinatrice

Année universitaire : 2018/2019

Dédicace

*Parce que vous m'avez donné le courage, la volonté, la
patience et la sagesse d'accomplir ce travail, ainsi que les
parents des criminels, car sans eux je ne pouvais rien faire et
grâce à eux, je suis devenu la personne que je suis aujourd'hui
et j'ai tout ce que j'ai, je dois donc d'abord dire*

" الشكر والحمد لله "

Merci père et mère et à toute ma famille

Remerciements

Nous remercies ﷻ de m'avoir donné l'énergie, la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail. Ce travail a été réalisé au sein de laboratoires des matériaux et ses applications de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila.

*Nous tiens à exprimer mes sincères remerciements au directeur du laboratoire, Saib Salima, de l'Université Mohamed Boudiaf M'sila, en particulier au **Professeur BOUCHAMA Idris** pour avoir proposé et dirigé ce travail, de ses conseils et de ses encouragements dans ce travail de recherche, Malgré les connaissances scientifiques et les conseils qu'il m'a donnés, la patience et l'affection dont il a fait preuve tout au long de cette période.*

*Nous l'honneur de remercier le **Dr. Mahroug Abdelhafid, et Pr. Ibrir Miloud, les étudiant au doctorat Mohammedi Abdelkader et Ben Rizga El Hadj** de l'Université M'sila, pour ses contributions à la réalisation de ce travail.*

Nous remercies également le comité de discussion de l'Université Mohammed Boudiaf M'sila d'avoir. Accepter de faire partie du jury de cette thèse et merci à tous les professeurs du département d'électronique et de la faculté de technologie.

Merci

Sommaire

Introduction générale.....	5
Chapitre I : Propriétés générales des couches minces	
I.1.Introduction	9
I.2. Couches minces.....	9
I.2.1. Définition d'une couche mince.....	9
I.2.2. Mécanisme de formation d'une couche mince	10
I.3.L'oxyde de zinc : propriétés.....	13
I.3.1. Propriétés structurales.....	13
I.3.3. Propriétés électriques du ZnO.....	14
I.3.3. Propriétés optiques et luminescence.....	14
I.3.4. Propriétés chimiques et catalytiques.....	15
I.4.Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO	16
I.4.1. Les méthodes de dépôt par voie physique PVD.....	16
I.4.1.1. L'épitaxie par jet moléculaire (EJT).....	16
I.4.1.2. L'ablation laser pulsé (PLD).....	17
I.4.1.3. La pulvérisation cathodique.....	18
I.4.2. Les méthodes de dépôt par voie chimique CVD.....	19
I.4.2.1. La voie sol-gel.....	19
I.4.2.1.1. Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel.....	19
I.4.2.1.2. Trempage–tirage ou dip-coating.....	20
I.4.2.1.3. Centrifugation ou spin-coating.....	21
I.5.Applications des couches minces à base d'oxyde de zinc.....	22
I.5.1. Les capteurs de gaz.....	23

I.5.2. Les diodes électroluminescentes et les lasers.....	23
I.5.3. Les sondes et les nano-résonateurs.....	23
I.5.4. Les photodétecteurs et les cellules solaires.....	23
I.6. Conclusion.....	24
Chapitre II : Elaboration des couches minces et techniques expérimentales de caractérisation	
II.1. Introduction.....	26
II.2. Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc par la technique Sol Gel Sping Coating.....	26
II.2.1. Préparation chimique des solutions pour obtenir les liquides (Sol).....	28
II.2.1.1 Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions.....	28
II.2.1.2. Préparation des solutions.....	28
II.2.2. Préparation des substrats.....	29
II.2.3. Dépôt des couches minces par spin-coating.....	30
II.2.4. Recuit des couches minces.....	30
II.3. Techniques expérimentales de caractérisation.....	31
II.3.1. Caractérisation morphologique et structurale.....	31
II.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	31
II.3.2. Caractérisations optiques.....	32
II.3.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....	32
II.4. Conclusion.....	33

Chapitre II : Résultats expérimentaux et discussions

III.1. Introduction.....	35
III.2. Caractérisation des couches élaborées ZnO dopé Mg....	35
III.2.1. Caractérisation structurale	35
III.2.2. Caractérisations optiques	41
III. 4. Conclusion.....	44
Conclusion générale.....	47
Références Bibliographiques.....	49

Introduction Générale

Introduction Générale

La matière solide joue un rôle majeur dans notre vie quotidienne, où elle est indispensable, passant d'une substance à l'autre et d'une utilisation à une autre et c'est peut-être le matériau qui mérite le plus d'enrichir la technologie dans laquelle nous vivons. Aujourd'hui, les laboratoires internationaux s'emploient à produire de nouveaux matériaux et à apprendre à interférer avec la structure interne, à reformuler et à modifier l'identité de leurs éléments en leur ajoutant des atomes à partir d'autres éléments ou en retirant des atomes d'autres matériaux pouvant être inhérents à la structure du matériau sous-jacent. Ce qui est important, c'est que cette intervention vise à améliorer le matériau, à optimiser les propriétés et à créer de nouveaux horizons d'application novateurs.

La fine couche d'oxyde transparent soit utilisée comme matériau dans l'électronique, les champs énergétiques, les cellules solaires, les capteurs, le stockage d'informations... au lieu des matériaux 3D traditionnels coûteux à produire par rapport aux couches minces qui nous permettent une préparation et une économie faciles. Bien que de nombreuses méthodes soient utilisées dans la production de couches minces avec leurs constituants différents et à différents degrés de qualité, de rapidité et de coût, ces méthodes peuvent être incluses dans deux méthodes appelées méthodes physiques et méthodes chimiques.

Les techniques de dépôt des couches minces d'oxyde peuvent intervenir aux différents stades de la préparation des cellules solaires pour introduire des solutions novatrices. Dans ce cadre, on peut envisager la substitution de la couche antireflet et de la couche de passivation par une seule couche mince qui puisse à la fois faire office de couche antireflet, tout en étant conductrice et transparente. Cela impliquera une grande simplification dans le procédé de fabrication.

Les oxydes transparents conducteurs (OTC), et en particulier l'oxyde de Zinc dopé, ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. Le développement de ces matériaux est lié à leurs intéressantes propriétés physiques qui conjuguent conduction électrique et transparence optique dans le domaine spectral du visible. En effet, outre l'amélioration de leurs propriétés physiques, on cherche aujourd'hui à réduire leur coût de préparation, à les déposer sur différents substrats de formes éventuellement complexes et à réduire la température de dépôt. Les propriétés physiques des OTCs sont fortement liées aux méthodes de préparation.

L'une des méthodes les plus simples pour la production de films minces est la méthode sol-gel par centrifugation. Nous avons choisi cette technique pour produire des couches minces d'oxyde de zinc non-dopé et dopé par un élément métallique. La méthode Sol-Gel utilisée pour la préparation de ces couches est moins coûteuse et plus rapide produit des couches minces en l'air et à très basse température, des équipements à bas prix et des matières premières préparées sont disponibles sur le marché local.

Dans cette optique, notre travail s'est orienté vers l'élaboration et la caractérisation de couches minces nanostructurées d'oxyde de zinc obtenues par la méthode sol-gel sping-coating à partir d'une solution (gel) préparé au laboratoire.

Le premier objectif de notre travail est de préparer des couches minces de ZnO non-dopé et dopé par différente concentration de Magnésium (Mg) de bonne qualité par la technique sol-gel sping-coating. Le deuxième objectif consiste à étudier les propriétés de ces couches. Cette étape de caractérisation est indispensable pour déterminer les propriétés structurales et optiques des couches obtenus en vue de les utiliser dans le domaine optoélectronique et photovoltaïque.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres, organisés comme suit:

Dans le premier chapitre, nous étudierons les concepts généraux des couches minces et les caractéristiques des oxydes transparents et conducteurs, en particulier les caractéristiques de l'oxyde de zinc, ainsi que différentes méthodes de préparation des couches minces, en mettant en évidence la méthode utilisée dans ce sujet.

Le deuxième chapitre expliquera les différentes étapes de la préparation des couches minces et la définition des méthodes utilisées pour identifier différentes caractéristiques telles que la caractérisation structurale et optique ainsi que la définition des équipements utilisés.

Le troisième chapitre est réservé aux résultats de la caractérisation des couches obtenues. Nous allons donner une interprétation détaillée des spectres DRX obtenue à différentes concentration du dopant et la taille des grains correspondante, ensuite on va expliquer les propriétés optiques des couches à partir des courbes de transmission mesurées. On va présenter à la fin de ce chapitre la variation de l'énergies de gap et l'énergie Urbach des couches minces de ZnO en fonction des différentes concentrations de dopage;

Enfin, on termine ce manuscrit par une conclusion générale et les perspectives d'avenir.

Chapitre II :
Elaboration des couches minces
et techniques 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 magnésium, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour étudier leurs propriétés morphologiques structurales, optiques et en finissant par la description des analyses destinées à évaluer les performances de ces couches

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

En deuxième lieu, nous exposons le principe et l'intérêt des 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) et UV-Visible.

II.2. Elaboration des couches minces de l'oxyde de Zinc par la technique Sol-gel Spin Coating

La technique Sol-gel Spin Coating est utilisée principalement pour déposer la plupart des couches minces d'oxydes métalliques comme le ZnO en vue d'applications dans différents domaines comme le photovoltaïque.

La figure **II.1** représente de façon schématique les étapes de préparation d'une couche mince d'oxyde de zinc 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.

