

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

Université Mohamed Boudiaf - M'sila
Faculté des Sciences
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Numéro de série :
Numéro d'inscription : DPH/02/16

Thèse

Présentée Pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES
Spécialité : Physique des matériaux
Option : Sciences de la matière

THEME :

Etude de l'effet de dopage sur les propriétés physiques et chimiques des semi-conducteurs à base d'oxyde synthétisées par la technique sol- gel spin coating.

Présenté Par :
Mr. Amari Rabie

Soutenue le : .../.../.....

Devant le jury composé de :

Mr : IBRIR Miloud	Professeur	Uni. de M'sila	Président
Mr. MAHROUG Abdelhafid	Maître de conférences A	Uni. de M'sila	Encadreur
Mr. DEGHFEL Bahri	Professeur	Uni. de M'sila	Co-Encadreur
Mr : MOSBAH Ammar	Professeur.	Uni. de Sétif	Examineur
Mr : ALLALI Djamel	Maître de conférences A	Uni. de M'sila	Examineur
Mr : MEGLALI Omar	Maître de conférences A	Uni. de M'sila	Examineur
Mr : BENSOUICI Fayçal	Maître de conférences A	Uni. de Khenchela	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

Je tiens à remercier en tout premier lieu et très chaleureusement mon directeur de thèse **MAHROUG Abdelhafid**, Maître de conférences A à l'Université de M'sila, pour son aide, sa confiance, ses conseils avisés, et son soutien durant toutes ces quatre dernières années. Je voudrais particulièrement lui exprimer toute ma sincère gratitude et ma très vive reconnaissance.

Ensuite, je remercie mon co-directeur de thèse le professeur **DEGHFEL Bahri** de l'Université de M'sila, pour sa disponibilité et son soutien tout au long de l'élaboration de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Ahmad Azmin Mohamad**, professeur de l'école des matériaux et des ressources minérales à l'Université Sains Malaysia (USM), et membre de Laboratoire de Recherche sur les Matériaux et Dispositifs Ioniques (IMADE), Institut des sciences, Universiti Teknologi, Malaisie.

Je remercie Monsieur **N. Selmi**, du Centre de Recherche Nucléaire de Birine pour son aide apportée pour effectuer des analyses X (DRX), et Monsieur **L. Guerbous**, du Département Laser, Centre de Recherche Nucléaire d'Alger - CRNA pour son aide précieuse.

J'adresse mes sincères remerciements aussi au professeur **IBRIR Miloud** de l'Université de M'sila qui me fait l'honneur de présider ce jury. Je remercie ensuite, l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'être examinateurs, le professeur **MOSBAH Ammar** de l'Université de Sétif, Mr. **ALLALI Djamel**, Maître de conférences A à l'Université de M'sila, Mr. **MEGLALI Omar**, Maître de conférences A à l'Université de M'sila, et Mr. **BENSOUICI Fayçal**, Maître de conférences A à l'Université de Khenchela, qui m'ont fait l'honneur d'étudier avec attention mon travail.

Table des matières

Introduction générale	1
Bibliographies.....	4

Chapitre I

I.1. Introduction.....	7
I.2. Matériaux en couches minces.....	7
I.2.1. Définition d'une couche mince	7
I.2.2. Croissance de couches minces	7
I.2.2.1. La nucléation.....	8
I.2.2.2. Coalescence	8
I.2.2.3. Croissance	9
I.2.3. Modes de croissance de couches minces	9
I.2.3.1. Le mode Volmer-Weber	9
I.2.3.2. Le mode Frank-van der Merve	9
I.2.3.3. Le mode Stranski-Krastanov	10
I.3. Semiconducteurs	10
I.3.1. Définition.....	10
I.3.2. Types de semiconducteurs.....	11
I.3.2.1. Semiconducteurs intrinsèques	11
I.3.2.2. Semiconducteurs extrinsèques	11
I.3.3. Semiconducteurs à base d'Oxydes métalliques.....	12
I.3.4. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)	12
I.4. L'oxyde de Zinc (ZnO).....	13
I.4.1. Propriétés structurales	13
I.4.2. Propriétés électriques	15
I.4.6. Dopage de ZnO	18
I.4.7. Applications du ZnO	18
I.4.7.1. Les Cellules solaires	18
I.4.7.2. Capteurs de gaz	19
I.4.7.3. Diodes électroluminescentes	20

I.4.7.4. Photocatalyseurs	20
I.5. Conclusion	21
I.6. Bibliographies.....	22

Chapitre II

II.1. Introduction.....	24
II.2. Techniques de déposition de couches minces	24
II.3. La technique Sol – Gel	25
II.3.1. Introduction	25
II.3.2. Le précurseur	26
II.3.3. Etapes de la réaction Sol-Gel.....	26
II.3.4. Les techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel	28
II.3.4.1. Trempage–tirage (dip-coating).....	28
II.3.4.2. Centrifugation (spin-coating)	29
II.4. Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc	30
II.4.1. Préparation des substrats	32
II.4.2. Les éléments chimiques utilisés dans la préparation des solutions	32
II.4.3. Préparation des solutions "sol".....	34
II.4.3.1. Préparation des solutions non dopée.....	34
II.4.3.2. Préparation des solutions dopées Manganèse (Mn).....	34
II.4.4. Dépôt de couches minces par la technique spin-coating	35
II.4.5. Recuit des couches minces.....	35
II.5. Techniques de caractérisation.....	36
II.5.1. Caractérisations Structurales et morphologiques.....	36
II.5.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	36
II.5.1.2. Microscopie à force atomique (AFM)	38
II.5.1.3. Microscope électronique à balayage (MEB)	40
II.5.2. Caractérisations optiques.....	41
II.5.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible	41
II.5.2.2. Photoluminescence.....	43
II.6. Conclusion.....	44

II.7. Bibliographies.....	45
---------------------------	----

Chapitre III

III.1. Introduction.....	47
III.2. Equation de Schrödinger.....	47
III.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	48
III.4. L'approximation de Hartree – Fock	49
III.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	51
III.5.1. Historique	51
III.5.2. Définition.....	51
III.5.3. L'approximation de Hohenberg-Kohn.....	52
III.5.4. L'approche de Kohn et Sham	53
III.5.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	54
III.5.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	54
III.5.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	55
III.6. Résolution des équations de kohn-sham	57
III.7. L'approche d'ondes planes.....	59
III.8. L'approche des pseudopotentiels.....	63
III.9. Pseudopotentiels ultradoux (US-PP).....	63
III.10. Présentation du code CASTEP	64
III.11. Bibliographies	66

Chapitre IV

IV.1. Introduction	69
IV.2. Effet de la Concentration du précurseur	69
IV.2.1. Caractérisations structurales et morphologiques	69
IV.2.1.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X.....	69
IV.2.1.2. Caractérisation des couches élaborées par microscopie électronique à balayage (MEB)	75
IV.2.1.3. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM)	75
IV.2.2. Caractérisation optique.....	77

IV.2.2.1. Transmittance.....	77
IV.2.2.2. Photoluminescence (PL)	79
IV.3. Effet du dopage par le manganèse : ZnO-Mn	82
IV.3.1. Caractérisations structurales et morphologiques	82
IV.3.1.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X	82
IV.3.1.2. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM)	86
IV.3.2. Caractérisation optique.....	88
IV.3.2.1. Transmittance.....	88
IV.3.2.2. Photoluminescence (PL)	89
IV.4. Résultat de calcul théorique.....	91
IV.4.1. Paramètres de calculs	91
IV.4.2. Énergie totale.....	92
IV.4.3. Paramètres de maille.....	93
IV.4.4. Structure de bandes électroniques	94
IV.4.5. Densité d'états	96
IV.4.6. Densité de charge et population de Mulliken	98
IV.4.7. Densité de charges électroniques.....	99
IV.4.8. Liaisons chimiques	100
IV.4.9. Propriétés optiques	101
IV.4.10. Conclusion	105
IV.5. Bibliographies.....	107
Conclusion générale	112

Annexe

Publications

Communications

Résumé

Introduction Générale

Introduction générale

Depuis plusieurs années la communauté scientifique s'est consacrée à l'élaboration des matériaux en couches minces car ils possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs et ils présentent un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Récemment, des efforts considérables sont concentrés sur les oxydes métalliques semiconducteurs. ZnO, TiO₂, SnO₂, NiO, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃....etc, ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche et ils ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux micros et macrocomposites conventionnels. Le développement de ces matériaux est lié à leurs propriétés physiques intéressantes et leurs avantages par rapport à d'autres matériaux (stables, non toxiques, faible coût.....etc). Ces matériaux (oxydes) sont des bons candidats pour des applications dans différent secteurs technologiques, notamment en photovoltaïques et optoélectroniques [1] – [4].

Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque [4]. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC). La non-toxicité, l'abondance sur la terre et les propriétés physiques très intéressantes de l'oxyde de zinc (gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitonique de 60 meV , piézoélectrique [5]), font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires et d'autres domaines d'applications [4], [6]-[8].

L'amélioration de propriétés des couches minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage. Parmi les différents dopants on cite l'aluminium (Al) qui a un effet considérable sur l'amélioration de la conductivité et la transparence des couches minces dans le visible [1]. Les ions magnétiques comme le cobalt (Co) et le manganèse (Mn) ont aussi pour effet de changer les propriétés des couches minces qui les rendent attrayants pour des applications en spintronique [9], [10].

Les propriétés physiques de l'oxyde de zinc sont fortement liées aux méthodes de préparation. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la méthode sol-gel. Elle offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des

températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Cette méthode a été largement utilisée dans l'élaboration des films minces d'oxydes métalliques. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage, faible coût et ne nécessite pas d'équipement important [10].

ZnO est un matériau qui contient un métal de transition Zn d'électrons 3d, qui fournissent des phénomènes intéressants dans la physique de la matière condensée [11], [12]. La méthode des premiers principes basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans l'approximation de la densité locale (LDA) a été appliquée avec succès pour étudier les molécules, surfaces, interfaces et états solides. Cette approche des premiers principes peut prédire avec précision les propriétés à l'état fondamental des matériaux ABO₃ de type pérovskite [13] – [15]. Cependant, cette l'approche conventionnelle (DFT–LDA) ne peut pas décrire efficacement la localisation d'électrons d et f fortement corrélés dans les matériaux de transition [16], [17]. Les fonctionnelles hybrides DFT-HF [18], la théorie du champ moyen dynamique (DMFT) [19] et la fonctionnelle DFT–LDA+U [16] peuvent améliorer considérablement le calcul du métal de transition à forte corrélation électron-électron.

De plus, le matériau ZnO a été étudié de manière approfondie comme candidat potentiel pour les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) par dopage avec des éléments du groupe 3d (Mn, Co, Fe, Ni, etc.), qui permettent consécutivement de régler ses propriétés magnétiques en fonction de la nature d'élément dopant et sa concentration. En particulier, les nanostructures de ZnO dopées au manganèse (Mn) montrent un intérêt convaincant, où le Mn a le moment magnétique le plus élevé et la première moitié de la bande d est entièrement occupée [20], ce qui créant un état stable entièrement polarisé. Des études expérimentales et théoriques antérieures ont démontré que les atomes de métaux de transition (TM) préfèrent remplacer les atomes de Zn et que les matériaux dopés aux TM présentent un ordre magnétique [21] – [23]. Le Mn a été largement utilisé dans le dopage des matériaux basés dans sa composition sur les éléments de la colonne II et IV, comme le composé Mn – ZnO [24] – [28]. En outre, certaines études [25], [28] ont démontré que l'interaction Mn – Mn est dominée par le couplage antiferromagnétique (AFM).

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopé et non dopé par voie Sol-Gel spin coating, sur des substrats en verre, puis la caractérisation structurale, morphologique optique et électrique des échantillons obtenus. Nous avons étudié l'influence de la concentration des solutions primaires et la concentration de dopage par manganèse

(Mn) sur les différentes propriétés des couches élaborées. Dans la présente étude, la méthode des premiers principes basée sur DFT-LDA avec le modèle semi-empirique de Hubbard U, comme implémentée dans le code CASTEP, a été appliquée pour calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux ZnO dopé et non dopé au Mn possédant une structure cristalline de wurtzite. Les résultats calculés ont été comparés, dès que possible, à autres résultats expérimentaux et théoriques de la littérature.

En plus d'une introduction et une conclusion générale, ce travail comporte quatre chapitres :

Nous présentons dans le premier chapitre quelques notions sur les couches minces. Description générale des propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO), et les principaux domaines de ses applications ont été également rapportées.

Nous aborderons dans le second chapitre les techniques de dépôt employées pour préparer les couches minces du ZnO sous forme de couche mince et le protocole d'élaboration du ZnO dopé et non dopé sous forme de couches minces par la technique Sol Gel spin coating. Les différentes techniques de caractérisation morphologiques, structurales et optique y seront brièvement décrites.

Dans le troisième chapitre, nous montrons la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les calculs théoriques.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons et discutons les résultats en trois parties :

- Partie 1 : Effet de la concentration du précurseur sur les propriétés du ZnO
- Partie 2 : Effet de la concentration de dopage par Mn sur les propriétés du ZnO
- Partie 3 : Résultat de calcul théorique.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus

Bibliographies

- [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, *Mater. Lett.* 134 (2014) 248-251.
- [2] S. Bhuvaneshwari, N. Gopalakrishnan, Hydrothermally synthesized Copper Oxide (CuO) superstructures for ammonia sensing, *Journal of Colloid and Interface Science.* 480 (2016) 76-84
- [3] A. Taufik, A. Albert, R. Saleh, Sol-gel synthesis of ternary CuO/TiO₂/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 344 (2017) 149-162.
- [4] S. H. Jeong, J.H. Park, B. T. Lee, Effects of Mg doping rate on physical properties of Mg and Al co-doped Zn_{1-x-0.02}Mg_xAl_{0.02}O transparent conducting oxide films prepared by rf magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 617 (2014) 180-184.
- [5] Ü. Özgür, Ya .I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [6] A. Das, P. G. Roy, A. Dutta, S. Sen, P. Pramanik, D. Das, A. Banerjee, A. Bhattacharyya, Mg and Al co-doping of ZnO thin films: Effect on ultraviolet photoconductivity *Mater, Sci. Semicond. Process.* 54 (2016) 36-41.
- [7] A. J. Kulandaisamy, J. R. Reddy, P. Srinivasan, K. J. Babu, G. K. Mani, P. Shankar, J. B. B. Rayappan, Room temperature ammonia sensing properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis: Effect of Mg doping, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 422-429.
- [8] C. Abeda, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, Mg doping induced high structural quality of sol-gel ZnO nanocrystals: Application in photocatalysis, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 855-863
- [9] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, and 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.* 25 (2014) 4967-4974.

- [10] A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbous, and N. Selmi, Synthesis, Structural, Morphological, Electronic, Optical and Luminescence Properties of Pure and Manganese-Doped Zinc Oxide Nanostructured Thin Films: Effect of Doping, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 13 (2018) 732-742.
- [11] Y. Tokura, Correlated-Electron Physics in Transition-Metal Oxides. *Phys. Today.* 56 (2013) 50–55.
- [12] Y. Tokura, N. Nagaosa, Orbital Physics in Transition-Metal Oxides. *Science.* 288 (2000) 462-468.
- [13] M. K. Yaakob, M. F. M. Taib, M. S. M. Deni, A. Chandra, L. Lu, and M. Z. A. Yahya, First principle study on structural, elastic and electronic properties of cubic BiFeO₃. *Ceram. Intern.* 39 (2013) S283–S286.
- [14] M. F. M. Taib, M. K. Yaakob, O. H. Hassan, M. Z. A. Yahya, Structural, Electronic and lattice dynamic of PbTiO₃, SnTiO₃ and SnZrO₃: A comparative First principles Study, *Integrated Ferroelectric.* 142 (2013) 119–127.
- [15] M. F. M. Taib, M. K. Yaakob, O. H. Hassan, Amreesh Chandra, A. K. Arof, and M. Z. A. Yahya, First principle calculation on structural and lattice dynamic of SnTiO₃ and SnZrO₃, *Ceramic International.* 39 (2013) S297–S300.
- [16] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method, *J Phys: Condens Matter.* 9 (1997) 767–808.
- [17] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study, *Phys. Rev. B.* 57(1998) 1505.
- [18] A. D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J Chem Phys.* 98 (1993) 1372–7.
- [19] G. Kotliar, and D. Vollhardt, Strongly Correlated Materials: Insights From Dynamical Mean-Field Theory, *Phys Today.* 57 (2004) 53–9.

- [20] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M.O. Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring, *Nat. Mater.* 2 (2003) 673–677
- [21] L. Zhao, P.F. Lu, Z.Y. Yu, S.J. Ma, L. Ding, J.T. Liu, The electronic and magnetic properties of (Mn, C) -codoped ZnO diluted magnetic semiconductor, *Chin. Phys. B.* 21 (2012) 097103.
- [22] P. Gopal, N.A. Spaldin, Magnetic interactions in transition-metal-doped ZnO: an ab initio study, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 094418.
- [23] A. Goktas, F. Aslan, B. Yesilata, I. _ Boz, Physical properties of solution processable n-type Fe and Al co-doped ZnO nanostructured thin films: role of Al doping levels and annealing, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 75 (2018) 221–233.
- [24] A. Goktas, I.H. Mutlu, Y. Yamada, E. Celik, Influence of pH on the structural optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ thin films grown by sol–gel method, *J. Alloys Compd.* 553 (2013) 259–266.
- [25] J. Luo, J.K. Liang, Q.L. Liu, F.S. Liu, Y. Zhang, B.J. Sun, G.H. Rao, Structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 086106.
- [26] P. Li, D. Sheng-Hua, Z. Li, Y. Jiang-Ying, L. Guo-Hong, Comparisons of ZnO codoped by group IIIA elements (Al, Ga, In) and N: a first-principle study, *Chin. Phys. B.* 19 (11) (2010) 117102.
- [27] X.M. Cheng, C.L. Chien, Magnetic properties of epitaxial Mn-doped ZnO thin films, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7876–7878.
- [28] L. Zhao, P.F. Lu, Z.Y. Yu, X.T. Guo, Y. Shen, H. Ye, G.F. Yuan, L. Zhang, The electronic and magnetic properties of (Mn, N) -codoped ZnO from first principles, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 113924.

Chapitre I

Etude Bibliographique Sur l'Oxyde de Zinc : Propriétés et Applications

Table des matières

I.1. Introduction.....	7
I.2. Matériaux en couches minces	7
I.2.1. Définition d'une couche mince.....	7
I.2.2. Croissance de couches minces	7
I.2.2.1. La nucléation	8
I.2.2.2. Coalescence.....	8
I.2.2.3. Croissance	9
I.2.3. Modes de croissance de couches minces	9
I.2.3.1. Le mode Volmer-Weber.....	9
I.2.3.2. Le mode Frank-van der Merve.....	9
I.2.3.3. Le mode Stranski-Krastanov	10
I.3. Semiconducteurs	10
I.3.1. Définition	10
I.3.2. Types de semiconducteurs.....	11
I.3.2.1. Semiconducteurs intrinsèques	11
I.3.2.2. Semiconducteurs extrinsèques	11
I.3.3. Semiconducteurs à base d'Oxydes métalliques	12
I.3.4. Les oxydes transparents conducteurs (OTC).....	13
I.4. L'oxyde de Zinc (ZnO).....	13
I.4.1. Propriétés structurales.....	13
I.4.2. Propriétés électriques	15
I.4.6. Dopage de ZnO	18
I.4.7. Applications du ZnO.....	18
I.4.7.1. Les Cellules solaires.....	18
I.4.7.2. Capteurs de gaz.....	19
I.4.7.3. Diodes électroluminescentes.....	20
I.4.7.4. Photocatalyseurs	20
I.5. Conclusion.....	21
I.6. Bibliographies	22

I.1. Introduction

Les nanostructures d'oxydes métalliques tels que l'oxyde de zinc, de cuivre, de titane, de cérium, de zirconium...etc, ont attiré l'attention en raison de leurs propriétés extraordinaires dans différents domaines d'applications. À cet égard, les matériaux nanostructures à base d'oxyde de Zinc ont été largement étudiés.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type II-VI, qui possède des propriétés remarquables. C'est un matériau très prometteur, dans le développement des nouveaux matériaux pour l'énergie renouvelable et pour l'environnement.

Nous allons présenter dans ce chapitre les enjeux des matériaux en couches minces et un bref aperçu des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO et de leurs applications les plus importantes dans divers domaines technologiques.

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 nanomètres. C'est cette quasi-bi dimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent, les effets liés aux surfaces limites joueront un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau [1].

I.2.2. Croissance de couches minces

Tous les procédés d'élaboration de films minces se font en trois étapes :

- a) La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées
- b) Le transport de ces espèces vers le substrat
- c) Condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide. Cette étape passe souvent par trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance [2] - [3].

I.2.2.1. La nucléation

Les atomes incidents se déposent à la surface du substrat. Ces adatoms étant thermodynamiquement instables à la surface, certains seront ré-évaporés, d'autres éjectés par rétro-pulvérisation, par contre ceux qui se lient faiblement en transférant leurs énergies cinétiques au réseau du substrat, vont diffuser et sont piégés sur d'autres atomes incidents adsorbés pour former des clusters appelés également nuclei (figure I.1). Ensuite, ces clusters s'associent à d'autres clusters pour créer des îlots. En retour, ces îlots vont s'accroître et coalescer pour s'étendre sur toute la surface du substrat [4].

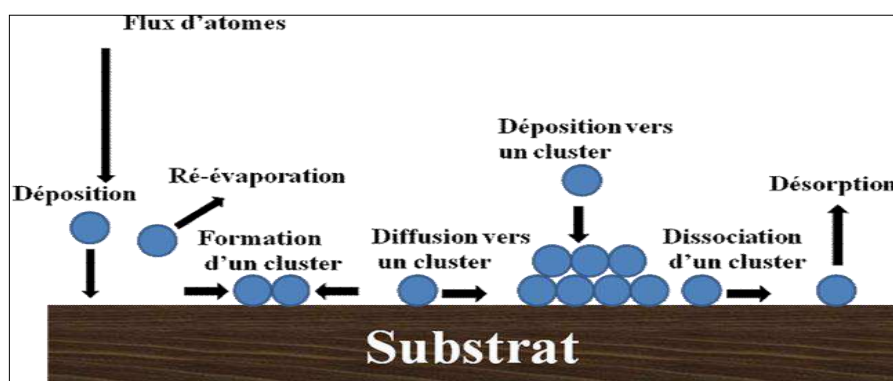


Figure I.1. Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [4].

I.2.2.2. Coalescence

Le nombre et la taille des collections continuent de croître grâce au processus de collecte des atomes qui viennent directement ou migrent de la surface aux grappes. Après avoir atteint une taille critique, ces grappes deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de germination est franchie. Ensuite, la taille et le nombre de ces clusters commencent à croître jusqu'à atteindre l'intensité maximale de germination. Cette étape dépend de plusieurs facteurs de dépôt tels que l'énergie des espèces, le flux, l'énergie d'activation, l'énergie d'adsorption, la capacité d'adsorption, la diffusion thermique et les substrats (température, topographie et nature chimique). Un îlot peut se développer parallèlement à la surface du substrat grâce à la propagation en surface des espèces absorbées ou perpendiculaire. Grâce à l'influence directe des espèces sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est beaucoup plus élevée que la vitesse de croissance perpendiculaire.

I.2.2.3. Croissance

Dans la dernière étape, les îlots commencent à se regrouper pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat non recouverte, en d'autres termes, les îlots deviennent des îles. Cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité des surfaces des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

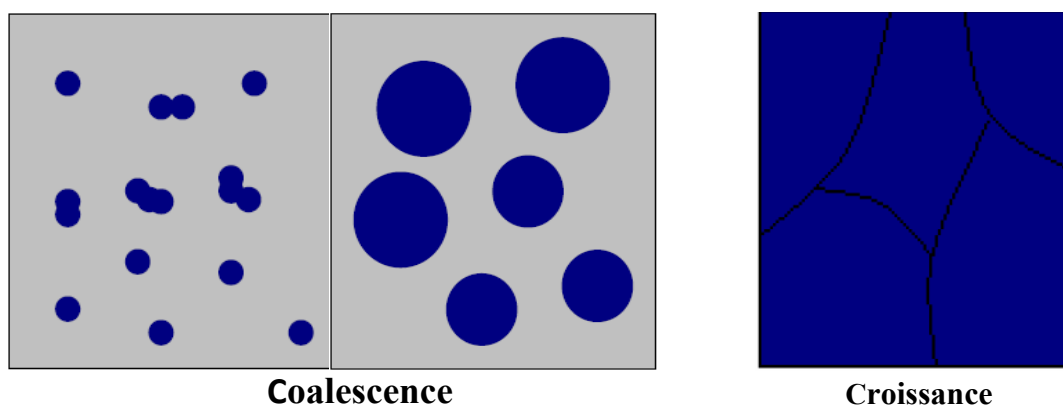


Figure I.2. Mécanismes de formation de couches minces : Coalescence et croissance

I.2.3. Modes de croissance de couches minces

La croissance de couches minces sur un substrat est classée en trois catégories (figure I.3) [2] - [3], [5].

I.2.3.1. Le mode Volmer-Weber (croissance en îlot)

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci. Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

I.2.3.2. Le mode Frank-van der Merve (croissance couche par couche)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une

monocouche recouvrant toute la surface: on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

I.2.3.3. Le mode Stranski-Krastanov (La croissance mixte) :

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots.

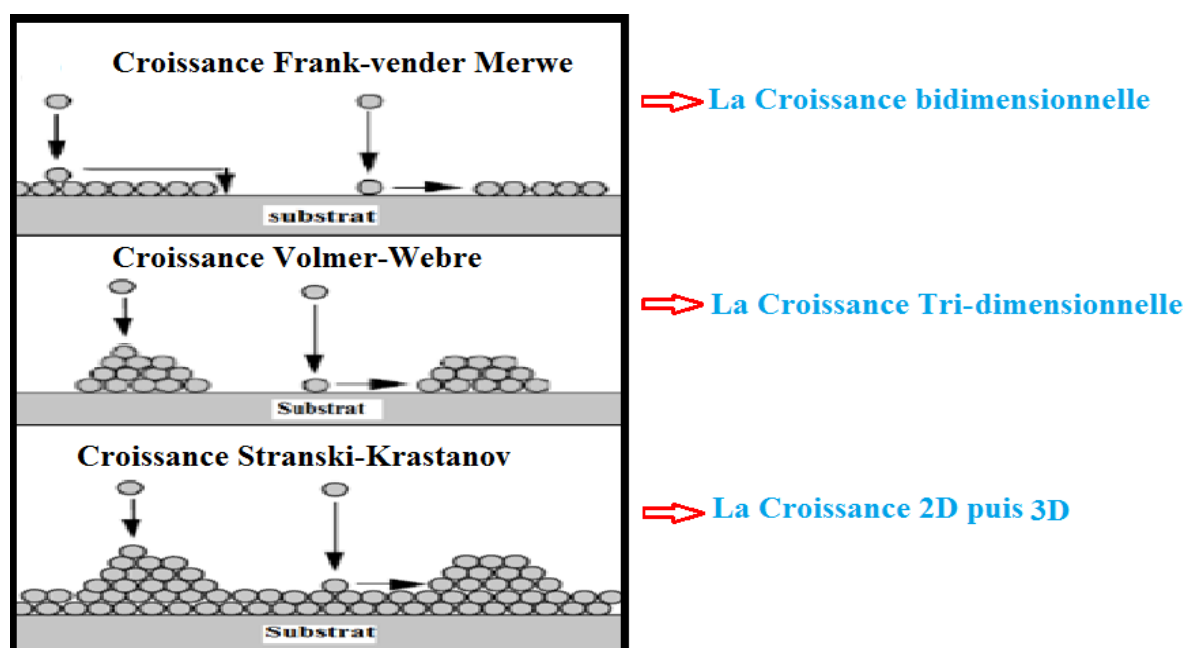


Figure I.3. Modes de croissance de couches minces

I.3. Semiconducteurs

I.3.1. Définition

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Ces deux bandes sont séparées par un gap ou une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon.

I.3.2. Types de semiconducteurs

I.3.2.1. Semiconducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est pur ou ne comporte aucune impureté chimique. Dans un semi-conducteur intrinsèque, le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence. Sous l'influence d'une agitation thermique ou par photo excitation, les électrons peuvent transiter de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans ce cas il y aura création d'électrons libres dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence qui permettent d'augmenter la conduction électrique du matériau [3]. Dans ce type de semi-conducteur (intrinsèque), les concentrations d'électrons (n) et de trous (p) sont égales et le niveau de fermi se trouve au milieu de la bande interdite.

I.3.2.2. Semiconducteurs extrinsèques

Un semiconducteur est dit dopé ou extrinsèque lorsqu'on substitue dans le cristal certains atomes par d'autres atomes (appelés aussi impuretés) d'un autre élément. Les densités de dopage sont de l'ordre de 10^{15} à 10^{17} atomes / cm^2 . Le dopage est un autre moyen d'augmenter la conductivité électrique du semi-conducteur. On distingue deux types de semi-conducteurs extrinsèques : le Première (type n) qui est formés par l'introduction d'impuretés pentavalentes où les atomes dopants (appelés atomes donneurs) fournissent un électron à la bande de conduction. Le deuxième (type p) formés par l'introduction d'impuretés trivalentes où les atomes dopants (appelés atomes accepteurs) présentent un manque d'électron par rapport à la matrice et captent un électron de la bande de valence, ce qui leurs permettent d'accroître le nombre de trous dans la bande de valence. Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence (figure I.4) [6].

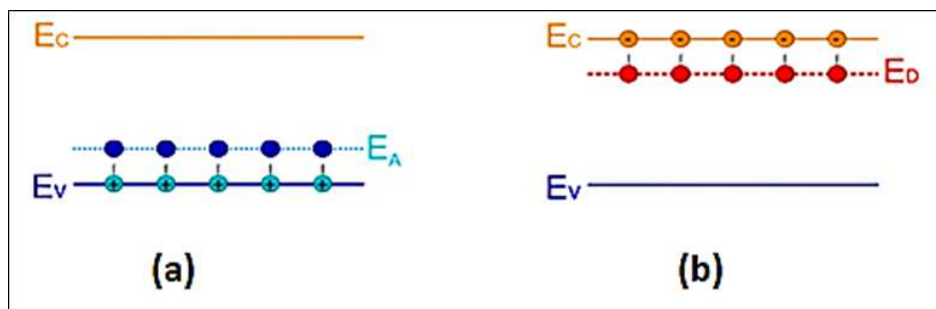


Figure I.4. Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant :

Dopage de type p (a), Dopage de type n (b) [6].

I.3.3. Semiconducteurs à base d'Oxydes métalliques

En général un oxyde métallique est un corps composé d'atomes métalliques et d'oxygène. On peut classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par des électrons ou des trous, soit selon que des oxydes métalliques simples ou complexes.

Les oxydes métalliques jouent un rôle très important dans de nombreux domaines de la chimie, la physique et de la science des matériaux. Les oxydes métalliques présentent un caractère métallique, semiconducteur ou isolant en raison de la différence de structure électronique. Normalement, les oxydes formés par les métaux résidant à gauche ou à droite du tableau périodique sont généralement de nature isolante (par exemple, MgO, CaO, Al₂O₃, SiO₂), tandis que ceux formés par les métaux résidant au milieu du tableau périodique sont des semi-conducteurs ou de nature métallique (par exemple, ZnO, NiO, TiO₂, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃)

Les semiconducteurs à base d'oxydes métalliques ont fait l'objet d'une attention considérable ces dernières années en raison de leurs propriétés optiques, électriques et leurs applications variées [7] - [10]. Certains d'entre eux sont de bons candidats pour des films transparents conducteurs. Les semiconducteurs à base d'oxydes sont préférentiels en photoélectrochimie en raison de leur stabilité exceptionnelle contre la photo-corrosion lors de l'excitation optique dans la bande interdite, en outre, en raison de la large bande interdite (> 3 eV) de ce type de matériaux. Les films minces d'oxydes non dopés et dopés ont une large gamme d'applications en tant que matériaux semiconducteurs importants, comme les cellules solaires et les dispositifs électriques, piézoélectriques ou luminescents, ainsi que comme capteurs de gaz et capteurs chimiques. Il est bien connu que le dopage chimique influence grandement les propriétés électroniques et optiques des films minces d'oxyde.

I.3.4. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

Les oxydes transparents, 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 stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage par un métal. Ces OTC possèdent un gap élevé et sont en fait des semiconducteurs dégénérés, c'est-à dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les OTC fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les OTC conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO ($\sim 3\text{-}4$ eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. A. Mahroug et al [9] ont synthétisé des couches minces de ZnO dopé Al et montré que le dopage par l'aluminium améliore la transmittance et le photocourant des films.

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

I.4.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO) peut se présenter sous trois différentes formes cristallines [11] :

- Structure Wurtzite hexagonale B4.
- Structure cubique de Zinc blende B3.
- Structure cubique de sel gemme métastable B1 (Rocksalt, même structure que le chlorure de sodium) qui se forme à haute pression (10-15 GPa)

La structure la plus stable et commune sous les conditions atmosphériques normales (température et pression ambiante) est wurtzite du ZnO et sous forme d'un réseau hexagonale, appartenant au groupe d'espace $P6_3mc$, Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction [0002] appelé également l'axe **c**. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $\mathbf{a} = 3.2496 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 5.2042 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$ [12] - [13], avec un rapport de $\mathbf{c/a} = 1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($\mathbf{c/a} = 1.633$). Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 (figure I.5).

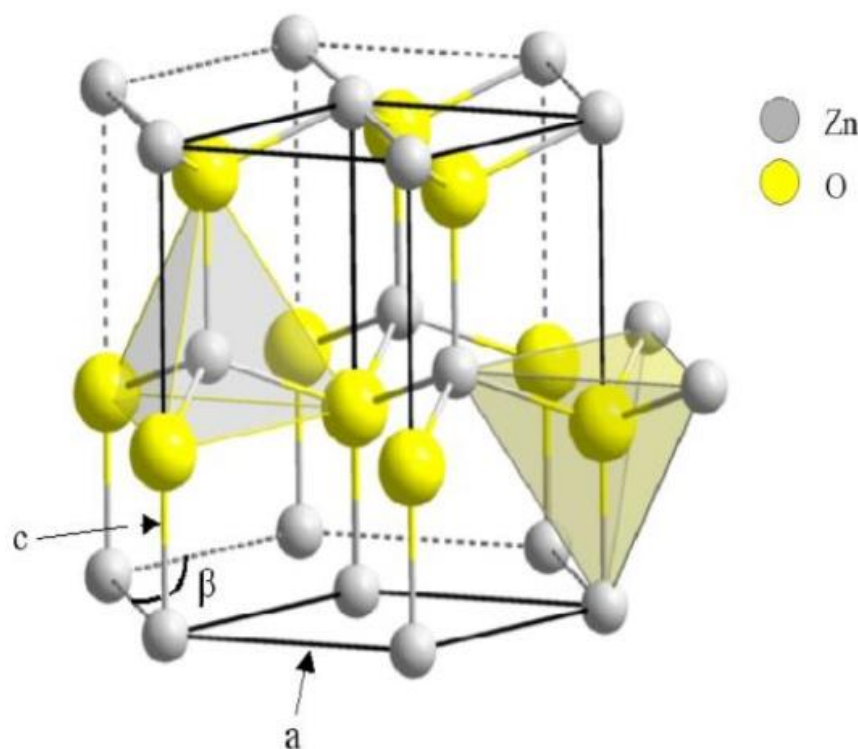


Figure I.5. Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O

Un monocristal idéal de ZnO est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène liés de façon covalente, c'est-à-dire que les atomes de zinc et d'oxygène mettent leurs électrons en commun afin de remplir leurs couches électroniques respectives, jusqu'à une configuration plus favorable. Cependant, en raison de la forte électronégativité de l'oxygène qui attire à lui les électrons du zinc, la liaison Zn-O revêt un caractère partiellement ionique, i.e. polaire. En effet, l'ionicté dite de Philips de la liaison Zn-O est de 0,61 la frontière au-delà de laquelle une liaison est considérée comme essentiellement ionique étant de 0,68 [14].

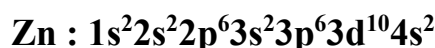
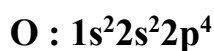
D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau I.1, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes du zinc et de l'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [15] - [16], laissant des espaces vides de rayon 0.95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes du zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide.

Tableau I.1. Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO

Réseau		Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille		$a = 3.2499 \text{ \AA}$ $c = 5.2060 \text{ \AA}$ $c/a = 1.6019$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} ; les plus proches voisins		Suivant l'axe c $d = 1.96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1.98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	$Zn \text{ neutre} = 1.31 \text{ \AA}$ $O \text{ neutre} = 0.66 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0.60 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0.70 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1.24 \text{ \AA}$

I.4.2. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [17] - [18]. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Les configurations électroniques de l'oxygène et du zinc sont :



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 et du zinc, où les états 2p de l'oxygène forment la BV et les états 4s du zinc constituent la BC du semi-conducteur de ZnO. La séparation de ces deux bandes est illustrée par la figure I.6 (représente la structure de bande du ZnO non dopé). Elle représente l'allure de la structure de bande du ZnO et permet de montrer dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin au point Γ ($k = 0$) que le matériau de ZnO est un semi-conducteur à gap direct (caractéristique de l'existence d'une énergie minimale dans la BC et une énergie maximale dans la BV). La valeur de cette bande interdite

est d'environ 3.37 eV, correspondant à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet d'environ 380 nm.

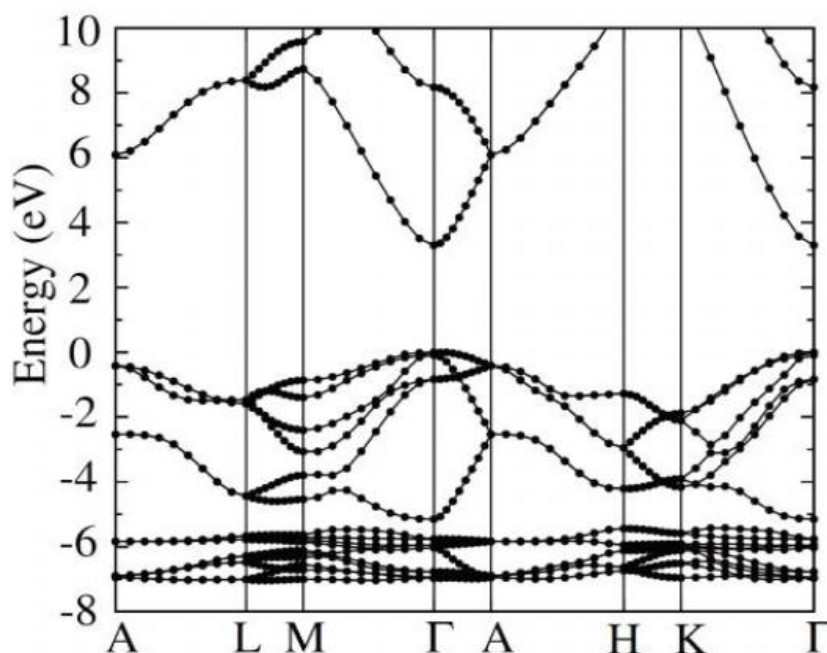


Figure I.6. Structure de bande de ZnO [19]

Une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ces deux particules sont liées par l'interaction de coulomb en formant une seule quasi-particule appelée l'exciton, d'une énergie estimée à 60 meV, cette énergie de liaison est supérieure à l'énergie thermique à 300 K qui est d'environ 25 meV, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement [2]. Cette caractéristique de ZnO est très importante en optique puisqu'un électron dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter en émettant un photon UV. Le ZnO est un matériau transparent, ayant un indice de réfraction égal à 2,0 sous sa forme massive [19]. Toutes ces propriétés lui permettent d'être un concurrent direct du nitrure de gallium (GaN), connu comme un matériau très utilisé dans de nombreuses applications de micro et optoélectronique, et qui possède de nombreuses propriétés structurales et optoélectroniques similaires à celles du ZnO [19].

Suivant la technique et les paramètres de synthèse, certains défauts et impuretés seront existés dans le matériau. Ces défauts ont un effet très important sur les propriétés des matériaux. Ils peuvent introduire des niveaux d'énergies supplémentaires dans la bande interdites (donneurs ou accepteurs). Dans le ZnO, on distingue deux types de défauts. 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 et de zinc, oxygène et Zinc interstitiels et les antisites (ZnO , OZn), 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" [20].

A titre d'exemple, nous montrons dans la figure I.7, la transmittance, l'évolution du photocourant en fonction du dopage des films minces du ZnO déposé sur substrat de verre et la diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts issu de la littérature [9], [21] – [22].

Nous allons donc, utiliser les mesures expérimentales de spectrophotométrie UV - Visible et de photoluminescence pour étudier la structure électronique de bande de nos échantillons.