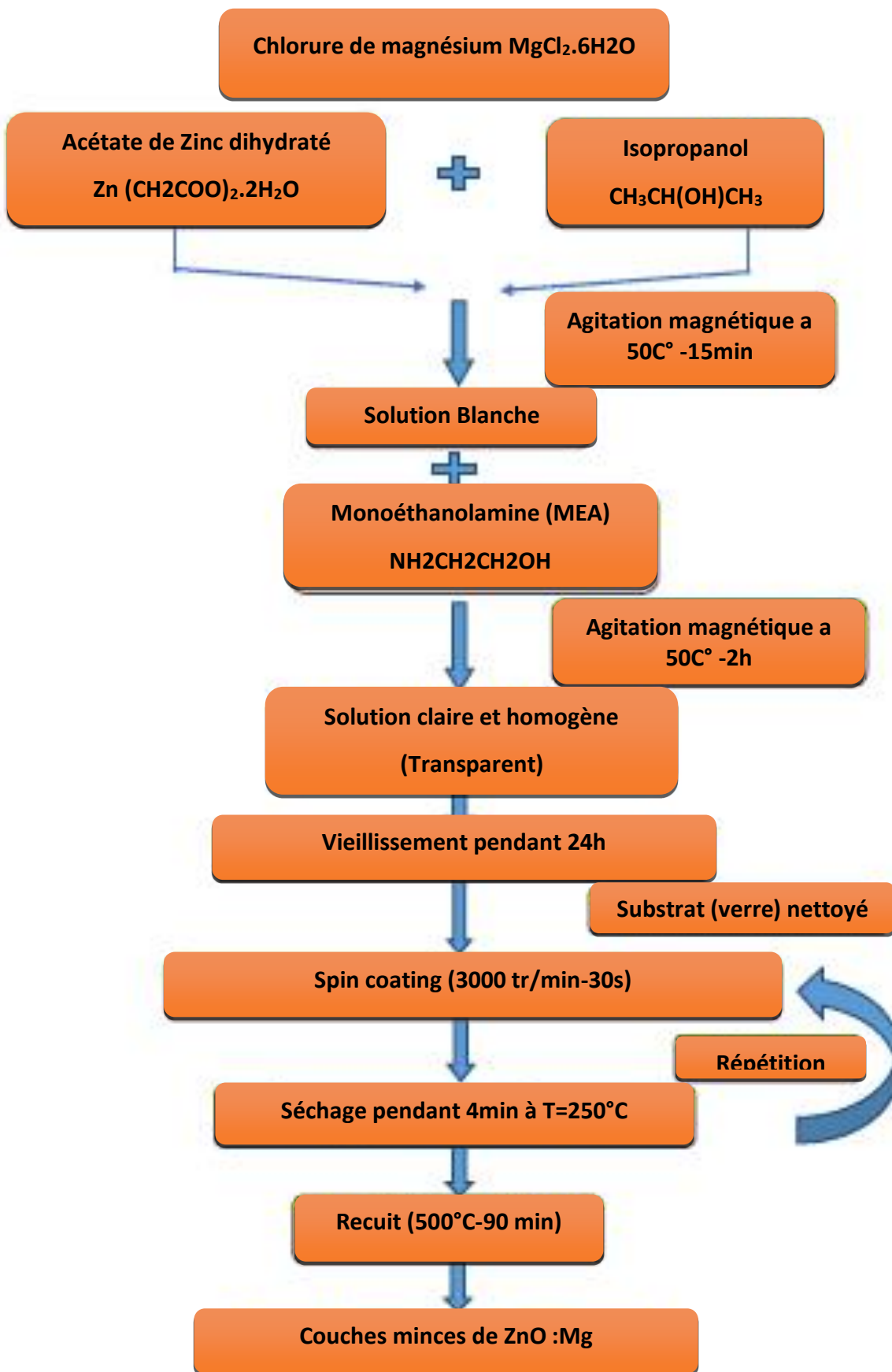


Figure II.1. Différentes étapes de préparation des couches minces de ZnO.

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

II.2.1.1 Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions

Propriétés physiques et chimiques	a) Acétate de Zinc dihydraté	Chlorure de Magnésium hexahydraté	Isopropanol (2-Propanol)	Monoéthanolamine (MEA)
Formule	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$.	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$CH_3CH(OH)CH_3$.	$NH_2CH_2CH_2OH$.
Forme et Couleur	Solide, Blanc	Solide, Blanc	Liquide, Incolore	Liquide, Incolore à jaune
Point de fusion	237 °C	237 °C		
Masse molaire	219,49 g/mol	203.307 g/mol	60,1 g/mol	61,08 g/mol
Densité à 20 °C	1,74 g/cm ³	1.57 g/cm ³	0,786g/cm ³	1,01 g/cm ³
Solubilité dans l'eau à 20 °C	430 g/l			170 °C

II.2.1.2. Préparation des solutions

Dans notre travail, nous avons préparé une solution pour la concentration en ZnO non consommée ($C_F / 0,5 \text{ mol / L}$) et son volume ($V_F = 10 \text{ ml}$), où nous avons mis une masse de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $(CH_3CH(OH)CH_3)$. Placez la solution dans le mélangeur magnétique pendant 15 minutes et à 50°C. Notez que la solution est blanche, puis mettez un volume de Monoéthanolamine ($M_2H_2CH_2CH_2O$) (MEA) / n ZAD = 1). La couleur de la solution devient transparente et le processus de mélange prend 2 heures, puis laisse reposer pendant 24 heures à la température ambiante pour plus de stabilité.

Nous utilisons la même méthode que précédemment pour obtenir du ZnO dopé en Magnésium où nous ajoutons un bloc de zinc contenant de l'hexachlorure de fer hexachlorure ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) afin d'obtenir différents pourcentages de Magnésium, 0%, 2% et 4%, et 5% nous utilisons toujours le pourcentage de monoéthanolamine $(n)MEA/n(Zn+Mg)=1$.

Le Tableau II.1 présente le volume de la solution finale en (ml) après la présentation de la molarité (M) de la solution finale et les deux volumes du solvant et de stabiliseur (Monoéthanolamine) en (ml).

Molarité de la solution finale (mol/l)	Pourcentage de MgCl.6H ₂ O	Masse(g) de L'acétate de Zinc	Masse(g) de MgCl.6H ₂ O	V1 Volume du solvant (Isopropanol) En (ml)	V2 Volume du stabilisateur (Monoéthanolamine) En (ml)	Volume de la solution finale en (ml)
0.5	0%	1.0974	0	9.0669	0.3023	10
0.5	2%	1.07550	0.0203	9.0665	0.3023	10
0.5	4%	1.0535	0.0406	9.0662	0.3023	10
0.5	5%	1.0425	0.0508	9.0660	0.3023	10

Tableau I.1. Les valeurs et les étapes expérimentales suivies pour que la solution à déposer soit prêt.

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 utilisées.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante: il faut éliminer toute trace de la graisse et de la poussière et vérifier, même à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables pour la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et pour son uniformité (épaisseur constante).

Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant :

- nettoyage dans un bécher rempli HCl dilué, 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). Cette méthode consiste à déposer les précurseurs en solution sur un substrat bien nettoyé à l'aide d'une micro-pipette. Le substrat est fixé sur un plateau tournant par un ruban adhésif. La deuxième étape consiste en la mise en rotation et l'accélération du substrat, couvert de solution, jusqu'à la vitesse de rotation désirée. Cette étape permet à la solution de se répartir "uniformément" sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge.

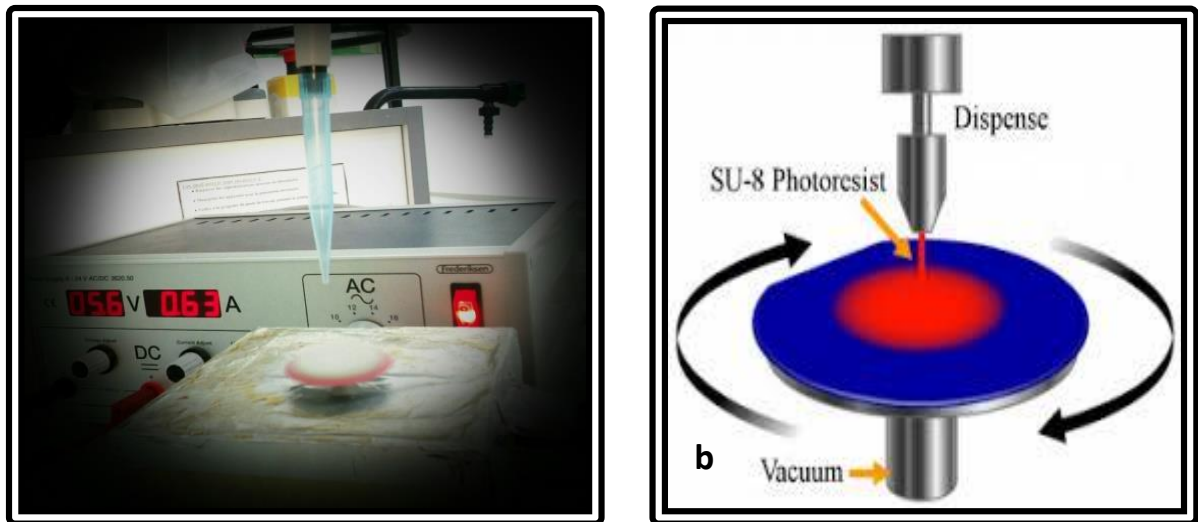


Figure II.4. (a) Photographie du montage expérimental du spin-coating utilisé, (b) Schéma illustratif du dépôt par spin coating.

Toutes les couches de chaque solution ont été synthétisées dans les mêmes conditions:

- La vitesse de rotation est de 3000 tr/min pour un temps de rotation de 30 s;
- Après chaque déposition, les couches sont séchées à 250 °C pendant 4 min;
- Le processus de dépôt-séchage a été répété 5, 10, 15 fois pour chaque solution, afin de préparer et étudier des films avec différents nombre de couches (5, 10, et 15 couches).

II.2.4. Recuit des couches minces

Le recuit opéré après l'élaboration des couches minces permet l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. Dans notre travail, le recuit des couches a été réalisé dans un four à 500 °C pendant 90 minutes. La Figure II.5. présente des images de quelques couches minces d'oxyde de zinc non-dopées et dopées par Mg recuites dans un four à 500 °C pendant 90 minutes.

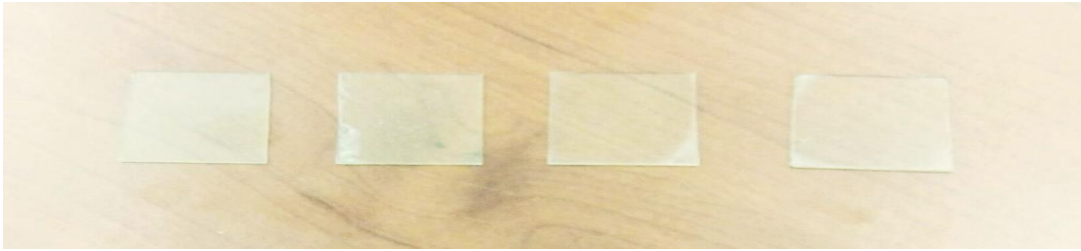


Figure II.5. Photographie de quelques couches minces d'oxyde de zinc déposés sur substrat de verre.

II.3. Techniques expérimentales de caractérisation

II.3.1. Caractérisation morphologique et structurale

II.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence, ce phénomène est connu sous le nom de diffusion de Rayleigh. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important ou très faible des photons X, ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X [86,87]. Ce phénomène découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914) a été, par la suite, longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Laurence Bragg (prix Nobel commun en 1915). Puisque la longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg relation (II.1):

$$2d.\sin\theta=n.\lambda\text{.....(II.1)}$$

Avec : d : la distance inter-réticulaire (la distance entre deux plans cristallographiques) ;

θ : l'angle d'incidence des Rayons X ;

n : l'ordre de diffraction (nombre entier);

λ : la longueur d'onde des rayons X.