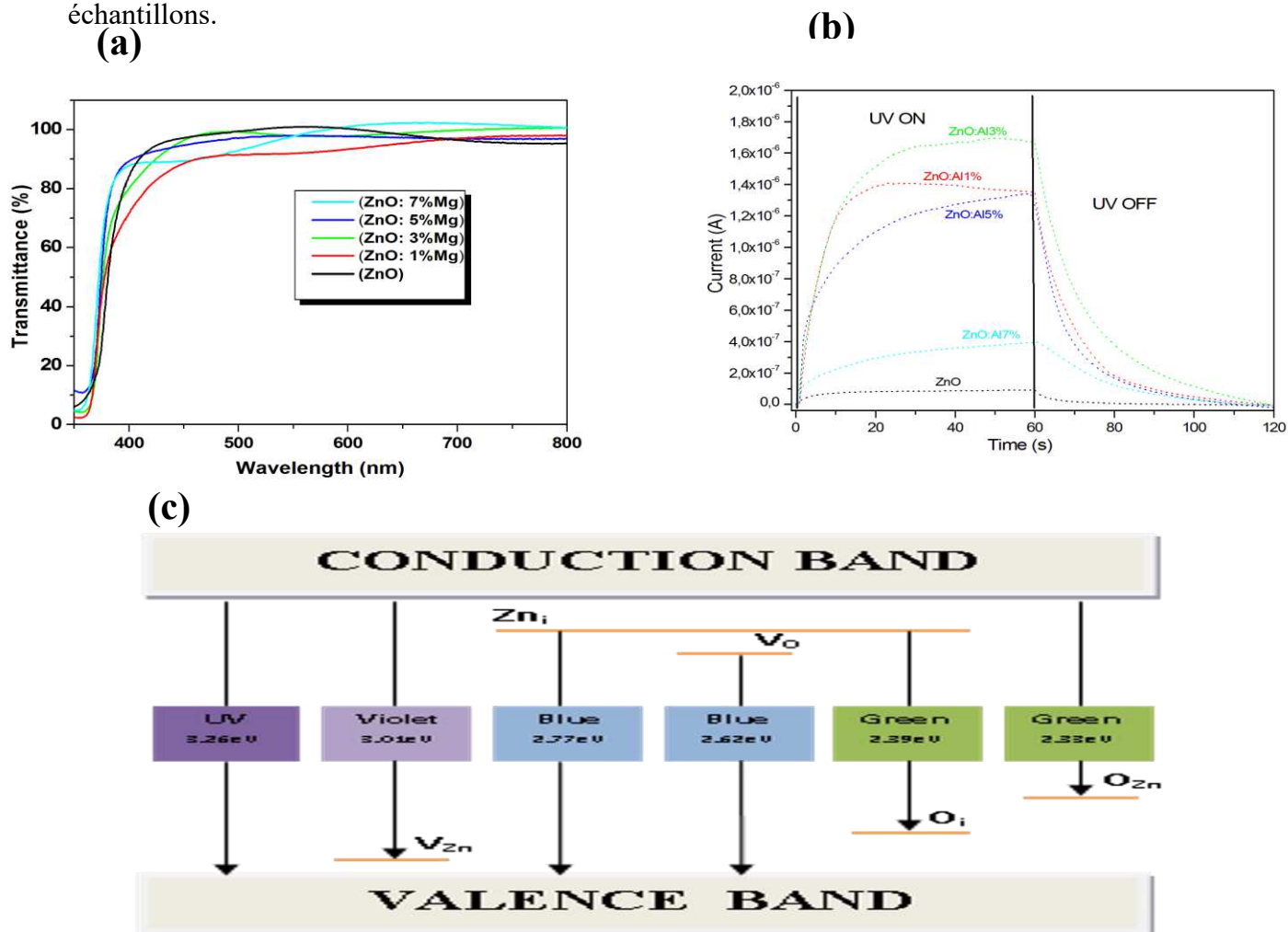


Figure I.7. Transmittance des films minces du ZnO (a) [21], Evolution du photocourant en fonction du dopage des films minces du ZnO déposé sur substrat de verre (b) [9], Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts (c) [22].

I.4.6. 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), le magnésium (Mg) et l'indium (In) [6], [9], [21], et pour les propriétés magnétiques le Cobalt (Co), le manganèse (Mn)...etc [22] – [24].

I.4.7. Applications du ZnO

Il existe des nombreuses applications faisant appel au ZnO dans de nombreux domaines, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses, parmi lesquelles on citera :

I.4.7.1. Les 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 (figure I.8). Des films minces de ZnO de bonnes conductivités et possédant une forte transparence dans le visible ont été utilisés comme électrode transparente sur la couche supérieure "contact" de cellules solaires pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière. Aussi 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.

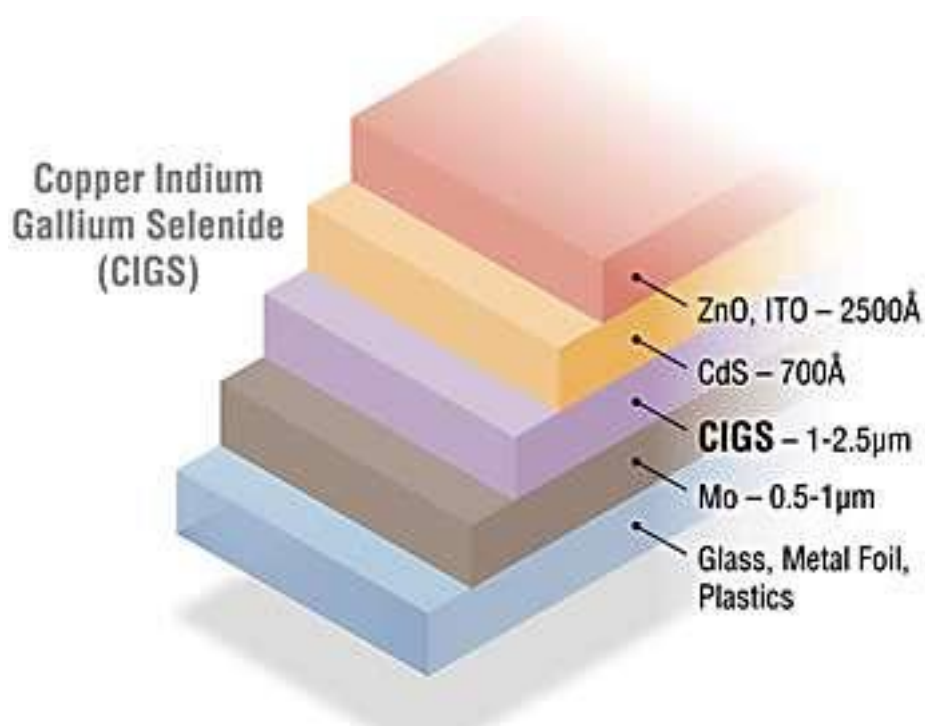


Figure I.8. Schéma d'une cellule solaire [25].

I.4.7.2. Capteurs de gaz

La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. Il existe un grand nombre d'oxydes métalliques utilisés pour la détection de gaz. La plupart présentent des variations de conductivité en présence de gaz. Mais seuls quelques-uns sont commercialisés (SnO_2 , WO_3 , ZnO) du fait de leur bonne sensibilité aux gaz.

Le principe de détection des gaz est basé sur des mécanismes physico-chimiques au niveau de la couche d'oxyde métallique lorsqu'elle est en présence de gaz. La détection consiste en une adsorption de gaz c'est-à-dire une fixation des molécules de gaz sur la surface du solide. Nous pouvons distinguer deux phénomènes intervenant dans l'adsorption de gaz par les oxydes métallique : la physisorption (phénomène spontané et réversible apparaissant à température ambiante qui ne nécessite pas d'énergie d'activation) et la chimisorption (elle implique une combinaison chimique entre le gaz et l'élément sensible à haute température qui se traduit par des transferts de charges entre l'adsorbat et l'adsorbant).

Aujourd'hui, les chercheurs travaillent sur la morphologie des matériaux (structures nanométriques telles que les nanoparticules, nanofils, nanobatonnets) qui offrent de meilleures sensibilités, ainsi que sur des dopages et des mélanges d'oxydes pour améliorer la

sélectivité. Il faut ajouter que la conductivité des oxydes métalliques est liée aux défauts (tels que les lacunes ou encore les joints de grains) présents dans la structure cristalline.

Yi-J. Li et al [26], et A. J. Kulandaisamy [27] ont rapporté dans leurs travaux que l'oxyde de zinc donne une bonne réponse de l'ammoniac et CO à température ambiante.

I.4.7.3. Diodes électroluminescentes

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse. Le procédé repose sur l'émission d'un photon produit grâce à la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semiconducteur. Le ZnO a aussi été utilisé dans la fabrication des diodes électroluminescentes, et cela grâce à sa large bande interdite (3.37eV) et sa grande énergie de liaison de l'exciton (60meV) qui lui permettent d'avoir, à température ambiante, la capacité d'émission lumineuse. Certains chercheurs ont développé une approche, pour obtenir des diodes électroluminescentes, via une hétérojonction de ZnO (type n) avec un autre semiconducteur de type p (figure I.9), par exemple : n-ZnO / p-GaN [28], n-ZnO:Al / p-Si [29]

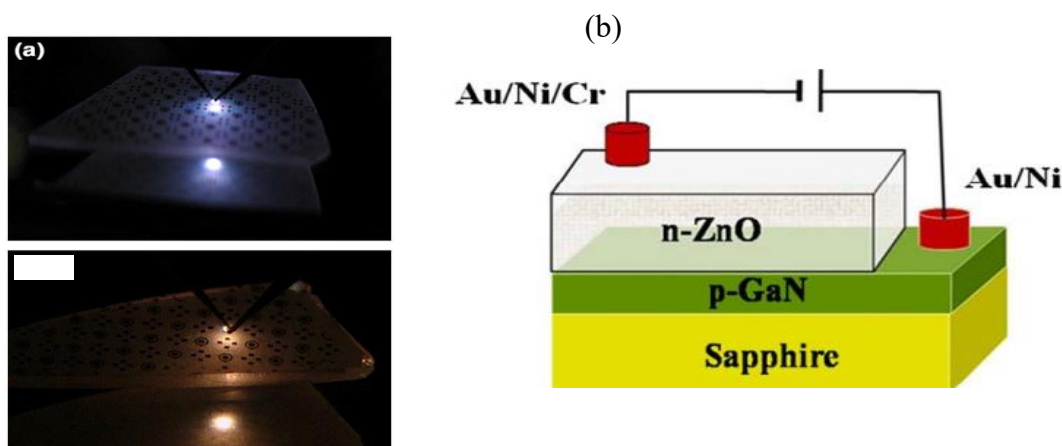


Figure I.9. Émission de lumière par une LED de n-ZnO / p-GaN sous air ambiant (a), Schéma d'une cellule de LED de n-ZnO / p-GaN (b) [27]

I.4.7.4. Photocatalyseurs

La photocatalyse est utilisée en général pour le traitement de l'eau et la purification de l'air. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux,

bétons) et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées.

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. 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 le TiO_2 , et le ZnO .

A. taufik et al [7] ont étudié la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (MB) par des nanocomposites ternaires $\text{CuO} / \text{TiO}_2 / \text{ZnO}$ synthétisés par la technique sol-gel, et ils ont montré que dans les conditions optimales, 100% et 98% du bleu de méthylène ont été éliminés en moins de 2 h sous UV et lumière visible, respectivement.

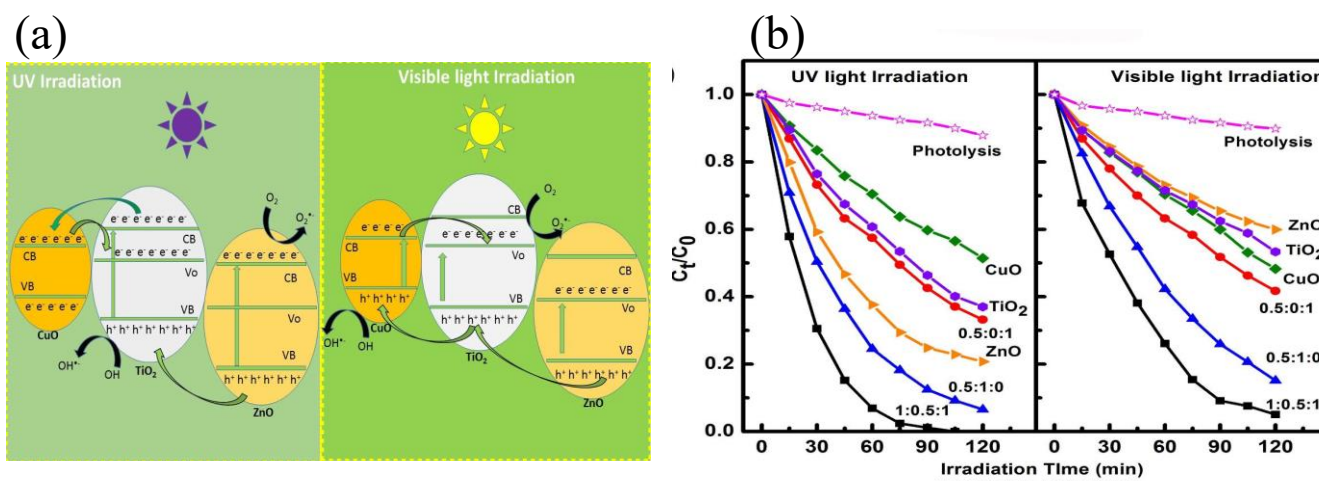


Figure I.10. Principe de la photocatalyse sur une nanocomposite de $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{CuO}$ (a), photodégradation du bleu de méthylène (MB) par nanocomposite de $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{CuO}$ (b) [7]

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des concepts sur les matériaux en couches minces et les semiconducteurs à base d'oxydes métalliques en particulier l'oxyde de zinc sous forme de films minces, certaines de ses propriétés intéressantes : optique, électrique, électronique ... et certaines de ses applications.

I.6. Bibliographies

- [1] A. Mosbah, thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, Algérie (2009).
- [2] I.Soumahoro, thèse de doctorat, Université Mohammed V- AGDAL- Rabat, Maroc, (2012).
- [3] H. Sefardjella, thèse de doctorat, Université 20 aout 1955- Skikda, Algérie (2015).
- [4] L. Pawlowski, Dépôts physiques : techniques, microstructures et propriétés, presses polytechniques et universitaires romandes-Lausanne, Suisse (2003).
- [5] Z.Bouchkour, thèse de doctorat, Université de limoges, France (2013).
- [6] S. Benramache, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider- Biskra, Algérie (2012).
- [7] A. Taufik, A. Albert, R. Saleh, Sol-gel synthesis of ternary CuO/TiO₂/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 344 (2017) 149–162.
- [8] S. Bhuvaneshwari, N. Gopalakrishnan, Hydrothermally synthesized Copper Oxide (CuO) superstructures for ammonia sensing, Journal of Colloid and Interface Science. 480 (2016) 76–84.
- [9] 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, Journal of Colloid and Interface Science. 134 (2014) 248–251.
- [10] S. Joshi, M. Mudigere, L. Krishnamurthy, G. L. Shekar, Growth and morphological studies of NiO/CuO/ZnO based nanostructured thin films for photovoltaic applications, Chem. Pap. 68 (2014) 1584–1592.
- [11] Ü. Özgür, Ya .I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices. J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301.
- [12] T. Prasada Rao, M. C. Santhoshkumar, Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 4579–4584.
- [13] M. Baneto, A. Enesca, Y. Lare, K. Jondo, K. Napo, A. Duta, Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis, Ceram. Int. 40 (2014) 433–439.
- [14] D. Taïnoff, thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, France, (2009).
- [15] B. Asma, thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaid– Tlemcen, Algérie, (2015).
- [16] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, France, (2004).
- [17] R. Karmakar, S. K. Neogi, A. Banerjee, S. Bandyopadhyay, Structural; morphological; optical and magnetic properties of Mn doped ferromagnetic ZnO thin fil, Appl. Surf. Sci. 263 (2012) 671–677.
- [18] M. Caglar, S. Ilcan, Y. Caglar, F. Yakuphanoglu, Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 4491–4496.

- [19] Y.G. Habba, thèse de doctorat, Université Paris-Est, France, (2017).
- [20] A. Mahroug, thèse de doctorat, Université Mentour– Constantine, Algérie, (2015).
- [21] A. Mahroug, B.Mari, M.Mollar, I. Boudjadar, L. Guerbous, A. Henni, N. Selmi, Studies on structural, surface morphological, optical, luminescence and UV photodetection properties of sol–gel Mg doped ZnO thin films, *Surface Review and Letters*. 26 (2019) 1850167.
- [22] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, and 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*. 25 (2014) 4967.
- [23] A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbous, N. Selmi, Synthesis, Structural, Morphological, Electronic, Optical and Luminescence Properties of Pure and Manganese-Doped Zinc Oxide Nanostructured Thin Films: Effect of Doping, *J. Nanoelectron. Optoelectron*. 13 (2018) 732-742.
- [24] S. Lardjane, thèse de doctorat, Université abou bekr belkaid – Tlemcen, Algérie, (2013).
- [25] C. Verrier, thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, France, (2017).
- [26] Y.J. Li, K.M. Li, C.Y. Wang, C.I. Kuo, L.J. Chen, Low-temperature electrodeposited Co-doped ZnO nanorods with enhanced ethanol and CO sensing properties *Sens, Actuators. B* 161 (2012) 734.
- [27] A. J. Kulandaisamy, J. R. Reddy, P. Srinivasan, K. J. Babu, G. K. Mani, P. Shankar, J. B. B. Rayappan, Room temperature ammonia sensing properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis: Effect of Mg doping, *J. Alloys Compd*. 688 (2016) 422-429.
- [28] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.H Lee, H.S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H. S. Lee, A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 5157–5160.
- [29] S Ilcan, K Gorgun, S Aksoy, Y Caglar, M Caglar, Fabrication of p-Si/n-ZnO:Al heterojunction diode and determination of electrical, Parameters, *Journal of Molecular Structure*. 1156 (2018) 675-683.

Chapitre II

Synthèse et Techniques de Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc

Table des matières

II.1. Introduction	24
II.2. Techniques de déposition de couches minces.....	24
II.3. La technique Sol – Gel	25
II.3.1. Introduction.....	25
II.3.2. Le précurseur	26
II.3.3. Etapes de la réaction Sol-Gel	26
II.3.4. Les techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel	28
II.3.4.1. Trempage–tirage (dip-coating)	28
II.3.4.2. Centrifugation (spin-coating)	29
II.4. Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc.....	30
II.4.1. Préparation des substrats.....	32
II.4.2. Les éléments chimiques utilisés dans la préparation des solutions	32
II.4.3. Préparation des solutions "sol"	34
II.4.3.1. Préparation des solutions non dopée.....	34
II.4.3.2. Préparation des solutions dopées au Manganèse (Mn).....	34
II.4.4. Dépôt de couches minces par la technique spin-coating.....	35
II.4.5. Recuit des couches minces.....	35
II.5. Techniques de caractérisation.....	36
II.5.1. Caractérisations Structurales et morphologiques.....	36
II.5.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	36
II.5.1.2. Microscopie à force atomique (AFM)	38
II.5.1.3. Microscope électronique à balayage (MEB)	40
II.5.2. Caractérisations optiques.....	41
II.5.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible	41
II.5.2.2. Photoluminescence.....	43
II.6. Conclusion	44
II.7. Bibliographies.....	45

II.1. Introduction

Actuellement l'élaboration des oxydes se réalise par la technologie de Sol-Gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », qui permet la fabrication des films minces de bonne qualité et peu coûteux à des températures relativement basses par des techniques simples. Tous ces avantages nous ont amenés à choisir cette méthode comme une méthode principale pour la fabrication de films minces de **ZnO**.

Ce chapitre est divisé en deux parties où nous présenterons dans la première partie quelques notions de base de la méthode sol gel, tandis que la deuxième partie contient les étapes nécessaires pour l'élaboration (préparation des différentes solutions, préparation des substrats, déposition des couches minces, séchage, et finalement le recuit) des couches minces, puis on décrit les techniques que nous avons utilisées pour caractériser les couches minces élaborées ; la diffraction de rayons X (DRX) pour étudier les propriétés structurales des échantillons, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Microscopie à force atomique (AFM) pour l'observation de la morphologie des couches minces et les spectrométries photoluminescence et UV- Vis pour étudier les propriétés optiques.

II.2. Techniques de déposition de couches minces

Les techniques de déposition des couches minces se répartissent en deux grandes catégories basées sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. **Les méthodes physiques** incluent le dépôt physique en vapeur physique [1] (PVD :Physical Vapor Deposition), l'épitaxie par jet moléculaire "MBE"[2], l'ablation laser [3] et la pulvérisation Cathodique (Sputtering) [4]–[6]. **Les méthodes chimiques** incluent, les méthodes de dépôt en phase vapeur et les techniques de dépôt en solution. Parmi les méthodes chimiques en phase vapeur, nous citons le dépôt en vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) [7] et l'épitaxie à couche atomique (ALE : Atomic Layer Epitaxy) [8] tandis que les méthodes du spray pyrolyse [9], du sol-gel [10]–[12], et de l'électrodéposition [13] emploient des solutions comme précurseurs. La figure II.1 résume la classification de ces techniques.

Dans la suite, nous allons tout d'abord présenter la voie sol-gel comme technique de synthèse utilisée lors de cette étude. Le choix de cette technique de dépôt repose sur les raisons suivantes :

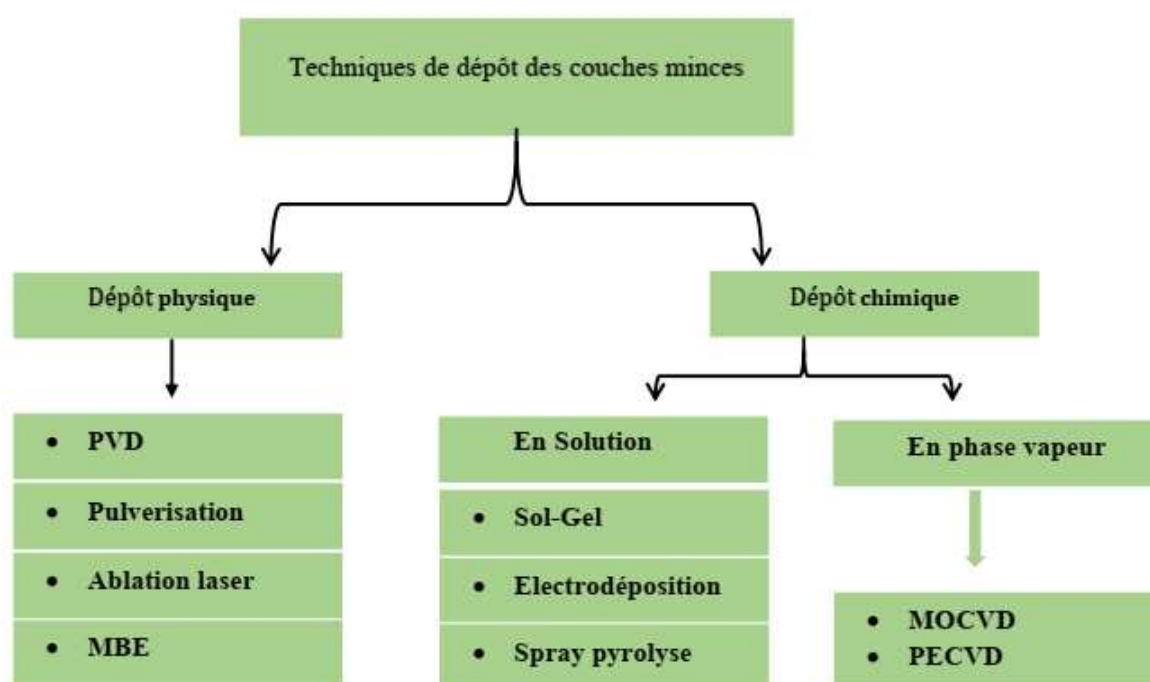


Figure II.1. Les différentes techniques de dépôt des couches minces

- ✓ 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.
- ✓ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- ✓ Ses paramètres modulables qui commandent la structure finale du matériau selon l'application envisagée, son exécutant à basse température par rapport aux techniques traditionnelles produisant des matériaux d'une grande pureté.
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.
- ✓ Facilité de dopage en grande quantité.

II.3. La technique Sol – Gel

II.3.1. Introduction

Depuis quelques années, les chercheurs ont développé des méthodes de chimie douce qui mettent en jeu des réactions de polymérisation minérale permettant d'élaborer des matériaux comme les céramiques et les verres à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles, lesquelles demandent énormément d'énergie et sont très

polluantes. Ces procédés, connus sous le nom de " **procédés sol-gel** ", permettent de synthétiser des matériaux de plus grande homogénéité et pureté. L'usage du procédé sol-gel est devenu très courant aujourd'hui. Ses champs d'application sont très vastes : ils vont de la fibre jusqu'au double vitrage en passant par les couches minces.

Le procédé sol-gel, est à priori très simple, il s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère (la polymérisation). Cette polymérisation se base sur la transformation en phase solide d'une solution liquide à base de précurseurs.

II.3.2. Le précurseur

Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction : c'est souvent un alcoolate (alcoxyde de formule $M(OR)_n$: où M est un métal, par exemple Zn, Al..., et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) ou bien un sel métallique.

Voies de synthèse sol-gel :

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont [14]:

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

II.3.3. Etapes de la réaction Sol-Gel

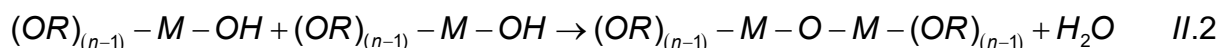
La réaction Sol-Gel se fait en deux étapes [15]: la synthèse du « sol » puis la formation du « gel » (figure II.2).

a. La synthèse du « sol » :

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un «sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des précurseurs. C'est la **réaction d'hydrolyse**. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de **réactions de condensation** en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».

Réaction d'hydrolyse :**b. Formation du « gel » :**

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcogel.

Réaction de Condensation-polymérisation**c. Le séchage :**

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- Le gel peut être séché dans des conditions douces (évaporation normale). Il durcit en se compactant : c'est un **xérogel** (application ultérieure pour former des verres et céramiques denses)
- Le gel peut être séché dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est un **aérogel** (structure très ouverte avec une grande macroporosité)

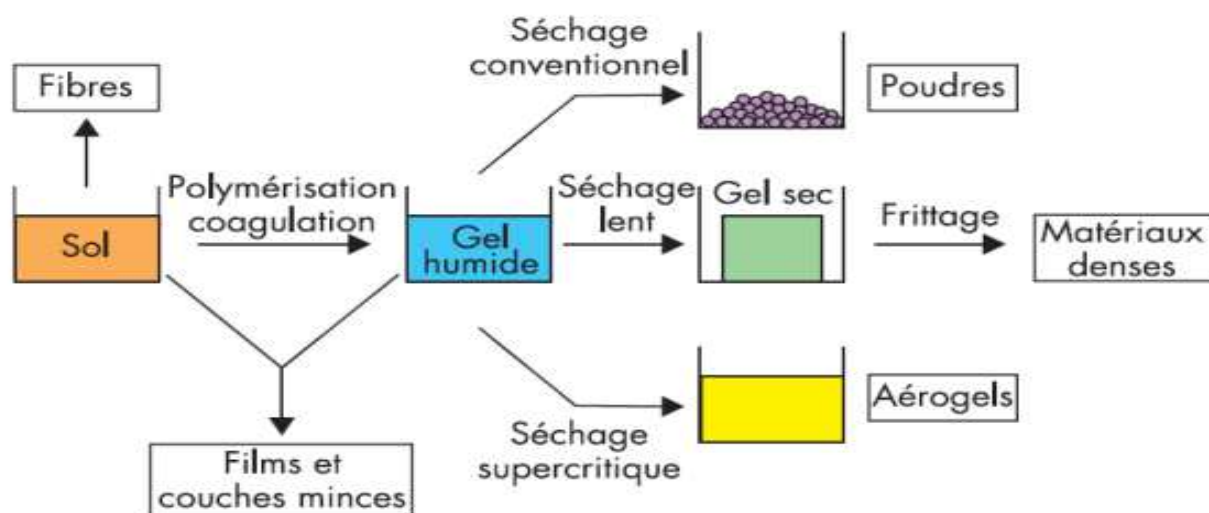


Figure II.2. Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel [16].

d. Le recuit (traitement thermique) :

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-))
- 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.

II.3.4. Les techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel

Les deux procédés les plus connus pour la réalisation de couches minces avec contrôle de l'épaisseur déposée sont le trempage-retrait (dip-coating) et l'enduction centrifuge (spin-coating). Tous deux sont utilisés à température et pression ambiante. Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt.

II.3.4.1. Trempage-tirage (dip-coating)

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » suivit d'un tirage à une vitesse de retrait prédéfinie sous des conditions de température et de pression contrôlées (figure II.3). 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.

Cette technique permet de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces de substrat. L'épaisseur des films peut varier de 100 nm à quelques micromètres.

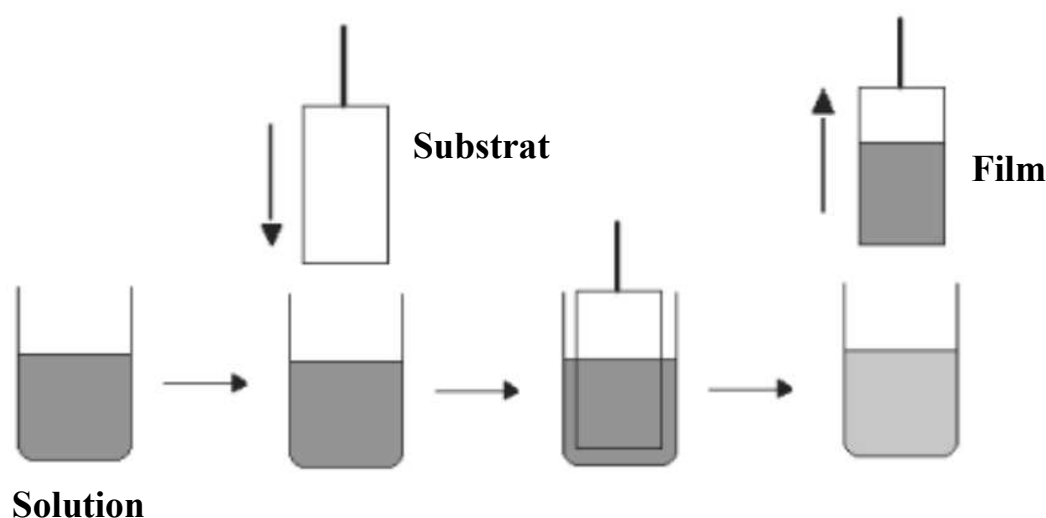


Figure II.3. Dépôt de couches minces par Trempage–tirage (dip-coating).

II.3.4.2. Centrifugation (spin-coating)

Dans cette méthode, une goutte de solution est déposée au centre d'un substrat fixé sur un support horizontal rotatif (figure II.4). La rotation étale la solution par centrifugation jusqu'à l'obtention d'un film uniforme. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre étapes :

- a. Le dépôt de la solution.
- b. Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- c. 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.
- d. L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

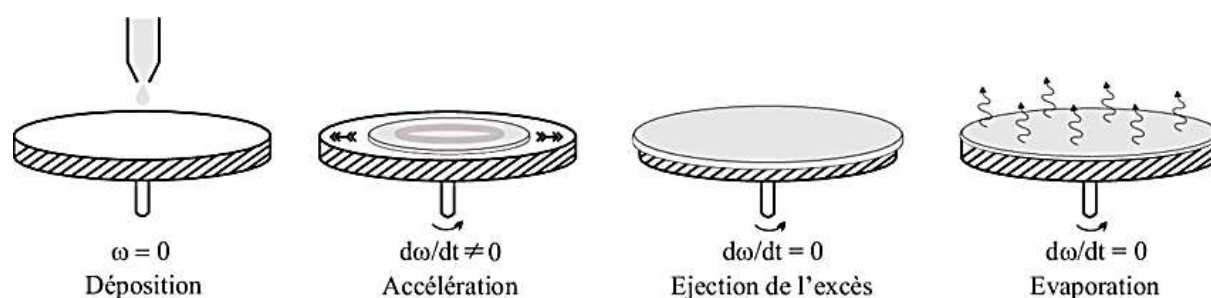


Figure II.4. Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating [17].

II.4. Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces d'oxydes métalliques comme le ZnO. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide.

Dans ce travail, nous avons essayé d'optimiser les conditions de dépôt par sol gel- spin coating afin d'élaborer des films minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé au manganèse avec différentes molarités de la solution et différentes concentrations de dopage. La figure II.5 représente de façon schématique les étapes de préparation de couches minces. Cette technique comprend plusieurs étapes :

- Préparation des substrats
- Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide (Sol)
- Dépôt de solution sur le substrat dans lequel on tourne à grande vitesse de rotation
- Recuits des films minces pour aboutir au matériau cristallisé et densifié désiré

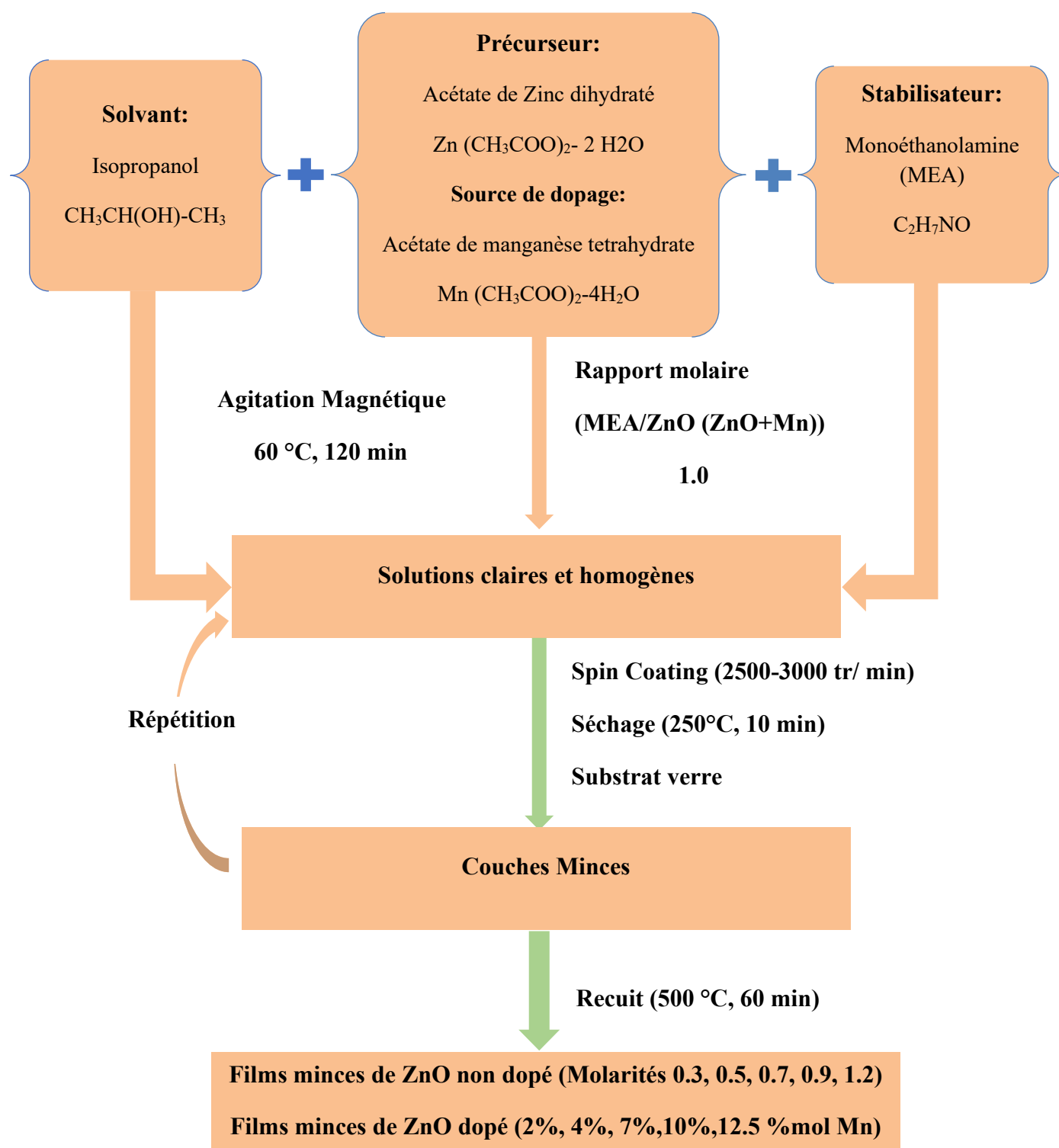


Figure II.5. Procédure de préparation des couches minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) non dopé et dopé au manganèse avec différentes molarités de la solution et différentes concentrations de dopage par Sol Gel Spin Coating.

II.4.1. Préparation des substrats

Les substrats utilisés dans notre travail sont des lames de verre (figure II.6). Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en trois raisons :

- Son coefficient de dilatation thermique qui est très proche de la couche mince de ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [18],[19] de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat.
- Leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique.
- Économiques.

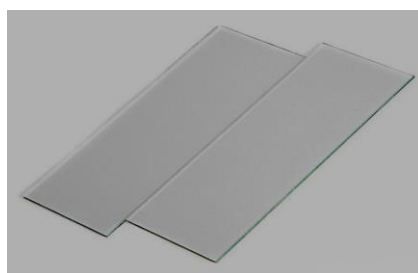


Figure II.6. Substrats de verre utilisés

Nettoyage de substrats

L'obtention de bonne qualité des couches déposées dépend de l'état de surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante, par conséquent il faut éliminer les poussières, graisses et les rayures pour avoir une bonne adhérence et uniformité de leurs épaisseurs.

La procédure de nettoyage de la surface des substrats s'est faite selon le protocole suivant :

- ✓ Nettoyage aux ultrasons pendant 10 minutes dans un bain d'HCl déluté.
- ✓ Nettoyage pendant 10 minutes dans l'acétone.
- ✓ Rincés à l'eau distillée.
- ✓ Séchage
- ✓ Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de toutes sortes d'impuretés ou de poussières.

II.4.2. Les éléments chimiques utilisés dans la préparation des solutions

a. Acétate de Zinc dihydraté : comme un précurseur (figure II.7).

Propriétés physiques et chimiques [20]:

Formule : **Zn (CH₃COO)₂ · 2 H₂O.**

Forme : **Solide.**

Couleur : **Blanc.**

Point de fusion : **237 °C.**

Masse molaire : **219,49 g/mol.**

Densité à 20 °C : **1,74 g/cm³.**

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

b. Acétate de manganèse tétrahydraté: comme une source de dopant Mn (figure II.7).

Propriétés physiques et chimiques [21]:

Formule : **Mn (CH₃COO)₂·4H₂O.**

Forme : **Solide.**

Couleur : **rose.**

Point de fusion : **80 °C.**

Masse molaire : **245.087 g/mol.**

Densité à 20°C : **1.59 g/cm³.**

Solubilité dans l'eau à 20°C : **700 g/l.**



Figure II.7. Acétate de Zinc dihydraté (a), Acétate de manganèse tétrahydraté (b)

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

Propriétés physiques et chimiques :

Formule : **CH₃CH(OH)CH₃.**

Forme : **Liquide.**

Couleur : **Incolore.**

Masse molaire : **60,1 g/mol.**

Densité : **0,786g/cm³.**

Point d'ébullition : **82,2 °C.**

d. 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/cm³.**

Point d'ébullition : **170 °C.**

II.4.3. Préparation des solutions "sol"

II.4.3.1. Préparation des solutions non dopée

Dans ce travail, des solutions de différentes molarités ; 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.2 M ont été préparées par la dissolution de l'acétate de zinc dihydraté dans l'isopropanol (2-Propanol). Après 15 minutes de l'agitation magnétique, l'ajout goutte à goutte du monoéthanolamine (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 température 60°C pendant 120 minutes, dont la solution est devenue claire, homogène et transparente. Enfin la solution est vieillie pendant un jour

II.4.3.2. Préparation des solutions dopées au Manganèse (Mn)

Nous avons suivi le même procédé que pour la préparation de la solution non dopée. Dans ce cas des solutions de molarité 0.7 M et de différentes concentrations du dopage (2%, 4%, 7%, 10%, 12.5mol % Mn) ont été préparées par la dissolution de l'acétate de zinc dihydraté et l'acétate de manganèse (Mn) tétrahydraté (comme un précurseur pour le dopage par le manganèse) dans l'isopropanol. La figure II.8. Représente les outils utilisés et les étapes suivies pendant la préparation des solutions.