A partir des diffractogrammes obtenus, on peut identifier plusieurs paramètres :

- Les phases : en comparant les spectres obtenus (positions et intensité des raies diffractées) avec les spectres de phases connues de composées de référence stockés dans la base de données PDF (Powder Diffraction File).
- Les paramètres de mailles : à partir des positions des pics.
- La taille des grains : en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum).

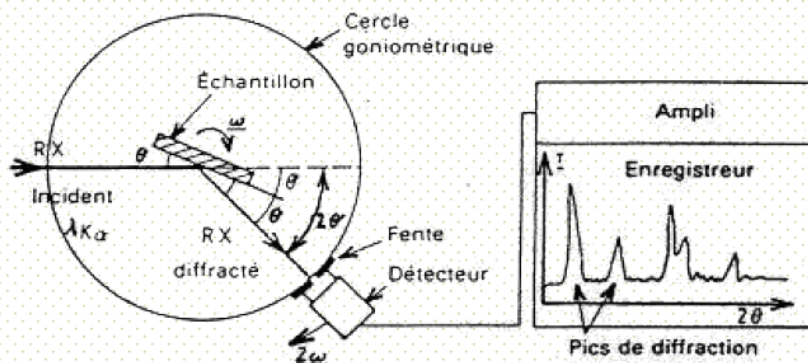


Figure II.6. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

II.3.2. Caractérisations optiques

a) Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants: Ultraviolet-Visible, Infrarouge et Micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.7, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible et proche de l'infrarouge (200-800 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du couche, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction.

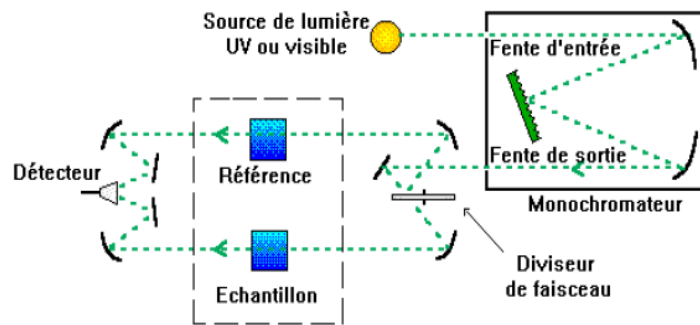


Figure. II.7 : Présentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [88].

Cet instrument mesure l'intensité de la lumière qui passe à travers un échantillon (couche mince sur un substrat par exemple), et la compare à l'intensité de la lumière qui passe dans un échantillon de référence (le substrat uniquement). Le spectre mesuré par l'instrument est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, donnée par la relation suivante (II.2) :

$$A = \log_{10} (I_0/I_T) = -\log_{10} (T) \dots \dots \dots (II.2)$$

A : est définie comme étant l'absorbance.

T : est la transmittance ($T=I_T/I_0$).

A partir des courbes de transmission obtenues, on peut définir plusieurs paramètres optiques soit par extrapolation soit par calcul, comme :

- L'énergie de gap optique;

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté la technique d'élaboration des couches minces de ZnO pure et dopées par Magnésium avec différentes concentrations par la méthode sol-gel spin coating. Les couches déposées sur des substrats de verre ont été traitées thermiquement en l'air à 500 °C pendant 90 minutes. A La fin de ce chapitre, des différentes techniques de caractérisation (Diffraction des rayons X et du spectrophotomètre UV-Visible) ont été présentés brièvement afin de les utiliser dans notre étude pour obtenir les propriétés structurales et optiques des couches élaborées.

Chapitre II : Elaboration des couches minces et techniques 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 magnésium, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour étudier leurs propriétés morphologiques structurales, optiques et en finissant par la description des analyses destiné à évaluer les performances de ces couches

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

En deuxième lieu, nous exposons le principe et l'intérêt des 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) et UV-Visible.

II.2. Elaboration des couches minces de l'oxyde de Zinc par la technique Sol-gel Spin Coating

La technique Sol-gel Sping Coating est utilisée principalement pour déposer la plupart des couches minces d'oxydes métalliques comme le ZnO en vue d'applications dans différents domaines comme le photovoltaïque.

La figure **II.1** représente de façon schématique les étapes de préparation d'une couche mince d'oxyde de zinc 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.

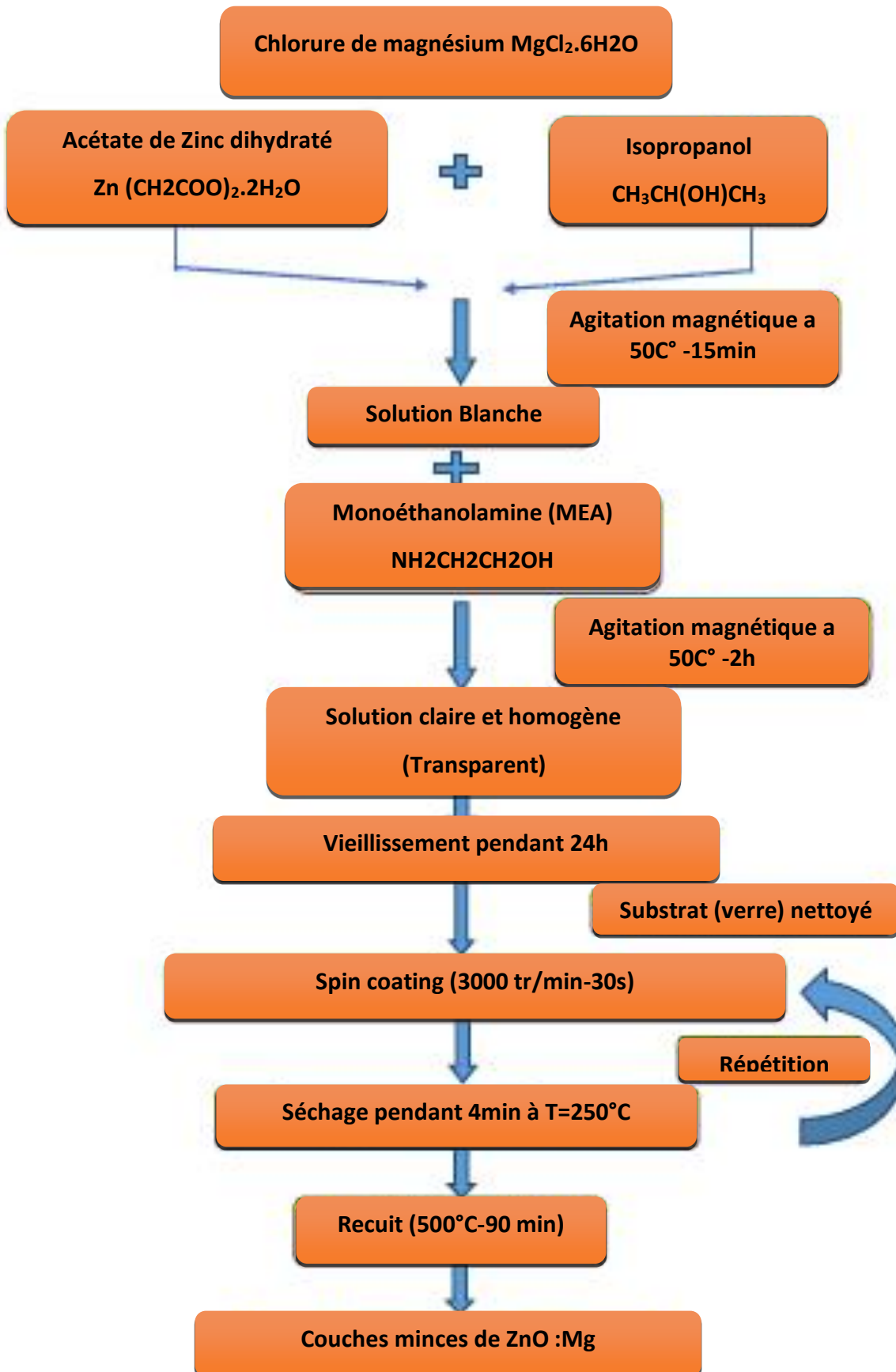


Figure II.1. Différentes étapes de préparation des couches minces de ZnO.

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

II.2.1.1 Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions

Propriétés physiques et chimiques	a) Acétate de Zinc dihydraté	Chlorure de Magnésium hexahydraté	Isopropanol (2-Propanol)	Monoéthanolamine (MEA)
Formule	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$.	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$CH_3CH(OH)CH_3$.	$NH_2CH_2CH_2OH$.
Forme et Couleur	Solide, Blanc	Solide, Blanc	Liquide, Incolore	Liquide, Incolore à jaune
Point de fusion	237 °C	237 °C		
Masse molaire	219,49 g/mol	203.307 g/mol	60,1 g/mol	61,08 g/mol
Densité à 20 °C	1,74 g/cm ³	1.57 g/cm ³	0,786g/cm ³	1,01 g/cm ³
Solubilité dans l'eau à 20 °C	430 g/l			170 °C

II.2.1.2. Préparation des solutions

Dans notre travail, nous avons préparé une solution pour la concentration en ZnO non consommée ($C_F / 0,5 \text{ mol / L}$) et son volume ($V_F = 10 \text{ ml}$), où nous avons mis une masse de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $(CH_3CH(OH)CH_3)$. Placez la solution dans le mélangeur magnétique pendant 15 minutes et à 50°C. Notez que la solution est blanche, puis mettez un volume de Monoéthanolamine ($M_2H_2CH_2CH_2O$) (MEA) / n ZAD = 1). La couleur de la solution devient transparente et le processus de mélange prend 2 heures, puis laissez reposer pendant 24 heures à la température ambiante pour plus de stabilité.

Nous utilisons la même méthode que précédemment pour obtenir du ZnO dopé en Magnésium où nous ajoutons un bloc de zinc contenant de l'hexachlorure de fer hexachlorure ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) afin d'obtenir différents pourcentages de Magnésium, 0%, 2% et 4%, et 5% nous utilisons toujours le pourcentage de monoéthanolamine $(n)MEA/n(Zn+Mg)=1$.

Le Tableau II.1 présente le volume de la solution finale en (ml) après la présentation de la molarité (M) de la solution finale et les deux volumes du solvant et de stabiliseur (Monoéthanolamine) en (ml).

Molarité de la solution finale (mol/l)	Pourcentage de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Masse(g) de L'acétate de Zinc	Masse(g) de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	V1 Volume du solvant (Isopropanol) En (ml)	V2 Volume du stabilisateur (Monoéthanolamine) En (ml)	Volume de la solution finale en (ml)
0.5	0%	1.0974	0	9.0669	0.3023	10
0.5	2%	1.07550	0.0203	9.0665	0.3023	10
0.5	4%	1.0535	0.0406	9.0662	0.3023	10
0.5	5%	1.0425	0.0508	9.0660	0.3023	10

Tableau I.1. Les valeurs et les étapes expérimentales suivies pour que la solution à déposer soit prêt.