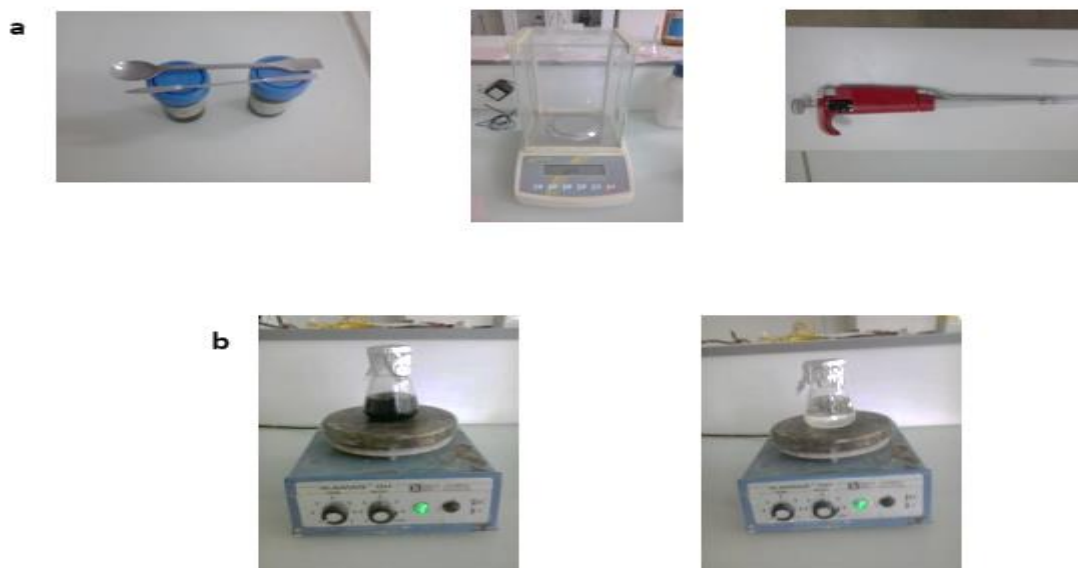


Figure II.8. Outils utilisés pendant la préparation des solutions (a), Solutions pendant l'agitation (b)

II.4.4. Dépôt de couches minces par la technique spin-coating

Après le nettoyage des substrats et la préparation des solutions, le processus de dépôt des solutions est effectué directement pour obtenir des films minces d'oxyde de zinc. Ce dépôt est réalisé par la technique spin-coating (centrifugation). Cette technique consiste simplement à déposer quelques gouttes de la solution vieillesse sur la surface du substrat installée sur un support rotatif à l'aide d'une micropipette. Que la viscosité de la solution est très élevée il faut donc attendre un certain temps pour que la solution se distribue le substrat est mis en rotation à faible vitesse pour éliminer l'excès, puis il commence à augmenter la vitesse dans le but de retirer le liquide vers l'extérieur, le substrat tourne à une vitesse contrôlée (2500-3000 tr/min pendant 30s). Cette étape permet à la solution de se répartir (uniformément) sur toute la surface du substrat. Les couches sont séchées à 250 °C pendant 5 min, pour évaporer les solvants les plus volatils. Processus de dépôt-séchage a été répété 5 fois.

II.4.5. Recuit des couches minces

Le traitement thermique opéré après l'élaboration des couches minces permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ. Le traitement thermique permet également de densifier le matériau final et le cristalliser dans la phase désirée. Dans notre travail le recuit des couches a été réalisé dans un four à 500 °C pendant 1heure.

II.5. Techniques de caractérisation

II.5.1. Caractérisations Structurales et morphologiques

II.5.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier les matériaux cristallins. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les structures, les phases cristallines, les orientations privilégiées du cristal...etc. Un diffractomètre est généralement composé d'un tube à rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Le principe repose sur la loi de Bragg définie par la relation suivante [22] (figure II.9) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

II.3

où λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : représente la distance inter-réticulaire.

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : correspond à l'ordre de la diffraction.

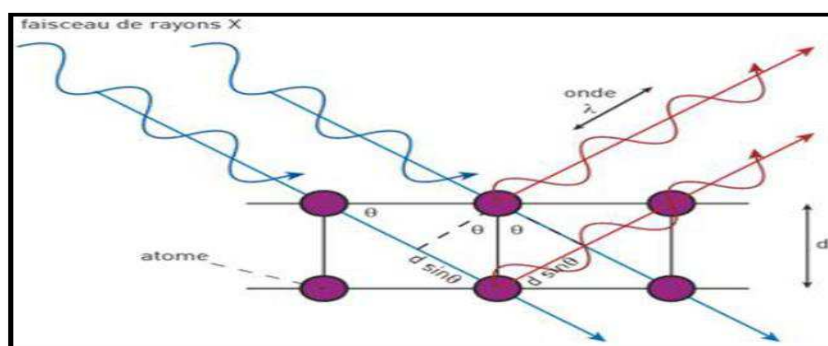


Figure II.9. Principe de la diffraction des rayons X [23]

Le procédé consiste à émettre par l'anticathode un faisceau monochromatique de rayonnement X avec un angle θ , et qui sera par la suite diffracté par l'échantillon. L'intensité des photons diffractés en fonction de 2θ sera représentée sur le diagramme de diffraction nommé diffractogramme. Afin de pouvoir faire une identification rapide de la phase et les paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes, une recherche dans la base de données standard ICDD ([International Center for Diffraction Data](http://www.icdd.org)) (figure II.10) est nécessaire.

36-1451						Wavelength= 1.5418					
ZnO						2 θ	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.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.						56.853	32	1	1	0	
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. 1/Corr.:						62.923	29	1	0	3	
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)						66.441	4	2	0	0	
						68.025	25	1	1	2	
						68.164	11	2	0	1	
						72.650	2	0	0	4	
						77.028	4	2	0	2	
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ 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	
						98.729	4	1	1	4	
						103.062	2	2	1	2	
						104.253	5	1	0	5	
Dx: 5.675 Dm:		SS/FCM: F ₂₇ = 131(.0071 - 29)				107.556	1	2	0	4	
wa:	ne θ : 2.013	en: 2.029	Sign: + 2V:			110.525	3	3	0	0	
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504						116.428	8	2	1	3	
						121.737	4	3	0	2	
						125.367	1	0	0	6	
						134.150	3	2	0	5	
						136.752	1	1	0	6	
						138.758	2	2	1	4	
						143.195	3	2	2	0	
Color: Colorless											
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). $a(l_{obs}) = \pm 0.01$. 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.											

Figure II.10. Fiche ASTM N° 36- 1451 de ZnO

Diffractomètre utilisé

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est de type Brukers D8 Advance (figure II.11). Il utilise le montage de BRAGG-BRENTANO avec une configuration θ -2 θ (thêta deux thêta), est une source (anticathode) de cuivre avec une raie K α du cuivre de longueur d'onde 0,15406 nm, un détecteur ponctuel à scintillation avec une plage d'acquisition entre $^{\circ}0$ et 90° . et une précision de pas allant jusqu'à 0.01° .

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° . 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 θ -2 θ , car la profondeur sondée par les rayons X est plus importante



Figure II.11. Diffractomètre X'Pert PRO MPD utilisé

II.5.1.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est la méthode la plus couramment utilisée pour observer la topographie des surfaces. Cette technique est essentiellement basée sur l'exploitation de l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes situés à l'extrémité d'une pointe et les atomes situés à la surface d'un échantillon. La surface d'un échantillon est balayée grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions x , y , z grâce à un scanner piézoélectrique. Le balayage en x , y peut aller de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres. La sensibilité en z est de l'ordre de la fraction de nanomètre et le déplacement en z peut aller jusqu'à quelques micromètres. L'analyse de la déflexion du levier et sa régulation permettent une cartographie de la topographie de surface (figure II.12).

Il y a trois modes principaux de fonctionnement en fonction des types de forces mises en jeu entre la pointe et la surface analysée : le mode contact, le mode non-contact, et le mode contact intermittent (ou mode tapping).

Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, et le levier est dévié. La régulation s'effectue sur l'amplitude de cette déviation. Ce mode est le premier mode utilisé historiquement mais peut conduire à une destruction de la surface de l'échantillon en raison du développement des forces de friction en particulier pour les matériaux mous comme les copolymères à blocs, comme l'a montré Menshikov [24].

Le mode non-contact fait intervenir les forces attractives. Dans ce mode, le levier oscille à une fréquence légèrement supérieure à sa fréquence de résonance et l'extrémité de la pointe ne touche pas la surface de l'échantillon. Ce mode est idéal pour des matériaux mous. Les forces mises en jeu dans le régime non-contact étant très faibles, le levier doit être placé assez proche de la surface de l'échantillon. Des perturbations liées aux interactions entre la surface et la pointe en raison de la tension superficielle de la couche de gaz adsorbé à la surface d'échantillon peuvent alors être observées. L'utilisation de leviers rigides permet de minimiser ce phénomène. Ce mode est difficile à régler et la résolution des images est généralement plus faible. Ce mode est utilisé pour des matériaux inorganiques [25].

Le mode tapping ou contact intermittent constitue un compromis entre les modes contact et non contact, dans lequel la pointe vient « toucher » la surface d'un échantillon par intermittence. Il consiste à réguler l'amplitude d'oscillation pour restituer la topographie l'échantillon. Le contact intermittent de la pointe avec la surface permet de limiter la destruction des surfaces des matériaux mous. Pour cette raison, la microscopie AFM en mode tapping a été utilisée comme outil principal pour caractériser la surface des matériaux mous [26].

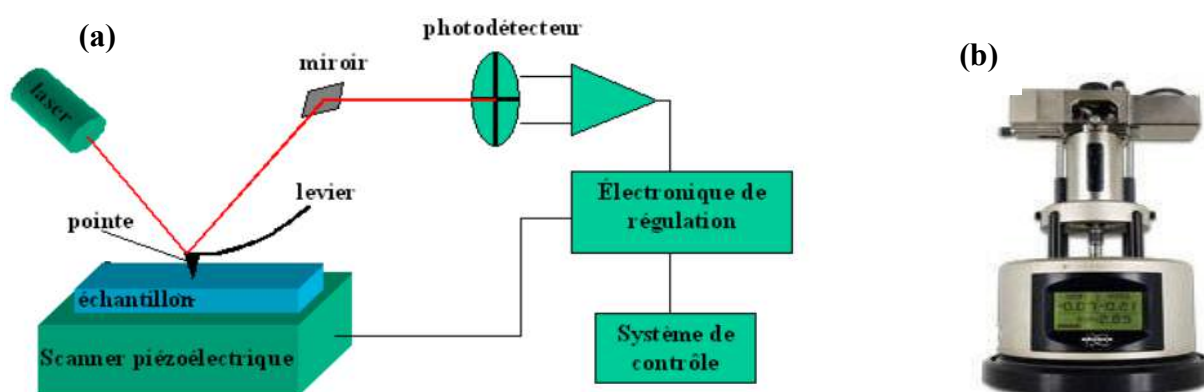


Figure II.12 : Principe de fonctionnement de l'AFM (a), Microscope à force atomique (AFM) (b)

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 autocorrélation 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.

II.5.1.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

La 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.

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 irradiant 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 (figure II.13).

En principe un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un d'électron secondaire, un d'électrons rétro-diffusés et un de photons de rayons X.

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.

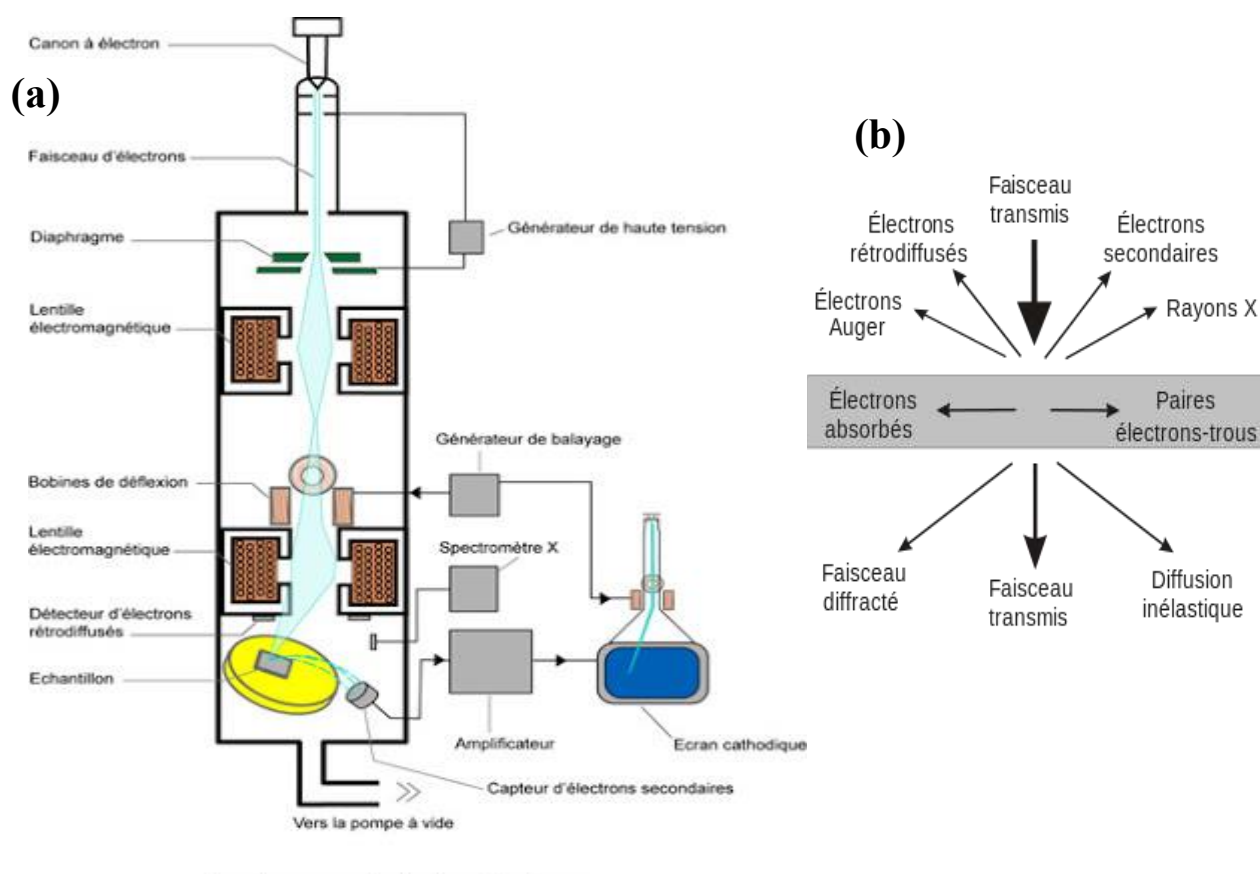


Figure II.13. Schéma d'un MEB (a), L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon (b)

II.5.2. Caractérisations optiques

II.5.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation employée pour étudier les propriétés optiques d'un matériau. La spectrophotométrie UV-visible est fondée sur le phénomène de transitions électroniques. Le principe repose sur l'émission d'un

rayonnement dans le domaine de longueur d'onde de la lumière visible et du proche UV, qui induit l'absorption de photons par le matériau en fonction de la longueur d'onde émise. Cette absorption est caractéristique d'une transition électronique entre deux niveaux énergétiques différents.

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 800nm. 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.14)

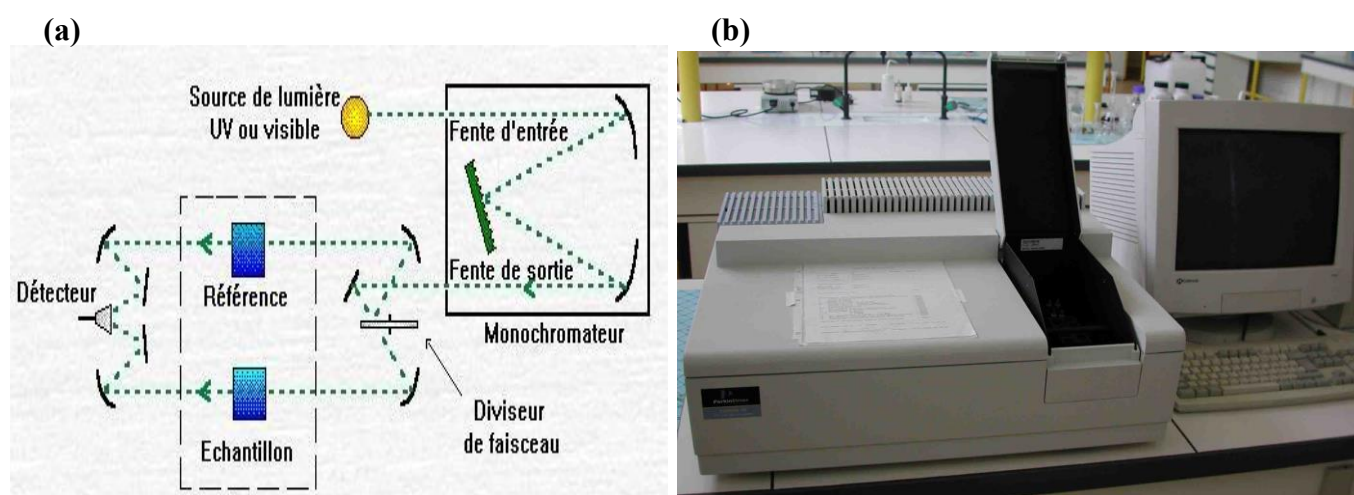


Figure II.14. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-Visible UV (a), Spectrophotomètre UV-Visible (b) [27]

Transmittance :

Considérons un faisceau d'intensité I_0 . Il traverse un milieu absorbant d'épaisseur L et ressort avec une intensité I . La transmittance de milieu est le rapport :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad //.4$$

L'intensité d'une radiation est une énergie et s'exprime en watt/m^2

T dépend de nombreux paramètres :

- L'épaisseur
- La longueur d'onde de la radiation traversant le milieu

- La nature du milieu

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.

II.5.2.2. Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique optique permettant de caractériser les semi-conducteurs et les matériaux isolants. Son principe est basé sur l'excitation des électrons par une source radiative monochromatique de faible longueur d'onde de type laser. Le spectre émis en retour par cette excitation radiative est appelé phénomène de photoluminescence. L'énergie émise par le matériau étudié est toujours plus faible que la source excitatrice. En général, l'émission pour un solide est très faible, d'où l'utilisation de laser et d'un système de détection performant. La photoluminescence peut être utilisée pour étudier la structure de bande ou les niveaux des impuretés dans un semi-conducteur. Le phénomène de PL est un champ d'investigations qui se développe depuis les années 70.

D'autres phénomènes de luminescence utilisant d'autres sources excitatrices existent, comme ce qui suit. L'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique, la catholuminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons, la triboluminescence est due à une excitation mécanique tandis que la chimiluminescence fait suite à une réaction chimique.

Dans la spectroscopie de photoluminescence, les photons sont dirigés sur la surface du semi-conducteur avec une énergie plus élevée que l'énergie du gap du matériau étudié. Les photons incidents monochromatiques de la source laser, sont soit réfléchis, soit absorbés ou encore transmis par le matériau. Les photons ainsi absorbés créent des paires électrons-trous dans le semi-conducteur. En effet, l'électron absorbant le photon incident passe de la bande de valence à la bande de conduction. Quand l'électron perd son énergie par recombinaisons radiatives et se recombine avec le trou, les photons émis composent le spectre de photoluminescence. Les différentes longueurs d'onde composant ce spectre reflètent les différents niveaux d'énergie de transitions autorisées dans le matériau. Par conséquent, le spectre PL donne des informations sur la nature des défauts comme les lacunes, les atomes interstitiels ou les impuretés dans le réseau. Pour les TCO ayant des bandes interdites de plus de 3 eV, un laser du type He – Cd est utilisé avec une longueur d'onde de 325 nm ($E = 3.82$ eV). Le schéma de la figure II.15 ci-dessous illustre un dispositif d'acquisition de spectre PL.

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 325nm. Le schéma optique de l'appareil est illustré sur la figure II.15.

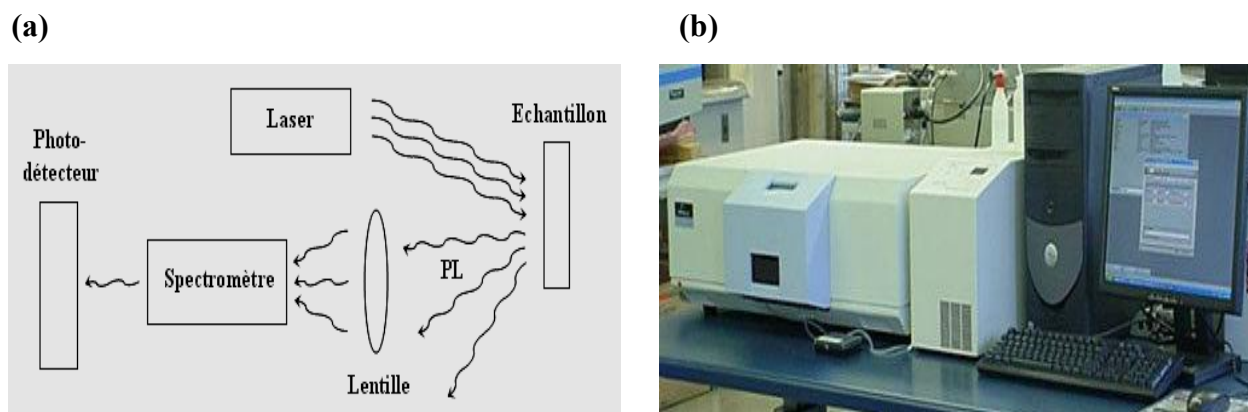


Figure II.15 : Expérience typique d'une mesure de spectre de photoluminescence (a), spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B (b)

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté en détail la technique Sol-Gel et les étapes de préparation des couches minces d'oxydes. Nous avons élaboré avec succès des couches minces de ZnO dopé et non dopé avec différentes molarités et différentes concentrations du dopage sur des substrats de verre par la méthode sol-gel spin coating. Afin d'étudier les propriétés structurales, morphologiques et optiques de nos couches, différentes techniques d'analyse ont été utilisés tel que DRX, MEB et AFM. UV-Visible, photoluminescence.

II.7. Bibliographies

- [1] W. Ouyang, J. Zhu, Catalyst-free synthesis of macro-scale ZnO nanonail arrays on Si substrate by simple physical vapor deposition, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2557–2560.
- [2] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, T. Yao, Homoepitaxial Growth of High-Quality Zn-Polar ZnO Films by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 42 (2003) 4579–4584.
- [3] A. Fouchet, thèse de doctorat, Université de Caen / Basse-Normandie, France, (2006).
- [4] H. Mahdhi, Z. Ben Ayadi, J. L. Gauffier, K. Djessas, S. Alaya, Effect of sputtering power on the electrical and optical properties of Ca-doped ZnO thin films sputtered from nanopowders compacted target, *Optical Materials.* 45 (2015) 97–103.
- [5] S. Hamrit, K. Djessas, N. Brihi, O. Briot, M. Moret, Z. Ben Ayadi, Study and optimization of Al-doped ZnO thin films deposited on PEN substrates by RF-magnetron sputtering from nanopowders targets, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 1730–1737.
- [6] K. Medjnoun, K. Djessas, M.S. Belkaid, S.E. Grillo, A. Solhy, O. Briot, M. Moret, Characteristics of nanostructured Zn_{1-x}V_xO thin films with high vanadium content elaborated by rf-magnetron sputtering, *SUPERLATTICES Microstruct.* 82 (2015) 384–398.
- [7] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD), *Thin Solid Films.* 403-404 (2002) 485–488.
- [8] T. Asikainen, M. Ritala, and M. Leskelä, Growth of In₂S₃ thin films by atomic layer epitaxy, *Appl. Surf. Sci.* 82-83 (1994) 122–125.
- [9] K. Krunk, O. Bijakina, V. Mikli, T. Varema, E. Mellikov, Zinc Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis Method, *Thin Solid Films.* 270 (1995) 33–36.
- [10] 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.* 25 (2014) 4967–4974.
- [11] S. Yang, Y. Zhang, Structural, optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method, *J. Magn. Magn. Mater.* 334 (2013) 52–58.
- [12] I. J. Berlin, S. Sujatha, V. Ganesan, P. V Thomas, K. Joy, Effect of Mn doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Film.* 550 (2014) 199–205.

- [13] C. Paoletti, A. Cemmia, L. Giorgib, R. Giorgib, L. Pillonib, E. Serrab, M. Pasqualic, Electro-deposition on carbon black and carbon nanotubes of Pt nanostructured catalysts for methanol oxidation, *J. Power Sources*. 183 (2008) 84–91.
- [14] G. Schottner, Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3422–3435.
- [15] P. Belleville, P. Prené, C. Bonnin, Y. Montouillout, Use of sol-gel hybrids for laser optical thin films, *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.* 726 (2002) 369–380.
- [16] <https://images.app.goo.gl/42i9kuANuUtdNvJj8>.
- [17] F. Choueikani, thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Étienne, France, (2008).
- [18] L. Yang, thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, France, France, (2012).
- [19] F. YNINEB, thèse de magister, Université Mentouri- Constantine, Algérie, (2010).
- [20] M. Abdelhafid, thèse de doctorat, Université Mentouri- Constantine, Algérie, (2015).
- [21] A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbous, N. Selmi, Synthesis, Structural, Morphological, Electronic, Optical and Luminescence Properties of Pure and Manganese-Doped Zinc Oxide Nanostructured Thin Films: Effect of Doping, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 12 (2017) 1–10.
- [22] S. Chen, M. E. A. Warwick, R. Binions, Effects of film thickness and thermal treatment on the structural and opto-electronic properties of Ga-doped ZnO films deposited by sol–gel method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 137 (2015) 202–209.
- [23] A. DOUAYAR, thèse de doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, Maroc, (2013).
- [24] E. A. Menshikov, A. V. Bol'shakova, I. V. Yaminskii, Analysis of the Structure of Block Copolymer Films by Atomic Force Microscopy, *Moscow Univ. Phys. Bull.* 64 (2009) 166–171.
- [25] R. Pawlak, L. Nony, F. Bocquet, V. Oison, M. Sassi, J. M. Debierre, C. Loppacher, L. Porte, Supramolecular Assemblies of 1,4-Benzene Diboronic Acid on KCl(001), *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 9290–9295.
- [26] R. Brandsch, G. Bar, M.H. Whangbo, On the Factors Affecting the Contrast of Height and Phase Images in Tapping Mode Atomic Force Microscopy, *Langmuir*. 13 (1997) 6349–6353.
- [27] T. Adel, thèse de doctorat, Université Mentouri- Constantine, Algérie, (2015).

Chapitre III

Contexte Théorique

Tables des matières

III.1. Introduction.....	47
III.2. Equation de Schrödinger.....	47
III.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	48
III.4. L'approximation de Hartree – Fock	49
III.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	51
III.5.1. Historique	51
III.5.2. Définition	51
III.5.3. L'approximation de Hohenberg-Kohn	52
III.5.4. L'approche de Kohn et Sham	53
III.5.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation	54
III.5.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	54
III.5.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	55
III.6. Résolution des équations de kohn-sham	57
III.7. L'approche d'ondes planes.....	59
III.8. L'approche des pseudopotentiels.....	63
III.9. Pseudopotentiels ultradoux (US-PP).....	63
III.10. Présentation du code CASTEP.....	64
III.11. Bibliographies	66

III.1. Introduction

Paul Dirac souligna, en 1929 [1], que la résolution de l'équation de Schrödinger pour des systèmes réels a besoin de développer des approximations permettant de réduire la complexité des calculs quantiques. Hohenberg [2], Kohn [2], [3] et Sham [3] démontrèrent, en milieu des années soixante, qu'il était possible d'écrire n'importe quel Hamiltonien d'un système donné comme une fonctionnelle de la densité. Il fallut attendre plusieurs années pour qu'une telle méthode soit applicable à cause de l'augmentation des capacités numériques.

III.2. Equation de Schrödinger

Schrödinger, physicien autrichien, a proposé une équation théorique de base décrivant toutes les interactions entre l'ensemble des électrons et des noyaux au sein d'un système électronique, donnée par :

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad III.1$$

Où E : est l'énergie totale du système. $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde, et H est l'Hamiltonien de ce système.

L'Hamiltonien d'un système électronique ayant N noyaux et n électrons s'écrit :

$$H = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_i \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}}}_{V_{eN}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{V_{ee}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2}_{T_N} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}}}_{V_{NN}} \quad III.2$$

Où m : est la masse de l'électron,

r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j ,

M_k : est la masse du noyau,

R_{kl} : est la distance entre le noyau k et le noyau l ,

Z_k, Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux k et l .

D'une façon condensée. H s'écrit :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \quad III.3$$

Où T_e : est l'énergie cinétique des électrons,

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux,

V_{ee} : est l'énergie d'interaction électron-électron,

V_{NN} : est l'énergie d'interaction noyau-noyau,

V_{eN} : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

III.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer, permettant de simplifier l'équation de Schrödinger, consiste à dissocier le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques à cause de la différence importante entre leurs masses. De ce fait, on peut considérer les noyaux comme fixes (éliminer le terme T_N), le terme noyaux-noyaux est une constante (origine d'énergie), et le terme électrons-noyaux ne dépend que des positions électroniques. L'Hamiltonien résultant de cette approximation n'est constitué alors que par des contributions de type électroniques. Ceci permet de réécrire l'équation (III.3) sous la forme :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad III.4$$

Donc :

$$H_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad III.5$$

où H_e est l'Hamiltonien électronique. Donc, on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Grâce à cette première approximation, le traitement du problème multi-corps ($N + n$) de départ possédant $3n+3N$ degrés de liberté est réduit à celui de n électrons avec $3n$ degrés de liberté. Le problème est ainsi réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \cdot \psi = E_e \cdot \psi \quad III.6$$

L'équation (III.6) obtenue représente un problème à n corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène. Pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire d'autres approximations.

III.4. L'approximation de Hartree – Fock

Dans l'approximation de Hartree [4], [5], l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres est remplacée par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons et les mouvements des électrons sont ainsi supposés non corrélés.

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens, chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad \text{III.7}$$

Où

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad \text{III.8}$$

Tel que :

$$U_i = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|} : \text{est l'énergie potentielle de l'électron } (i) \text{ dans le champ de tous les}$$

noyaux (k) dont la position fixe R_k^0 .

$$V_i = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} : \text{est le champ effectif de Hartree.}$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \psi_3(\vec{r}_3) \dots \psi_n(\vec{r}_n) \quad III.9$$

et

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad III.10$$

Avec :

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad III.11$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \psi_i = E_i \psi_i \quad III.12$$

Les équations (III.9) et (III.10) est bien une solution de l'équation (III.13). En 1930 Fock [6] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Pour corriger ce défaut, Fock, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6].

$$\psi_e = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_n) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(\vec{r}_1) & \psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad III.13$$

Avec $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ la constante de normalisation.

La méthode Hartree-Fock fonctionne bien pour les atomes et les molécules mais elle est moins précise pour le cas du solide.

III.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

III.5.1. Historique

En 1920, Thomas et Fermi ont développé leur modèle [7], [8], dans lequel ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique. La DFT trouve ainsi ses origines dans ce modèle. Le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui, a été établi au milieu des années 1960 par les contributions de Hohenberg et Kohn [9] d'une part et Kohn et Sham [10] d'autre part.

III.5.2. Définition

Basée sur la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(r)$ occupe la place essentielle, la DFT [11] est devenue un outil de calcul puissant, au lieu de la fonction d'onde à N corps. Elle considère que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction sont fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Dans un système électronique, la densité électronique est définie comme étant le nombre des électrons par unité de volume, dans un état donné. Elle s'exprime en fonction du carré de la fonction d'onde $|\Psi|^2$, pour un électron à r_i , elle est définie par :

$$\rho(r) = \rho(r_1) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad III.14$$

On définit la densité électronique $\rho(r)$ par la probabilité de trouver un électron, défini par son spin, dans l'élément de volume dr_i et ceci quelque soit la position et le spin des autres $N-1$ électrons. La densité électronique est N fois l'intégrale multiple, qui représente la probabilité qu'un seul électron se trouve dans dr_i , à cause de l'indiscernabilité des électrons. La densité électronique possède les propriétés importantes suivantes :

(i) La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace.

(ii) S'annule à l'infini et vaut N - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \quad III.15$$

$$\int \rho(r) dr_1 = N \quad \text{III.16}$$

(iii) Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable qui peut être mesurée par diffraction X neutronique.

III.5.3. L'approximation de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), qui s'applique à tout système de N électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, repose sur les deux approximations de Hohenberg et Kohn :

Première approximation : Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad \text{III.17}$$

Deuxième approximation : Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie exacte de l'état fondamental est la valeur minimale de cette fonctionnelle, et que la densité exacte de l'état fondamental est la densité qui conduit à cette énergie. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{III.18}$$

ρ_0 : est la densité de l'état fondamental.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, $E = E[\rho]$, que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du système (N , V_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{cases} E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \\ E[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{el-noy}[\rho(r)] \\ F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] \end{cases} \quad \text{III.19}$$

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Pour un potentiel extérieur donné, il sera facile, en utilisant le principe variationnel, de déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental si la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est connue. La forme de cette dernière est malheureusement inconnue dans le théorème de Hohenberg et Kohn.

III.5.4. L'approche de Kohn et Sham

Kohn-Sham [10] ont proposé une approche basée sur le remplacement du système réel de N électrons en interaction par un système fictif de particules indépendantes sous l'effet d'un potentiel effectif. Ils ont obtenu l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $V_{xc}[\rho]$ en utilisant le principe variationnel. Dans cette approche, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ est donnée par la formule :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad III.20$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction,

V_H représente le terme de Hartree ou l'interaction Coulombienne entre les électrons,

V_{xc} est le terme incluant les effets de l'échange et de la corrélation,

V_{ext} représente l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\sigma(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle, i = 1, \dots, N \quad III.21$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée l'énergie :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad III.22$$

La densité de l'état fondamental $\rho(r)$ est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1} \varphi_i(\vec{r})^* \cdot \varphi_i(\vec{r}) \quad \text{III.23}$$

La résolution, de manière autocohérente de l'ensemble des équations (III.21), appelés équations de Kohn et Sham, permet alors de déterminer l'état fondamental du système. Dans ces équations la somme $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ représente un potentiel effectif local V_{eff} qui ne dépend que de r . D'ailleurs, on a besoin de certaines approximations pour calculer la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation.

III.5.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Les termes constituent l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} prennent en considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature non-classique (quantique). Le comportement collectif des électrons, en tant que fermions (spin demi-entier), sont, en effet, gouvernés par deux grands principes : (i) le principe d'exclusion de Pauli : deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace où les électrons de même spin se repoussant ; (ii) deux électrons de moments de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. L'énergie d'échange-corrélation E_{xc} regroupe ainsi ces interactions interélectroniques ; le gain en énergie coulombienne dû à l'exclusion entre deux électrons de même spin (respect du principe de Pauli), qui représente la partie d'échange, et le juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons de spins différents sont séparés, qui représente la partie de la corrélation [9], [10].

III.5.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'idée de l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation), qui est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes, est de considérer V_{xc} comme une grandeur locale définie en un point de l'espace r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . Elle est définie comme suit :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad \text{III.24}$$

L'approximation de $E_{xc}[\rho]$ est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(r)$.

La LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation) pour les systèmes magnétiques. Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \downarrow(r), \rho \uparrow(r)] dr \quad III.25$$

$\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad III.26$$

ε_c représente l'énergie de corrélation et ε_x est l'énergie d'échange. Généralement, La fonctionnelle ε_{xc} est déterminée par différentes procédures de paramétrage comme celles de Perdew et Wang [12], Kohn et Sham,[10], Ceperly et Alder [13], Wigner [14], Perdew et Zunger [15] et Hedin et Lundqvist [16].

La LDA et LSDA, sont des approximations très réussies pour de nombreux systèmes dont la densité électronique tout à fait uniforme, comme les métaux. Aussi, la LDA s'est trouvée appropriée aux calculs des atomes libres, des molécules et des systèmes possédants des liaisons fortes. L'utilisation de la LDA dans les calculs des bandes interdites des semi-conducteurs et des isolants a révélé une forte sous-estimation, qui est remédié avec l'utilisation de la méthode GW de Hedin [17], Elle a aussi échoué de reproduire le gap d'énergie des systèmes manifestants de fortes corrélations entre leurs bandes d (ou f), qui est surmonté par l'introduction de la correction de Hubbard LDA+ U [18].

III.5.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La GGA est basée sur la suggestion que le potentiel d'échange-corrélation dépend non seulement sur la densité de charge, ρ , à un point donné $\mathbf{r}$, mais également sur son gradient, $\nabla \rho$, afin de tenir compte de la non-homogénéité de la densité exacte et respecter les principales conditions aux limites. La fonctionnelle GGA d'échange-corrélation, s'exprime généralement comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int f[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr \quad III.27$$

Où $f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ est la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA, parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [19], Perdew et Wang [20] et Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [21]. Cette dernière a été utilisée dans la présente thèse. Nous donnons quelques détails sur cette fonctionnelle où l'échange et la corrélation GGA sont traités séparément :

La fonctionnelle de l'échange est donnée par :

$$E_x^{PBE}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_x^{LDA}[\rho] F_x(s) dr \quad III.28$$

Avec :

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + bs^2/k}, s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho} \quad \text{et} \quad k_F = \sqrt[3]{3\pi^2\rho} \quad III.29$$

$$k = 0.804 \quad \text{et} \quad b = 0.21951$$

La fonctionnelle de corrélation est donnée par :

$$E_c^{PBE} = \int \rho(r) [\varepsilon_c^{LDA} + H(r_s, t)] dr \quad III.30$$

où

$$H(r_s, t) = \gamma \log \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right) \quad III.31$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(-\varepsilon_c^{LDA} / \gamma \right) - 1 \right]^{-1}, \quad t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\rho} \quad \text{et} \quad k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$$

$$\gamma = 0.031090690869 \quad \text{et} \quad \beta = 0.066724550$$

En général, la GGA a amélioré les résultats de la LDA pour les cas atomiques et moléculaires, tandis que pour les solides sa succès est sensiblement dépendant de la nature des systèmes étudiés et des propriétés explorées.

III.6. Résolution des équations de kohn-sham

La résolution des équations de kohn-sham consiste à résoudre l'équation aux valeurs propres

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad \text{III.32}$$

avec,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N C_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{III.33}$$

$\varphi_i(\mathbf{r})$ sont les orbitales de Kohn-Sham, N est le nombre d'électrons, et C_i sont les nombres d'occupations, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est le potentiel externe représentant l'interaction électrons-noyaux, $V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ est le potentiel d'échange-corrélation défini précédemment, $V_H[\rho(\mathbf{r})]$ est le potentiel de Hartree.

Dans le cadre de la DFT, la procédure habituelle de résolution autocohérente et les principaux choix existants d'implémentation des différents termes des équations de Kohn-Sham sont schématisés sur la figure III.1.

Les choix d'implémentation ont pour but de trouver des résultats précis en temps de calcul réduit.

Les orbitales de Kohn-Sham $\varphi_i(\mathbf{r})$ peuvent être écrites sous forme d'une combinaison linéaire des orbitales d'une base finie (M) de fonctions $\phi_\alpha(\mathbf{r})$:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^M C_{i\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad \text{III.34}$$

où $C_{i\alpha}$ sont les coefficients d'expansion de la fonction d'onde i .

En notation matricielle, l'équation de Kohn-Sham devient un problème aux valeurs propres linéaire généralisé [22] et peut être écrite en fonction de la matrice Hamiltonienne ($\mathbf{H}$) et la matrice de recouvrement ($\mathbf{S}$), de rang égal à M , comme suit :

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{c}_i = 0 \quad \text{III.35}$$

où $\mathbf{c}_i$ sont des vecteurs contenant les coefficients $C_{i\alpha}$, de rang égal à M , pour chaque orbitale $\varphi_i(\mathbf{r})$.

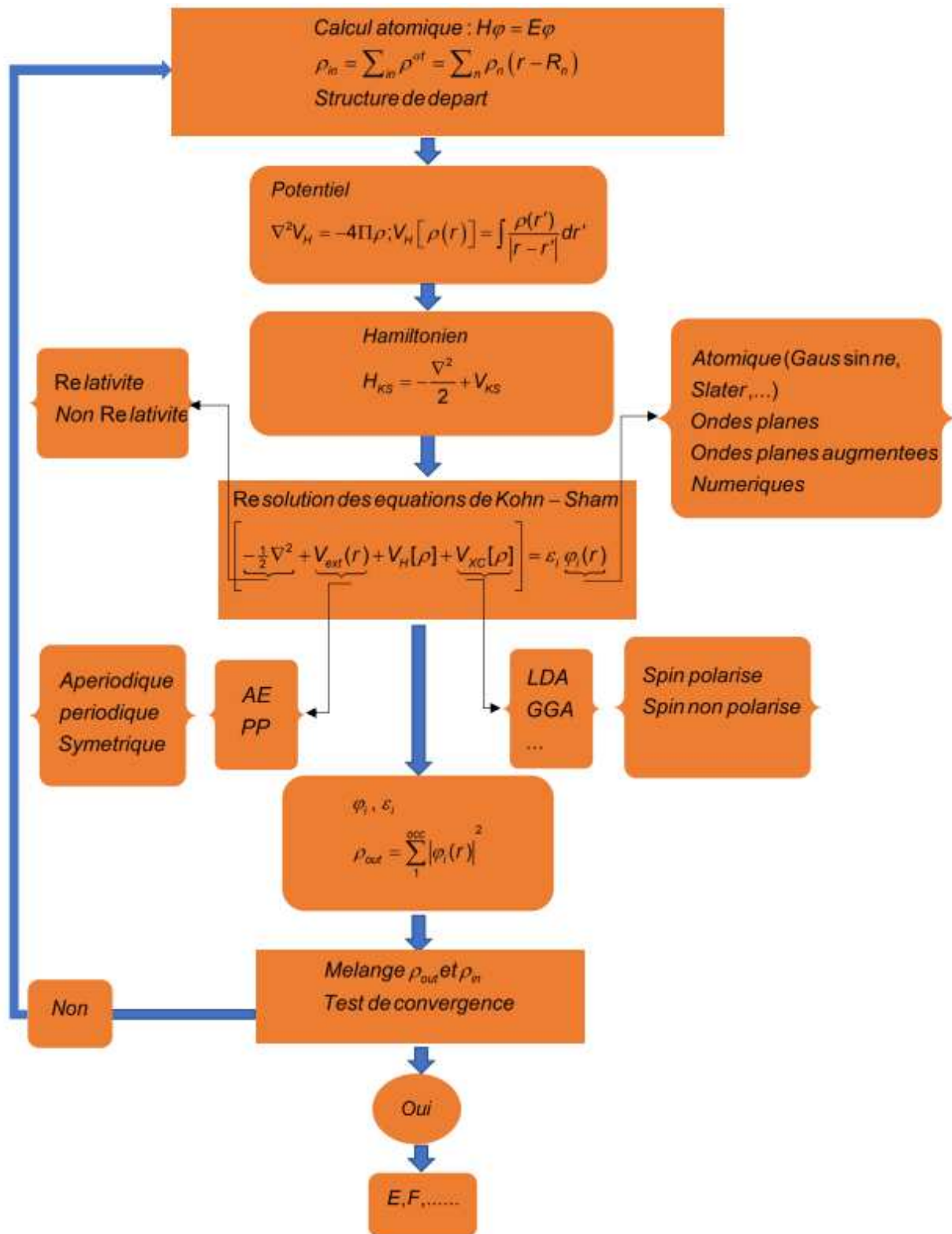


Figure III.1. Résolution autocohérente et les principaux choix existants d'implémentation des différents termes des équations de Kohn-Sham.