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 utilisées.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante: il faut éliminer toute trace de la graisse et de la poussière et vérifier, même à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables pour la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et pour son uniformité (épaisseur constante).

Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant :

- nettoyage dans un bécher rempli HCl dilué, 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). Cette méthode consiste à déposer les précurseurs en solution sur un substrat bien nettoyé à l'aide d'une micro-pipette. Le substrat est fixé sur un plateau tournant par un ruban adhésif. La deuxième étape consiste en la mise en rotation et l'accélération du substrat, couvert de solution, jusqu'à la vitesse de rotation désirée. Cette étape permet à la solution de se répartir "uniformément" sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge.

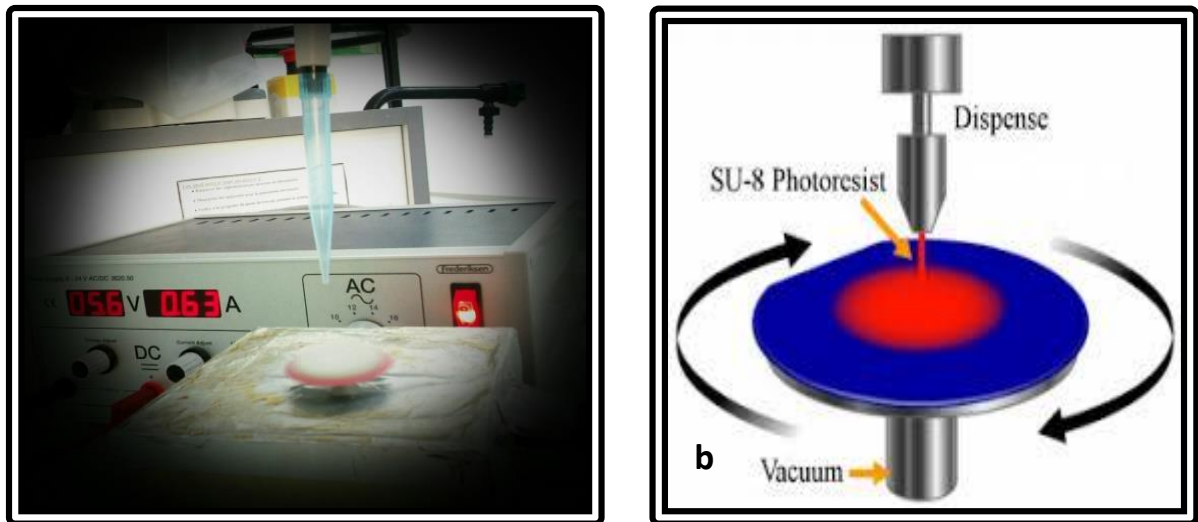


Figure II.4. (a) Photographie du montage expérimental du spin-coating utilisé, (b) Schéma illustratif du dépôt par spin coating.

Toutes les couches de chaque solution ont été synthétisées dans les mêmes conditions:

- La vitesse de rotation est de 3000 tr/min pour un temps de rotation de 30 s;
- Après chaque déposition, les couches sont séchées à 250 °C pendant 4 min;
- Le processus de dépôt-séchage a été répété 5, 10, 15 fois pour chaque solution, afin de préparer et étudier des films avec différents nombre de couches (5, 10, et 15 couches).

II.2.4. Recuit des couches minces

Le recuit opéré après l'élaboration des couches minces permet l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. Dans notre travail, le recuit des couches a été réalisé dans un four à 500 °C pendant 90 minutes. La Figure II.5. présente des images de quelques couches minces d'oxyde de zinc non-dopées et dopées par Mg recuites dans un four à 500 °C pendant 90 minutes.

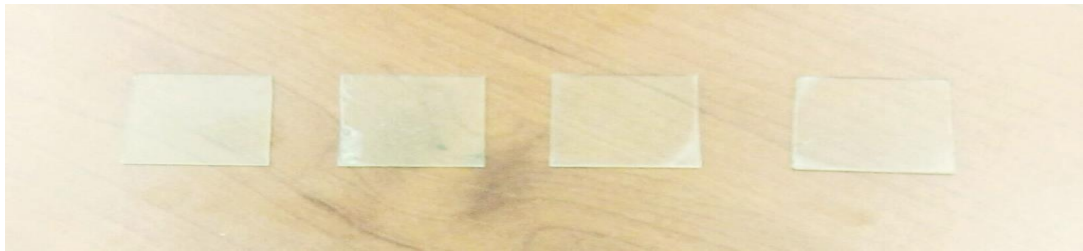


Figure II.5. Photographie de quelques couches minces d'oxyde de zinc déposés sur substrat de verre.

II.3. Techniques expérimentales de caractérisation

II.3.1. Caractérisation morphologique et structurale

II.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence, ce phénomène est connu sous le nom de diffusion de Rayleigh. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important ou très faible des photons X, ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X [86,87]. Ce phénomène découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914) a été, par la suite, longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Laurence Bragg (prix Nobel commun en 1915). Puisque la longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg relation (II.1):

$$2d.\sin\theta=n.\lambda\text{.....(II.1)}$$

Avec : d : la distance inter-réticulaire (la distance entre deux plans cristallographiques) ;

θ : l'angle d'incidence des Rayons X ;

n : l'ordre de diffraction (nombre entier);

λ : la longueur d'onde des rayons X.

A partir des diffractogrammes obtenus, on peut identifier plusieurs paramètres :

- Les phases : en comparant les spectres obtenus (positions et intensité des raies diffractées) avec les spectres de phases connues de composées de référence stockés dans la base de données PDF (Powder Diffraction File).
- Les paramètres de mailles : à partir des positions des pics.
- La taille des grains : en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum).

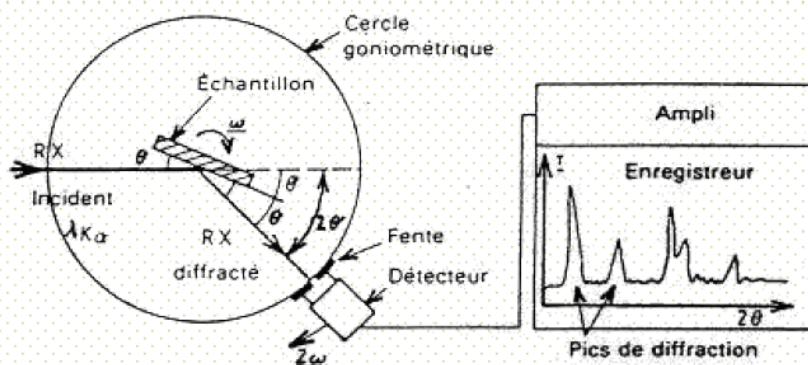


Figure II.6. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

II.3.2. Caractérisations optiques

a) Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants: Ultraviolet-Visible, Infrarouge et Micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.7, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible et proche de l'infrarouge (200-800 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du couche, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction.

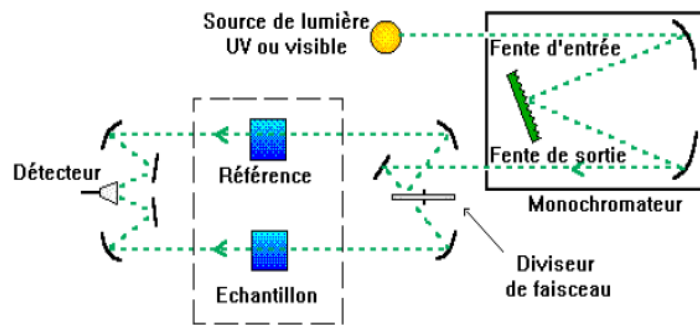


Figure. II.7 : Présentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [88].

Cet instrument mesure l'intensité de la lumière qui passe à travers un échantillon (couche mince sur un substrat par exemple), et la compare à l'intensité de la lumière qui passe dans un échantillon de référence (le substrat uniquement). Le spectre mesuré par l'instrument est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, donnée par la relation suivante (II.2) :

$$A = \log_{10} (I_0/I_T) = -\log_{10} (T) \dots \dots \dots (II.2)$$

A : est définie comme étant l'absorbance.

T : est la transmittance ($T=I_T/I_0$).

A partir des courbes de transmission obtenues, on peut définir plusieurs paramètres optiques soit par extrapolation soit par calcul, comme :

- L'énergie de gap optique;

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté la technique d'élaboration des couches minces de ZnO pure et dopées par Magnésium avec différentes concentrations par la méthode sol-gel spin coating. Les couches déposées sur des substrats de verre ont été traitées thermiquement en l'air à 500 °C pendant 90 minutes. A La fin de ce chapitre, des différentes techniques de caractérisation (Diffraction des rayons X et du spectrophotomètre UV-Visible) ont été présentés brièvement afin de les utiliser dans notre étude pour obtenir les propriétés structurales et optiques des couches élaborées.

Chapitre III :
Résultats expérimentaux et
discussion

III.1. Introduction

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 décrites dans le deuxième chapitre. Ces caractérisations sont importantes pour diverses applications optoélectroniques. Pour cela et avant l'opération du dopage, nous avons élaboré une série d'échantillons, pour optimiser les paramètres de dépôt. Ensuite, on a élaboré des couches de bonne qualité avec différentes concentrations de dopage.

Ce chapitre est consacré à la caractérisation structurales et optique des couches minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) pure et dopé par le Magnésium avec différentes concentrations de Mg.

III.2. Caractérisation des couches élaborées ZnO dopé Mg

III.2.1. Caractérisation structurale

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

a) 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 III.1**). Les paramètres de maille (a et c) des couches minces sont calculés en utilisant la formule suivante :

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{4}{3} \frac{(h^2+hk+k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (\text{III.1})$$

Où θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), et h, k, et l sont les indices de Miller.