Le point de départ d'un calcul autocohérent (self-consistent field ; SCF) est généralement les positions atomiques. La densité de charge est évaluée par un calcul en résolvant l'équation de Schrödinger ou de Dirac pour l'atome isolé. La densité du cristal ρ_{in} est ainsi obtenue en superposant les densités de charge atomiques ρ_n .

$$\rho_{in} = \sum_{at} \rho^{at} = \sum_n \rho_n (r - R_n) \quad III.36$$

où R_n est la position du noyau n du système moléculaire ou du solide.

Ensuite, à partir de ρ_{in} on calcule séparément les différents termes du potentiel de Kohn-Sham.

Les valeurs et les vecteurs propres sont ainsi déterminés par diagonalisation des éléments de la matrice Hamiltonienne et de recouvrement (Eq.III.35), qui conduisent à l'obtention des fonctions d'ondes de Kohn-Sham φ_i (Eq.III.34) d'où la détermination d'une nouvelle densité ρ_{out} utilisant (Eq.III.33). Si ρ_{out} et ρ_{in} sont différentes, on détermine une nouvelle ρ_{in} en mélangeant ρ_{out} et ρ_{in} comme suit :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \rho_{out}^i \quad III.37$$

Où i indique le rang de l'itération et α est le paramètre de mélange ($0 < \alpha \leq 1$). On recommence le cycle jusqu'à ce que le calcul se converge ($\rho_{out} \sim \rho_{in}$ avec une précision voulue) et la densité obtenue correspond à l'énergie de l'état fondamental du système. Le plus important observable qui peut être évalué de ce calcul est l'énergie totale dont la formule :

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \int dr \rho(r) \left[\frac{1}{2} V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \quad III.38$$

sans oublier l'énergie d'interaction nucléaire :

$$E_{nn} = \sum_{I,J} \left(\frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \right) \quad III.39$$

III.7. L'approche d'ondes planes

La plus part des systèmes étudiés possèdent un nombre infini d'électrons, ce qui rends impossible, numériquement, la résolution des équations de Kohn-Sham. Pour surmonter ce

problème, on doit alors revenir au théorème de Bloch, Le potentiel cristallin agissant sur les électrons atomiques possède la périodicité du réseau :

$$V(r + R) = V(r) \quad III.40$$

où R est le vecteur de translation du réseau direct.

A cause de la symétrie cristalline, Felix Bloch [23] [24], en 1929, a fait énoncé que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique peut être écrit sous forme d'onde plane $e^{i(k.r)}$ qui multiplie une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais :
 $u_j^{(k)}(r + R) = u_j^{(k)}(r)$

$$\phi_j^{(k)}(r) = e^{i(k.R)} u_j^{(k)}(r) \quad III.41$$

Pour tout vecteur d'onde k dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal. Ceci conduit à écrire :

$$\phi_j^{(k)}(r + R) = e^{i(k.R)} \phi_j^{(k)}(r) \quad III.42$$

En tenant compte la périodicité de $u_k(r)$ et sa transformée de Fourier $u_{i,k}(r) = \sum_G u_{i,k}(G) e^{iGr}$

l'expression générale de la fonction d'onde en un point particulier dans la zone de Brillouin (k) est donnée comme suit :

$$\phi_j^{(k)}(r) = \sum_{G=0}^{\infty} c_{jk}(G) \phi_G^k(r) \quad III.43$$

dans les fonctions de base d'ondes planes définies comme suit:

$$\phi_G^k(r) = \Omega^{-1/2} e^{i(k+G).r} \quad III.44$$

où $e^{ik.a_i} = 1$ (ou $k.a_i = 2\pi n$ avec $i=1, 2, 3$), a_i sont les composantes du vecteur de translation du réseau direct, k est le nombre d'onde restreint à la première zone de Brillouin,

$\mathbf{G}$ sont les vecteurs de maille dans l'espace réciproque ($G > 0$ sont multiples de k) et Ω est le volume de la cellule unitaire.

L'expansion des fonctions d'ondes électroniques sur la base d'ondes planes permet d'écrire les éléments de matrices $\mathbf{H}$ et $\mathbf{S}$ (Eq. III.35) ainsi :

$$\begin{cases} S_{G,G'}^k = \delta_{G,G'} \\ H_{G,G'}^k = T_{G,G'}^k + V_{G,G'}^k \end{cases} \quad \text{III.45}$$

avec

$$\begin{cases} T_{G,G'}^k = -\frac{1}{2} \langle \phi_G^k | \nabla^2 | \phi_{G'}^k \rangle = -\frac{1}{2} |k + \mathbf{G}|^2 \delta_{G,G'} \\ V_{G,G'}^k = \langle \phi_G^k | \hat{V} | \phi_{G'}^k \rangle = \Omega^{-1} \int V(r) e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \end{cases} \quad \text{III.46}$$

Où $T_{G,G'}^k$ et $V_{G,G'}^k$ est la contribution cinétique et la transformée de Fourier du potentiel de Kohn-Sham, respectivement.

Par conséquent, l'équation III.35 devient :

$$\sum_{G'} \left[\frac{1}{2} |k + \mathbf{G}| \delta_{G,G'} + \hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{jk}(\mathbf{G}) = \varepsilon_{jk} c_{jk}(\mathbf{G}') \quad \text{III.47}$$

qui se résout par diagonalisation de la matrice hamiltonienne (de rang égal à la dimension de la base des fonctions d'onde utilisée).

L'expansion des coefficients $c_{jk}(\mathbf{G})$ peut être tronquée à un nombre fini de termes ($c_{jk}(\mathbf{G}) \rightarrow 0$ pour des $|\mathbf{G}| \rightarrow \infty$), ce qui limite la somme sur un vecteur de coupure (cutoff) $\mathbf{G}_{\text{cut}}$ (corresponds à une énergie cinétique E_{cut}) au-delà duquel les $c_{jk}(\mathbf{G})$ sont considérés nulles :

$$\frac{1}{2} |k + \mathbf{G}|^2 < E_{\text{cut}} \quad \text{III.48}$$

Ceci définit une sphère dans l'espace réciproque, centrée autour du point $\mathbf{k}$ et de rayon $\mathbf{G}_{\text{cut}}$. Le problème se ramène alors à déterminer une énergie de coupure pour laquelle l'énergie totale converge avec une précision voulue et un temps de calcul raisonnable. Dans ce cas, le nombre d'ondes planes pour la zone de Brillouin échantillonnée par N_k points est donné par :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad III.49$$

où Ω est le volume de la cellule.

La densité électronique se calcule en sommant sur toutes les bandes j occupées et en intégrant sur toute la zone de Brillouin :

$$\rho(r) = \frac{1}{\Omega} \sum_j \rho_j^{(k)}(r) dk \quad III.50$$

avec

$$\rho_j^{(k)}(r) = |\phi_j^{(k)}(r)|^2 \quad III.51$$

Basé sur le fait qu'au voisinage d'un point de la première zone de Brillouin, les fonctions de Bloch ne varient que très légèrement, les fonctions de Bloch d'une région de l'espace réciproque peut être représenté par celle en un seul point. Par conséquent, on doit résoudre l'équation de Kohn Sham en un nombre fini de points- $\mathbf{k}$, et l'intégrale sur la première ZB est approchée par une somme discrète (finie) de N_k points. Ces derniers se réduisent en N_{irred} en tenant compte de la symétrie du cristal. En introduisant le poids ω_k de chaque points dans la première zone de Brillouin (ZB), l'expression donnant la densité de charge électronique peut être réécrite comme suit :

$$\rho(r) = \frac{1}{N_{irred}} \sum_k \omega_k \rho_j^{(k)}(r) \quad III.52$$

Différentes méthodes d'échantillonnage de la ZB ont été proposées, c'est la méthode de Monkhorst et Pack [25] que le code de calcul CASTEP utilise. Cette méthode est représentée par la formule suivante :

$$k_{n1,n2,n3} = \sum_{j=1}^3 \frac{2n_j - 2 + \delta_j}{2N_j} \mathbf{G}_j \quad III.53$$

avec $\mathbf{G}_j$ est un vecteur primitif du réseau réciproque, $\delta_j = 0$ ou 1 et $n_j = 1, 2, \dots, N_j$. La densité du maillage doit être effectuée à l'aide d'une série de tests de convergence sur l'énergie totale du système étudié pour atteindre la précision voulue.

III.8. L'approche des pseudopotentiels

La méthode des pseudopotentiels consiste à remplacer le système atomique (noyau + électrons) par un système comportant le cœur ionique (noyau+ électrons de cœur) et les électrons de valence. Ces derniers participent activement à la liaison des atomes et déterminent les propriétés physiques des matériaux alors que les électrons de cœur peuvent être traités comme des orbitales gelées (effet d'écrantage du noyau).

Le pseudopotentiel $V_{pp}(r)$ produit un effet sur les pseudofonctions d'onde de valence $\varphi^{pp}(r)$ (dépourvues d'oscillations et ainsi de nœuds) qui soit identique à celui résultant de l'action du cœur ionique sur les vraies fonctions d'onde de valence (tous électrons) $\varphi^{AE}(r)$ [26]. Au-delà d'un certain rayon de coupure r_c ($|r| > r_c$), les pseudopotentiels et les pseudofonctions sont construits ainsi (Figure III.2).

$$V_{pp}(r) = V_{ext}(r) \quad III.54$$

$$\varphi^{pp}(r) = \varphi^{AE}(r) \quad III.55$$

A l'intérieur de r_c , le pseudopotentiel est différent de Z/r et les pseudofonctions d'ondes n'oscillent pas.

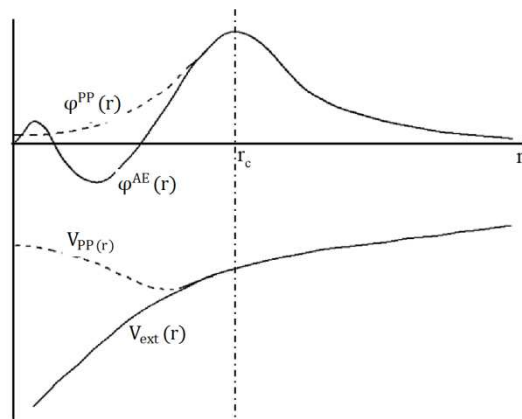


Figure III.2. Pseudofonction d'onde et pseudopotentiel

III.9. Pseudopotentiels ultradoux (US-PP)

Quand il s'agit des orbitales étroitement liées (tel que les métaux de transition ou les terres rares), une énergie de coupure des ondes planes plus élevée est requise [27]. A ce stade, Vanderbilt [28] a proposé une méthode permettant de générer des ondes beaucoup plus douces dans les régions du cœur (figure III.2). Ces pseudofonctions caractérisent des pseudopotentiels només pseudopotentiels ultradoux (ultrasoft; USPP). Dans le but de réduire

l'énergie de coupure des ondes planes requise, des grandes valeurs de r_c peuvent être utilisées. Ceci entraîne un recouvrement non diagonal dans la résolution de l'équation de Kohn Sham et une mauvaise densité de charge. Dans la construction de Vanderbilt la densité de charge de valence s'écrit comme suit :

$$\rho_v(r) = \sum_n |\varphi_n(r)|^2 + \sum_i \sum_{i,j} \rho_{ij}^i Q_{ij}^i(r) \quad III.56$$

avec

$$\begin{cases} B_l^{ij} = \langle \Phi_{ilm}^{pp} | \zeta_{lm}^j \rangle \\ \rho_{ij}^i = \sum_n \sum_{m=-l}^l \langle \beta_i^{lm} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \beta_j^{lm} \rangle \end{cases} \quad III.57$$

où ζ_{lm}^j sont des fonctions d'onde locales, et $Q_{ij}^i(r)$ est un indicateur de conservation de norme, donné comme suit :

$$Q_{ij}^i(r) = \Phi_{AE}^{ilm*}(r) \Phi_{AE}^{ilm}(r) - \Phi_{pp}^{ilm*}(r) \Phi_{pp}^{ilm}(r) \quad III.58$$

n représente les états occupés, l désigne les valeurs de moment angulaire, PP et AE dénotent la fonction d'onde de valence pseudo et tous électrons, respectivement.

III.10. Présentation du code CASTEP

Le code de modélisation numérique CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) a été utilisé pour effectuer l'ensemble des calculs présenté dans ce manuscrit. Il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Material Studio (MS) commercialisés par Accelrys ©. CASTEP est un programme, basé sur la mécanique quantique, conçu pour la science des matériaux à l'état solide. CASTEP utilise la méthode pseudopotentielle à ondes planes de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), qui permet d'effectuer des calculs de mécanique quantique des premiers principes en explorant les propriétés des cristaux et des surfaces dans les matériaux [29]. Deux algorithmes SCF (Self-consistent field) sont implémentés dans le code CASTEP pour déterminer l'état fondamental

électronique des systèmes étudiés : Density Mixing (DM) [30] et EDFT [31]. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est lié à la difficulté de convergence pour un système donné.

Dans l'algorithme DM, utilisé dans ce manuscrit, CASTEP supporte quatre méthodes de mixture : mixture linéaire (linear mixing), mixture de Kerker (Kerker mixing), mixture de Broyden (Broyden mixing), et mixture de Pulay (Pulay mixing). La méthode Pulay ou Broyden est recommandée. La méthode linéaire n'est généralement pas adaptée aux grands systèmes. La nouvelle densité électronique (après minimisation) ρ_{out} est mélangée avec la densité initiale ρ_{in} et en répétant le processus jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Dans le package CASTEP, l'optimisation des géométries est réalisée grâce à des algorithmes tels que BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon [31]), Damped MD (Damped molecular dynamics [32]) et TPSD (Two-Point Steepest Descent [33]). L'algorithme BFGS, utilisé dans ce manuscrit, permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte externe. L'optimisation d'un tel système est basée sur la minimisation des forces, obtenues par le théorème de Hellmann-Feynman [34],[11] [35], qui s'appliquent à chacun des atomes constituant la structure:

$$\frac{dE_{\lambda}}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_{\lambda'} | \hat{H}_{\lambda} | \Psi_{\lambda'} \rangle \Big|_{\lambda'=\lambda} + \langle \Psi_{\lambda} | \frac{\partial \hat{H}_{\lambda}}{\partial \lambda} | \Psi_{\lambda} \rangle = \langle \Psi_{\lambda} | \frac{\partial \hat{H}_{\lambda}}{\partial \lambda} | \Psi_{\lambda} \rangle \quad \text{III.59}$$

où $\hat{H}_{\lambda}$ est un Hamiltonien dépendant d'un paramètre λ et le premier terme de l'équation III.59 s'annule par le principe variationnel.

La force appliquée à un atome I de position $\mathbf{R}_I$ est donnée comme suit :

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} = \langle \Psi | -\frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} | \Psi \rangle \quad \text{III.60}$$

Les géométries d'équilibre sont ainsi obtenues en faisant varier toutes les R_i jusqu'à l'énergie soit minimale et $-\frac{\partial E}{\partial R_i} = 0$.

III.11. Bibliographies

- [1] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, Van derWaals Density Functional for General Geometries, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 22–25.
- [2] H. Kwee, S. Zhang, H. Krakauer, Finite-size correction in many-body electronic structure calculations, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 1–4.
- [3] H. Kwee, S. Zhang, H. Krakauer, Many-body dispersion interactions in molecular crystal polymorphism, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 6629–6632.
- [4] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 426–437.
- [5] J. C. Slater, The self consistent field and the structure of atoms, *Phys. Rev.* 32 (1928) 339–348.
- [6] V. Fock, Selfconsistent field, *mit Austausch für Natrium*, *Z. Phys.* 61 (1930) 795–805.
- [7] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Zeitschrift für Phys.* 48 (1928) 73–79.
- [8] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1927) 542–548
- [9] A. K. Rajagopal, J. Callaway, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B.* 7 (1973) 1912–1919.
- [10] W. KOHN, L. J. SHAM, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133.
- [11] C. Fiolhais F. Nogueira M. Marques, A Primer in Density Functional Theory, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany (2003).
- [12] J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B.* 45 (1992) 244–249.
- [13] D. M. Ceperley, B. J. Adler, The Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566–570.
- [14] E. WIGNER, On the Interaction of Electrons in Metals, *Rev. Phys.* 46 (1980) 1002–1011.
- [15] J. P. Perdew, E. R. McMullen, A. Zunger, Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: A simple analytic model and a challenge, *Phys. Rev. A.* 23 (1981) 2785–2789.

- [16] L. NEDIN, B. I. LUNDQVIST, Explicit local exchange-correlation potentials, *J. Phys. C Solid State Phys.* 4 (1971) 2064-2083.
- [17] L. HKDIN, New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem, *Phys. Rev.* 139 (1965) 796-823.
- [18] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner, *Phys. Rev. B.* 44 (1965) 943-954.
- [19] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Application of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 6671-6678.
- [20] J. P. Perdew, W. Yue, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 8800-8802.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [22] D. J. Singh, L. Nordstrom, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, *Springer Sci. New York, USA* (2006).
- [23] F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Zeitschrift Phys.* 52 (1929) 555-600.
- [24] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Physiques des Solides*, *EDP Sciences, France* (2002).
- [25] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 16 (1977) 1748-1749.
- [26] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Ailan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045-1097
- [27] H. Khelifa, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de - Sétif, Algérie, (2013).
- [28] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 7892-7895.
- [29] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift für Krist.* 220 (2005) 567-570.

- [30] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 54 (1996) 11169-11168.
- [31] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, Ensemble density-functional theory for ab initio molecular dynamics of metals and finite-temperature insulators, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1996) 1337-1340.
- [32] M. I. J. Probert, Improved algorithm for geometry optimisation using damped molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* 191 (2003) 130-146.
- [33] J. Barzilai, J. M. Borwein, Two-Point Step Size Gradient Methods, *Journal of Numerical Analysis*. 8 (1988) 141-148.
- [34] R. P. Feynman, Forces in Molecules, *Phys. Rev.* 56 (1939) 340-343.
- [35] H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie, Leipzig und Wien, *Allemand* (1937).

Chapitre IV

Résultats Expérimentaux, Calcul Théorique Et Discussions

Tables des matières

IV.1. Introduction.....	69
IV.2. Effet de la concentration du précurseur.....	69
IV.2.1. Caractérisations structurales et morphologiques	69
IV.2.1.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X.....	69
IV.2.1.2. Caractérisation des couches élaborées par microscopie électronique à balayage (MEB).....	75
IV.2.1.3. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM)	75
IV.2.2. Caractérisation optique.....	77
IV.2.2.1. Transmittance.....	77
IV.2.2.2. Photoluminescence (PL).....	79
IV.3. Effet du dopage au manganèse : ZnO-Mn.....	82
IV.3.1. Caractérisations structurales et morphologiques	82
IV.3.1.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X.....	82
IV.3.1.2. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM)	86
IV.3.2. Caractérisation optique.....	88
IV.3.2.1. Transmittance.....	88
IV.3.2.2. Photoluminescence (PL).....	89
IV.4. Résultat de calcul théorique.....	91
IV.4.1. Paramètres de calculs	91
IV.4.2. Énergie totale.....	92
IV.4.3. Paramètres de maille	93
IV.4.4. Structure de bandes électroniques	94
IV.4.5. Densité d'états	96
IV.4.6. Densité de charge et population de Mulliken	98
IV.4.7. Densité de charges électroniques	99
IV.4.8. Liaisons chimiques	100
IV.4.9. Propriétés optiques.....	101
IV.4.10. Conclusion	105
IV.5. Bibliographies.....	107

IV.1. Introduction

Nous avons synthétisé avec succès des films minces d'oxydes ZnO non dopé et dopé manganèse sur substrats en verre par la technique sol gel spin coating sans l'obtention d'autres phases ou des alliages. Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur la caractérisation et le calcul théorique des propriétés physiques des films minces. Ces caractérisations sont importantes car elles conditionnent directement les applications des échantillons élaborés. L'influence de la concentration de précurseur et l'effet de dopage sur les différentes propriétés structurales et optiques ont été étudiées.

Les films minces obtenus ont été caractérisés par différentes techniques : La diffraction des rayons X, Microscopie à force atomique (AFM) et Microscope électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la structure et la morphologie des films, la transmission optique dans l'UV-visible et la photoluminescence pour la détermination des propriétés optiques fondamentales comme les différentes émissions et le gap optique.

IV.2. Effet de la concentration du précurseur

IV.2.1. Caractérisations structurales et morphologiques

IV.2.1.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X

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 cristallites, la déformation et les paramètres de maille, nous avons procédé à l'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX). La figure IV.1. Représente les diagrammes de DRX de couches minces de ZnO non dopé, avec différentes concentrations de précurseur (0.3, 0.5, 0.7, 0.9 et 1.2M).

On observe d'après les spectres que pour toutes les couches minces, 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 II.9), et aucune autre phase cristalline a été détectée.

➤ L'orientation préférentielle :

La texture est un terme désignant une orientation préférentielle des cristallites d'un matériau polycristallin. En fonction de divers facteurs, les cristallites peuvent être

orientés, pas complètement aléatoires, mais de préférence dans une ou plusieurs directions particulières. Le coefficient de texture mesure le degré relatif d'orientation préférée d'un plan (hkl). Ce coefficient est calculé à partir de spectre DRX selon la formule suivante [1]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_{(hkl)} / I_{0(hkl)})} \quad IV.1$$

où $I_{(hkl)}$: L'intensité relative mesurée d'un plan (hkl).

$I_{0(hkl)}$: 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 $TC_{(hkl)} > 1$ indiquent l'abondance de cristallites dans une direction (hkl) donnée.

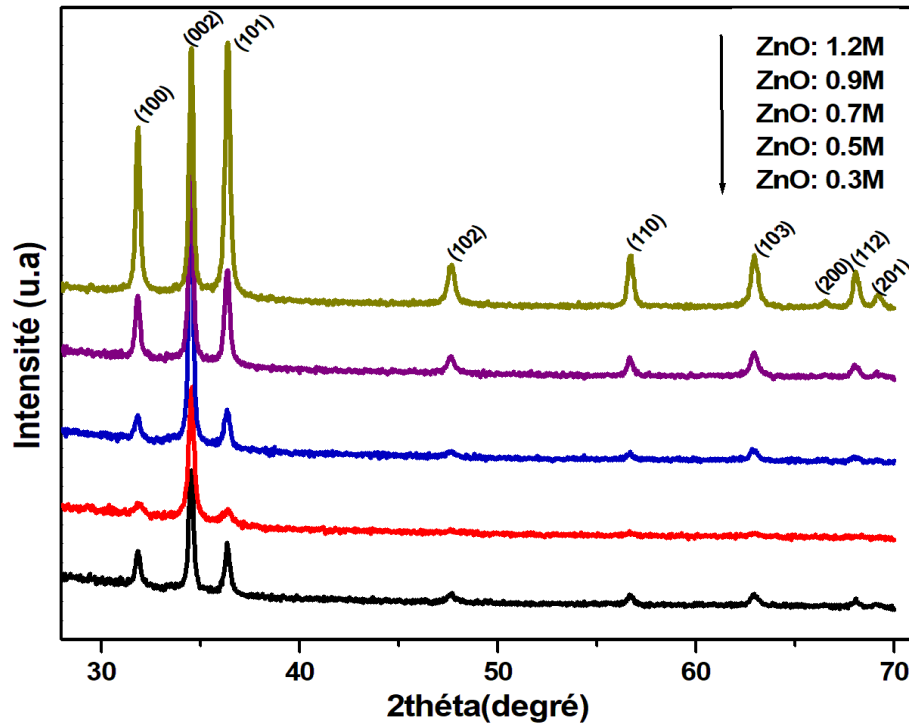


Figure IV.1. Diffractogrammes des couches minces de ZnO non dopé avec différentes concentrations de précurseur.

La figure IV.2 représente la variation de coefficient de texture de différents plans $T(hkl)$ de ZnO en fonction de la concentration de précurseur.

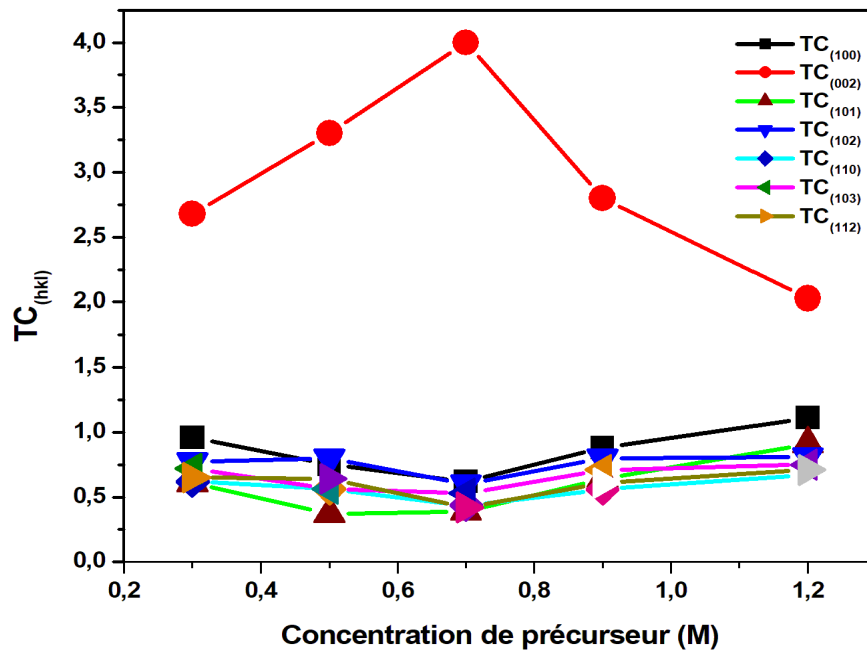


Figure IV.2. Variation de coefficient de texture de différents plans T(hkl) de ZnO en fonction de la concentration de précurseur

D'après la figure IV.2, On remarque que la valeur la plus élevée de TC pour toutes les concentrations de précurseur correspond au plan (002), ce qui indique la croissance préférentielle (orientation préférentielle) suivant l'axe c, perpendiculaire au plan de la surface du substrat.

On remarque que le film mince préparé avec molarité de la solution 0.7M présente une valeur de TC₍₀₀₂₎ plus élevée, ce qui peut être attribué à l'augmentation de la croissance suivant (002) et l'amélioration de la cristallinité du film mince.

➤ Paramètres de maille :

Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres **a** et **c**. La méthode d'analyse, utilisée pour calculer les paramètres de maille, est régie par la formule suivante [2]:

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

où θ : l'angle de diffraction.

λ : la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-K α ($\lambda = 0,15406$ nm).

h, k, l : 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 :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{100}} \quad IV.3$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}} \quad IV.4$$

Nous pouvons extrapoler les différentes informations à savoir la distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$, les paramètres de maille a et c et la position du pic (002). Les résultats principaux obtenus sont résumés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Les paramètres de maille a et c , la position du pic (002) et la distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$, calculées à partir de diffractogrammes.

Concentration de précurseur (M)	$2\theta_{002}$ (Deg)	FWHM (Deg)	$a=b$ (Å)	C (Å)	d_{100} (nm)	d_{002} (nm)
0.3	34.445	0.277	3.250	5.205	0.27755	0.26025
0.5	34.456	0.271	3.249	5.204	0.28136	0.2602
0.7	34.460	0.260	3.247	5.203	0.28119	0.26015
0.9	34.467	0.255	3.246	5.202	0.2811	0.2601
1.2	34.480	0.249	3.244	5.2006	0.28093	0.26003

Ces valeurs sont en bon accord avec celles de fiche (JCPDS N° 36-1451), $a = 3.242$ Å, $c = 5.194$ Å.

➤ Taille des cristallites :

Il est possible d'approximer la taille des cristallites à partir du diagramme de diffraction, à condition qu'elle soit suffisamment petite, typiquement inférieure à 100nm. On utilisera la formule de Scherrer qui relie la largeur à mi-hauteur(en anglais full width at half maximum : FWHM) des pics de diffraction à la taille des cristallites selon la formule [3]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{IV.5}$$

où D : la taille des cristallites.

θ : l'angle de diffraction

β : la largeur à mi-hauteur du pic de position 2θ (en radian)

Le pic le plus intense (002) a été utilisé pour estimer la taille des cristallites. La variation de la taille des cristallites des films en fonction de la concentration de précurseur est représentée sur la figure IV.3. La taille des cristallites augmente légèrement (30.03 nm - 33.43 nm) avec la concentration de précurseur. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la quantité de soluté dans la solution et donc l'interaction électrostatique entre les particules de soluté devient plus grande ce qui augmente la probabilité de la croissance et coalescences des grains.

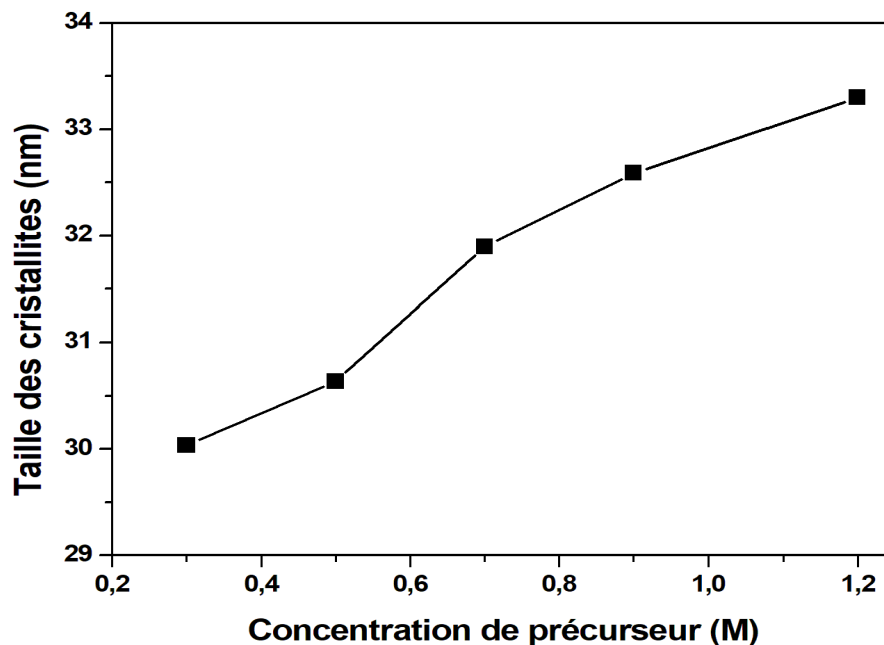


Figure IV.3. Variation de la taille des cristallites des films minces de ZnO avec la concentration de précurseur.

➤ Les contraintes :

D'une manière générale, les traitements thermiques après dépôt sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes de matériaux élaborés sous forme des couches minces [4]. L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille c_0 ($c_0 = 5.194 \text{ \AA}$) pour un cristal de ZnO non contraint devient c pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [4]–[6]:

$$\sigma = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \cdot \varepsilon_{zz} \quad \text{IV.6}$$

$$\text{ou } \varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0}$$

Avec C_{ij} est la constante élastique pour une structure monocristalline du ZnO ($C_{13} = 104,2 \text{ GPa}$, $C_{33} = 213,8 \text{ GPa}$, $C_{11} = 208,8 \text{ GPa}$ et $C_{12} = 119,7 \text{ GPa}$) [5]. La relation (IV.6) devient :

$$\sigma = -233 \times \varepsilon_{zz} (\text{GPa}) \quad \text{IV.7}$$

La figure IV.4 montre que les contraintes compressives des films diminuent (de -0,53GPa à -0,30GPa) avec l'augmentation de la concentration du précurseur (de 0.3M à 1.2M), en raison de l'augmentation de la taille des cristallites, diminution de la densité de défauts et l'amélioration de la cristallinité des films avec la concentration de précurseur [2], [4].

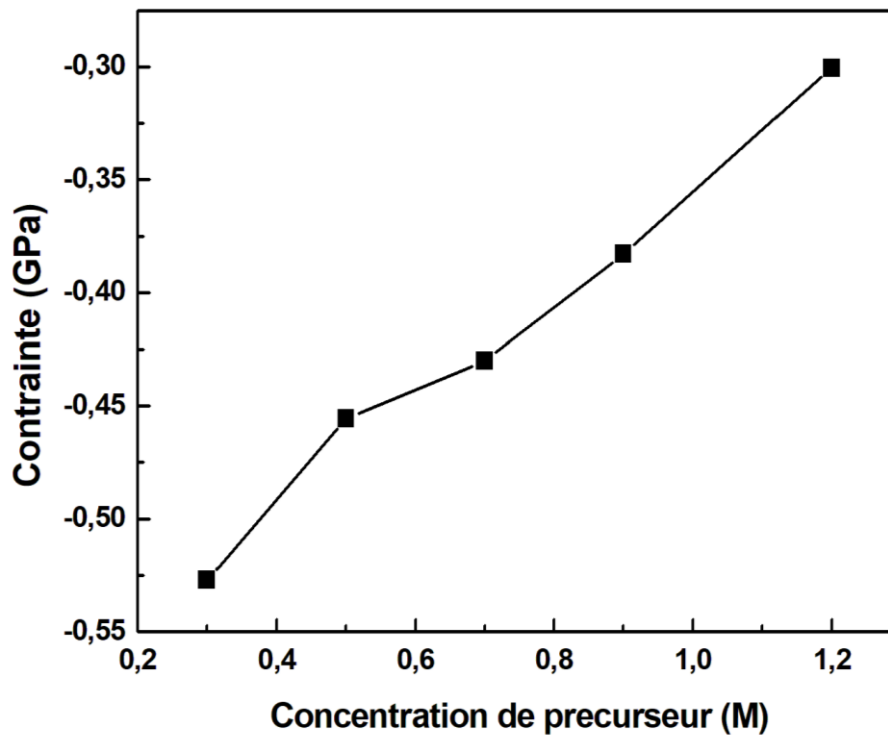


Figure IV.4. Variation de contraintes des couches minces de ZnO avec la concentration de précurseur

IV.2.1.2. Caractérisation des couches élaborées par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure IV.5(a) représenté l'image MEB de la surface de couches mince de ZnO (0.7M). L'image montre que le film mince de ZnO présente une surface lisse et uniforme avec des petits grains de ZnO.

Les images par MEB permettent également de visualiser et de mesurer l'épaisseur des couches déposées comme montre la figure IV.5(b). Les épaisseurs du nos couches sont d'environ 430 nm.

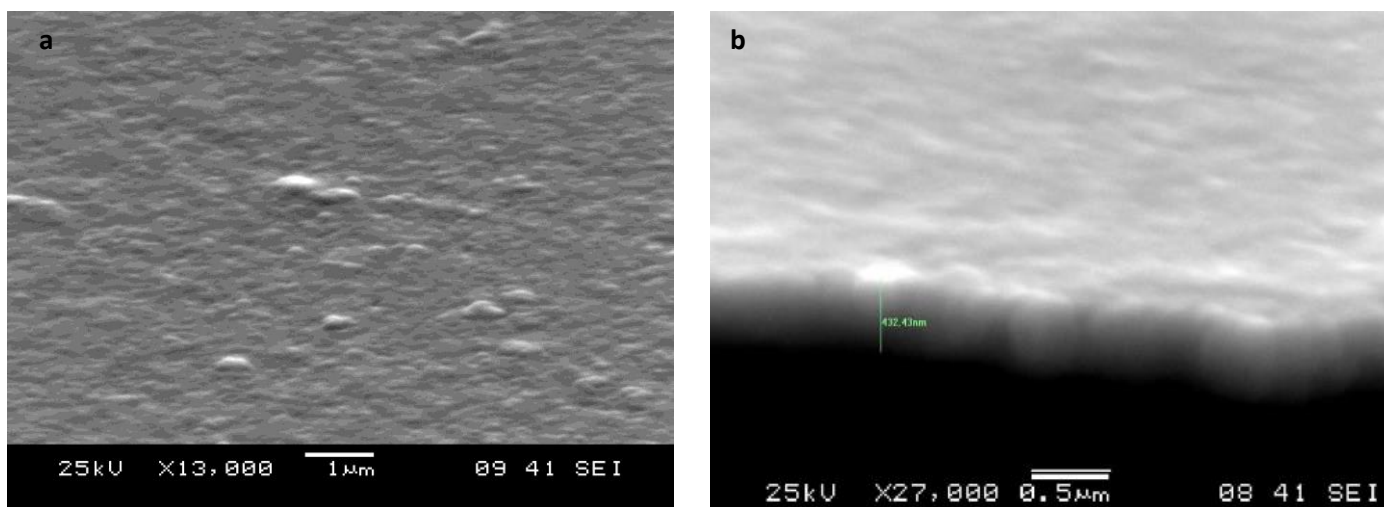


Figure IV.5. Images MEB de la surface de couche mince de ZnO (0.7M) (a), vue latérale montrant l'épaisseur de la couche (b).

IV.2.1.3. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM)

La figure IV.6 présente les images AFM en mode tapping (2D et 3D) de surface ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de films minces de ZnO (0.7M et 0.9M). On remarque clairement que ces films présentent une morphologie cristalline semblable constituée de grains plus ou moins identiques.

La caractérisation par AFM donne également les valeurs de la rugosité de la surface et la taille de grains des couches analysée. La rugosité et la taille de grains ont tendance à augmenter avec la concentration de précurseur. Des résultats similaires ont également été rapportés par d'autres auteurs [7], [8].

L'augmentation de la rugosité et la taille des grains de ZnO avec la concentration de précurseur peut être due à l'augmentation de l'activité des interactions électrostatiques entre les particules de soluté, ce qui augmente la probabilité de réassemblage de particules colloïdales

pour former des particules plus grosses [9]. Les plus grosses particules colloïdales mènent finalement à de plus gros grains de ZnO. Ces résultats confirment nos résultats de DRX.

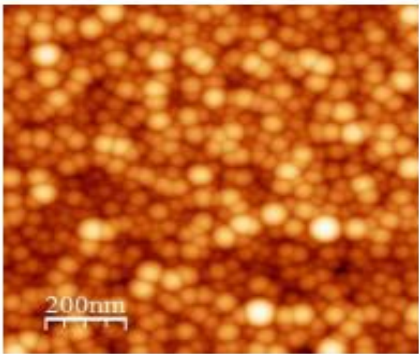
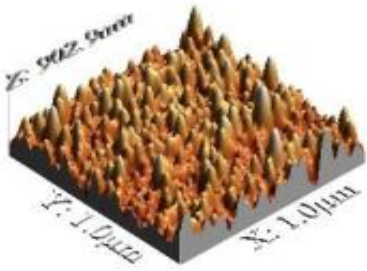
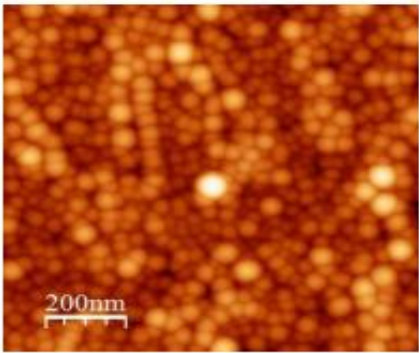
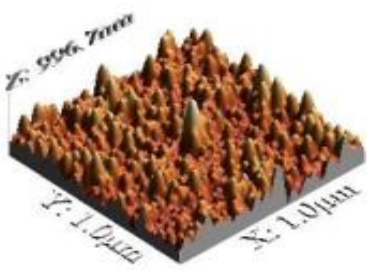
sampel	Image 2D		Image 3D	
ZnO : 0.7M				
	Grain size (nm)	46.69	RMS (nm)	76.13
ZnO : 0.9M				
	Grain size (nm)	48.46	RMS (nm)	94.31

Figure IV.6. Images AFM en mode tapping (2D et 3D) de surface ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de films minces de ZnO.

IV.2.2. Caractérisation optique

IV.2.2.1. Transmittance

Les spectres de transmittance optique à température ambiante des films minces de ZnO avec différentes concentrations de précurseur dans la gamme de 300-800 nm sont présentés dans la figure IV.7. On remarque que les échantillons présentent une transmission moyenne plus de 85% dans la gamme visible pour les concentrations 0.3M, 0.5M, et 0.7M, puis une diminution de la transmittance moyenne pour les concentrations 0.9M et 1.2M. Cette diminution s'explique par plusieurs facteurs: l'épaisseur du film, la quantité de soluté (l'acétate de zinc), la taille des grains et la dispersion de la lumière aux joins des grains [10].

Une bande d'absorption a été observée pour tous les films dans la région entre 350nm - 400nm. C'est le seuil d'absorption qui correspond aux transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction [10].

Les résultats, de la transmittance moyenne pour tous nos films en comparaison avec les résultats d'autres travaux, sont présentés dans le tableau IV.2

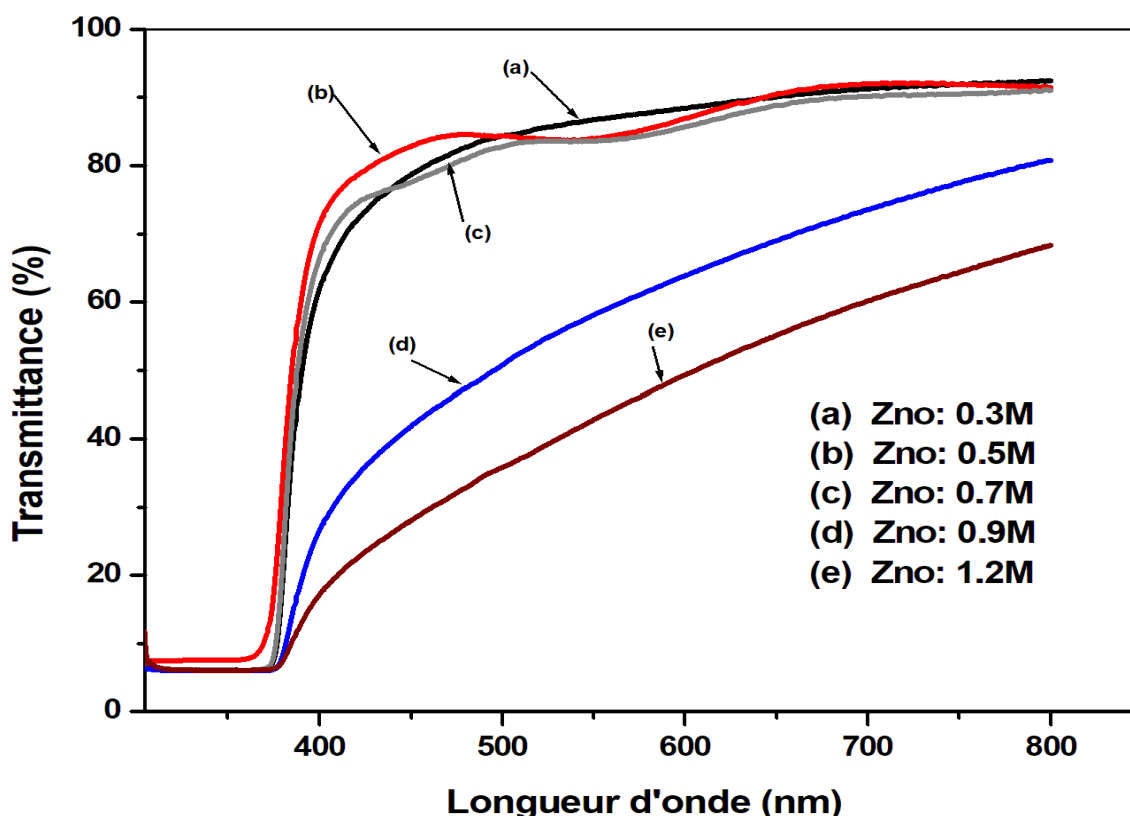


Figure IV.7. Spectres de transmittance de films minces de ZnO de différentes concentrations de précurseur

Tableau IV.2. Transmittance moyenne des couches minces de ZnO de différentes concentrations de précurseur est tabulée avec d'autres résultats expérimentaux.

Concentration de précurseur (M)	Transmittance (%)	
	Present	Exp.
0.3	~86 %	~87% ^[28]
0.5	~86 %	~85% ^[29]
0.7	~85%	~80% ^[28]
0.9	~61 %	~76% ^[30]
1.2	~47 %	--

➤ Gap optique

L'énergie de la bande interdite optique E_g a été déterminée à partir de l'expression de α [11], où E_g est relié à l'énergie de photon ($h\nu$) par l'équation suivante:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(E_g - h\nu) \quad IV.8$$

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

Le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) est défini à partir de l'équation suivante[11] :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad IV.9$$

où T : le coefficient de transmission.

e : l'épaisseur du film considéré.

La bande interdite a été déterminée en extrapolant la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à l'énergie de photon (c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$) figure IV.8.

On peut constater que le gap d'énergie augmente légèrement de 3.275 eV à 3.277 eV avec la concentration de précurseur de 0.3M à 0.7M, puis il diminue de 3.277 eV à 3.212 eV avec la concentration de 0.7M à 1.2M. Ces résultats sont comparables avec ceux constatés dans d'autres travaux [12] et restent proches de ceux de ZnO massif 3,37 eV.

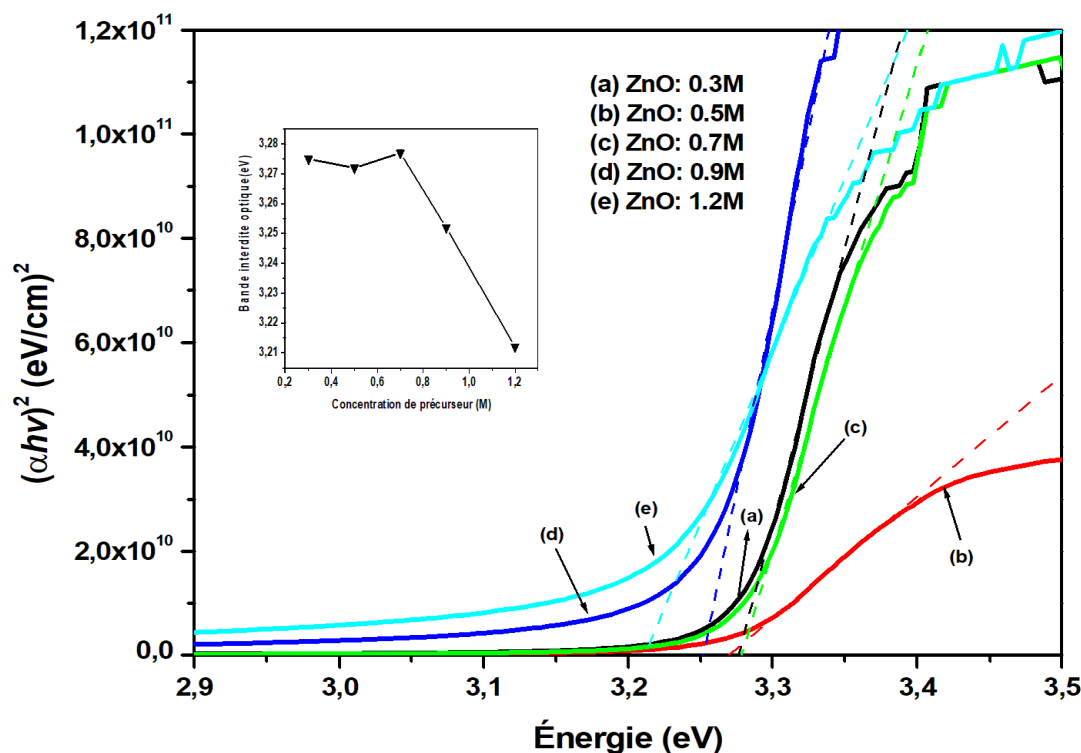


Figure IV.8. Extrapolation de la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ et la variation de l'énergie de bande interdite de ZnO pour différentes concentrations de précurseur

IV.2.2.2. Photoluminescence (PL)

La photoluminescence (PL) est une technique optique qui a été utilisée pour étudier la structure de bande et les niveaux des impuretés dans un semi-conducteur. La figure IV.9 représente les spectres d'émission de Photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO de différentes concentrations de précurseur. Tous les films ont été excités dans les mêmes conditions d'excitation avec une source de longueur d'onde 325 nm.

Les spectres de photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO de différentes concentrations de précurseur présentent une émission dans l'UV à 389 nm (3.19 eV), qui est à l'origine de la recombinaison de l'exciton correspondant à la transition proche des bords de bande (NBE) de ZnO [13], et plusieurs pics d'émission dans le visible à différentes longueurs d'ondes : 439nm (2.82eV), 478nm (2.6eV) et 525nm (2.36eV) qui correspondent aux émissions bleue et verte. Ces pics sont dus aux défauts tels que les lacunes d'oxygène ' V_o ', le Zinc en interstitiels ' Zn_i ' et anti-site d'oxygène ' O_{Zn} ' [12].

On remarque clairement sur la figure que l'intensité de luminescence de l'émission UV augmente avec la concentration de précurseur, ce qui peut être dû au fait que la qualité du cristal est généralement améliorée avec la concentration de précurseur [14].

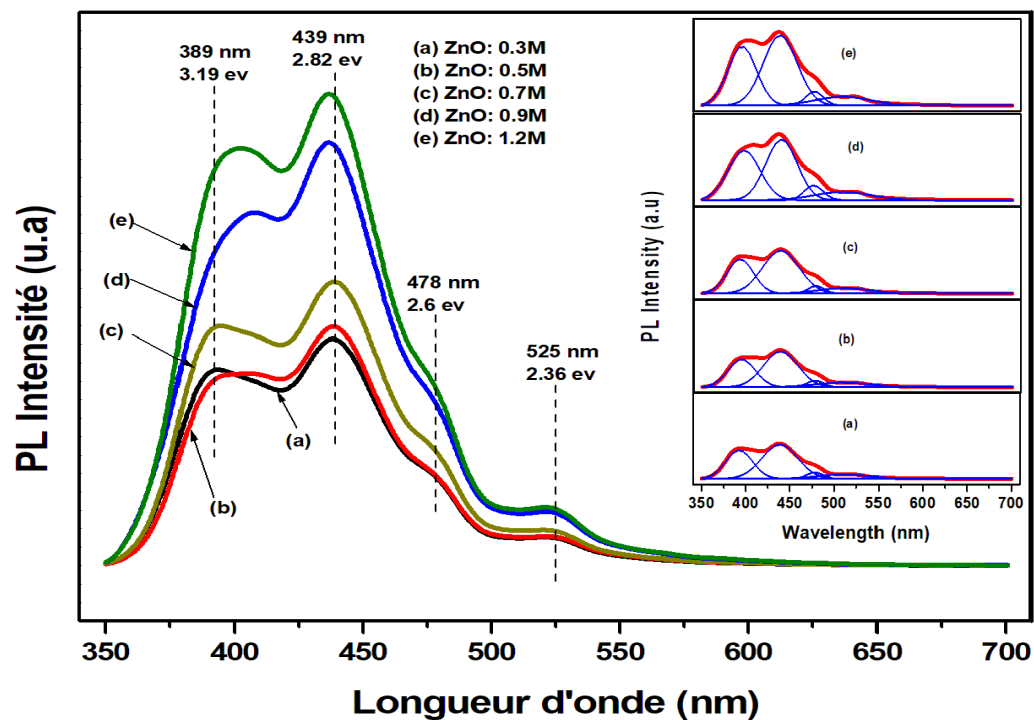


Figure IV.9. Spectres de Photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO de différentes concentrations de précurseur.

Un décalage vers le rouge (basse énergie) de l'émission UV avec l'augmentation de la concentration de précurseur a été observé et ceci confirme les résultats de la transmittance.

La figure IV.10 montre une représentation schématique du diagramme de bande d'énergie proposée pour interpréter les spectres d'émission de nos échantillons de ZnO.

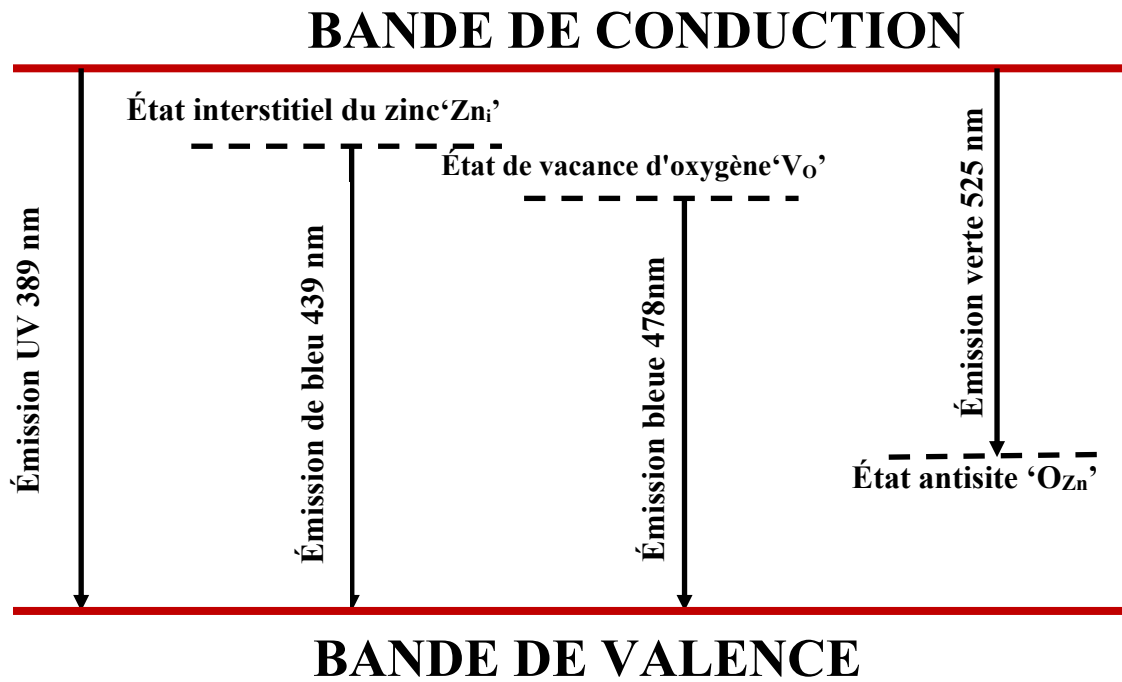


Figure IV.10. Représentation schématique du diagramme de bande d'énergie proposée pour interpréter les spectres d'émission de nos couches minces de ZnO.

IV.3. Effet du dopage au manganèse : ZnO-Mn

IV.3.1. Caractérisations structurales et morphologiques

IV.3.1.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X

La figure IV.11 représente les diffractogrammes obtenus de DRX des couches minces de ZnO à différentes concentrations de Mn (0.2%, 0.4%, 0.7%, 10% et 12.5% mol). On observe, d'après les spectres, que le ZnO est bien cristallisé. Ainsi, que les différents pics de diffraction correspondent aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) de structure hexagonale wurtzite de ZnO polycristallin (Card. JCPDS N° 36-1451) et aucune autre phase cristalline n'a été détectée. Ceci indique que les ions Zn^{+2} ont été systématiquement substitués par les ions Mn^{+2} dans la structure des films [15]. L'intensité des pics diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en manganèse, ce qui est dû à la dégradation de la qualité cristalline par la substitution des ions de Zn^{+2} par les ions de Mn^{+2} . Des résultats semblables ont été remarqués par Liu et al [16].

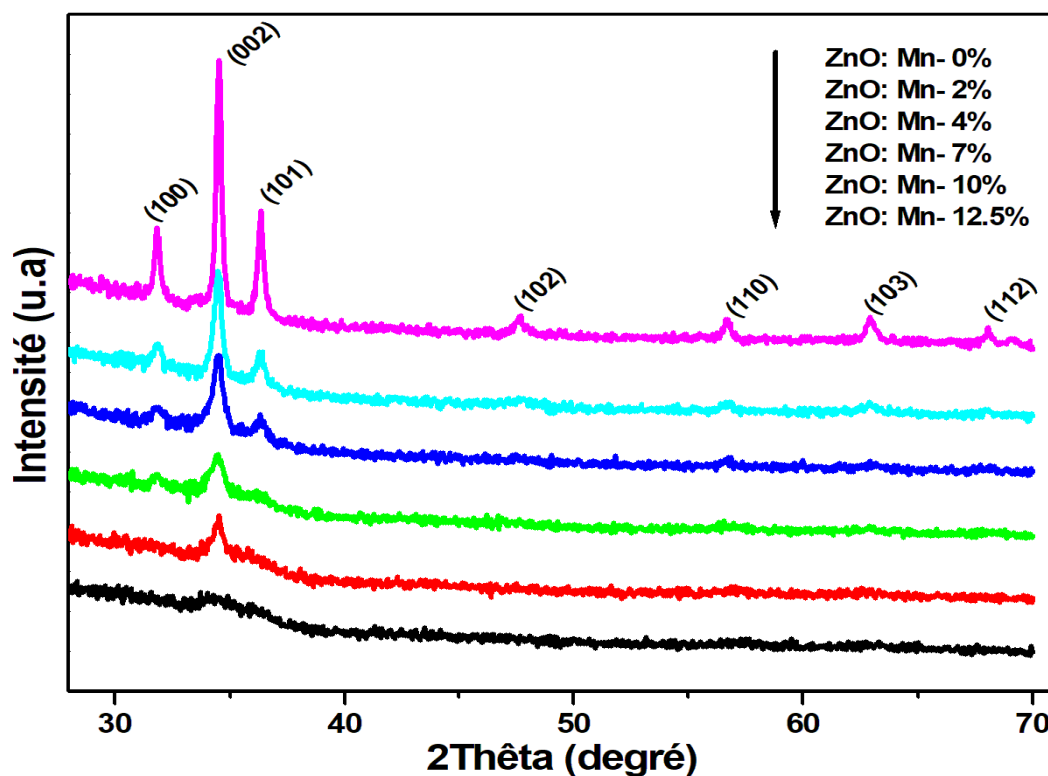


Figure IV.11. Diffractogrammes des couches minces de ZnO dopé au manganèse (Mn).

➤ L'orientation préférentielle :

Les valeurs de $TC_{(hkl)}$ (figure IV.12) montrent que les couches minces de ZnO non dopé et dopé à basse teneur en manganèse ont une orientation préférentielle suivant le plan (002) le long de l'axe *c*. L'orientation suivant l'axe *c* de ZnO est due à des contraintes internes minimales, à d'énergie de surface faible et à de densité atomique élevée. On observe une augmentation de l'intensité des pics (101) et (100) par rapport au (002) avec l'augmentation de la concentration de dopant (Mn), ce qui indique la variation de l'orientation de la croissance de l'axe *c* vers la croissance suivant (101) et (100). Cette variation peut être probablement lié à certains types de défauts tels que les atomes interstitiels, ce qui conduit à l'apparition de l'orientation de la croissance des cristallites le long des plans (100) et (101) [17].

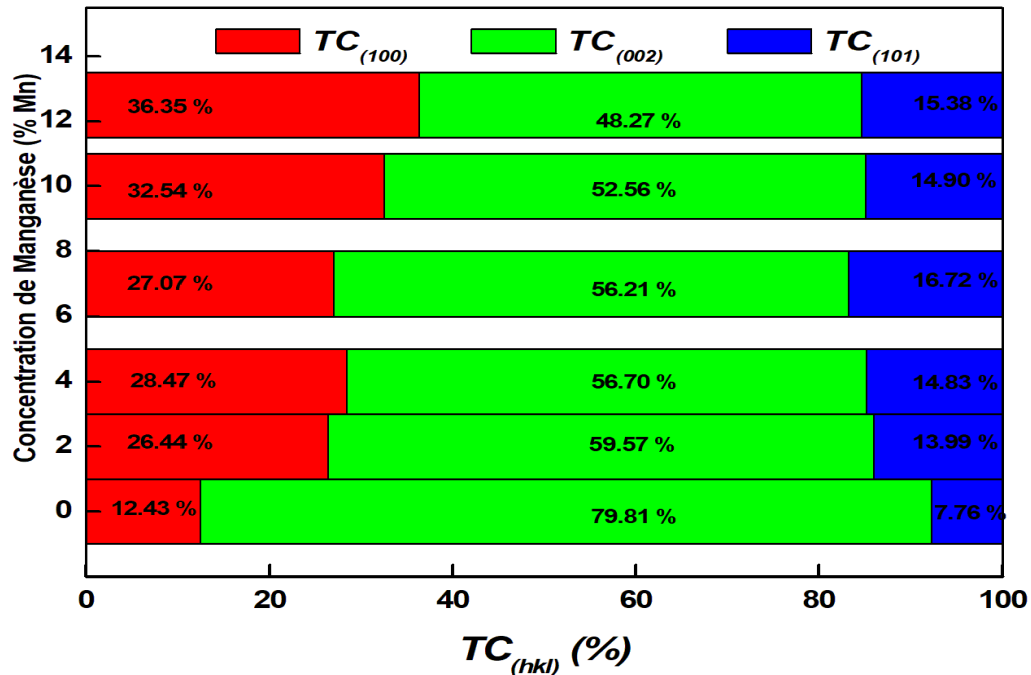


Figure IV.12. Coefficients de texture $TC_{(hkl)}$ des plans (100), (002) et (101) de ZnO dopé au manganèse (Mn)

➤ Paramètres de maille :

Nous avons utilisé les équations (IV. 3) et (IV.4) pour déterminer les paramètres de maille. Les figures IV.13 et IV.14 montre que les positions de pics (100) et (002) du spectre de diffraction des films dopés sont décalés vers les petites valeurs de 2θ avec la concentration de manganèse. Cela conduit à une augmentation des paramètres du réseau (*a* et *c*) avec l'augmentation de la concentration de Mn, Ceci est dû à l'incorporation substitutionnelle des

ions Mn^{+2} ($0.83\text{\AA}$) dans les sites de Zn^{+2} ($0.74\text{\AA}$) [18]. Des résultats similaires ont été observés par Baghdad et al [19].

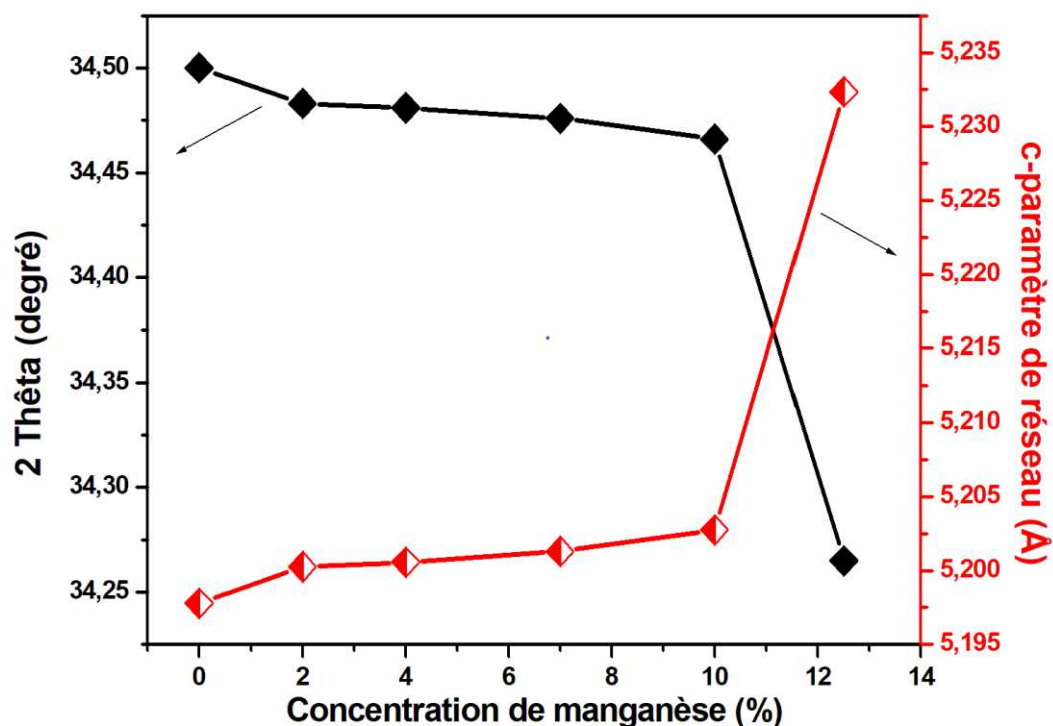


Figure IV.13. Variation de paramètre c et la position de pic (002) en fonction de taux de dopage (Mn)

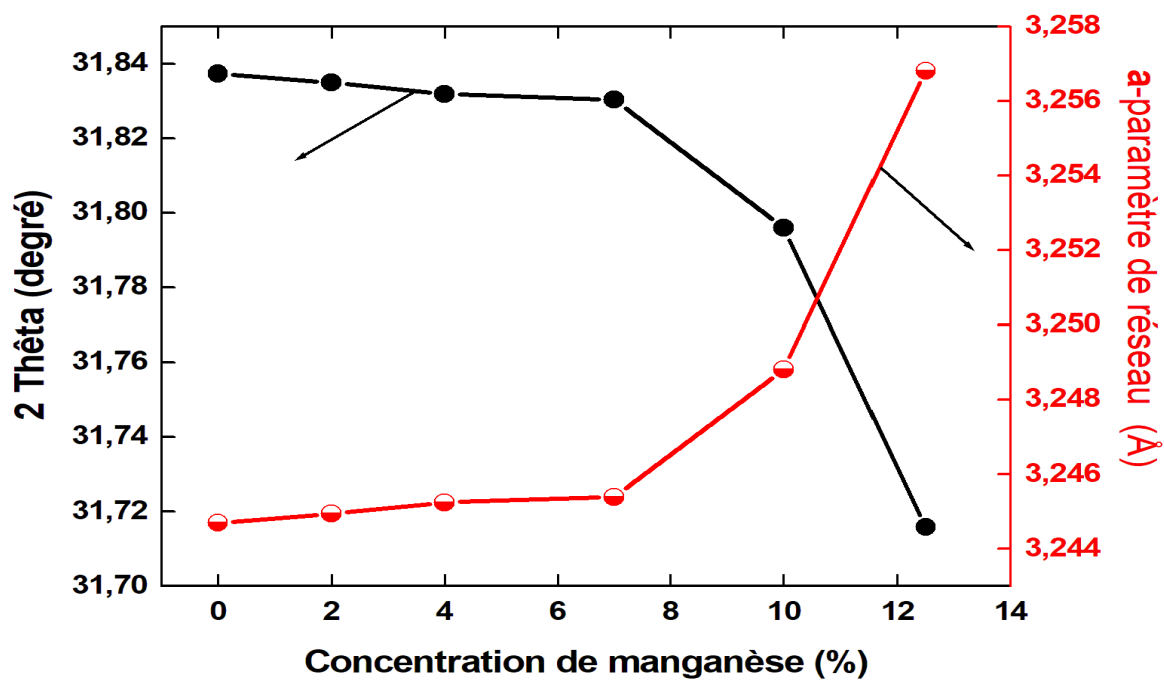


Figure IV.14. Variation de paramètre a et la position de pic (100) en fonction de taux de dopage (Mn)

➤ Taille de cristallites :

On a observé dans la figure IV.15 que la taille des cristallites diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration de dopant (Mn). La diminution de la taille des cristallites implique que la croissance cristalline de ZnO est inhibée en raison de la présence de Mn au cours de la réaction sol-gel [20]. La détérioration de la cristallinité des films, les contraintes et la ségrégation de dopant aux joints de grains jouent un rôle de diminuer la taille de cristallites [21].

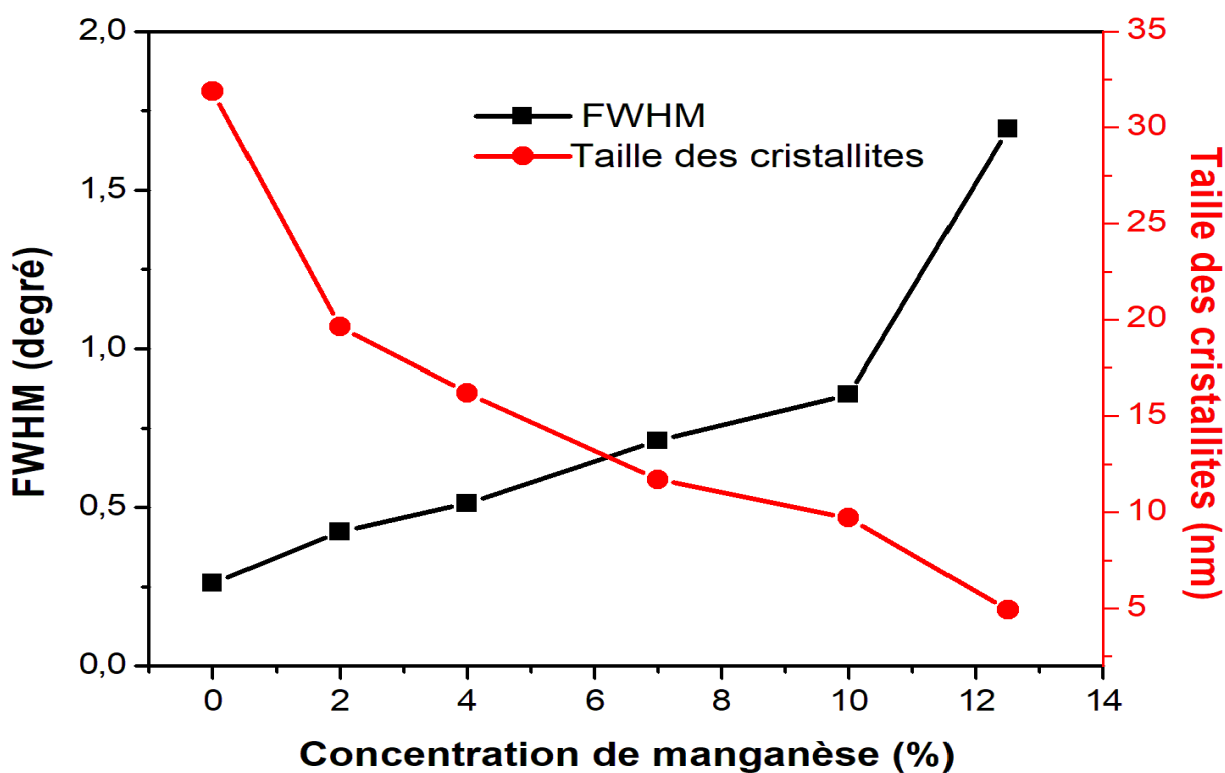


Figure IV.15. Taille des cristallites et FWHM de pic (002) des films minces de ZnO en fonction de taux de dopage en Mn

➤ Les contraintes :

On utilise l'équation IV.6 pour calculer les contraintes de couches déposées. La figure IV.16 montre que les contraintes augmentent légèrement pour de concentration de dopage varie de 0% à 10%, puis elles présentent une augmentation très significatif pour la concentration 12.5%. Ceci est dû à la variation de paramètres de maille et à la diminution de la taille des cristallites (environ 4.9nm).

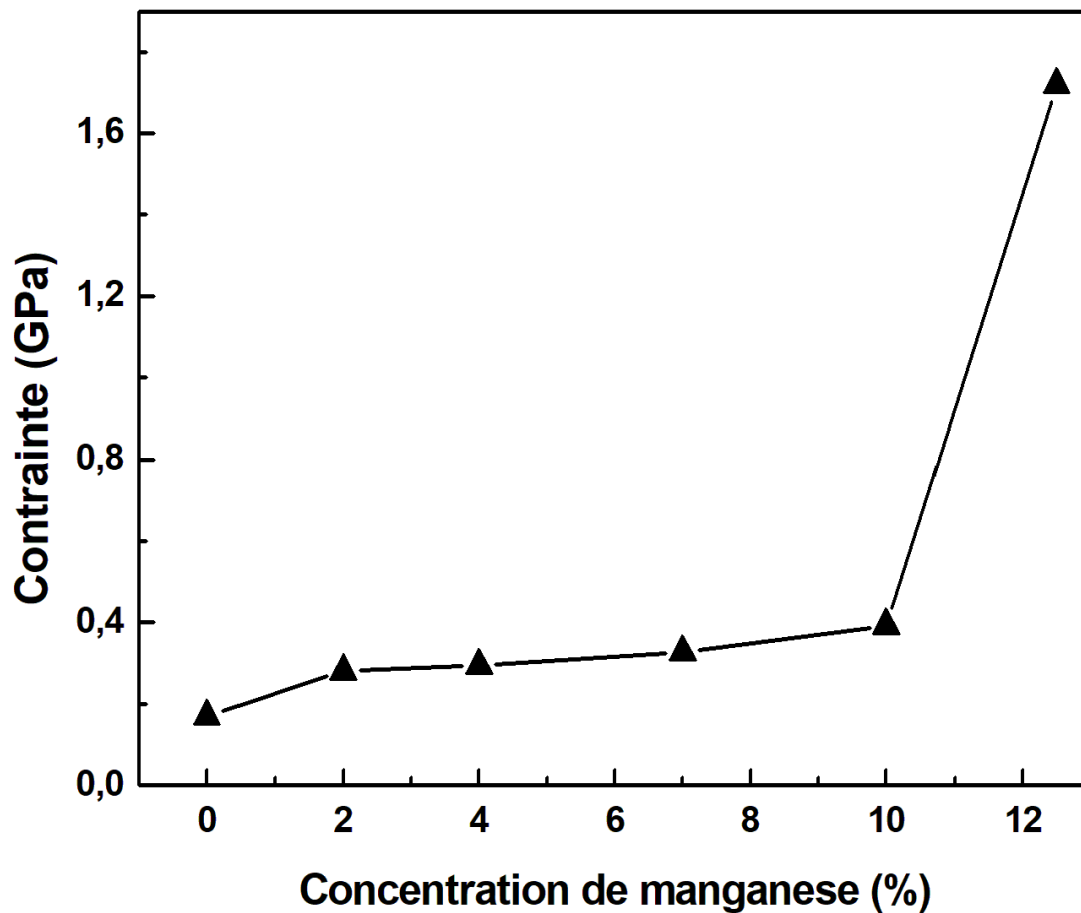


Figure IV.16. Les contraintes des films minces de ZnO en fonction de taux de dopage en Mn

IV.3.1.2. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique (AFM)

La figure IV.17 représente les images AFM en mode tapping (2D et 3D) de surface ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) des films minces de ZnO non dopé et dopé au manganèse.

La taille des grains des échantillons et la rugosité ont été obtenues à l'aide du logiciel WSxM 4.0. La taille des grains estimée à partir des données AFM diminue avec l'augmentation de la concentration de dopage par le manganèse, ce qui confirme les résultats de DRX. La rugosité RMS décrit non seulement la diffusion de la lumière, mais donne également une idée sur la qualité de la surface [22]. Les valeurs de rugosité RMS sont données dans la figure IV.17. La rugosité RMS diminue avec la teneur en Mn. Des résultats similaires ont été également rapportés par d'autres travaux [22], [23].

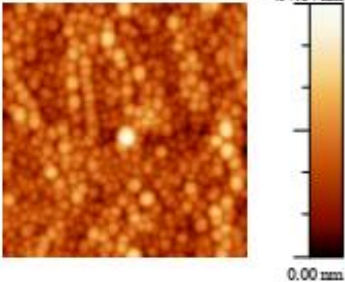
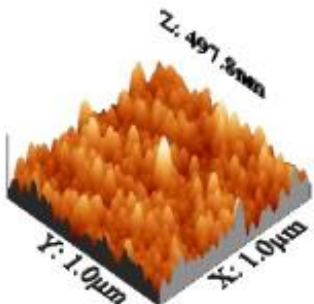
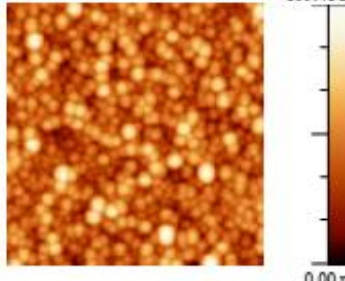
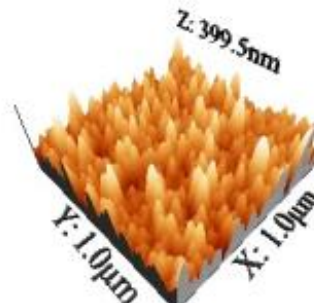
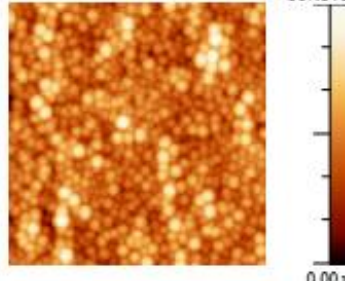
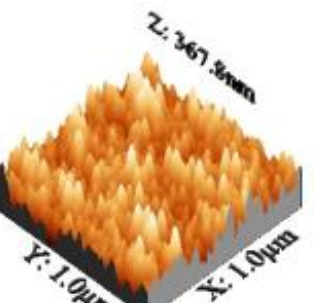
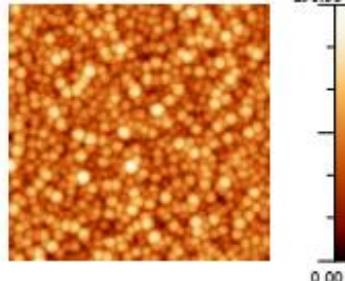
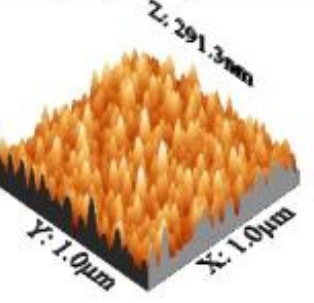
sampel	Image 2D	Image 3D
ZnO : 0%Mn		
	Grain size (nm) 46.69	RMS (nm) 76.13
ZnO : 7%Mn		
	Grain size (nm) 45.46	RMS (nm) 34.31
ZnO : 10%Mn		
	Grain size (nm) 42.72	RMS (nm) 7.71
ZnO : 12.5%Mn		
	Grain size (nm) 34.31	RMS (nm) 1.45

Figure IV.17. Images AFM en mode tapping (2D et 3D) de surface ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de films minces de ZnO non dopé et dopé au manganèse.

IV.3.2. Caractérisation optique

IV.3.2.1. Transmittance

La figure IV.18 montre les spectres de transmission optique des films de ZnO élaboré avec différentes concentrations de dopage en Mn. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV-visible utilisé dans la gamme : 300-800 nm à température ambiante. Il a été observé que la transmittance moyenne a diminué de 93% à 54% dans la gamme visible avec l'augmentation de la concentration de dopage. La diminution de la transmittance optique est due à plusieurs facteurs : les lacunes d'oxygène ; la dispersion de la lumière aux joints de grains.....etc

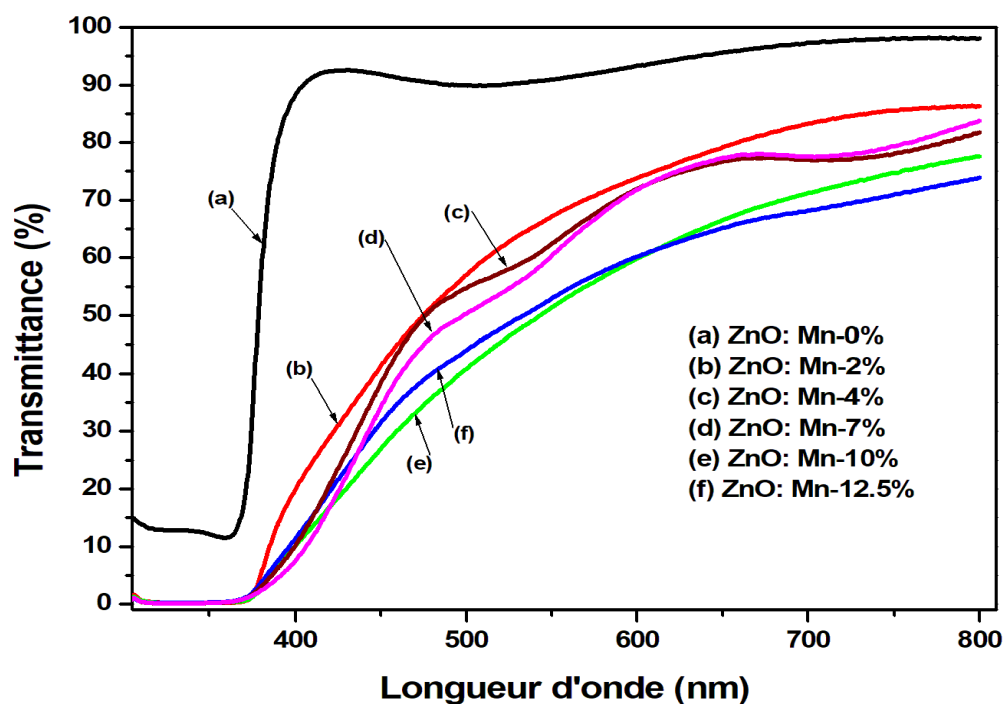


Figure IV.18. Spectres de transmittance de films minces de ZnO dopé au Mn avec différentes concentrations de dopage

➤ Gap optique :

Les valeurs de la bande interdite E_g de ZnO pour différentes teneurs en Mn ont été également déterminées et représentées dans figure IV.20. Comme le montre l'insert de la Figure, l'énergie de la bande interdite diminue avec l'augmentation de la concentration de manganèse. Ce décalage du gap vers le rouge (basses énergies) a été largement reporté dans la

littérature [20] , qui peut 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 Mn^{+2} qui sont en substitution des ions Zn^{+2} [20].