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

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{100}} \quad (\text{III.2})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}} \quad (\text{III.3})$$

b) Taille des cristallites et nombre 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, le N est le nombre de cristallites [89]:

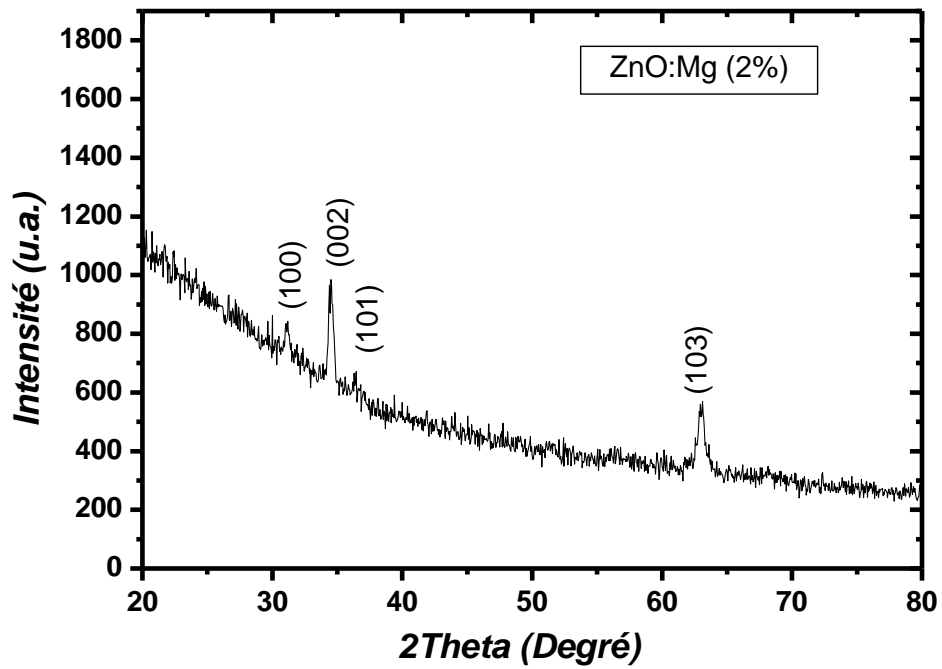
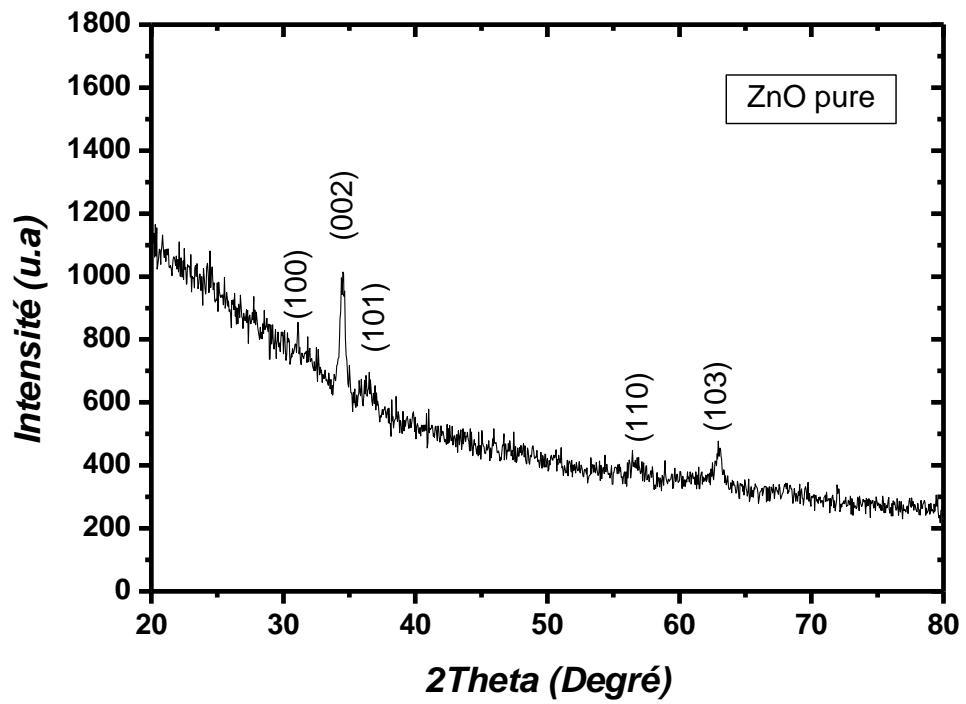
$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{III.4})$$

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

Où D est la taille de cristallite, K est une constante de valeur 0.9, θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), et β est largeur à mi-hauteur (en anglais full width at half maximum FWHM) du pic de position θ .

La figure **III.1.** représente les spectres DRX des couches minces de ZnO non dopé et dopé Magnésium à 0, 2, 4, 5%. Pour tous les films, nous constatons l'enregistrement de différents pics : (100), (002), (101), (110), (103), 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.

Les paramètres de maille a et c ont été calculés en utilisant les deux équations (III.2) et (III.3). La figure **III.2** présente la variation du paramètres de maille des couches minces de ZnO dopé en fonction de la concentration de dopage en Mg. Le dopage a un effet remarquable sur les paramètres de maille (voir la figure III.2), parce que le Zn^{+2} et le Mg^{+2} n'ont pas des rayons ioniques comparables ($0,74 \text{ \AA}$ et $0,72 \text{ \AA}$ respectivement) [90]. Cette variation indique que les ions Mg^{+2} ont été systématiquement substitué les ions Zn^{+2} dans la structure des films. Nous allons également remarqué dans les spectres DRX, que l'intensité des pics diminue progressivement avec l'augmentation de dopage en Magnisium, ce qui est dû à la dégradation de la qualité cristalline par la substitution des ions de Zn^{+2} par les ions de Mg^{+2} [91].



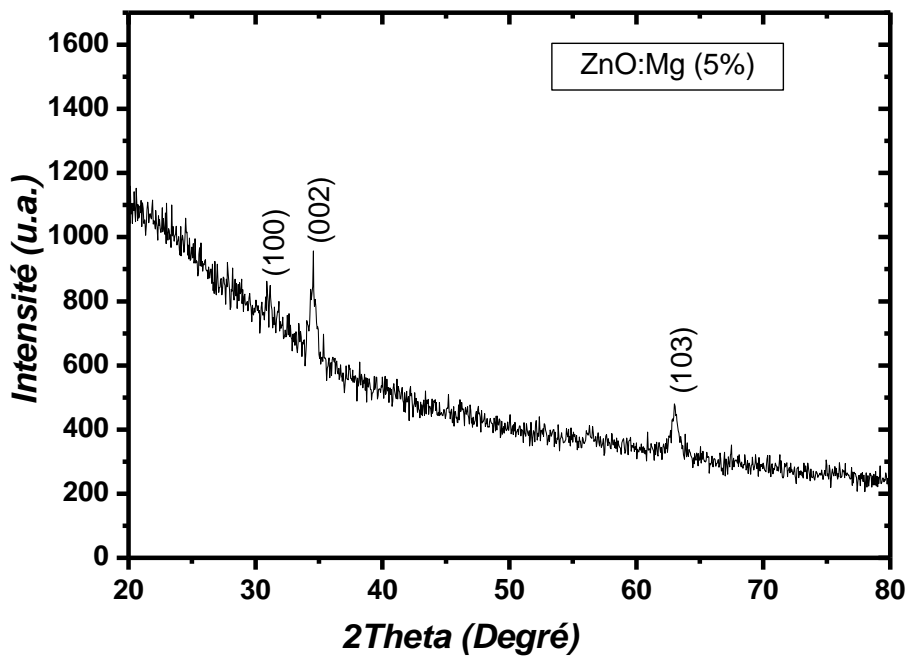
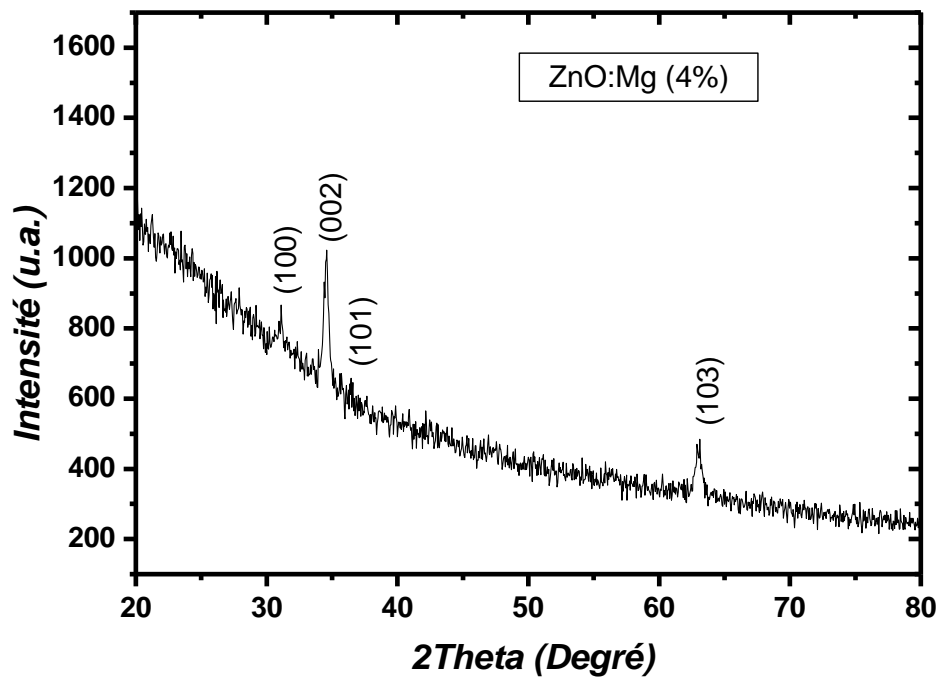


Figure III.1. Diffractogrammes des couches minces de ZnO dopé Magnésium avec différentes concentrations de Mg.

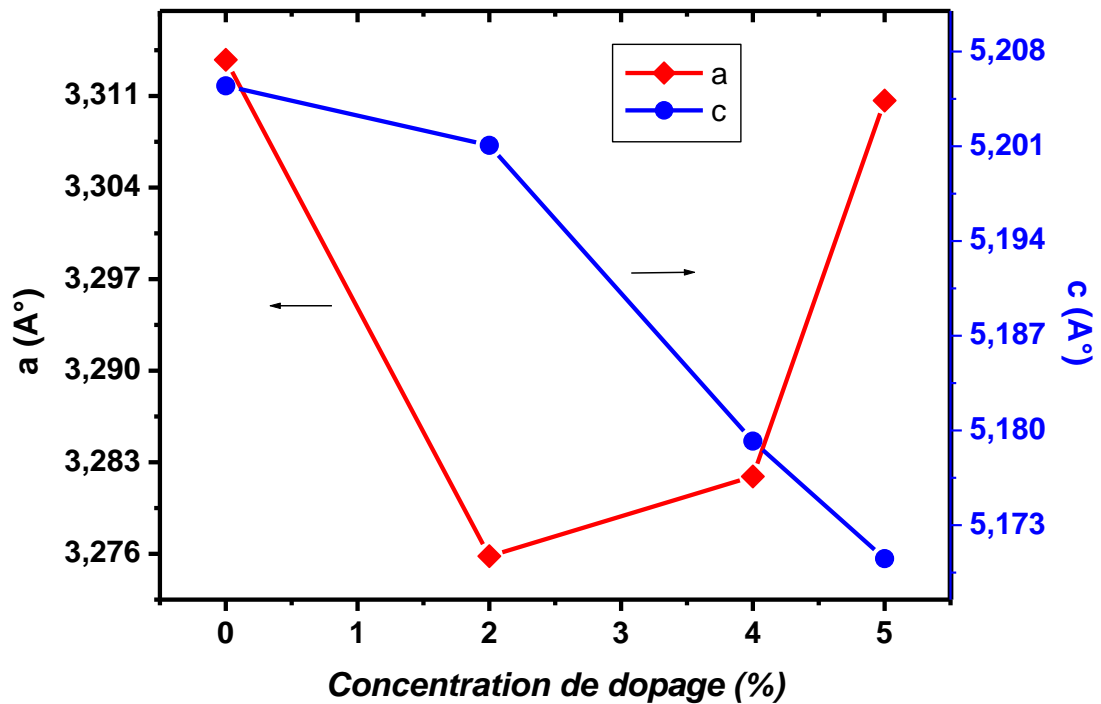


Figure III.2. Variation des paramètres de maille des couches minces de ZnO:Mg en fonction de la concentration de dopage.

La taille des cristallites constituant la couche a été estimée en utilisant l'équation de Scherrer (équation (III.4)). 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 20.6 nm (figure III.3). Le nombre de cristallites dans les différentes couches a été estimé en utilisant l'équation (III.5). La variation de la taille des cristallites et nombre de cristallites en fonction de la concentration de dopage Mg sont représentés sur la **figure III.3**. On remarque que la taille des cristallites de la couche ZnO:Mg diminue légèrement pour des fortes concentrations du dopage (supérieures à 4%) .

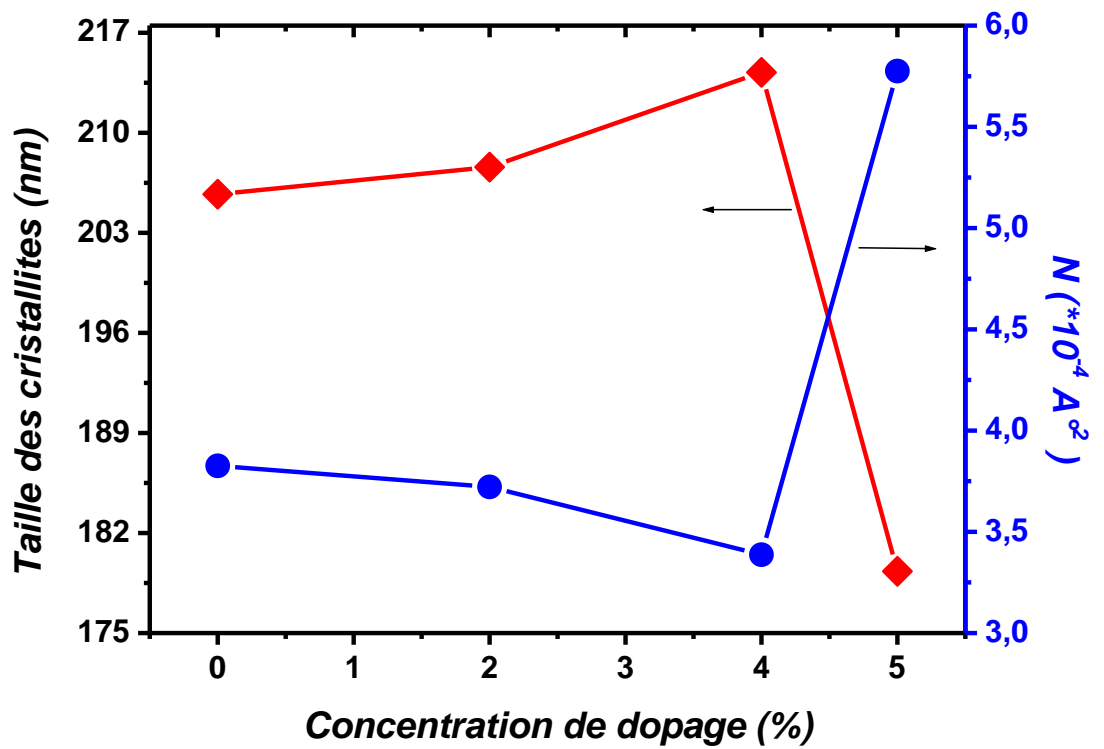


Figure III.3. Variation de la taille des cristallites et nombre de cristallites des couches minces de ZnO dopé en fonction de la concentration de dopage en (Mg).

III.2.2. Caractérisations optiques

La figure III.4 présente les spectres de transmittance optique à température ambiante des couches minces dans la gamme de 300 - 1000 nm. On remarque que la transmittance moyenne a diminué de 75 à 55% dans la gamme de visible avec l'augmentation de la concentration de Magnésium [92]. Ce qui explique qu'il existe 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 (fortes longueurs d'ondes) du seuil d'absorption, a été observé pour les films minces dopés.

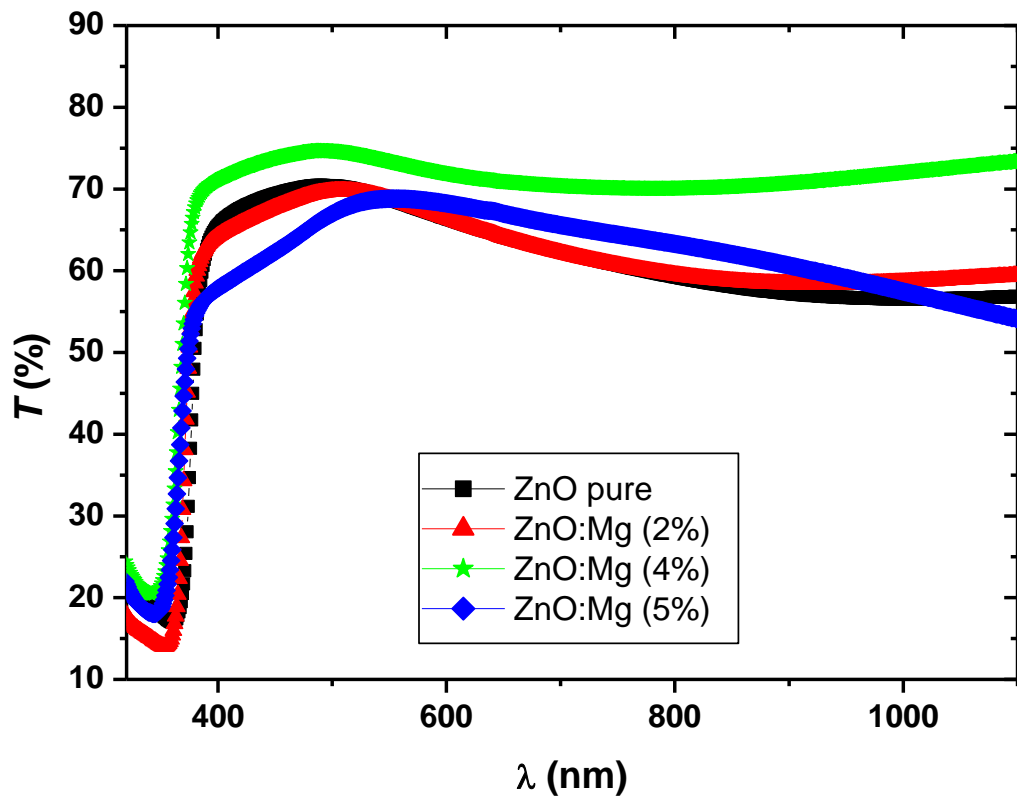


Figure III.4. Spectres de transmittance de films minces de ZnO non dopé et dopé Magnésium avec différentes concentrations de dopage.

Rappelons que le ZnO est un semiconducteur à gap direct. Donc on peut estimer son gap optique E_g par la présentation de l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie

d'irradiation ($h\nu$). Nous obtenons une droite, l'intersection de l'extrapolation de cette droite avec l'axe des abscisses représente l'énergie de gap E_g . La courbe qui présente l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ est illustrée sur la figure III.5 [93].

Afin d'évaluer la valeur de la largeur de bande interdite (E_g), nous avons utilisé la relation (III.6) donnée par :

$$(\alpha h\nu)^2 = C (h\nu - E_g) \quad (\text{III.6})$$

Où α est le coefficient d'absorption, C est une constante et $h\nu$ est l'énergie de photon.

Le coefficient d'absorption α des films a été calculé à partir de la transmittance en utilisant l'équation (III.7) donné par :

$$\alpha = \frac{-1}{d \ln T} \quad (\text{III.7})$$

Où T est la transmittance et d est l'épaisseur du film.

L'épaisseur des échantillons a été calculée en utilisant la méthode de la masse, où la masse du substrat vide m_1 et du bloc de substrat ont été mesurés avec la couche formée m_2 . Nous utilisons la relation de cluster volumétrique où le poisson est donné par relation (III.8) :

$$d = \frac{\Delta m}{\rho S} \quad (\text{III.8})$$

Nous avons obtenu des résultats approximatifs de manière à ce que les échantillons à 5 couches aient une épaisseur estimée à 300 nm.

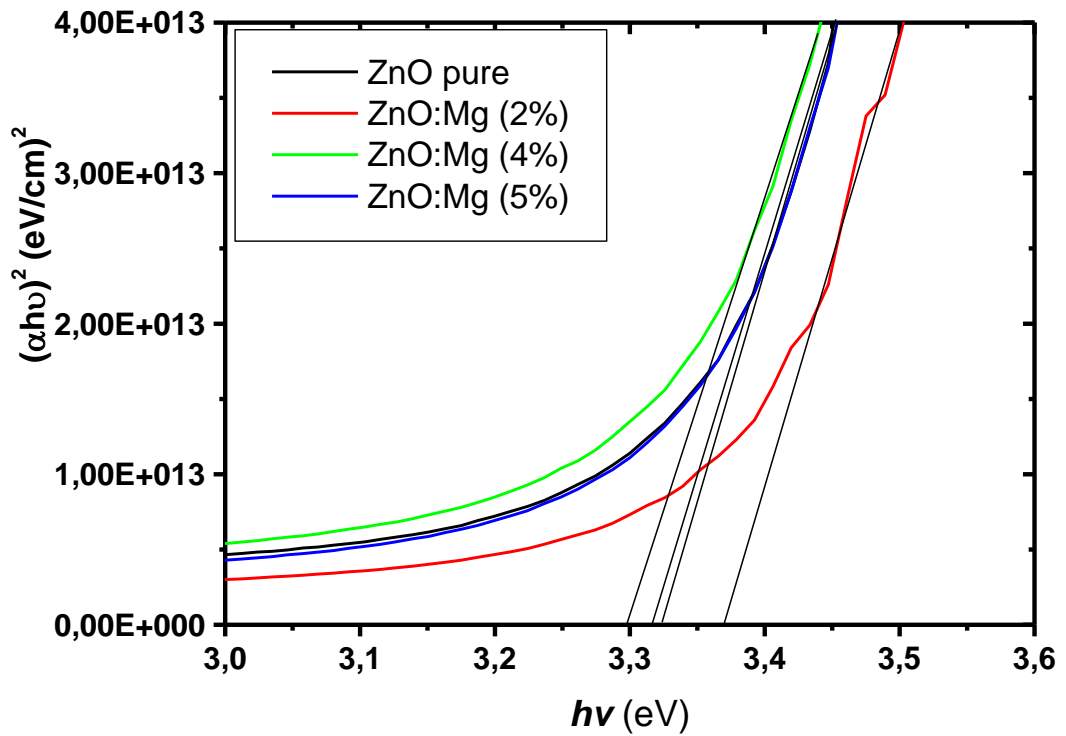


Figure III.5. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des couches minces ZnO:Mg.