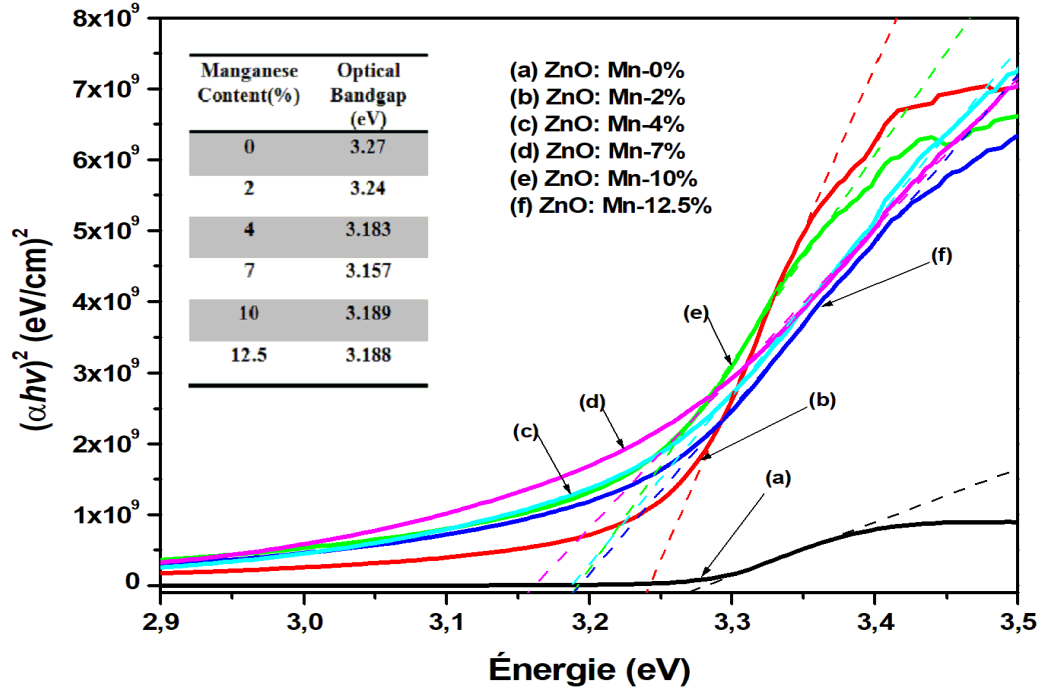


Figure IV.19. Extrapolation de la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$. les valeurs de l'énergie de la bande interdite de ZnO sont aussi insérées pour différentes concentrations de dopage (Mn)

IV.3.2.2. Photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence est une technique de caractérisation commode car non destructive, avec moins de contacts et résultant d'une simple collecte de données spectrales. La Photoluminescence (PL) peut être utilisée pour étudier différents types de défauts en identifiant différents niveaux de recombinaison. La figure IV.20 montre les spectres PL des films minces de ZnO non dopé et dopé au manganèse et mesurés à température ambiante.

Les films de ZnO non dopé et dopé au Mn présentent une émission dans l'UV à 386 nm, qui est à l'origine de la recombinaison de l'exciton correspondant à la transition proche des bords de bande (NBE) de ZnO [24] , et plusieurs pics d'émission dans le visible à différentes longueurs d'ondes (411 nm, 438nm, 475 nm et 525 nm), qui correspondent aux émissions dans le violet,

bleu et vert. Le pic d'émission violet observé à 411 nm peut être attribué à l'énergie de transition des électrons de la bande de conduction au niveau de lacune de Zinc V_{Zn} [25], [2], L'origine des pics à 438 et 475 nm est associée au défaut de zinc interstitiels de Zn_i [26]. La transition entre le niveau de lacunes d'oxygène ionisé et la bande de valence VB, correspondant à l'émission verte à 525 nm [27].

L'intensité des émissions de PL de tous les pics diminue avec l'augmentation de dopage (Mn). Ceci est dû au processus de recombinaison non radiative, où le dopage par Mn entraîne à une augmentation des centres de recombinaison non radiatifs en augmentant la densité des défauts [28]. Ou il pourrait y avoir une possibilité de passivation de la surface par une phase secondaire telle que l'oxyde de manganèse qui n'a détecté par DRX, conduisant à la réduction de l'intensité des émissions[2]. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs [25], [22]

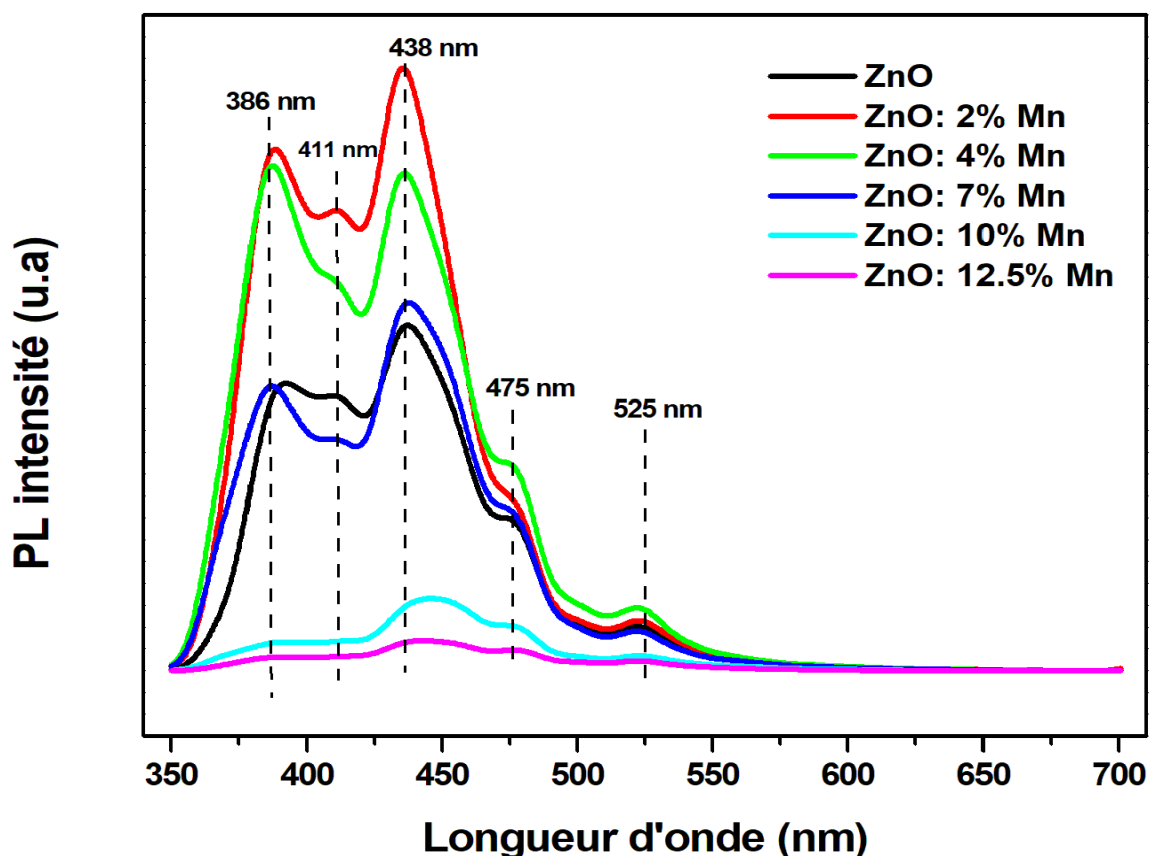


Figure IV.20. Spectres de Photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO dopé au Mn avec différentes concentrations de dopage.

IV.4. Résultat de calcul théorique

IV.4.1. Paramètres de calculs

Dans ce travail, les calculs des premiers principes des propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux à base de ZnO dopés au Mn ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$; $x = 6,25, 12,5\%$) dont la structure wurtzite, ont été réalisés en utilisant la DFT telle qu'implémentée dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package: Commercialisé par Accelrys). La supercellule $2 \times 2 \times 2$ ZnO contenant 32 atomes (figure IV.21.a) a été utilisée et le procédé de substitution atomique est adopté [29] pour atteindre les concentrations indiquées. Ce choix a été confirmé par Jin et al. [30], qui ont montré que les atomes de Mn peuvent remplacer par substitution les atomes de Zn et se grouper autour des atomes de O pour des concentrations élevées. La fonction d'échange-corrélation est traitée par l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [31]. De plus, les configurations d'électrons de valence pour les atomes d'oxygène, de zinc et de manganèse sont utilisées comme $2s^2 2p^4$, $3d^{10} 4s^2$ et $3d^5 4s^2$, respectivement. De plus, la méthode pseudo-potentielle ultradouce (ultrasoft) à onde plane [32] a été utilisée pour permettre au présent calcul d'être réalisé avec une énergie cinétique de coupure (cut-off kinetic-energy) de 450 eV. Les pseudopotentiels ultradoux sont extraits de la bibliothèque de Materials Studio (Accelrys ©). La grille $7 \times 7 \times 4$ k-points a été utilisée sur l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. La convergence d'optimisation pour le changement d'énergie, la force maximale, la contrainte maximale et le déplacement maximal a été fixée à 5×10^{-6} eV / atome, 0.01 eV / Å, 0,02 GPa et 5.0×10^{-4} Å, respectivement. De plus, le seuil de convergence d'un calcul SCF est fixé à 5.0×10^{-7} eV par atome.

L'approche semi-empirique LDA+U [33] avec des valeurs effectives de Hubbard U de 7 eV a été utilisée pour traiter les états fortement corrélés des métaux de transition dont les électrons Zn 3d et Mn 3d.

Il est mentionné que l'état fondamental du matériau à base de ZnO dopé au Mn s'est révélé être un état antiferromagnétique inférieur à son état ferromagnétique en énergie pour toutes les configurations examinées dans les travaux de Zhao et al [29]. En plus de la méthode semi-empirique LDA U introduite dans cette étude, nous avons adopté la phase antiferromagnétique de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, $x = 0,125$ dans lequel deux atomes de Zn sont substitués par deux atomes de Mn suivant cinq configurations géométriques différentes, le premier atome de Mn (bleu en bas, noté 1) est fixe et le second (bleu en haut, noté 2) change de place en

fonction des groupes de symétrie indiqués à la figure IV.21.b. Ce choix a été soutenu par d'autres résultats expérimentaux [34], [35].

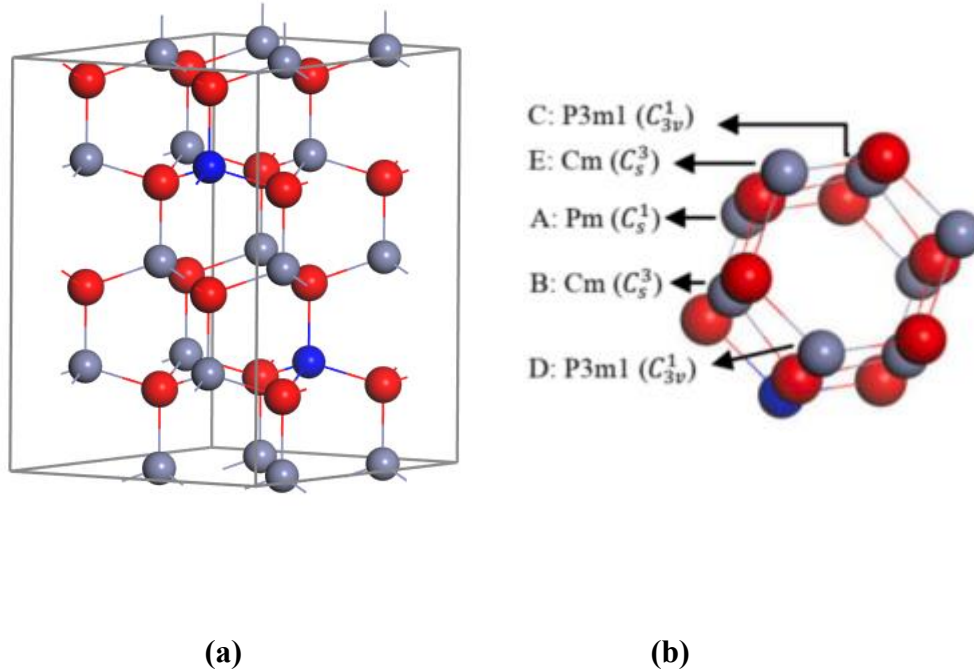


Figure IV.21. Deux atomes de Zn (gris) sont remplacés par deux atomes de Mn (bleu) dans la supercellule 2x2x2 ZnO (a). Différentes configurations géométriques sont adoptées pour la substitution de Zn par Mn (b). Les atomes d'oxygène sont en rouge.

IV.4.2. Énergie totale

La différence d'énergie totale ($E_i - E_A$ où $i = A, B, C, D$ et E) des cinq configurations géométriques, résultant de la substitution de Zn par Mn, marquée par A, B, C, D et E, est présentée dans la figure IV.22. L'énergie totale dans la configuration A a été choisie comme référence d'énergie. Il ressort clairement de la figure que l'état fondamental correspond à la configuration A, dont le groupe de symétrie Pm (C_s^1), où les atomes de Mn remplacent les deux sites Zn les plus proches, bien que la différence d'énergie totale de la configuration B (dont le groupe de symétrie Cm (C_s^3)) est proche de celle de la configuration A. Ainsi, cette dernière configuration sera considérée pour le calcul des autres propriétés du matériau ZnO dopé au Mn avec $x = 12,5\%$. La distance entre les deux atomes de Mn ($d_{Mn1-Mn2}$) pour les cinq configurations géométriques est également présentée sur la même figure. On peut voir que l'énergie totale

augmente avec l'augmentation de la distance entre les deux atomes de Mn. Par conséquent, les atomes de Mn préfèrent être proches les uns des autres autour de l'atome de O.

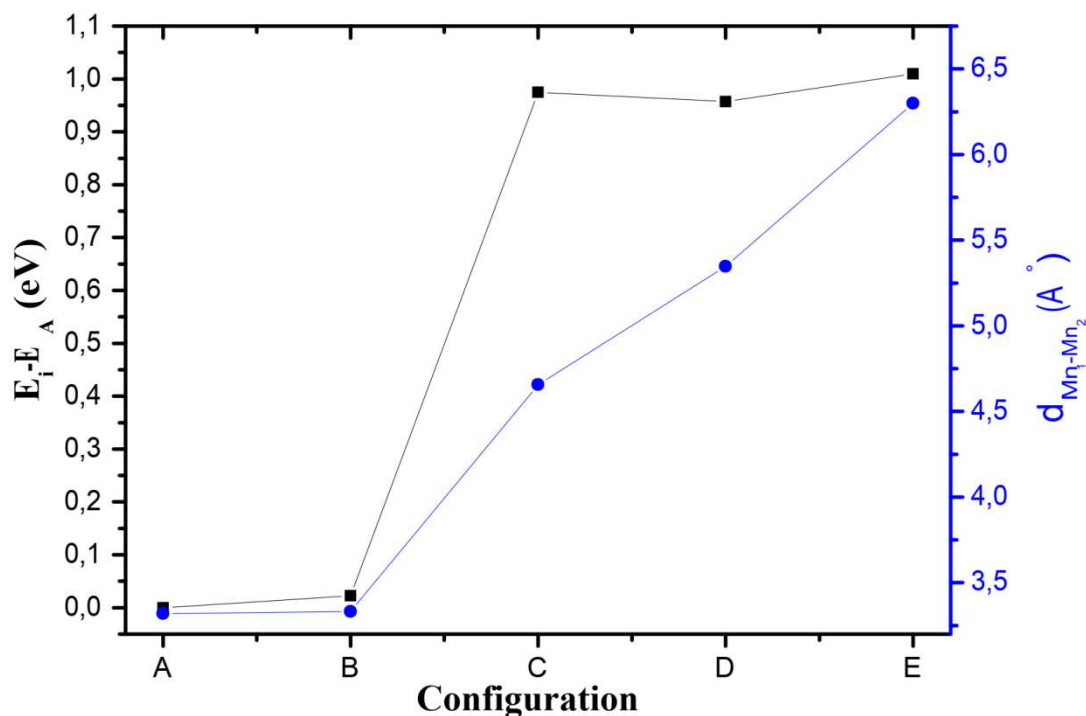


Figure IV.22. Variation de l'énergie totale et de distance entre deux atomes de Mn pour différentes configurations géométriques. L'énergie correspond à la configuration A est choisie comme référence d'énergie.

IV.4.3. Paramètres de maille

Comme le montre le tableau IV.3, les paramètres de maille optimisée $a = b$ et c augmentent légèrement avec la concentration en Mn. Le même comportement s'est observé pour nos résultats expérimentaux extraits de diagrammes de DRX (figure IV.14 et figure IV.15), qui sont surestimés d'environ de 2,4% pour c et de 1,8% pour $a = b$. Cette augmentation est due au fait que le rayon ionique de Zn^{2+} (0,74 Å) est inférieur à celui de Mn^{2+} (0,83 Å) [22],[36]. De plus, d'autres résultats expérimentaux et théoriques sont aussi rapportés. Généralement, nos valeurs sont en accord avec ces résultats en tenant compte les concentrations affectées aux matériaux étudiés. Le désaccord observé pour certains cas est à cause des méthodes et conditions d'expérimentation pour les données expérimentales et à cause des méthodes et paramètres de calcul pour les données théoriques.

Tableau IV.3. Paramètres de maille $a = b$ et c pour ZnO dopé au Mn ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, $x=6.25$ et $x=12.5\%$). D'autres résultats expérimentaux et théoriques sont aussi rapportés.

Résultats		a=b (Å)	c (Å)
Théoriques	Présents	3.309(6.25%), 3.319(12.5%)	5.328(6.25%), 5.359(12.5%)
	Autres	3.293 ^a (6.25%), 3.22 ^b (12.5%)	5.324 ^a (6.25%), 5.17 ^b (12.5%)
Expérimentaux	Présents	3,245 (7%) 3,249 (10%) 3,257 (12.5%)	5,201 (7%) 5,202(10%) 5,232(12.5%)
	Autres	3.03 ^e (5%) 3.287 ^f (5%) 2.7 ^e (8%) 3.233 ^d (10%) 2.71 ^e (12%)	5.24 ^e (5%) 5.265 ^f (5%) - 4.69 ^e (8%) 5.181 ^d (10%) - 4.7 ^e (12%)
		3.2685 ^g (5%) - 3.233 ^h (10%) 3.223 ^h (15%)	5.2542 ^g (5%) - 5.181 ^h (10%) 5.181 ^g (15%)

^a: [37][37], ^b: [38], ^d: [39], ^e: [40], ^f: [41], ^g: [28], ^h: [39]

IV.4.4. Structure de bandes électroniques

La structure de bandes électroniques le long de l'axe de haute symétrie (GF) pour les deux matériaux ZnO dopés au Mn, ($x = 6,25, 12,5\%$), est présentée sur la figure IV.23. Cette figure révèle un gap d'énergie direct au point G (γ) pour les deux matériaux, qui décroît avec l'augmentation de la concentration du dopant (1,021 eV pour $x = 6,25\%$ et 0,935 eV pour $x = 12,5\%$). Bien que les valeurs expérimentales, obtenues dans ce travail, soient fortement sous-estimées par nos valeurs théoriques, elles présentent un comportement similaire. Ceci est dû à la sous-estimation des énergies de la bande de conduction en utilisant la DFT conventionnelle [42]. D'ailleurs, il existe toujours un écart important entre l'expérience et la théorie malgré l'incorporation de l'approche semi-empirique LDA + U ($U = 7$ eV pour les états d). Il est donc nécessaire d'essayer d'améliorer les résultats théoriques obtenus en essayant d'autres valeurs efficaces de Hubbard U [43].

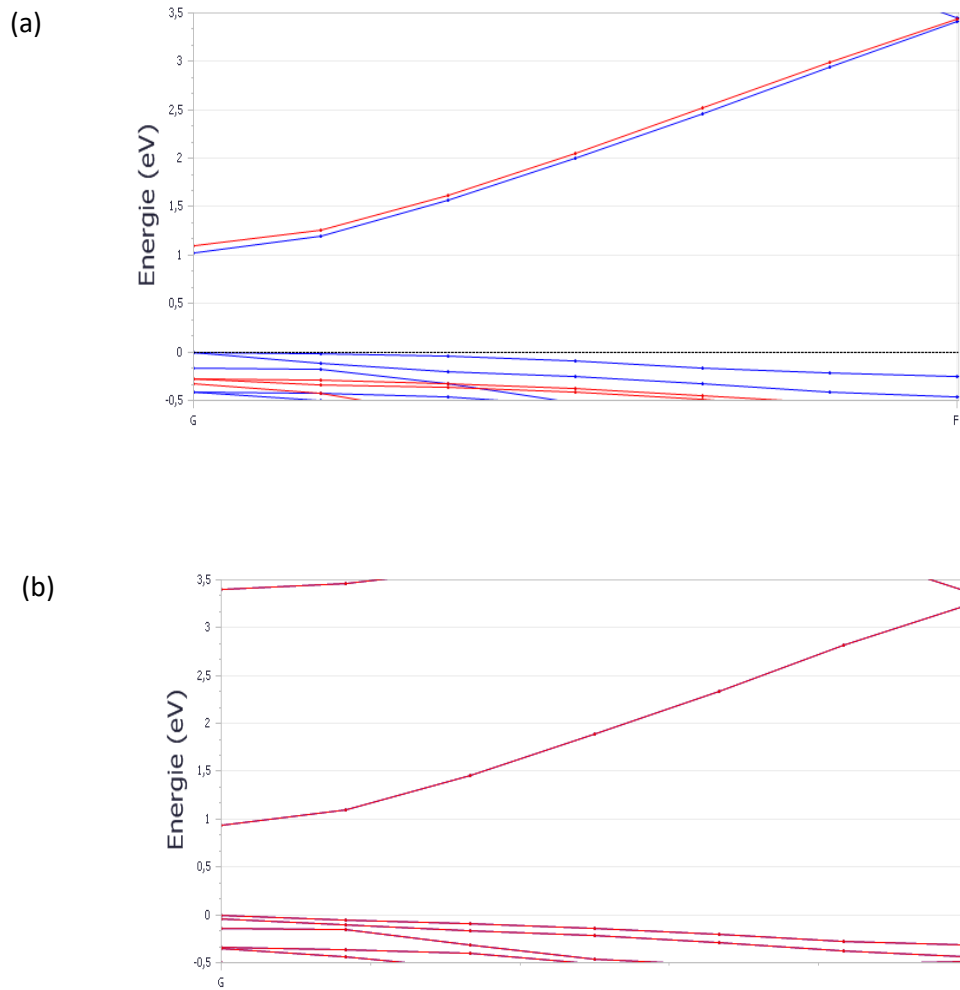


Figure IV.23. Structure de bandes électroniques est présentée le long de l'axe de haute symétrie (GF) pour ZnO dopé au Mn (Zn_{1-x}Mn_xO) : (a) x=6.25%, (b) x=12.5%. En bleu spin α (haut) et en rouge spin β (bas)

En raison de comparaison avec nos valeurs pour le gap d'énergie, d'autres résultats expérimentaux sont rapportés dans le Tableau IV.4. Généralement, nos valeurs expérimentales sont en accord avec celles des autres sources. De plus, pour les mêmes raisons citées ci-dessus, un désaccord est aussi observé pour les données théoriques extraites des autres sources.

Tableau IV.4. Gap d'énergie pour ZnO dopé au Mn ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, $x=6.25$ et $x=612.5\%$).
D'autres résultats expérimentaux et théoriques sont aussi rapportés.

Résultats		Gap d'énergie		
Théoriques	Présens	1,021eV (6,25%)	0,935 eV (12,5%)	
Expérimentaux	Présens	3.188eV(7%)	3.183eV(10%)	3.157eV(12.5%)
	Autres	[3.25eV(5%),3.20eV(10%),3.70eV(15%)] ^c [3.270eV(5%),3.252eV(7%)] ^b		

^b: [20], ^c: [39]

IV.4.5. Densité d'états

La densité d'états (DOS) donne le nombre d'états électroniques ayant une énergie E . Pour une bande n , la densité d'états est donnée comme suit:

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^2} \delta(E - E_n(k)) \quad \text{IV.11}$$

où $N_n(E)$ représente la dispersion d'une bande donnée sur toute la zone de Brillouin où la somme sur toutes les bandes donne la densité d'états totale, $N(E)$. Donc, $N_n(E)dE$ est proportionnelle au nombre de vecteurs d'ondes permis de la n ème bande dans la fenêtre d'énergie de E à $E + dE$.

La densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour ZnO dopé au Mn ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$; $x=6.25\%$ et 612.5%) est représentée sur la figure IV.24. Il est évident d'après la figure que les états de la bande de conduction, provient principalement d'une hybridation entre les états Zn 4s et ceux de Mn 3d, sont réduits à une plage d'énergie étroite et présentent une déplacement vers le niveau de Fermi avec l'augmentation de la concentration de Mn. Cela conduit à la diminution de la bande interdite optique. De plus, les états Mn 3d sont rarement distribués autour du niveau de Fermi et donc il n'y a pas d'interaction ferromagnétique (FM) médiée par des trous [44]. Ceci justifie le caractère d'interaction d'échange adopté ici entre les ions Mn pour être antiferromagnétique (AFM).

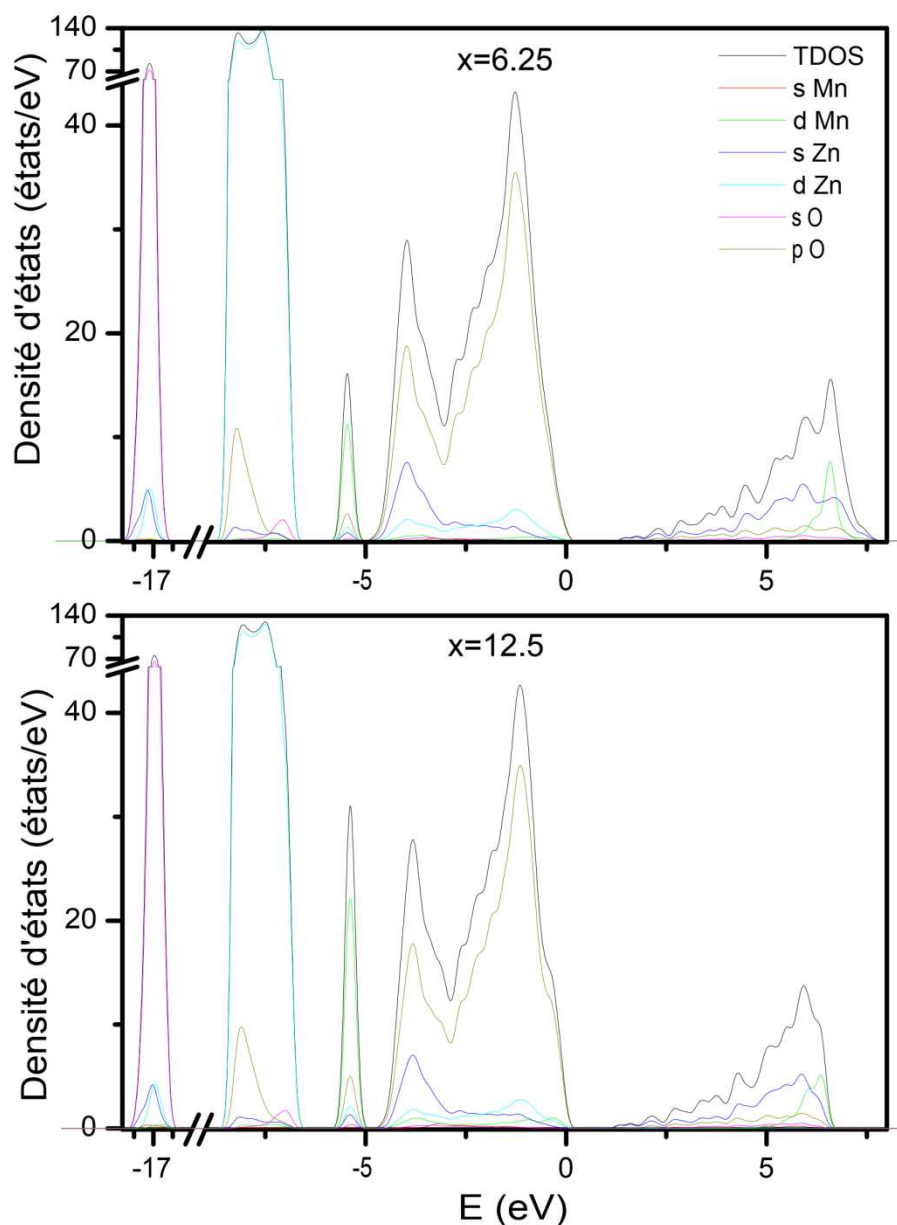


Figure IV.24. Densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour ZnO dopé au Mn ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$; $x=6.25\%$ et 612.5%).

Une grande région s'étendant jusqu'à 5 eV sous le sommet de la bande de valence, provient principalement des orbitales O 2p avec une faible contribution d'états Zn 4s et Zn 3d. Ensuite, il existe une bande étroite à 5,5 eV, qui est dominée essentiellement par les états Mn 3d avec une faible contribution d'états O 2p. Deux dernières bandes, l'une est centrée autour de -7,5 eV et l'autre est centrée autour de -17 eV, sont loin de la bande de valence et donc

interagissent faiblement avec ces bandes. Le premier provient principalement des états Zn3d et le dernier est fourni par les états O 2s.

IV.4.6. Densité de charge et population de Mulliken

Un inconvénient de l'utilisation d'un ensemble de base d'onde plane (PW) est qu'en raison de la nature délocalisée des états de base, il ne fournit aucune information concernant la localisation des électrons dans le système. En revanche, un ensemble de base de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) fournit un moyen naturel de spécifier des quantités telles que la charge atomique, la population de liaisons, le transfert de charges, etc. L'analyse de population dans CASTEP est effectuée en utilisant une projection des états PW sur une base localisée en utilisant une technique décrite par Sanchez-Portal et al. [45]. L'analyse de la population des états projetés résultants est ensuite effectuée en utilisant le formalisme de Mulliken [46]. La matrice de chevauchement $S(k)$ de l'ensemble de base localisé, $|\phi_\nu(k)\rangle$, est définie comme :

$$S_{\mu\nu}(k) = \langle \phi_\mu(k) | \phi_\nu(k) \rangle \quad IV.12$$

La qualité de la projection peut être évaluée en calculant le paramètre suivant :

$$\sigma = \frac{1}{N_\alpha} \sum_k \omega_k \sum_\alpha \langle \psi_\alpha(k) | (1 - \hat{p}(k)) | \psi_\alpha(k) \rangle \quad IV.13$$

où N_α est le nombre d'états PW ($|\psi_\alpha(K)\rangle$), w_k sont les poids associés aux points k calculés dans la zone de Brillouin et $\hat{p}(k)$ est l'opérateur de la projection des fonctions Bloch

avec le vecteur d'onde k généré par l'ensemble de base atomique:

$$\hat{p}(k) = \sum_\alpha |\phi_\mu(k)\rangle \langle \phi_\mu(k)| \quad IV.14$$

où

$$\langle \phi_\mu(k) | \phi_\nu(k) \rangle = \langle \phi^\mu(k) | \phi_\nu(k) \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad IV.15$$

La matrice de densité pour les états atomiques peut être calculée comme suit :

$$p_{\mu\nu}(k) = \langle \phi^\mu(k) | \hat{p}(k) | \phi^\nu(k) \rangle \quad IV.16$$

où

$$\hat{\rho}(k) = \sum_{\alpha}^{occ} n_{\alpha} |\chi_{\alpha}(k)\rangle \langle \chi_{\alpha}(k)| \quad IV.17$$

est l'opérateur de densité, n_{α} sont les occupations des états PW, et $|\chi_{\alpha}(k)\rangle$ sont les états PW projetés ($p(k)|\psi_{\alpha}(k)\rangle$).

Dans l'analyse de Mulliken, la charge associée à un atome donné, A est déterminée par :

$$Q(A) = \sum_k \omega_k \sum_{\mu}^{oxA} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}(k) S_{\nu\mu}(k) \quad IV.18$$

et la population de chevauchement entre deux atomes, A et B , est:

$$n(AB) = \sum_k \omega_k \sum_{\mu}^{oxA} \sum_{\nu}^{oxB} 2P_{\mu\nu}(k) S_{\nu\mu}(k) \quad IV.19$$

Le poids d'une bande sur une orbitale donnée peut être calculé en projetant simplement la bande sur l'orbitale sélectionnée. Ainsi, le poids de la bande α sur l'orbite μ est donné par :

$$W_{\alpha\mu}(k) = \langle \psi_{\alpha}(k) | \psi_{\mu}(k) \rangle \langle \phi^{\alpha}(k) | \phi_{\alpha}(k) \rangle \quad IV.20$$

La contribution de chaque bande α à la densité d'états est multipliée par le poids $W_{\alpha\mu}(k)$ pour obtenir la densité d'états projetée pour l'orbite μ .

IV.4.7. Densité de charges électroniques

La distribution de la différence de densité de charge électronique, calculée par rapport à une combinaison linéaire des densités atomiques, pour les matériaux ZnO dopé au Mn ($Zn_{1-x}Mn_xO$) sur le plan (010) pour $x=12.5\%$ et sur le plan (100) pour $x=6.25\%$, est présentée dans la figure IV.25. Les plans sont clivés le long du plan contenant l'atome de Mn et ses atomes voisins. L'appauvrissement en électrons, l'accumulation d'électrons et les régions présentant une différence minimale sont indiquées par des couleurs jaune, bleue et verte, respectivement.

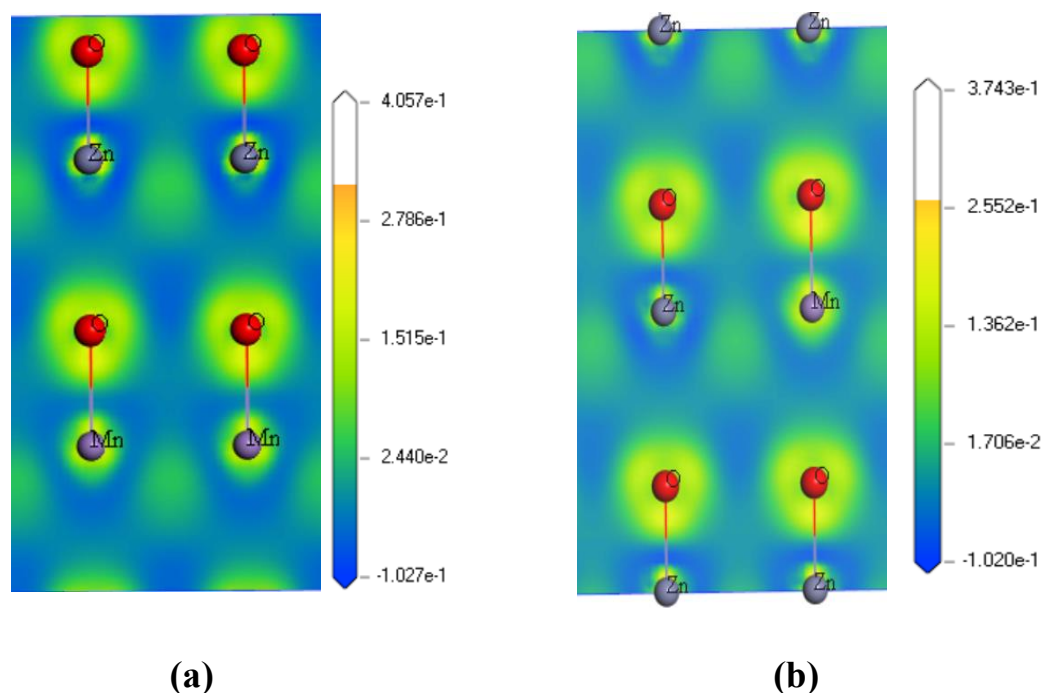


Figure IV.25. Distribution de la différence de densité de charge électronique pour ZnO dopé au Mn ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$) : (a) $x=12.5\%$ sur le plan (010) et (b) $x=6.25\%$ sur le plan (100).

IV.4.8. Liaisons chimiques

Pour étudier la nature des liaisons chimiques, le tableau IV.5 présente les populations moyennes de Mulliken des atomes et des liaisons des matériaux ZnO dopés au Mn, ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ avec $x = 6, 25$ et $12, 5\%$). Le caractère ionique peut être estimé à partir de la valence ionique effective, qui est définie par la différence entre la charge ionique formelle et la charge de Mulliken. Une valeur de zéro indique une liaison purement ionique, tandis que les valeurs supérieures à zéro indiquent des niveaux croissants de covalence (le matériau considéré possède l'état de valence $\text{Zn}_{1-x}^{+2}\text{Mn}_x^{+2}\text{O}^{-2}$). La population moyenne avec des valeurs négatives (positives) pour les atomes de O (Zn et Mn) suggère qu'ils ont tendance à gagner (perdre) des électrons. Ceci est dû à la différence d'électronégativité de ces éléments (Mn : 1,55, Zn : 1,65 et O : 3.44). Aussi, pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ avec $x = 6,25\%$ ($12,5\%$), les charges moyennes de Mulliken sont estimées à 0,821e (0,823e) pour les atomes de Zn, 0,850e (0,830e) pour les atomes de Mn et 0,820e (0,825e) pour les atomes d'oxygène. Ceci indique que les électrons transférés des atomes de Zn et Mn vers O sont 0,821e (0,823e) et 0,850e (0,830e) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ avec $x = 6, 25\%$ ($12,5\%$), respectivement. La valence effective de 1,179 avec $x=6,25\%$ (de 1,177 à $12,5\%$) pour Zn et de 1,15 avec $x = 6, 25\%$ (1,17 à $12,5\%$) pour Mn démontre la coexistence

de liaisons ioniques et covalentes. En outre, contrairement à la liaison Mn-O, la covalence (population) de la liaison Zn-O diminue avec la concentration.

De plus, pour les deux concentrations, la population de liaisons de ZnO– O est supérieure à celle de Mn – O, ce qui implique que la liaison Zn – O est plus covalente que la liaison Mn – O. Donc, la population atomique de Mn est légèrement supérieure à celle de Zn, ce qui fait qu’il reste plus d’électrons sur l’atome de Zn (couleur bleue). Ceci est en accord avec les résultats présentés à la figure IV.25.

Tableau IV.5. Populations moyennes d’atomes de Mulliken des atomes et des liaisons de matériaux ZnO dopés au Mn ($Zn_{1-x}Mn_xO$ avec $x = 6, 25\%$ et $x = 12, 5\%$).

X(%)	Population Atomique			Bond Population	
	Zn	Mn	O	Zn-O	Mn-O
6.25	0.821	0.850	-0.820	0.396	0.355
12.5	0.823	0.830	-0.825	0.392	0.362

IV.4.9. Propriétés optiques

Les caractéristiques de la lumière s’interagissant avec un matériau sont affectées par ses propriétés optiques en modifiant son vecteur ou son intensité de propagation. La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est indispensable pour décrire le comportement des matériaux soumis à l’effet d’une excitation lumineuse extérieure [47]–[49]. Cette fonction est complexe et elle s’écrit comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad IV.21$$

où $\varepsilon_2(\omega)$ est donné par :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{nn'} \int_{BZ} |P_{nn'}(k)|^2 \frac{ds_k}{\nabla \omega_{nn'}(k)} \quad IV.22$$

$P_{nn'}(k)$ sont les éléments de la matrice dipolaire entre un état initial $|nk\rangle$ d'énergie $E_n(k)$ et un état final $|nk'\rangle$ d'énergie $E_{n'}(k)$, $\omega_{nn'}(k) = E_n(k) - E_{n'}(k)$ et S_k est une surface équi-énergétique, $\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle de la fonction diélectrique, elle est dérivée de la partie imaginaire comme suit ;

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{IV.23}$$

où P : représente la valeur principale de l'intégral et est donnée par la formule suivante:

$$P = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-\alpha} \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{\omega+\alpha}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad \text{IV.24}$$

De plus, le coefficient d'absorption optique est donné par l'expression suivante :

$$I(\omega) = \sqrt{2}(\omega)(\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 - \varepsilon_2(\omega)^2} - \omega_1(\omega))^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV.25}$$

Une des plus importantes constantes optiques est l'indice de réfraction. Ce dernier indice devient complexe dans le cas où une onde électromagnétique peut perdre son énergie pendant sa propagation ; une partie réelle est habituellement l'indice de réfraction n et la partie imaginaire est dite le coefficient d'extinction k :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 - \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV.26}$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 - \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV.27}$$

Ainsi, deux autres paramètres nécessaires pour décrire le comportement des matériaux soumis à l'effet d'une excitation lumineuse extérieure ; il s'agit de la réflectivité $R(\omega)$ et la perte optique $L(\omega)$, qui sont données par les deux expressions suivantes [50], [51]:

$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon^{1/2}(\omega) - 1}{\varepsilon^{1/2}(\omega) + 1} \right|^2 \quad \text{IV.28}$$

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega)} \quad \text{IV.29}$$

Ensuite, la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, la réflectivité optique, le coefficient d'absorption, le spectre de la perte d'énergie et la fonction de la conductivité complexe sont présentés à la figure IV.26 pour les matériaux ZnO dopés au Mn $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ avec $x = 6, 25\%$ et $x = 12,5\%$. Nous pouvons voir que les deux matériaux ont des propriétés optiques similaires avec un léger décalage vers les basses valeurs de l'énergie du photon incident pour $x = 12,5\%$. Ceci est dû au rétrécissement de l'énergie de la bande interdite avec l'augmentation de la concentration de dopage (x). De plus, la fonction diélectrique statique calculée $\varepsilon_I(0)$ est d'environ 4,24 et 4,37 pour les matériaux avec $x = 6, 25\%$ et $x = 12,5\%$, respectivement. En outre, le large pic de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, situé à environ 1,6 eV, provient principalement de la transition entre les orbitales O 2p et Zn 4s. Cela est dû à la grande région qui s'étend au-dessous du sommet de la bande de valence à partir des orbitales O 2p. De plus, la transition entre les orbitales Mn 3d et O 2p peut conduire au pic à environ 7,0 eV. Un autre pic, à environ 11,0 eV, peut provenir de la transition entre les orbitales Zn 4s et Mn 3d. Le dernier pic d'intensité maximale, à environ 12,5 eV, provient principalement de la transition entre les orbitales Zn 3d et O 2s.