La figure **III.6.** résume la variation de l'énergie de gap, E_g , des couches minces ZnO:Mg en fonction de la concentration de dopage. Comme le montre la figure III.6, l'énergie de la bande interdite augmente jusqu'à 3,37 eV pour le dopage 2%, puis diminue de 3,37 à 3,29 eV avec une augmentation de dopage de 2 à 5%. Le décalage du gap vers le rouge (basses énergies) a été reporté dans la littérature [94], ce décalage peut être attribués à l'interaction d'échange de sp-d entre les électrons de la bande du semiconducteur et les électrons localisées de d des ions Mg^{+2} qui sont en substitution avec les ions Zn^{+2} . Notons que cette valeur est optimale pour la transmission de la majorité des photons du spectre solaire. Autrement dit, en termes d'énergie, elle est située après la région optimale du spectre solaire.

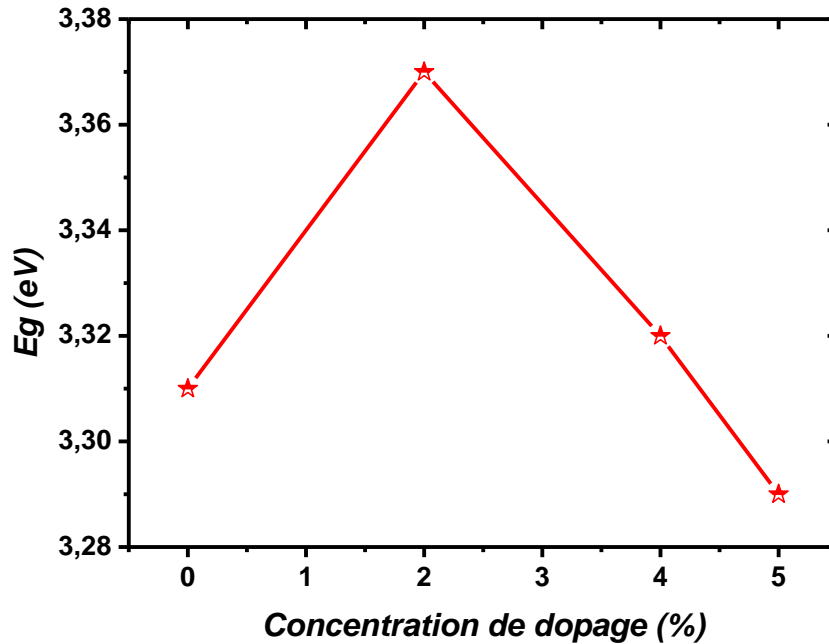


Figure III.6. Variation de l'énergie de gap E_g en fonction de la concentration de dopage.

III. 3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux de la caractérisation structurale et optique des couches minces de ZnO pure et dopés par Magnésium. Les couches minces ont été déposées sur des substrats de verre bien nettoyés, par la technique sol-gel spin-coating.

Les spectres de diffraction des rayons X montrent que les films minces ZnO:Mg, avec des concentrations de dopage : 0, 2, 4 et 5% de Magnésium, ne présentent que la phase ZnO sous sa structure Würtzite avec l'axe (002) comme axe d'orientation préférentielle. L'intensité du pic (002) augmente et les paramètres de maille a et c diminuent progressivement avec l'augmentation du dopage de Mg. Les valeurs des paramètres de maille a et c obtenues sont en bonne concordance avec celles reportées dans le fichier JCPDS.

L'énergie de gap augmente jusqu'à 3.37 eV pour le dopage 2%, puis diminue de 3,37 à 3,29 eV avec l'augmentation de dopage de Mg de 2 à 5%. Un décalage du gap vers le rouge (basses énergies) a été observé dans les spectres de transmission. L'énergie de gap du film

déposé à 5% est estimée à 3.29 eV, cela va permettre de transmettre moins des photons du spectre solaire par rapport aux films déposés à des faibles concentrations du dopage.

Finalement, d'après les bons résultats de la caractérisation des couches minces ZnO:Mg fabriquées par sol-gel, à savoir la cristallisation, la transparence et la grande gap, on s'intéresse principalement à élaborer des couches Fenêtres ou des couches Tampons, utilisant de l'oxyde de zinc non-dopés ou dopés par Magnésium pour des application photovoltaïques.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Le travail que nous avons mené dans ce mémoire est purement expérimental à savoir la réalisation et la caractérisation des couches minces de ZnO non-dopé et dopé par différentes concentrations de Magnésium. Pour ce faire, au laboratoire nous avons déposé sur des substrats isolants de verre bien nettoyés des couches d'oxyde transparent et conducteur à base d'oxyde de zinc (ZnO) pure et dopé par Mg. Les concentrations de dopage de Mg sont: 0, 2, 4 et 5 (%). Le but visé par ce travail c'est d'étudier l'influence de la concentration de dopage sur les propriétés structurels et optiques des couches de ZnO afin de déterminer le dopage optimum au Magnesium. Tous les échantillons ont été élaborés à la température ambiante (sans chauffage préalable) sous la pression atmosphérique (en l'air).

La technique sol-gel sping-coating, utilisée dans ce travail, est très intéressante, elle présente les avantages divers, tels: Utilise 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. L'acétate de zinc dihydraté est utilisé dans la préparation du solvant comme un précurseur, l'éthanol et le mono-éthanolamine (MEA) ont été utilisés comme un solvant et un stabilisateur, respectivement. Le taux de dopage est de 0% à 5% mole pour le Mg.

La diffraction des rayons X de nos échantillons montre une croissance polycristalline ou tous les pics observés correspondent à la structure hexagonale wurtzite de ZnO et aucune autre phase n'a été observée dans les différents échantillons. Les films déposés de ZnO non dopés ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire sur la surface de substrat. L'orientation préférentielle est changée avec le dopage et les deux raies (110) et (101) sont disparues. Les paramètres de réseau a et c varient très légèrement avec le dopage par Mg ceci montre que l'incorporation d'ions Mg en substituant le Zn dans la matrice de ZnO affecte la structure. La taille des cristallites de tous les films diminue avec le dopage, on a estimé 20.6 nm pour ZnO:Mg(2%) et 17.9 nm pour ZnO:Mg(5%), tandis que le nombre des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration de dopage.

La caractérisation optique par spectrophotométrie UV-visible a montre que la transmittance moyenne est d'environ de 75% dans la région visible pour l'échantillon de ZnO pur. Avec l'augmentation de la concentration de dopants, on a remarqué que la transmittance moyenne a diminué de 75 à 55% dans la gamme de visible. Le maximum de la bande gap de

3.37 eV a été trouvé pour ZnO:Mg (2%), tandis que l'énergie de gap pour les films fortement dopés en Mg (supérieur à 2%) est diminuée avec l'augmentation des concentrations des dopants.

A la fin, on peut dire que les propriétés structurelles et optiques obtenues pour les couches minces ZnO:Mg à différentes concentrations de dopage, sont excellentes. On a vraiment réussi d'élaborer expérimentalement au laboratoire des couches minces de bonne qualité cristallographique et transparentes par une technique simple et faible coût (sol-gel spin-coating). Ces excellentes propriétés nous ont donné une idée d'utiliser ces composés (ZnO pur et dopé par Magnésium) dans des structures des cellules solaires en couches minces à haut rendement, comme une couche fenêtre ou une couche Tampon (buffer).

Les perspectives d'avenir pour l'achèvement de ces travaux, on peut citer :

1. Suivre d'autres méthodes pour la préparation de couches minces telles que: la technique par spray ou l'électrodéposition et comparez-les avec la méthode utilisée dans cette étude.
2. Formation des couches minces de bonne qualité par des méthodes physiques comme: la pulvérisation cathodique ou co-évaporation.
3. Trouver des applications pratiques pour nos produits, en particulier dans les applications optoélectronique ou pour les capteurs.

Références Bibliographiques

- [1] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine.
- [2] K. Badeker. 1907 Ann. Phys. (Leipzig) 22-749.
- [3] L. A. Goodman, RCA Rev. 1974; 35:613.
- [4] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. (1981), 6-11.
- [5] K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films 1983, 102-105.
- [6] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, Euro. Polym. J., 38 (2002) 1349.
- [7] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960).
- [8] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995).
- [9] N. Ho kim, H. Woo kim, Materials Letters, 58(2004) 938.
- [10] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & C 1962.
- [11] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15019.
- [12] L. Pau ling, J. Am. Chem. Soc., 49(1927) 765.
- [13] V. M. Goldshmidt, Chem. Ber., 60 (1927) 1263.
- [14] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32 (1974) 751.
- [15] Neil W. Aschcroft et N. David Mermin Physique des solides CollegePublishing(1976) ISBN 0-03 083993-9.
- [16] W.J. Fan, X.B.Xia et al, Journal of AppliedPhysics, 99 (2006) 013702.
- [17] W. Schottky, Naturwissenschaften 26 (1938) 843.
- [18] S. Kurtin, T. C. McGill and C. A. Mead, Phys. Rev. Lett. 22, (1969) 1433.
- [19] J. Bardeen, Phys. Rev. 71 (1947) 717.
- [20] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [21] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999)165.
- [22] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol, 35 (2000) 1193.
- [23] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett, 80(2002) 3518.
- [24] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys.D: Appl. Phys., 31 (1998) L71.
- [25] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum.Methods. Phys. Res. B169 (2000) 59.
- [26] G. C. Bond, Heterogeneous catalysis, Principale and Applications, Second edition (Oxford) (1987).
- [27] M. C. Markham, K.J., Laidler J. Phys. Chem. 57 (1953) 363.
- [28] T. R. Rubin; J. G. Calvert, G. T. Tankin, W. MacNevin, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 2850.

- [29] M. C. Markham, M. C., Hannan, S. W., Evans J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 820.
- [30] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 428.
- [31] Xiao Wei Sun and Yi Yang, ZnO Nanostructures and Their Applications, Pan Stanford Publishing, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2012).
- [32] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, Journal of Applied Physics 81(12) (1997) 7764.
- [33] V. Assunçao, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, Thin Solid Films 427(1-2) (2003) 401-405.
- [34] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, Vacuum64 (2002) 281.
- [35] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, journal of applied physics 98 (2005) 041301.
- [36] Günter Horst, thèse de doctorat intitulée: « The characterization of bulk as-grown and annealed ZnO by Hall effect », Université de Pretoria, Afrique de sud (2007).
- [37] B. N. Pawar, S. R. Jadkar, M. G. Takwale, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (10) (2005) 1779.
- [38] A. Ortiz, C. Falcony, J. A. Hernandez, M. Garcia, J.C. Alonso, Thin Solid Films 293 (1-2) (1997) 103.
- [39] T.P. Niesen and M.R. deGruine, Solid State Ionics, 151 (2002) 61.
- [40] S. Peulon, D. Lincot. J. Electrochem. Soc, 145 (1998) 864.
- [41] Y. Natsume, H. Sakata, Materials Chemistry & Physics, 78 (2002) 170.
- [42] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto. App. Surf. Sci, 514 (1997) 109-110.
- [43] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu. App. Phys. Lett, 77 (2000) 1801.
- [44] http://foton.insa-rennes.fr/documents/poster_epitaxie.pdf
- [45] E. N. Sobol, Phase transformations and ablation in laser-treated solids, John Wiley and Sons edition, New York, United States (1995).
- [46] Sylvain Tricot, thèse de doctorat intitulé : « Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces », université d'Orléans, (2008) 9.
- [47] W. R. Grove, « On the electrochemical polarity of gases », Philos. T. Roy. Soc. B (London), 142 (1852) 87-102.
- [48] Guillaume Schelcher, thèse de doctorat intitulée : «Le transfert de films : vers une intégration hétérogène des micros et nanosystèmes », Université Paris-Sud, Paris XI (2012)40-41.
- [49] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, J. Cr

Growth, 226 (2001) 123.

[50] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, *J. Cryst. Growth*, 243 (2002) 151.

[51] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Mater.Lett.*, 57 (2002) 573.

[52] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado *J. Cryst. Growth*, 247 (2003) 497.

[53] J.W. Elam, Z.A. Sechrist, S.M. George, *Thin Solid Films*, 414 (2002) 43.

[54] E.B. Yousfi, J. Fouache, D. Lincot, *App. Surf. Sci.*, 153 (2000) 223.

[55] K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang, M. Konagai *Materials and Solar Cells.*, 49 (1997) 187-193.

[56] J. Lu, Z. Ye, J. H. huang, L. Wang, B. Zhao, *App. Surf. Sci.*, 207 (2003)295.

[57] S.J. Baik, J.H. Jong, C.H. Lee, W.Y. Cho, &K.S. Lim, *App. Phys. Lett.*, 70 (1997) 3516.

[58] Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon, *J. App. Phys.*, 95 (2004) 1444.

[59] H. Moualkia, , Thèse de Doctorat, université de Constantine, Constantine, Algérie (2010).

[60] H. BENAMRANI, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas- Setif, Algerie (2012).

[61] C. J. Brinker and G. W. Scherer; *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990) H. B. Jovanovich, San Diego.

[62] N, BOUCHENAK KHELLADI, Thèse de doctorat, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEM (2007).

[63] J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing*, AcademicPress, 908(1990).

[64] BOILOT J.P., CHAPUT F., MALIER L., BRUN A., LEVY Y., GALAUP J.-P., *Des hybridsorgano-minerauxpour l'optiques* ,*Imagesde la Physique*, (1998), p. 44-51.

[65] B. DARRACQ, F. CHAPUT., K. LAHLIL., J.P.BOILOT, Y. LEVY, V.ALAIN, L.VENTELON, M.BLANCHARD-DESCE, *Novel photon refractive sol-gel materials*, *Optical Materials*, 1998, vol. 9, n 1-4, p.265-270.

[66] D.B.WOLFE, J.C.LOVE, K.E.PAUL, M.L.CHABINYC, G.M WHITESIDES, *Fa-bricationof palladium-based microelectronic devices by microcontact printing*, *Appl. Phys. Lettres*. 80(2002),2222

[67]J.ZHANG, B.LI, Z.WANG, G.CHENG, S.DONG, *Functionalized inorganic– organic composite material derivated by sol–gel for construction of mediated amperometricity- drogen peroxide biosensor*, *Analytica Chimica Acta*, 1999, vol. 388, n 1-2, p.71-78.

[68] C.J.BRINKER, G.W.SCHERER, *Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol- gel Processing*, San Diego:Academic press, 1990.

[69]S.Chellouche, mémoire de magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF – UFAS (ALGERIE) (2012).

- [70] BRINKER C.J., HURD A.J, FRYE G.C, SHUNKAND P.R., ASHLEY C.S., J. Ce-ram. Soc. Japan, 99(1991), 862.
- [71] M. Mostefa, Thèse de doctorat, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA, (2014).
- [72] Chen Bao-qing La technologie de pulvérisation cathodique (en chinois) Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine, 1990.
- [73] K. Soulantika, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, B.Chaudret, Adv. Funct. Mater. 13 (2003) 553.
- [74] M. C. Jeong, B.Y. Oh, O.H. Nam, T. Kim, J.M. Myoung, Nanotechnology, 17 (2006) 526.
- [75] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 319.
- [76] J. X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, Nanotechnology, 17 (2006) 4995.
- [77] Z. L. Wang, Adv. Mater. 15 (2003) 432.
- [78] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, Les nanosciences : Nanomatériaux et nanochimies, Vol. 2, Éditions Bélin, Paris (2006).
- [79] J. M. Bao, M. A. Zimmler, F. Capasso, X. W. Wang, Z. F. Ren, Nano Lett. 6 (2006)1719.
- [80] G. T. Du, W. F. Liu, J. M. Bian, L. Z. Hu, H. W. Liang, X. S. Wang, A. M. Liu, T. P. Yang, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 052113.
- [81] D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 229.
- [82] R. Könenkamp, R. C. Word, M. Godinez, Nano Lett. 5 (2005) 2005.
- [83] W. Lee, M. C. Jeong, J. M. Myoung, Acta Mater. 52 (2004) 3949.
- [84] Y. H. Huang, X. D. Bai, Y. Zhang, J. Phys.:Condens. Matter 18 (2006) L179.
- [85] <http://www.nrel.gov/pv/thinfilm.html>.
- [86] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to x-ray powder diffraction*, Ed. Wiley Interscience (1996).
- [87] J. Lanford, D. Louër, Powder diffraction, Rep. Prog. Phys. **59** (1996) 131.
- [88] <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>
- [89] M. Arshad, A. Azam, A. Ahmed, S. Mollah, A. Naqvi, J. Alloys Compd. 509 (2011) 8378.
- [90] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Cryst.: Crystal Phy., Diff. Theor. Gen. Crystall. 32 (1976) 751–767,
- [91] G. Kasi, J. Seo, Influence of Mg doping on the structural, morphological, optical, thermal, and visible-light responsive antibacterial properties of ZnO nanoparticles synthesized via co-precipitation, Materials Science and Engineering: C, 98 (2019) 717-725.
- [92] S. Qi, X. Yu, X. Yu, J. Zhang, L. Chen, Y. Zhou, J. Wei, Effects of non-stoichiometric ratio on optical characteristics of Mg-doped ZnO nanorods, Optical Materials, 90 (2019) 180-186.
- [93] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, Mater. Lett. 134 (2014) 248-251.

[94] L. Liu, Z. Mei, A. Tang, A. Azarov, A. Kuznetsov, Q.K. Xue, X. Du, Oxygen vacancies the origin of n-type conductivity in ZnO, *Phys. Rev. B* 93 (2016) 235305.

Résumé

Dans ce travail, des couches minces de ZnO non-dopées et dopées avec différentes concentrations de Magnésium (Mg) ont été déposées sur des substrats en verre par la technique sol-gel spin-coating. Les concentrations de dopage de Mg sont 0, 2, 4 et 5 (%molaire). Les propriétés structurales et optiques ont été déterminées, respectivement, par la diffraction des rayons X (DRX) et par la spectrométrie UV-Visible. Les résultats montrent que tous les couches minces sont cristallisées dans la structure Hexagonal wurtzite avec une orientation préférentielle suivant le plan atomique (002). On a constaté que les paramètres de maille a diminue et c augmente en fonction de la concentration de Mg. On a noté également que la taille des cristallites augmente avec la concentration de Mg, avec une taille maximale a de 215 \AA pour la couche 4%. En ce qui concerne les mesures optiques, on a constaté que l'énergie de gap (E_g) diminue mais l'énergie Urbach augmente avec l'augmentation de la concentration de Mg.

Mots clés : Couches minces, TCO, Sol-gel, Spin coating, DRX, UV-Visible.

المخلص:

خلال هذا العمل تم تحضير طبقات رقيقة من ZnO غير المطعم والمطعم بعنصر المغنيزيوم بنسب مولية مختلفة، على حوامل (ركائز) من الزجاج مستعملين تقنية الطرد المركزي للملحوم-اللاملي المحضر مخبريا. تركيز التطعيم كان 0، 2، 4 و 5 (% مولية). الخصائص البنيوية و الضوئية تم قياسها عن طريق إنعراج الأشعة السينية ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية. أثبتت النتائج البنيوية أن كل الطبقات الرقيقة المحضرة تتبلور في بنية Hexagonal wurtzite مع نمو مفضل وفق المستوى البلوري (002). أيضا لاحظنا أن ثابت الشبكة a تنقص ثم تزداد و c يزداد ثم ينقص بدلالة زيادة تركيز التطعيم. أيضا الحجم الحبيبي البلوري يزداد بزيادة التطعيم بعنصر Mg مع قيمة أمظمية قدرها 215 \AA كانت للعينة 4%. أما فيما يخص القياسات الضوئية بينت أن الفاصل الطاقي E_g يتناقص وطاقة أورباخ تزداد بزيادة تركيز التطعيم Mg.

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة، الأكاسيد الناقلة الشفافة، تقنية سانل هلام بالطرد المركزي، الأشعة السينية، الأشعة فوق البنفسجية المرئية.

Abstract

In this work, undoped and doped ZnO thin films with different Magnésium concentrations, were deposited on glass substrats using sol-gel spin coating technique. The doping concentrations of Mg are 0, 2, 4 and 5 (%mol). The structural and optical properties were measured, respectively, by X-ray diffraction (XDR) and by UV-visible spectrometry. The results show that all the obtained thin films were crystallized in the wurtzite hexagonal structure with a preferential orientation according to the atomic plane (002). The lattice parameters a , c decreased as a function of the Mg concentrations. We also noted that the crystallite size increases with the Mg concentration, with a maximum size of about 215 \AA for the film was obtained for 4% sample. Concerning the optical measurements, it has been found that the gap energy (E_g) decreases but the Urbach energy increases with increasing of Mg concentrations.

key words: Thin films, TCO, Sol-gel, Spin coating, DRX, UV-Visible.