De plus, les deux concentrations ont une bande d'absorption plus large (jusqu'à 22,0 eV) et un pic d'intensité maximale, aux alentours de 13,0 eV. La perte d'énergie d'un électron rapide traversant un matériau est décrite par la fonction de la perte d'énergie et ses pics correspondent à la fréquence du plasma et indiquent également le point de transition des propriétés (diélectrique métallique) [52]. De plus, le pic de la fonction de la perte d'énergie se situe entre 17,3 eV - 17,9 eV, ce qui correspond à la réduction abrupte de la réflectivité.

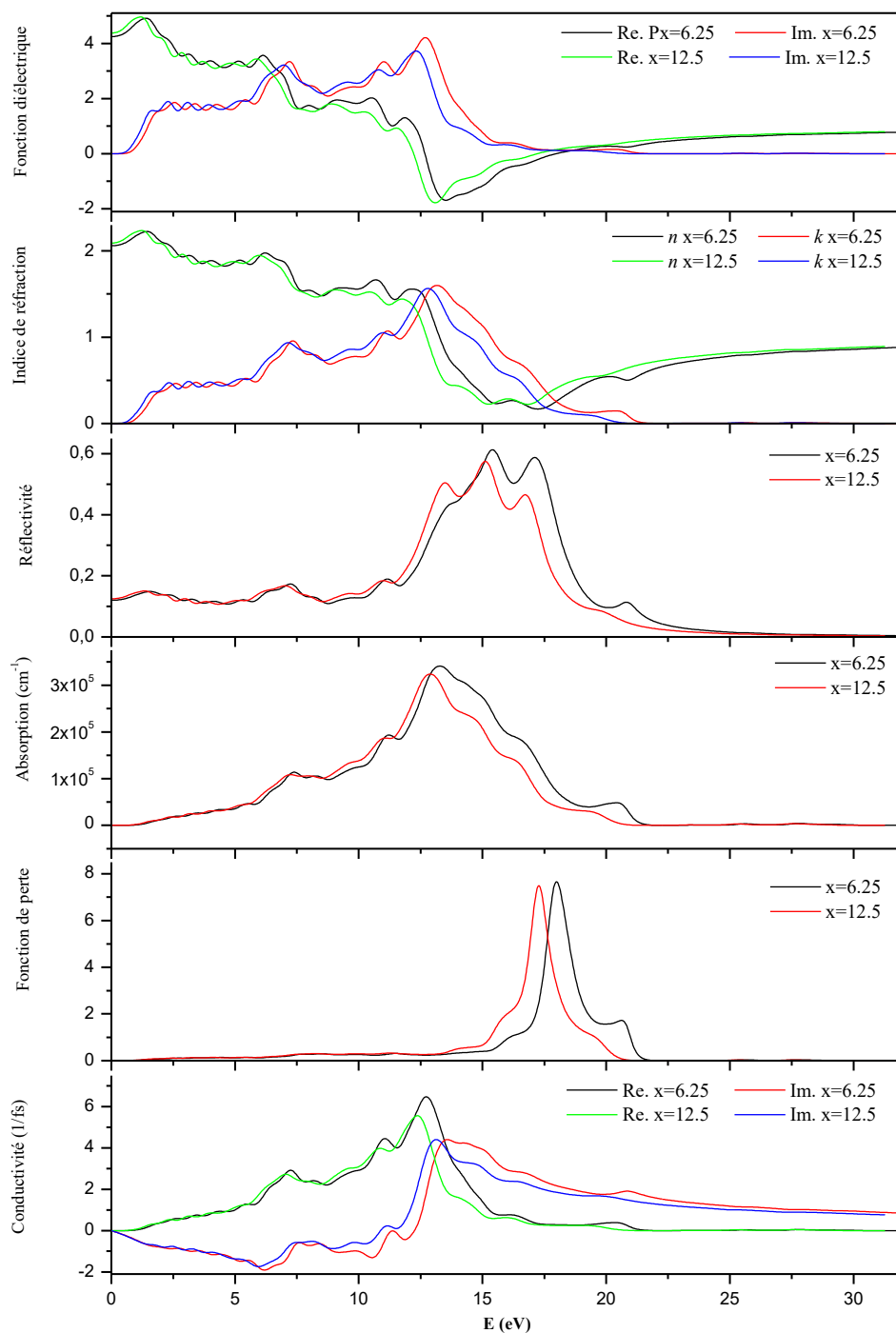


Figure IV.26. Fonction diélectrique complexe, indice de réfraction, réflectivité optique, coefficient d'absorption, spectre de la perte d'énergie et fonction de la conductivité complexe pour ZnO dopé au Mn ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$; $x = 6, 25\%$ et $12, 5\%$).

IV.4.10. Conclusion

Nous avons déposé avec succès des couches minces de ZnO pure avec différentes molarités et dopé avec différentes concentrations de manganèse (Mn) sur des substrats en verre par la technique sol gel spin coating. Les propriétés structurales, morphologiques, électroniques et optiques des couches élaborées, ont été étudiées par différentes techniques de caractérisation comme DRX, UV-Vis, MEB AFM et photoluminescence. La diffraction des rayons X nous a montré la haute cristallinité de tous les films avec une orientation préférentielle selon l'axe-c. Les analyses morphologiques par MEB et AFM ont révélé une bonne uniformité pour les surfaces des films fabriqués. Les épaisseurs de nos couches sont d'environ 430 nm. La taille des grains et la rugosité de surface diminuent avec l'augmentation de la concentration en Mn. Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont montré que la transmittance moyenne de film mince de ZnO pure à basse molarité est plus de 85% dans la région visible ce qui indique la haute transparence de film. La transmittance et l'énergie de la bande interdite des films diminuent avec la molarité et avec la concentration de dopage. La photoluminescence de tous les films a montré des émissions dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible comme la violette, bleue, verte, correspondants à proche de bords de bande (NBE) de ZnO et les différents défauts de structure. L'intensité de luminescence augmente avec la molarité et la concentration de dopage de 0 à 4%Mn puis diminue à haute concentration de dopage. Les films minces de l'oxyde de zinc élaborés, qui présentaient de bonnes propriétés, peuvent être utilisés pour des applications potentielles dans des dispositifs optoélectroniques.

De plus, les propriétés structurales, électroniques et optiques du semi-conducteur ZnO dopé au Mn, ont été étudiées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de l'approche semi empirique LDA + U en utilisant le modèle de la supercellule et la méthode de substitution. Cette approche a démontré que les atomes de Mn ont tendance à être proches les uns des autres et entourent l'atome de O. En outre, la valeur théorique de la bande interdite a légèrement diminué avec la concentration en Mn et elle a été surestimée par la bande interdite déduite expérimentalement. Cela nécessite des calculs supplémentaires dans le but d'améliorer la valeur de la bande interdite. De plus, il a été constaté que les états Mn 3d étaient rarement répartis autour du niveau de Fermi. De plus, il a été constaté que la concentration en dopage a un effet non considérable sur la covalence des liaisons et que les liaisons ioniques et covalentes coexistent. En outre, les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, la réflectivité optique, le coefficient d'absorption, le spectre de la perte

d'énergie et la fonction de la conductivité complexe se sont avérées décalées vers les basses valeurs de l'énergie du photon incident à mesure que la concentration en Mn augmente.

IV.5. Bibliographies

- [1] M. Öztas, M. Bedir, Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO:Cu films, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 1703–1709.
- [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*. 25 (2014) 4967–4974.
- [3] C. Chliqu, thèse de doctorat, Université de Rennes 1, France, (2012).
- [4] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université blaise pascal, France, (2004).
- [5] M. F. Malek, H. Mamat, M. Z. Sahdan, M. M. Zahidi, Z. Khusaimi, M. R. Mahmood, Influence of various sol concentrations on stress/strain and properties of ZnO thin films synthesised by sol–gel technique, *Thin Solid Films*. 527 (2013) 102–109.
- [6] R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, R. Thangavel, Modification of Orientation, Surface and Optical Properties of ZnO Films by Cesium and Erbium Codoping Using Sol–Gel Method, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 16 (2016) 9667–9674.
- [7] L. Xu, G. Zheng, J. Miao, F. Xian, Dependence of structural and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films on sol concentration, *Appl. Surf. Sci*. 258 (2012) 7760–7765.
- [8] Z.Y. Alami, M. Salem, M. Gaidi, J. Elkhamskhami, Effect of Zn concentration on structural and optical proprieties of ZnO thin films deposited py spray pyrolysis, *Adv. Energy An Int. J*. 2 (2015) 11–24.
- [9] J. Zhou, P. Zheng, N. L. Wang, Optical properties of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ single crystal, *J. Phys. Condens. Matter*. 20 (2008) 1–5.
- [10] M. Mostefa, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider- Biskra, Algérie, (2014).
- [11] C. Y. Tsaya, K. S. Fana, S. H. Chena, C. H. Tsai, Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol–gel method, *J. Alloys Compd*. 495 (2010) 126–130.
- [12] J. Liu, X. Zhao, L. Duan, M. Cao, M. Guan, W. Guo, Effect of solution concentration on the structural, optical and conductive properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 24 (2013) 4932–4937.
- [13] P. S. Thomas, Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis, *J. Theor. Appl. Phys*. 123 (2014) 123–134.

- [14] M. Baneto, A. Enesca, Y. Lare, K. Jondo, K. Napo, A. Duta, Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Theor. Ceram. Int.* 40 (2014) 8397–8404.
- [15] R. Rajalakshmi, S. Angappane, Effect of thickness on the structural and optical properties of sputtered ZnO and ZnO:Mn thin film, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) 355–362.
- [16] P. Liu, Q. Shen, H. Hu, B. Yang, Effect of Mn Doping on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared on Glass Substrates by Sol-Gel Method, *Advanced Materials Research.* 752 (2013) 1038–1043.
- [17] K. Bachir, thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf- Oran, Algérie, (2014).
- [18] D. Shuang, X. X. Zhu, J. B. Wang, X. L. Zhong, G. J. Huang, C. He, The influence of Mn content on luminescence properties in Mn-doped ZnO films deposited by ultrasonic spray assisted chemical vapor deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6085–6088.
- [19] R. Baghdad, B. Kharroubi, A. Abdiche, M. Bousmaha, M.A. Bezzerrouk, A. Zeinert, M. El Marssi, K. Zellama, Mn doped ZnO nanostructured thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis method, *SUPERLATTICES Microstruct.* 52 (2012) 711–721.
- [20] S. Yang, Y. Zhang, Structural, optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO thin films prepared by sol–gel method Shenghong, *J. Magn. Magn. Mater.* 334 (2013) 52–58.
- [21] M. R. Waugh, thèse de doctorat, University College London, United Kingdom, (2011).
- [22] E. Amoupour, A. A. Ziabari, H. Andarva, F. E. Ghodsi, Influence of air/N₂ treatment on the structural, morphological and optoelectronic traits of nanostructured ZnO:Mn thin film, *Superlattices Microstruct.* 65 (2014) 332–343.
- [23] I. J. Berlin, S. Sujatha, V. Ganesan, P. V Thomas, K. Joy, Effect of Mn doping on the structural and optical properties of ZrO₂ thin films prepared by sol–gel method, *Thin Solid Films.* 550 (2014) 199–205.
- [24] H. B. Ruan, L. Fang, D. C. Li, M. Saleem, G. P. Qin, C. Y. Kong, Effect of dopant concentration on the structural, electrical and optical properties of Mn-doped ZnO film, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 5078–5081.
- [25] A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbous, N. Selmi, Synthesis, Structural, Morphological, Electronic, Optical and Luminescence Properties of Pure and

Manganese-Doped Zinc Oxide Nanostructured Thin Films: Effect of Doping, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 12 (2017) 1–10.

[26] S. Husain, L. A. Alkhtaby, E. Giorgetti, A. Zoppi, M. Muniz, Effect of Mn doping on structural and optical properties of sol gel derived ZnO nanoparticles, *J. Lumin.* 145 (2014) 132–137.

[27] R. Amari, A. Mahroug, A. Boukhari, B. Deghfel, N. Selmi, Effect of Mn doping on structural and optical properties of sol gel derived ZnO nanoparticles, *Chinese Phys. Lett.* 35 (2018) 1–5.

[28] A.A. Othman, M.A. Osman, E.M.M. Ibrahim, M. A. Ali, A.G. Abd-Elrahim, Mn-doped ZnO nanocrystals synthesized by sonochemical method: Structural, photoluminescence, and magnetic properties, *Mater. Sci. Eng. B*. 219 (2017) 1–9.

[29] L. Zhao, P. F. Lu, Z. Y. Yu, S. J. Ma, L. Ding, J. T. Liu, The electronic and magnetic properties of (Mn,C)-codoped ZnO diluted magnetic semiconductor, *Chinese Phys. B*. 21 (2012) 1–6.

[30] Z. W. Jin, Y.-Z. Yoo, T. Sekiguchi, T. Chikyow, H. Ofuchi, H. Fujioka, M. Oshima, H. Koinumab, Blue and ultraviolet cathodoluminescence from Mn-doped epitaxial ZnO thin film, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 39–41.

[31] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.

[32] D. Vanderbilt, M. Ernzerhof, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*. 41 (1990) 7892–7895.

[33] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA +U method, *J. Phys. Condens. Matter*. 9 (1990) 767–808.

[34] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma, Magnetic properties of Mn-doped ZnO, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 958–960.

[35] S. W. Yoon, S. B. Cho, S. C. We, S. Yoon, B. J. Suh, H. K. Song, Y. J. Shin, Magnetic properties of ZnO-based diluted magnetic semiconductors, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7879–7881.

- [36] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, Sol-gel nanocrystalline ZnO:Ag films: Structural and optical properties, *Superlattices Microstruct.* 70 (2014) 1–6.
- [37] L. Zhao, P. F. Lu, Z. Y. Yu, X. T. Guo, Y. Shen, H. Ye, G. F. Yuan, L. Zhang, Sol-gel nanocrystalline ZnO:Ag films: Structural and optical properties, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 1–7.
- [38] J. Marquina, E. Quintero, F. Ruetter, Y. Bentarcut, Theoretical study of Mn doping effects and O or Zn vacancies on the magnetic properties in wurtzite ZnO, *Chinese J. Phys.* 63 (2020) 63–69.
- [39] A. S. Menon, N. Kalarikkal, S. Thomas, Studies on structural and optical properties of ZnO and Mn-doped ZnO nanopowders, *Indian J. Nanosci.* 1 (2013) 16–24.
- [40] E. Amoupour, F. E. Ghodsi, H. Andarva, A. A. Ziabari, Preparation and investigation of optical, structural, and morphological properties of nanostructured ZnO:Mn thin films, *Pramana - J. Phys.* 81 (2013) 331–341.
- [41] Z. B. Bahsi, A. Y. Oral, Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin film, *Optical Materials.* 29 (2007) 672–678.
- [42] Q. J. Liu, Z. T. Liu, J. C. Chen, L. P. Feng, H. Tian, First-principles study of structural, mechanical, electronic and optical properties of 3R- and 2H-CuGaO₂, *Phys. B.* 406 (2011) 3377–3382.
- [43] K. Harun, N. Mansor, M. K. Yaakob, M. F. M. Taib, Z. A. Ahmad, A. A. Mohamad, On the verification of sol-gel-derived ZnO nanoparticle properties using first-principles calculation, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 80 (2016) 56–67.
- [44] L. Zhao, P. F. Lu, Z. Y. Yu, S. J. Ma, L. Ding, J. T. Liu, The electronic and magnetic properties of (Mn,C)-codoped ZnO diluted magnetic semiconductor, *Chinese Phys. B.* 21 (2012) 1–6.
- [45] D. S. Portal, E. Artacho, J. M. Soler, Projection of planewave calculations into atomic orbitals, *Solid State Commu.* 95 (1995) 685–690.
- [46] R. S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833–1840.
- [47] M. A. Khan, A. Kashyap, A. K. Solanki, T. Nautiyal, S. Auluck, Interband optical properties of Ni₃Al, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 16974–16978.
- [48] R.T. Boconadi, A. Der, L. Keszthelyi, Buffer Effects on Electric Signals of Light-Excited Bacteriorhodopsin, *Biophys. J.* 78 (2000) 3170–3177.

- [49] S. Sheehan, P.K. Surolia, O. Byrne, S. Garner, P. Cimo, X.Li, D.P. Dowling, K.R. Thampi, Flexible glass substrate based dye sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 132 (2015) 237–244.
- [50] Y. Zhang, W.M. Shen, Basic of Solid Electronics. Zhe Jiang University Press, Hangzhou, China (2005).
- [51] C. M. I. Okoye, Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of KNbO_3 in the paraelectric cubic phase, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 15 (2003) 5945–5958.
- [52] J. Sun, H. T. Wang, J. He, Y. Tian, Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO , *Phys. Rev. B*. 71 (2005) 1–5.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Notre travail s'est consacré à la synthèse, la caractérisation et le calcul théorique des propriétés physiques des films minces de ZnO non dopé et dopé au Mn.

L'élaboration a été faite par la technique sol-gel spin-coating. L'acétate de zinc dihydraté, L'acétate de manganèse tétrahydraté, l'isopropanol et le monoéthanolamine (MEA) ont été utilisés comme précurseur, solvant et stabilisateur, respectivement. La concentration molaire du précurseur est variée de 0.3mol/L à 1.2mol/L. Pour ZnO dopé au manganèse, la concentration de dopage est de 0 à 12.5 mol%.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées : Caractérisation structurale et morphologique : Diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB), microscope à force atomique (AFM) ; Propriétés optiques : mesure de la transmittance, l'absorption optique et la photoluminescence des films.

La diffraction des rayons X nous a montré la haute cristallinité de tous les films avec une orientation préférentielle selon l'axe-c.

Les analyses morphologiques par MEB et AFM ont révélé une bonne uniformité pour les surfaces des films fabriqués. Les épaisseurs de nos couches sont d'environ 430 nm. La taille des grains et la rugosité de surface diminuent avec l'augmentation de la concentration en Mn.

Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont montré que la transmittance moyenne de film mince de ZnO pure à basse molarité est plus de 85% dans la région visible ce qui indique la haute transparence de film. La transmittance et l'énergie de la bande interdite des films diminuent avec la molarité et avec la concentration de dopage.

La photoluminescence de tous les films a montré des émissions dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible comme la violette, bleue, verte, correspond à proche de bords de bande (NBE) de ZnO et les différents défauts de structure. L'intensité de luminescence augmente avec la molarité et la concentration de dopage de 0 à 4%Mn puis diminue à haute concentration de dopage. Les films minces de l'oxyde de zinc élaborés, qui présentaient de bonnes

propriétés, peuvent être utilisés pour des applications potentielles dans des dispositifs optoélectroniques.

D'autre part, les propriétés structurales, électroniques et optiques du semi-conducteur ZnO dopé au Mn, ont été étudiées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de l'approche semi empirique LDA + U en utilisant le modèle de la supercellule et la méthode de substitution. Cette approche a démontré que les atomes de Mn ont tendance à être proches les uns des autres et entourent l'atome de O. En outre, la valeur théorique de la bande interdite a légèrement diminué avec la concentration en Mn et elle a été surestimée par la bande interdite déduite expérimentalement. Cela nécessite des calculs supplémentaires dans le but de l'améliorer. De plus, il a été constaté que les états Mn 3d étaient rarement répartis autour du niveau de Fermi. De plus, il a été observé que la concentration en dopage a un effet non considérable sur la covalence des liaisons et que les liaisons ioniques et covalentes coexistent. En outre, les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, la réflectivité optique, le coefficient d'absorption, le spectre de perte d'énergie et la fonction de conductivité complexe se sont avérées décalées vers les basses valeurs de l'énergie du photon incident à mesure que la concentration en Mn augmente.

Annexe

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES

1. Effect of Mn Doping on the Structural and Optical Properties of ZnO thin Films
R. Amari, A. Mahroug, B. Deghfel
International Conference on Materials Science 2018 (ICMS2018), SETIF12–14September 2018
<https://www.univ-setif.dz/OCS/docs/ICMS2018-Abstracts-Book.pdf>
2. Experimental and first principles study of structural, electronic and optical properties of Zn_{0.875}Mn_{0.125}O thin film
B. Deghfel, A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, A. Bentabet
ICAMS 2018 – 7th International Conference on Advanced Materials and Systems
October 18th - 20th, 2018, Bucharest, ROMANIA
http://icams.ro/icamsresurse/2018/proceedings_icams_2018_v02.pdf
3. Studies on structural, surface morphological, optical, luminescence and uv photodetection properties of sol gel oxides thin films
A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, E. Ben Rezgua
ICAMS 2018 – 7th International Conference on Advanced Materials and Systems
October 18th - 20th, 2018, Bucharest, ROMANIA
http://icams.ro/icamsresurse/2018/proceedings_icams_2018_v02.pdf
4. First principles LDA+U study of structural, electronic, elastic and optical properties of Mn doped wurtzite ZnO.
B. Deghfel, A. Boukhari, R. Amari, A. Mahroug, A. Bentabet.
Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2017), Ukraine - Chernivtsi, August 23 - 26, 2017
http://www.iop.kiev.ua/~nano2017/files/Abstract_book.pdf
5. Elaboration and Characterization of TM-doped ZnO Thin Films: Effect of doping on structural and optical properties.
A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel.
Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2017), Ukraine - Chernivtsi, August 23 - 26, 2017
http://www.iop.kiev.ua/~nano2017/files/Abstract_book.pdf

PUBLICATIONS INTERNATIONALES

1. Effects of Mn doping on the structural, morphological, electronic and optical properties of ZnO thin films by sol-gel spin coating method: An experimental and DFT+U study
R. Amari, B. Deghfel, A. Mahroug, A. A. Mohamad, A. Boukhar, N. Selmi
Physica B: Condensed Matter Volume 577, 15 January 2020, 411766
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452619306659>
 2. Structural, Optical and Luminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating Method: Effect of Precursor Concentration
R. Amari, A. Mahroug, A. Boukhari, B. Deghfel, N. Selmi
CHIN. PHYS. LETT. Vol. 35, No. 1 (2018) 016801
<http://cpl.iphy.ac.cn/10.1088/0256-307X/35/1/016801>
 3. Synthesis, Structural, Morphological, Electronic, Optical and Luminescence Properties of Pure and Manganese-Doped Zinc Oxide Nanostructured Thin Films: Effect of Doping
A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbous, and N. Selmi
Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, Vol. 12, pp. 1–10, 2017
http://www.aspbs.com/jno/jno_contents2018.htm#v13n6
-

ARTICLE

Synthesis, Structural, Morphological, Electronic, Optical and Luminescence Properties of Pure and Manganese-Doped Zinc Oxide Nanostructured Thin Films: Effect of Doping

A. Mahroug^{1,*}, R. Amari¹, A. Boukhari¹, B. Deghfel¹, L. Guerbous², and N. Selmi³

In this study, Manganese-doped Zinc oxide (ZnO) nanostructured thin films with different Mn doping concentrations (0, 1, 3, 5 and 7 mol.%) were synthesized on glass substrates by the sol–gel spin coating technique. The concentration of metal ions was fixed at $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Structural, surface morphological, optical and luminescence properties of the films were investigated by XRD, AFM, UV-Vis spectrometry and PL spectroscopy techniques. The XRD results showed that the films had hexagonal wurtzite structure and exhibited preferred orientation along the *c*-axis. Crystallite size, lattice parameters, strain and residual stress were influenced by Mn doping, where average crystallite size decreased from 45 to 10 nm with doping concentration. Atomic force microscope (AFM) images revealed the good uniformity for all the films, and reduction of grain size and surface roughness is observed with the increase of doping concentration. The average transmittance in the visible region was higher than 80% for all the films. Unlike the Urbach energy, the optical band gap of Zinc oxide films decreased with Manganese doping. The origin of ultraviolet, violet, blue and green emissions observed from photoluminescence spectra, and the effect of Mn doping on the luminescence properties and defects concentration were discussed in details. It is worth noting that the fabricated Zinc oxide (ZnO) thin films, which presented good properties, can be used for potential applications in optoelectronic devices.

Keywords: Sol–Gel Technique, Manganese-Doped Zinc Oxide Thin Film, Structural Properties, Optical Properties, Luminescence, Defects.

1. INTRODUCTION

In recent years, Zinc oxide has attracted great interests because of their potential applications in optics and optoelectronic devices such as ultraviolet (UV) photodetectors light-emitting diodes (LEDs), laser diodes (LDs), catalysts, gas sensors and transparent conducting electrodes,^{1–6} due to its wide band-gap (3.37 eV) and large exciton binding energy (60 meV).⁷ Furthermore, ZnO is inexpensive, thermally and chemically stable, nontoxic, suitable

for doping and easy to prepare, which also make the fabrication of ZnO-based optical devices very attractive. In addition, the prediction by Dietl et al.⁸ of room temperature ferromagnetism in transition-metal (TM) doped wide-band-gap semiconductors led to an intensive experimental and theoretical research on dilute magnetic semiconductor (DMS) and in particular the Zinc Oxide doped with Manganese.^{9–11} The doping by TM elements, and especially by Mn, has also a very interesting optical and luminescence properties.^{12–16} The doping of ZnO by Mn leads to a change in the structural, electrical, and optical properties which can be correlated to surface morphology, particle size, orientation crystalline structure, and concentration of intrinsic and extrinsic defects. Zinc oxide (ZnO) doped with Manganese have also attracted much attention to investigate the correlation of the optical and magnetic properties of Zinc oxide, due to the possibility of using this material in magneto-optical devices applications. Various forms of Mn doped ZnO nanomaterials such

¹Laboratory of Materials Physics and Its Applications, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

²Laser Department, Nuclear Research Center of Algiers-CRNA, 2 Building Frantz Fanon, B.P 399 Alger 16000, Algeria

³Nuclear Research Center of Birine, Box 180, Ain Oussera, Algeria

*Author to whom correspondence should be addressed.

Email: hafidmahroug938@gmail.com

Received: 8 September 2017

Accepted: 28 November 2017

as nanoparticles,¹⁷ nanorods¹² and thin films¹⁸ have been prepared by different techniques such as radio-frequency (RF) magnetron sputtering, co-precipitation method, thermal evaporation vapor phase deposition process, solvothermal technique, ultrasonic spray pyrolysis and sol gel technique.^{14–17, 19–22} Among these techniques, sol–gel can be used in various fields and in the production of different materials, but it is in the realization of thin film that it finds its main application. This technique is employed increasingly for the fabrication of materials with a better homogeneity and higher purity. In comparison to other techniques, sol gel method has its own advantages, such as simplicity, low temperature, lower cost, large area substrate coating, easier composition control and easier doping incorporation. The films with preferential *c*-axis-orientation of zinc oxide can be easily obtained by the sol–gel process, where, good *c*-axis-oriented crystalline structure is desirable for different applications such as piezoelectric devices.

Recently, Zinc oxide nanostructures doped with manganese has been extensively studied. For example, Ahmed²³ investigated the structural and optical properties of Mn-doped ZnO powder samples deposited by solid-state reaction. The solubility of Manganese in their ZnO samples was below 2 at.% and the Mn₂O₃ phase are observed in all doped samples, and the cell parameters, *c* and *a*, increased and the band gap decreased with the increase in Mn content. Jiang et al.²⁴ reported in their study on Mn doped ZnO powder with particles size of 20–50 nm that Vegard's law calculation reveals that about 2.6% Mn atoms have been incorporated into ZnO, and ZnMnO₃ secondary phase is observed at higher Manganese-doped samples. Lang et al.¹² reported that the average diameter of Mn-doped ZnO nanorods was larger than that of the undoped, and manganese doping suppressed the emission intensity and caused the blue shift of UV emission position. Deepa et al.²⁵ deposited the nanostructured Zn_{1–x}Mn_xO thin films by a sol–gel spin coating method. They reported that at *x* = 0.035, a tetragonal structure of Mn₃O₄ is observed as the secondary phase, increasing Manganese doping led to quenching of photoluminescence, increase in the bandgap and increase in compressive residual stress. Compared to the undoped film, Banu Bahsi et al.²⁶ demonstrated that the grain size of the films and the optical band gap decreased while the surface roughness increased by Mn doping in the thin films of ZnO prepared by sol–gel. Sol gel Manganese doped ZnO nanoparticles with different doping concentration up to 5 at.% were investigated by Omri et al.²⁷ who reported that the presence of ZnMnO₃ phase in doped sample, and the increase in manganese concentration decreased the crystallite size and the band gap. In their work, Mn doped ZnO nanostructures prepared by low temperature solvothermal method, Iqbal et al.²⁸ demonstrated that the Mn ions are 2+ oxidation states for low concentration into ZnO and are in mixed oxidation states for

high doping concentration of Mn. They reported also that secondary phases are formed for high Manganese doping concentration (>2%) and a significant red-shift in the optical band gap with Mn doping. Other research groups^{16, 29} reported that the band gap of ZnO:Mn is increased for higher Mn concentrations (>3 at.%), because MnO has a large band gap of 4.2 eV. Kumar et al.³⁰ observed the presence of Mn₃O₄ in Mn-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel method at Mn concentration of 0.6%.

Moreover, luminescence properties of Zinc oxide had attracted great attention of many research groups due to its potential applications in optoelectronic. The photoluminescence of ZnO samples exhibit an emission peaks in the UV and visible regions, the positions of these peaks depend on the technique of elaboration, growth conditions and defects concentration induced by doping.^{24, 25} Usually, the ZnO doped with manganese shows an orange emission induced by doping, which corresponds to the transition in Mn²⁺ ions substituted Zn sites.³¹ In this work, undoped and Manganese doped Zinc Oxide thin films have been successfully synthesized on glass substrates by sol–gel spin coating process after optimizing its growth conditions. The structural, optical, morphological and photoluminescence modification by Manganese doping have been studied in details, and the obtained results of all thin films were compared with other experimental ones. Finally, we suggested a schematic view depicting the energy band diagram and the origin of different emission peaks in the UV and visible regions. The luminescence change was also discussed from the point of view of the structural change of thin films and concentration defects induced by manganese doping.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

From the results of various studies, it appears that the physical property of materials much relies on the techniques and growth parameters. For example, in sol gel technique, the solubility of the elements, the morphology, grain size, structural and optical properties of thin films are influenced by precursors and their initial concentrations, the nature of the alcoholic solvent, the stabilizer and their concentrations, the temperature and the time of the heat treatment, the substrates, and the speeds. After adjusting these parameters, ZnO and Manganese-doped ZnO thin films were deposited on glass substrates using sol–gel spin coating technique. The substrates were cleaned ultrasonically by HCl, acetone and with distilled water to remove the surface contamination. Different solutions of Mn dopant concentration (0, 1, 3, 5, and 7 mol%) were prepared by zinc acetate dihydrate, and manganese acetate tetrahydrate, isopropanol and monoethanolamine (MEA) as a precursors, solvent and stabilizer, respectively. The molar ratio of MEA to metal ions was maintained at 1.0 and a concentration of metal ions was fixed at 0.6 mol·L^{–1}. All solutions were stirred using a magnetic

stirrer at 55 °C for 2 h to produce clear and homogeneous solutions and then the solutions were aged for 24 h at room temperature. All films were spin-coated at a speed of 2500 rpm for 30 s. Each spin-coated film was preheated at 250 °C for 10 min. Finally, the films were annealed at 500 °C for 1 h under air ambience. Figure 1 shows the flowchart of the procedure for preparing undoped and Mn-doped ZnO thin films.

The crystal structure of thin film was determined by X-ray diffraction (X'Pert PRO MPD X-ray diffractometer) using Cu K α radiation with wavelength (λ) of 0.154 nm. The surface morphology of the films was observed with atomic force microscopy AFM with tapping mode (AFM, Digital Instrument Nanoscope III). The AFM image analysis was carried out using WSxM 4.0 (Nanotec Electronica) software procedures to determine the surface roughness characterized by the Root-Mean-Square (RMS) parameter and the values of average grain size. The optical transmission spectra were investigated by UV-Vis (UV-3101

PC-Shimadzu) in the wavelength region of 350–800 nm. Room temperature photoluminescence measurements were carried out using a spectrofluorimeter (Perkin Elmer LS 50B) using an excitation wavelength of 325 nm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structural Properties

The X-ray diffraction pattern of ZnO thin films doped with various concentrations of Manganese dopant is shown in Figure 2. The results indicate that all films are polycrystalline hexagonal wurtzite structure of ZnO, Mn-doping doesn't change the structure of ZnO films and no secondary phase and impurities of Mn are observed. Xin et al.³¹ deposited Mn-doped ZnO thin films by sol-gel technique. They reported similar results up to 5% Mn, but many research groups^{17, 23–25, 27, 28} observed the presence of secondary phase in Mn doped ZnO samples at lower Mn concentration, which confirms the limit of incorporation of Manganese into Zinc Oxide.

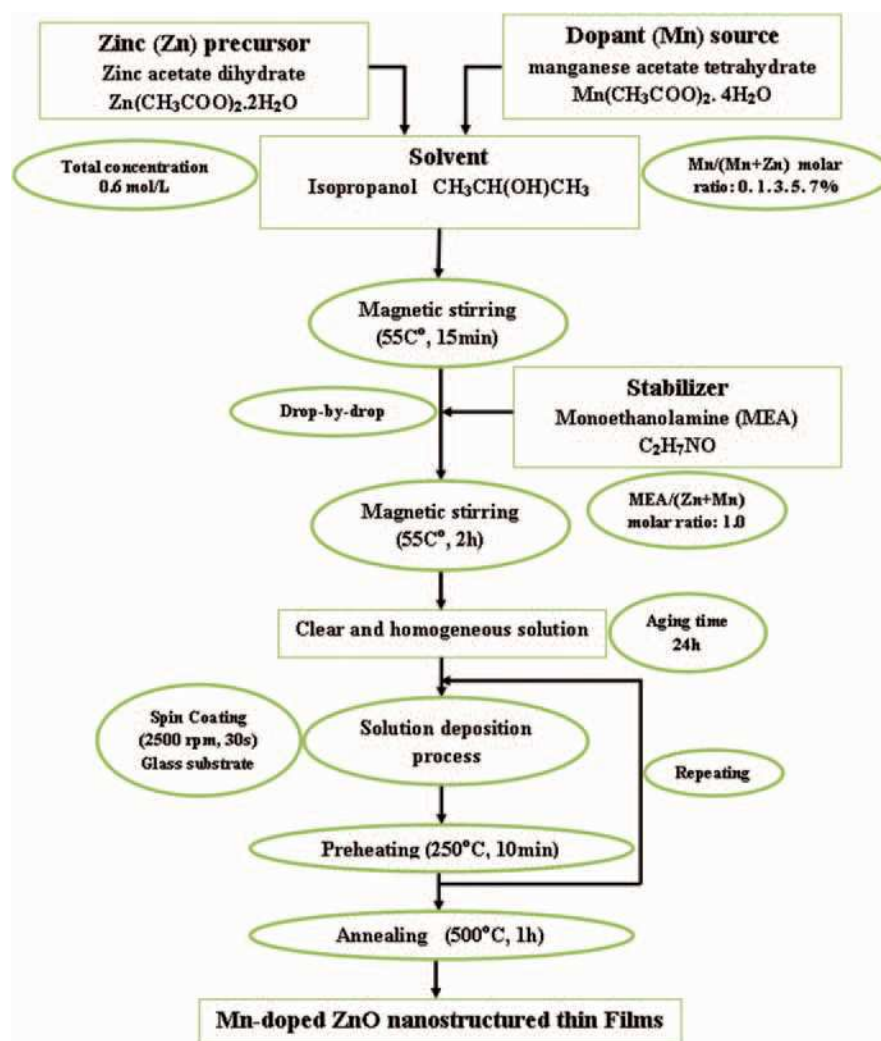


Fig. 1. Flowchart of the procedure for preparing undoped and manganese-doped ZnO thin films.

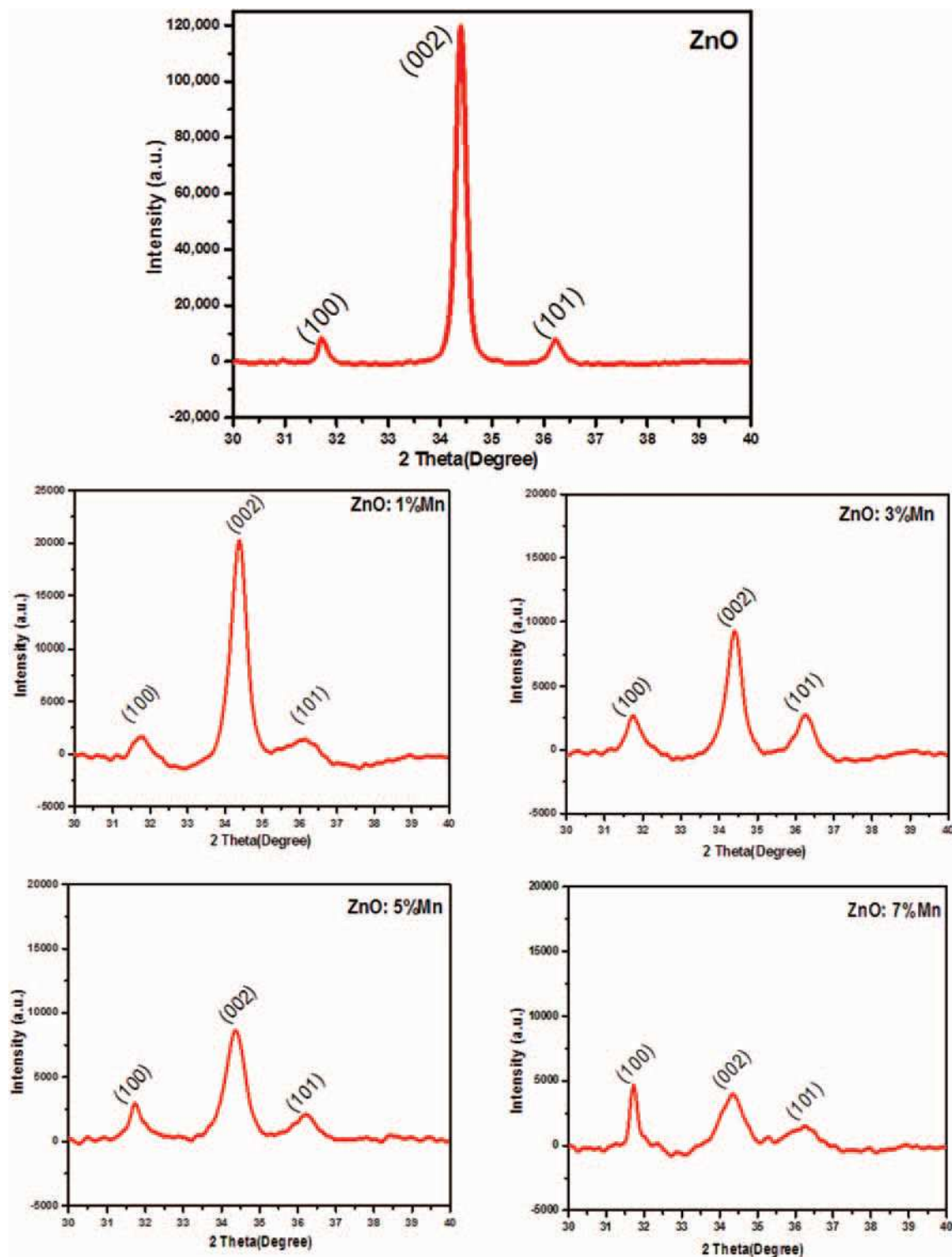


Fig. 2. XRD patterns of undoped and manganese-doped ZnO thin films.

The preferential growth orientation of ZnO films was determined from the texture coefficient (TC) using the following formula:³²

$$TC = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{(1/N) \sum_1^N I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \quad (1)$$

Where $I(hkl)$ and $I_0(hkl)$ represent the measured relative intensity and the standard intensity of the plane (hkl) , respectively. The texture coefficients values for the diffraction peaks (100), (002) and (101) are tabulated in Table I. It can be seen that for all films the highest TC values are in

(002) plane, which indicates the preferential growth along c -axis orientation of the films. It is seen also that, the (002) orientations films decrease and (100) orientations increase with increase in Mn concentration. Similar results were observed by other researchers focused on doping of ZnO thin films with Manganese,^{26,31,33} and with other transition elements such as Co.³² This might be due to the stresses induced in thin films by incorporation of Mn dopant.³³ The same diffractograms were used to calculate the lattice parameters a and c of the ZnO, strain induced in thin films ε , in plane residual stress of the films (σ) and crystallite size D from the following equations, respectively:³⁴

$$\left(\frac{1}{d(hkl)}\right)^2 = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (3)$$

$$\sigma = [2C_{13} - C_{33}(C_{11} + C_{12})/C_{13}](c - c_0)/c_0 \quad (4)$$

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

Where $d(hkl)$ is interplanar distance of the (hkl) plane, β is the full width at half maximum FWHM of (002) peak, θ is the diffraction angle, C_{ij} are the elastic stiffness constants, c_0 is the lattice constant of bulk ZnO (5.206 Å), K is a constant of 0.9 and λ is the X-ray wavelength ($\lambda = 1.5406$ Å).

The values of the lattice parameters, strain, stress and crystallite size are listed in Table I. It is noted that the increase in Manganese doping causes a slight increase in the lattice parameters, strain and compressive stress. This may be due to the introduction of the Mn dopant.^{12,22,35} Wu et al.,¹³ Maiti et al.,¹⁶ Li et al.,³⁶ and Singh et al.²² found a similar dependence of the lattice parameters in Mn-doped thin films. Verma et al.³⁷ have reported similar behavior by Fe doping. Furthermore, Othman et al.³⁸ in their study on ZnO doped Mn, have reported that the decrease in lattice parameters and strain may be due to the replacement of the Zn^{+2} by Mn^{+3} or Mn^{+4} with small ionic radius. Also Sharma et al.³⁹ reported that the decrease of the lattice parameter c indicates that Mn is introduced into the ZnO nanocrystal. In our Mn-doped ZnO samples, there is no accordance of the increase in lattice parameters with Vegard's law calculation. In this case, we propose that the manganese induces more defects in lattice structure or favors phase segregation which is indiscernible by XRD analysis. It was observed (Table I) that the crystallite size dramatically decreased with increase of Manganese concentration and the average crystallite size of 10 nm was found for 7% Mn. Wu et al.¹³ found that the mean crystallite size shows an increase with Manganese doping at low concentration. Others workers^{17,25,27} reported in their studies that the crystallite size slightly decreased as the concentration of Mn^{2+} ions increased. This is probably because of the strain induced in thin films

Table I. Texture coefficient $TC(hkl)$, lattice parameters (a , c), crystallite size (D), strain (ε) and stress (σ) of Manganese-doped ZnO nanostructured thin films.

Sample	Texture coefficient $TC(hkl)$		Lattice parameters a (Å) c (Å)
	TC(100)	TC(002)	
	TC(101)		
ZnO:0%Mn	0.22		3.246
	2.78		5.209
	0.09		
ZnO:1%Mn	0.18		3.254
	2.70		5.214
	0.08		
ZnO:3%Mn	0.51		3.256
	2.18		5.218
	0.30		
ZnO:5%Mn	0.58		3.257
	2.15		5.219
	0.23		
ZnO:7%Mn	1.33		3.257
	1.41		5.220
	0.25		
Sample	Crystallite size D (nm)	Strain ε (%)	Stress σ (GPa)
ZnO:0%Mn	45.62	0.25	0.26
ZnO:1%Mn	18.01	0.65	0.69
ZnO:3%Mn	17.06	0.69	1.04
ZnO:5%Mn	13.15	0.89	1.13
ZnO:7%Mn	10.52	1.11	1.21

caused by incorporation of dopant atoms.^{17,40,41} Gradual decrease of the intensity of the peaks was observed with increasing the Mn content, implying that the crystalline quality is deteriorated, by the introduction of Manganese dopant.^{16,35} Similar behaviors were reported in previous reports on Manganese-doped Zinc Oxide prepared by sol gel and by other techniques.^{19,27,31,38} Finally, XRD analysis of the films indicates that Mn is successfully doped into the ZnO.

3.2. Surface Morphology

The surface morphology of the films is studied by atomic force microscopy in tapping mode and it gives information about surface roughness and average grain size of the films. 2D and 3D surface images over a $1 \times 1 \mu m^2$ area and histogram of films are shown in Figure 3. Good uniformity is observed for all the films. As shown in Figure 3, the surface topography has been significantly influenced by Mn incorporation. As listed under AFM images, it is clearly revealed that the average grain (grain is formed by several crystallites) size decreased with Mn content, probably because of the large strain in the films caused by incorporation of Mn. This result agrees with XRD analysis. Several works^{26,29,42} also reported the reduction of grain size with Manganese doping. Vettumperumal et al.,⁴³ have reported that the grain size decreases with increasing defects concentration. In our study, the values of average

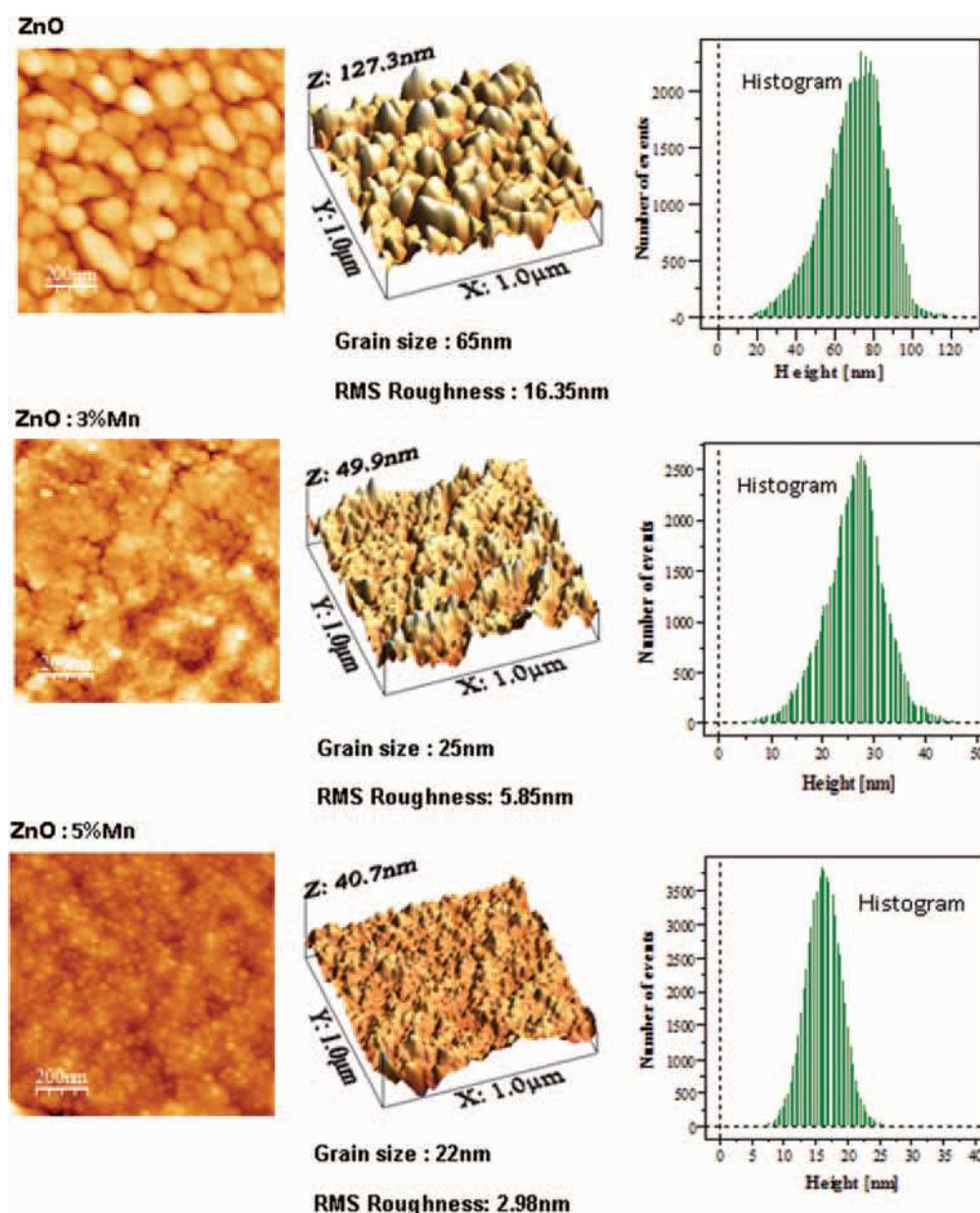


Fig. 3. Tapping mode AFM images (2D and 3D) and histogram of surface morphologies ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) of manganese-doped ZnO thin films.

grain size are less than that obtained in sol gel Mn doped ZnO thin films (100 nm) by Hu et al.²⁹ The root-mean-square (RMS) surface roughness strongly decreased with Manganese concentrations, which is possibly related to the decrease of the average grain size. Similar results have been reported by Hu et al.²⁹ for Mn doped ZnO thin films and by Islam et al.⁴⁴ for Sn-doped ZnO films. The values of the root-mean-square (RMS) surface of our films are very less than that obtained (41 nm) by Srinivasan et al., in their study of sol–gel derived Mn doped ZnO thin films.¹⁴ As remarked in the histograms, significant shift of the particle height distributions to lower values with Manganese doping. Previous study by Vettumperumal et al.⁴³ shows

that the surface morphology of the ZnO films is related to orientation of the films.

3.3. Optical Properties

The optical transmittance spectra of thin films in the wavelength range 350–800 nm at room temperature are shown in Figure 4. All the films showed a transmittance higher than 80% in the visible region, indicating the high transparency of the films. That et al.,⁴⁵ and Omri et al.²⁷ demonstrated that the transmittance in the visible region of Mn doped ZnO samples decreases with the increase in Mn concentration. A sharp absorption edge has been observed for all films in the region between 350 and 400 nm. This

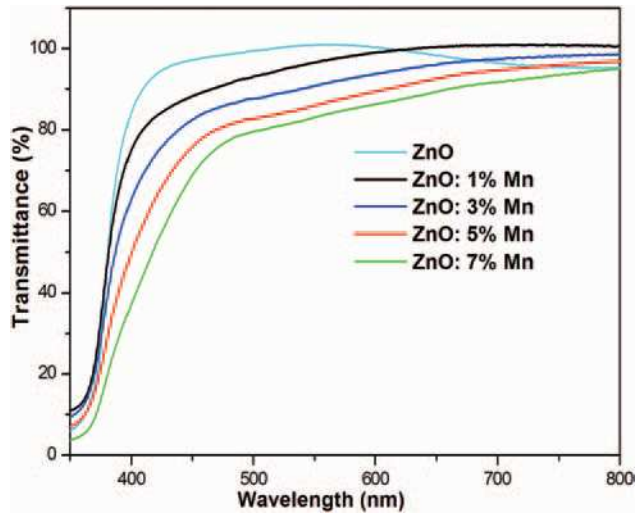


Fig. 4. Transmittance spectra of manganese-doped ZnO thin films.

attributed to the absorption of light by Zinc oxide (ZnO) thin films. Red-shift of absorption edge is observed clearly with Manganese doping, which can be attributed to the change of band gap energy resulting from Mn incorporation. The band gap (E_g) was estimated from the following equation:²

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (6)$$

Where $h\nu$ is the photo energy and α is the absorption coefficient of the films, which was calculated from the equation:

$$\alpha = (-1/d) \ln T \quad (7)$$

Where T is the transmittance and d is the film thickness. The band gap was determined by extrapolating the linear region of $(\alpha h\nu)^2$ versus the photo energy. As shown in Figure 5, the optical band gap values decrease with the increase of Mn content. The red-shift of absorption edge, in other words, the reduction of band gap is similar to that

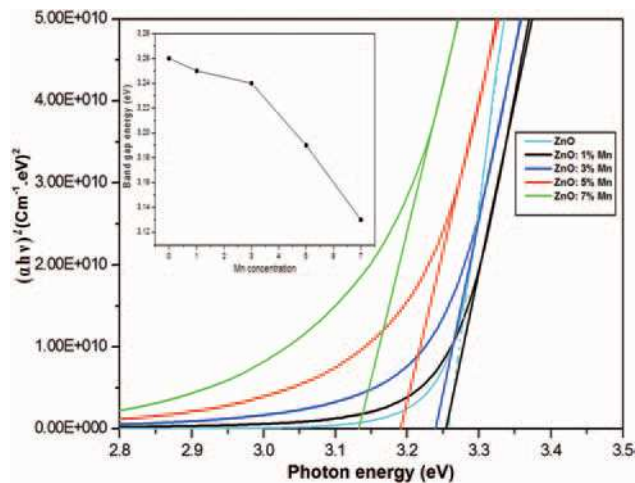


Fig. 5. The plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$) of undoped and manganese-doped ZnO thin films and their band-gaps.

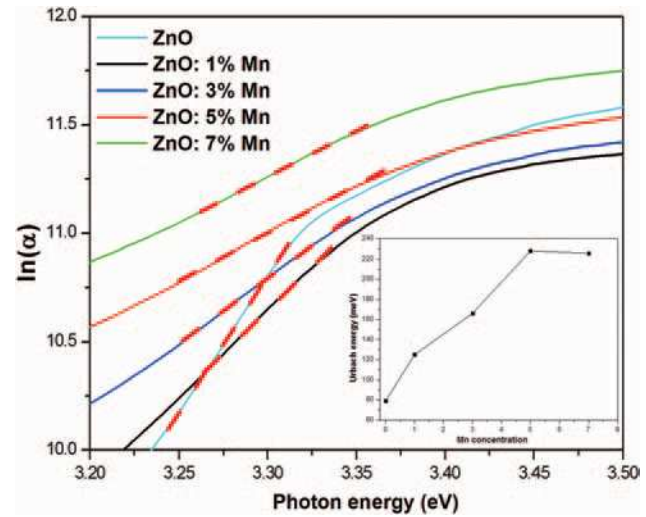


Fig. 6. $\ln(\alpha)$ versus $(h\nu)$ plots of the manganese-doped ZnO thin films; the inset shows the Urbach energy.

of Manganese or other elements doped ZnO thin films, for example Mn-doped ZnO by Singh et al.²² and by Kumar et al.,³ Co doped ZnO by Mahroug et al.⁴⁶ and Sr-doped ZnO by Pradeev Raj et al.⁴⁷ In the latter cases, authors have mentioned that the decrease in band gap with doping could be attributed to the $sp-d$ spin-exchange interaction between the band electrons and the localized d electrons of the dopant element. It is clearly noted that the defects and the strain induced in thin films and the changing in average crystallite size or morphology, by incorporation of metal dopant play an important role in modification of the band gap.^{30,44,48-51} In our study, the red-shift of absorption edge, or the reduction of band gap may originate from defects induced by Mn doping.²⁴ On the other hand, many research groups^{29,36,45,52} reported the blue shift of band gap in Mn doped ZnO. Near the absorption edge, the absorption coefficient α shows an exponential dependence on photon energy. In order to determine the Urbach energy E_u , the $\ln(\alpha)$ versus $(h\nu)$ was plotted as shown in Figure 6. The values of Urbach energy E_u were calculated from the slope of the linear portion of these curves by the relation:⁵³

$$\left[\frac{d(\ln \alpha)}{d(h\nu)} \right]^{-1} \quad (8)$$

The obtained values are shown in the inset of Figure 6. The Urbach energy increased with Manganese doping, where E_u gives information about the defects and disorder in the material.^{51,53,54}

3.4. Luminescence Properties

Photoluminescence is an effective technique for study the luminescence properties of thin films and different structural defects by identification of various recombination levels. Generally, the PL of Zinc Oxide exhibited one emission peak in the UV region and more emission

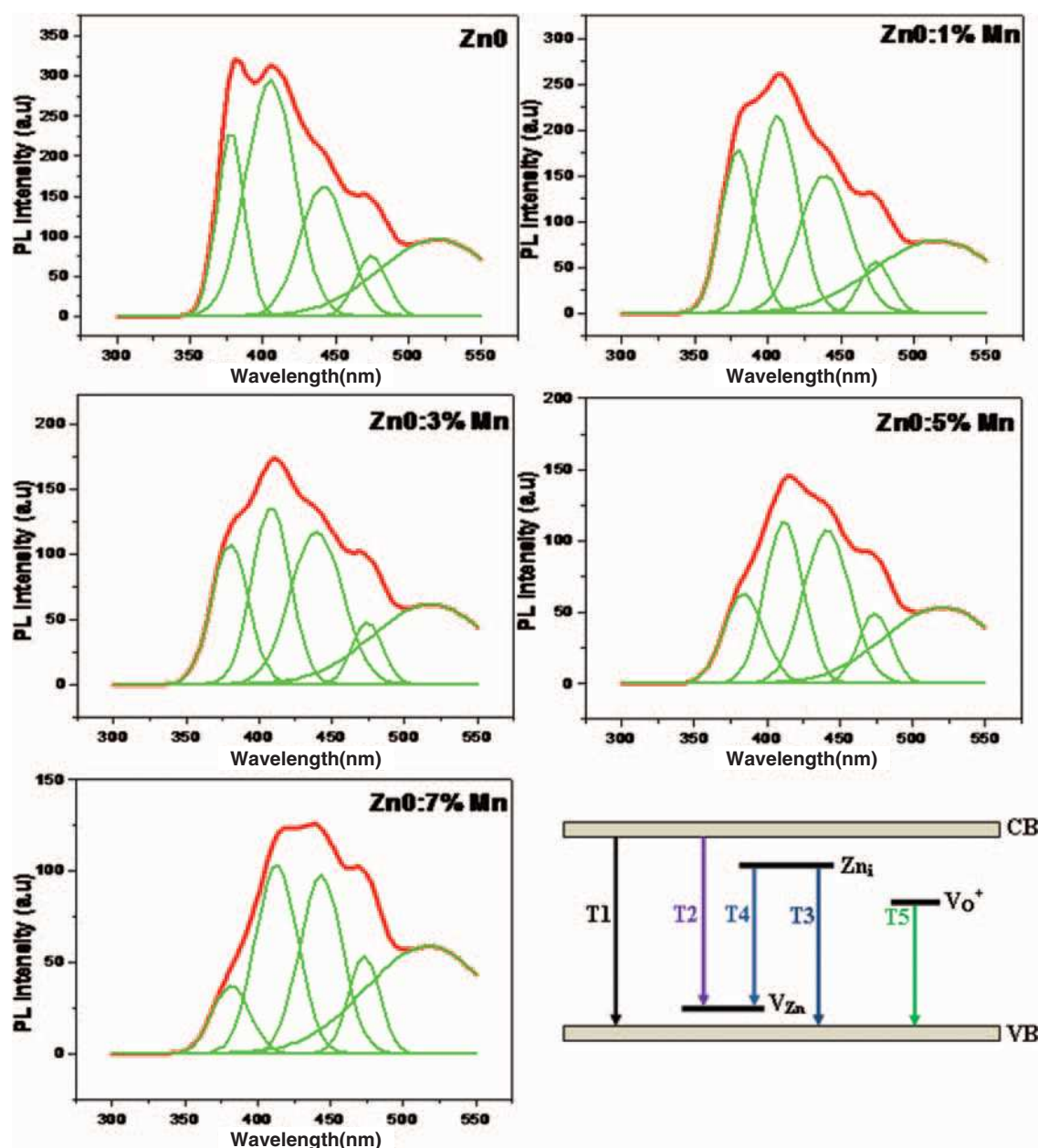


Fig. 7. Photoluminescence (PL) spectra (red lines) with deconvoluted Gaussian peaks (green lines) of undoped and manganese-doped ZnO thin films, and a schematic electronic level diagram proposed for ZnO thin films.

peaks in the visible region, which is attributed to exciton recombination and different defect states such as oxygen vacancy (V_O), zinc interstitials (Zn_i), oxygen interstitials (O_i), zinc vacancy (V_{Zn}), zinc antisite (O_{Zn}) and oxygen antisite (Zn_O). These defects, results in radiative recombination transitions between either valence or conduction band and defect levels or between defect and defect levels. Figure 7 shows the Photoluminescence spectra of pure and Manganese-doped ZnO thin films with deconvoluted Gaussian Peaks. It is clearly seen that for all deposited films, various emission peaks are observed at 377–382 nm, 408 nm, 440 nm, 474 nm and 519 nm, which are emitted in

UV, violet, blue and green region. In their previous study of Co-doped ZnO thin films prepared by sol–gel process,⁴⁶ the authors reported that the UV emission at 380 nm is originated from the exciton recombination corresponding to the near-band edge transition (NBE) of ZnO, and the emission peaks observed at 411 nm, 447 nm, 473 nm and 517 nm may be attributed to the energy of transition from CB to V_{Zn} , Zn_i to VB, ionized oxygen vacancies to VB and from Zn_i to O_i , respectively. By calculation of various defect state positions of ZnO thin films, Xu et al.⁵⁵ reported that the green emission was attributed to O_i , and O_{Zn} defects, and the blue emission to Zn_i . Sharma et al.⁵⁰

suggested in their study that the peaks centered at 440, 480 and 525 nm were attributed to Zinc vacancies (V_{Zn}), Zinc interstitial (Zn_i) and oxygen vacancies (V_O), respectively. Othman et al.³⁸ reported that the blue emission band centered at 430 nm and the green emission band centered at 515 nm were attributed to the recombination of trapped electrons at shallow levels of Zn_i with trapped holes at zinc vacancy (V_{Zn}) and the recombination of trapped electrons at singly ionized oxygen vacancy with a photo-generated hole, respectively. Yi et al.⁵⁶ demonstrated that the green emission at 515 nm was attributed to oxygen vacancies (V_O). Ovhal et al.⁴⁰ reported that the green emission bands were mainly due to the radial recombination of a photo generated hole with electron of the singly ionized oxygen vacancies. Kumar et al.⁵⁷ reported in their study that the hole in the VB and an electron in the Zn_i can be radiatively recombined to give emission about 405 nm and the recombination of hole in the V_O^{++} centre with an electron in the CB gives a green emission at 525 nm. In their study, Wang et al.⁵⁸ suggested that the blue emission peaks at 445 nm, 470 nm and a green emission around 510 nm were due to the emission of zinc interstitial, singly ionized oxygen vacancies and oxygen vacancies, respectively. Verma et al.³⁷ and Prasad et al.⁵⁹ reported that the emissions at 486 and 462 nm respectively were originated from Zn_i defects, where the electronic transition occurs from Zn_i to V_{Zn} states. In our study, schematic electronic level diagram proposed for ZnO thin films is presented in Figure 7, which includes the following transitions:

T1: between valence band VB and conduction band CB (exciton recombination corresponding to the near-band edge transition), give ultraviolet emission (377 nm).

T2: between conduction band CB and the zinc vacancies V_{Zn} level, give violet emission (408 nm).

T3: between zinc interstitials Zn_i level and valence band VB, give blue emission (440 nm).

T4: between zinc interstitials Zn_i level and zinc vacancies V_{Zn} level, give blue emission (474 nm).

T5: between singly ionized oxygen vacancies level and valence band VB, corresponding to green emission at 519 nm.

In addition, the PL emissions intensity reduces with increasing of Manganese doping. This is due to a non-radiative recombination process, where Mn doping leads to an increase in the non-radiative recombination centers by increasing in the density of defects.³⁵ Similar results were obtained for Mn-doped ZnO nanocrystals and thin films by Othman et al. and by Deepa et al.,^{25,38} Cu-doped ZnO nanoparticles by Prasad et al.,⁵⁹ Fe-doped ZnO nanoparticles by Ovhal et al.⁴⁰ and for Co-doped ZnO thin films by Mahroug et al.⁴⁶ Lang et al.¹² reported that the worse crystallization caused by Manganese doping is another reason for the decrease in PL emission intensity. On the other hand, the intensity ratio of UV peak to visible peak slightly decreased, indicating that the crystal quality of the films is

deteriorated by Manganese doping, which is confirmed by XRD. Moreover, the UV peak position slightly red-shifted with increase in Manganese doping concentration. These can be attributed to the red-shift in the band gap caused by defects induced by Manganese doping.²⁴ A similar red shift of UV emission with the increase of Mn concentration was reported by Sharma et al.³⁹ and by Xia et al.,⁶⁰ while some studies on Manganese doped ZnO^{12,36} reported that the UV emission blue shifted with increase in Mn doping. We also noted that the luminescence of manganese is not observed in our Mn-doped ZnO samples in range of wavelength up to 700 nm (spectra not presented in this paper), This may because that the Mn dopant probably doesn't substitute for Zn sites and increases the number of defects or favors secondary phase segregation.

4. CONCLUSION

In summary, Manganese-doped Zinc Oxide nanostructures thin films with different Mn concentration (0, 1, 3, 5 and 7%mol) were successfully synthesized on glass substrates by sol-gel spin coating technique. We investigated the effect of doping on the morphological, structural, optical and luminescence properties of ZnO thin films. The XRD results revealed that the films have hexagonal wurtzite structure with a preferred orientation along the *c*-axis. By incorporation of Mn, lattice parameters, strain, and residual stress were increased whereas average crystallite size was decreased to reach 10 nm. Atomic force microscope (AFM) images revealed the good uniformity for all the films, and surface roughness and average grain size were decreased with Mn content. Optical analysis revealed that the average transmittance of all films is above 80% in the visible range, and the optical band gap of ZnO films and Urbach energy were influenced by Mn doping. Ultraviolet, violet, blue and green emissions at 377–382, 408, 440, 474, and 519 nm respectively were observed in photoluminescence spectra. The UV peak position slightly red-shifted, and the PL emissions intensity was reduced with Manganese doping.

References and Notes

1. J. Y. Hou, Z. Mei, and X. Du, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 283001 (2014).
2. A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, and L. Guerbous, *Mater. Lett.* **134**, 248 (2014).
3. R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, and R. Thangavel, *Mater. Chem. Phys.* **145**, 237 (2014).
4. C. Abeda, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, and M. Ferid, *Appl. Surf. Sci.* **349**, 855 (2015).
5. K. Vijayalakshmi, A. Renitta, and K. Karthick, *Ceram. Int.* **40**, 6171 (2014).
6. S. H. Jeong, J. H. Park, and B. T. Lee, *J. Alloys Compd.* **617**, 180 (2014).
7. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).

8. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* 287, 1019 (2000).
9. S. Sain, J. Bhattacharjee, M. Mukherjee, D. Das, and S. K. Pradhan, *J. Alloys Compd.* 519, 112 (2012).
10. C. G. Jin, Y. Gao, X. M. Wu, M. L. Cui, L. J. Zhuge, Z. C. Chen, and B. Hong, *Thin Solid Films* 518, 2152 (2010).
11. C. Cheng, G. Xu, H. Zhang, Y. Luo, and Y. Li, *Mater. Lett.* 62, 3733 (2008).
12. J. Lang, Q. Han, C. Li, and J. Yang, *Appl. Surf. Sci.* 256, 3365 (2010).
13. Z. F. Wu, X. M. Wu, L. J. Zhong, B. Hong, W. M. Yang, T. Yu, J. J. He, and Q. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 256, 2259 (2010).
14. G. Srinivasan and J. Kumar, *J. Cryst. Growth* 310, 1841 (2008).
15. D. Shuang, X. X. Zhu, J. B. Wang, X. L. Zhong, G. J. Huang, and C. He, *Appl. Surf. Sci.* 257, 6085 (2011).
16. U. N. Maiti, P. K. Ghosh, S. Nandy, and K. K. Chattopadhyay, *Physica B* 387, 103 (2007).
17. S. Fabbiyola, L. J. Kennedy, A. A. Dakhel, M. Bououdina, J. J. Vijaya, and T. Ratnaji, *J. Mol. Struct.* 1109, 89 (2016).
18. L. R. Reddy, P. Prathap, Y. P. V. Subbaiah, K. T. R. Reddy, and J. Yi, *Solid State Sci.* 9, 718 (2007).
19. H. B. Ruan, L. Fang, G. P. Qin, F. Wu, T. Y. Yang, W. J. Li, and C. Y. Kong, *J. Alloys Compd.* 531, 77 (2012).
20. X. Ma and Z. Wang, *Microelectron. Eng.* 88, 3168 (2011).
21. J. Li, H. Fan, X. Chen, and Z. Cao, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 349, 202 (2009).
22. P. Singh, A. Kaushal, and D. Kaur, *J. Alloys Compd.* 471, 11 (2009).
23. S. A. Ahmed, *Results in Physics* 7, 604 (2017).
24. Y. Jiang, W. Wang, C. Jing, C. Cao, and J. Chu, *Mater. Sci. Eng. B* 176, 1301 (2011).
25. M. Deepa, N. Bahadur, A. K. Srivastava, P. Chaganti, and K. N. Sood, *J. Phys. Chem. Solids* 70, 291 (2009).
26. Z. B. Bahsi and A. Y. Oral, *Opt. Mater.* 29, 672 (2007).
27. K. Omri, J. El Ghoul, O. M. Lemine, M. Bououdina, B. Zhang, and L. El Mir, *Superlattices Microstruct.* 60, 139 (2013).
28. J. Iqbal, X. Liu, A. Majid, and R. Yu, *J. Supercond. Nov. Magn.* 24, 699 (2011).
29. D. Hu, X. Liu, S. Deng, Y. Liu, Z. Feng, B. Han, Y. Wang, and Y. Wang, *Physica E* 61, 14 (2014).
30. P. Kumar, B. K. Singh, B. N. Pal, and P. C. Pandey, *Appl. Phys. A* 122, 740 (2016).
31. M. Xin, L. Z. Hu, D. P. Liu, and N. S. Yu, *Superlattices Microstruct.* 74, 234 (2014).
32. Y. Caglar, *J. Alloys Compd.* 560, 181 (2013).
33. W. Chen, J. Wang, and M. Wang, *Vacuum* 81, 894 (2007).
34. D. Fang, K. Lin, T. Xue, C. Cui, X. Chen, P. Yao, and H. Li, *J. Alloys Compd.* 589, 346 (2014).
35. H. B. Ruan, L. Fang, D. C. Li, M. Saleem, G. P. Qin, and C. Y. Kong, *Thin Solid Films* 519, 5078 (2011).
36. J. H. Li, D. Z. Shen, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, B. S. Li, Y. M. Lu, Y. C. Liu, and X. W. Fan, *J. Lumin.* 122, 352 (2007).
37. K. Verma, B. Chaudhary, V. Kumar, V. Sharma, and M. Kumar, *Vacuum* 117, 1 (2017).
38. A. A. Othman, M. A. Osman, E. M. M. Ibrahim, Manar A. Ali, and A. G. Abd-Elrahim, *Mater. Sci. Eng. B* 219, 1 (2017).
39. R. K. Sharma, S. Patel, and K. C. Pargaien, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3, 035005 (2012).
40. M. M. Ovhal, A. S. Kumar, P. Khullar, M. Kumar, and A. C. Abhyankar, *Mater. Chem. Phys.* S0254-0584, 30263 (2017).
41. A. Aravind, M. K. Jayaraj, M. Kumar, and R. Chandra, *Mater. Sci. Eng. B* 177, 1017 (2012).
42. X. Yan, D. Hu, H. Li, L. Li, X. Chong, and Y. Wang, *Physica B* 406, 3956 (2011).
43. R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, and R. Thangavel, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16, 9667 (2016).
44. M. A. Islam, K. S. Rahman, F. Haque, N. A. Khan, M. Akhtaruzzaman, M. M. Alam, H. Ruslan, K. Sopian, and N. Amin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15, 9184 (2015).
45. C. T. That, M. Foley, M. R. Phillips, T. Tsuzuki, and Z. Smith, *J. Alloys Compd.* 522, 114 (2012).
46. A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, and L. Guerbous, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 25, 4967 (2014).
47. K. P. Raj, K. Sadaiyandi, A. Kennedy, and R. Thamizselvi, *Mater. Chem. Phys.* 183, 24 (2016).
48. B. C. Mohanty, Y. H. Jo, D. H. Yeon, I. J. Choi, and Y. S. Cho, *Appl. Phys. Lett.* 95, 062103 (2009).
49. T. P. Rao, M. C. S. Kumar, S. A. Angayarkanni, and M. Ashok, *J. Alloys Compd.* 485, 413 (2009).
50. B. K. Sharma, N. Khare, and M. Kumar, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 8424 (2010).
51. S. Benramache, H. B. Temam, A. Arif, and A. Guettaf, *Optik* 125, 1816 (2014).
52. A. K. Singh, G. S. Thool, P. R. Bangal, S. S. Madhavendra, and S. P. Singh, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 9383 (2014).
53. M. Shaban and A. M. ElSayed, *Mater. Sci. Semicond. Process* 39, 136 (2015).
54. Y. Kim and J. Y. Leem, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16, 5186 (2016).
55. P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi, F. Q. Xu, and H. B. Pan, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 199, 286 (2003).
56. X. Y. Yi, C. Y. Ma, F. Yuan, N. Wang, F. W. Qin, B. C. Hu, and Q. Y. Zhang, *Thin Solid Films* 636, 339 (2017).
57. V. Kumar, V. Kumar, S. Som, A. Yousif, N. Singh, O. M. Ntwaeaborwa, A. Kapoor, and H. C. Swart, *J. Colloid Interface Sci.* 428, 8 (2014).
58. Y. Wang, X. Zhao, L. Duan, F. Wang, H. Niu, W. Guo, and A. Ali, *Mater. Sci. Semicond. Process* 29, 372 (2015).
59. N. Prasad and B. Karthikeyan, *Vacuum* S0042-207X, 30040 (2017).
60. C. Xia, C. Hu, Y. Tian, B. Wan, P. Chen, and J. Xu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 10506 (2011).

Structural, Optical and Luminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating Method: Effect of Precursor Concentration

R. Amari^{1,2**}, A. Mahroug^{1,2}, A. Boukhari^{1,2}, B. Deghfel^{1,2}, N. Selmi³

¹Laboratory of Materials Physics and Its Applications, Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Mohamed Boudiaf, M'sila 28000, Algeria

²Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Mohamed Boudiaf, M'sila 28000, Algeria

³Nuclear Research Center of Birine, Ain Oussera Box 180, Algeria

(Received 25 July 2017)

Transparent zinc oxide (ZnO) thin films are fabricated by a simple sol-gel spin-coating technique on glass substrates with different solution concentrations (0.3–1.2 M) using zinc acetate dehydrate $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ as precursor and isopropanol and monoethanolamine (MEA) as solvent and stabilizer, respectively. The molar ratio of zinc acetate dehydrate to MEA is 1.0. X-ray diffraction, ultraviolet-visible spectroscopy and photoluminescence spectroscopy are employed to investigate the effect of solution concentration on the structural and optical properties of the ZnO thin films. The obtained results of all thin films are discussed in detail and are compared with other experimental data.

PACS: 68.55.ag, 78.66.–w, 78.55.Et

DOI: 10.1088/0256-307X/35/1/016801

Recently, zinc oxide (ZnO) has been actively investigated in several applications such as solar cells,^[1] gas sensors,^[2] photocatalysts,^[3] light-emitting diodes,^[4,5] transparent electrodes,^[6] owing to its remarkable properties. ZnO has direct energy band gap (3.37 eV) and large exciton binding energy (60 meV) at room temperature, and it is inexpensive, nontoxic and abundant. Nowadays, there are many methods to prepare ZnO thin films such as spray pyrolysis,^[7,8] pulsed laser deposition,^[9,10] molecular beam epitaxy (MBE),^[11] rf magnetron sputtering,^[12] metal organic chemical vapor deposition (MOCVD),^[13] photo-assisted atomic layer deposition^[14] and sol-gel technique.^[15,16] The sol-gel technique is used in the present work for several reasons such as low-cost procedure, uniform film thickness and large deposition areas.

Many results have shown that the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films have a strong dependence on concentration of precursor. However, there are still many differences among them. For example, Xu *et al.*^[17] found that a low concentration (0.1–0.5 M) is favorable for obtaining ZnO thin films oriented on high *c*-axes having an excellent crystalline quality, which also possesses high transmittance in the visible range. Later, a sol concentration of 0.6 was suggested by Kim *et al.*^[18] in their study within the range of 0.3–1.3 M, to be the optimal value for growing ZnO thin films on FTO substrates.

The main goal of this study is to investigate the effect of solution concentration, especially slightly higher ones (0.3–1.2 M), which are seldom considered, on the structural and optical properties of the ZnO thin films synthesized on glass substrates by the sol-gel spin-coating technique after adjusting its parameters of elaboration. In addition, the mechanism of the UV and visible emissions is also discussed from the

viewpoint of the structural change of the ZnO thin films.

Experimentally, the sol-gel spin coating method was used to prepare ZnO thin films grown on glass substrates. Isopropanol was used as a solvent to prepare solutions by zinc acetate dehydrate $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ and monoethanolamine (MEA) was added as a stabilizer such that the molar ratio of zinc acetate dehydrate to MEA was fixed at 1 in a 25 mL solution. The precursor concentrations were 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 and 1.2 M. The solutions were stirred at 65°C for 2 h to obtain clear and homogeneous solutions and then aged at room temperature for 24 h. Before the deposition process, the glass substrates were cleaned in ethanol and acetone for 10 min each by using an ultrasonic cleaner and then washed with deionized water and dried. The solution was deposited on a glass substrate at a rate of 2800 rpm for 30 s. To evaporate the solvent and remove organic residuals completely, the films were then preheated in a furnace at 250°C for 10 min. This process (coating and preheating) was repeated 15 times. Then, the films were annealed at 500°C for 60 min under ambient air.

The structural properties of the ZnO thin films were characterized by an x-ray diffractometer (XRD) (Bruker 8 Advance) with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Photoluminescence (PL) measurements at room temperature were carried out using a spectrofluorimeter (Perkin Elmer LS 50B) as an excitation source at 325 nm. The optical transmission spectra were measured using an ultraviolet-visible (UV-vis) spectrophotometer (UV-3101 PC-Shimadzu) in the wavelength region of 300–800 nm.

We begin with displaying the x-ray diffraction (XRD) patterns of the ZnO thin films prepared with

**Corresponding author. Email: a.lamari28@gmail.com
© 2018 Chinese Physical Society and IOP Publishing Ltd

concentrations of 0.3–1.2 M (Fig. 1). The peaks are identified as (100), (002), (101), (102), (110), (103) and (112) reflection planes for a polycrystalline hexagonal wurtzite structure (JCPDS 75-0576).^[8] It was observed that the intensity of all peaks increases with the solution concentration.

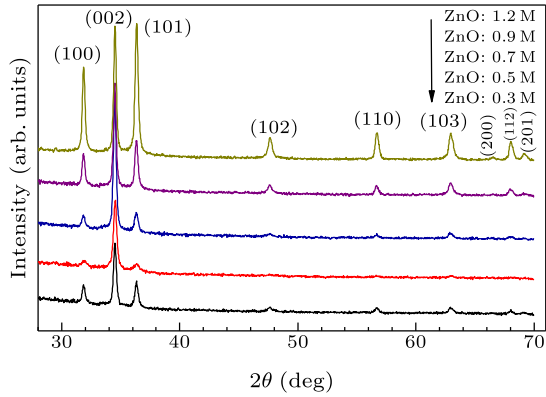


Fig. 1. XRD patterns for ZnO thin films with different sol concentrations.

In addition, the lattice parameters $a = b$ and c of the samples are calculated using

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

where h , k and l are Miller's indices, θ is the diffraction angle, and λ is the incident wave-length of the Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The values of lattice parameters are listed in Table 1. Our values are very close to the experimental ones with a relative deviation up to 0.49% for $a = b$ and 0.13% for c in the worst case.

Table 1. Lattice parameters of ZnO films deposited at various precursor concentrations. C : sol concentration.

C (M)	$a = b$ (Å)		c (Å)	
	Present	Exp.	Present	Exp.
0.3	3.250	3.254 ^[19]	5.205	5.208 ^[19]
0.5	3.249	3.233 ^[20]	5.204	5.210 ^[20]
0.7	3.247	3.261 ^[20]	5.203	5.210 ^[20]
0.9	3.246		5.202	
1.2	3.244		5.2006	
Bulk(JCPDS 75-0576) ^[8]		3.242	5.194	

Also, the preferential orientation was characterized using the texture coefficient $TC_{(hkl)}$ estimated from^[21–24]

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \left[\frac{1}{N} \sum_1^N \left(\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right) \right]^{-1},$$

where N , $I_{0(hkl)}$ are $I_{(hkl)}$ the number of diffraction peaks, the intensity of the standard powder diffraction peak and the measured relative intensity of a diffraction peak, respectively. Here $TC_{(hkl)} = 1$ indicates a sample with randomly oriented crystallite, while values higher than 1 indicate the abundance of crystallites in a given (hkl) direction. Furthermore, values

between 0.00 and 1.00 indicate the lack of grains oriented in the considered direction. The calculated values of $TC_{(hkl)}$ for all peaks are given in Fig. 2. It can be seen that the highest $TC_{(hkl)}$ value is in the (002) plane for all ZnO thin films. This does mean that all prepared films with different concentrations have a preferred growth orientation along c -axis, i.e., the (002) plane. In addition, these results indicate that the degree of c -axis orientation for the ZnO thin films depends on the sol concentration. Moreover, the highest values of TC for the main peak (002) of the ZnO thin films obtained from sol concentrations greater than 0.7 M display a tendency to decrease from 4.00 to 2.02, whereas it exhibits an upward trend when the sol concentration increases from 0.3 to 0.7 M. Consequently, the higher value of texture coefficient at 0.7 M concentration reveals a better crystallinity of thin film.

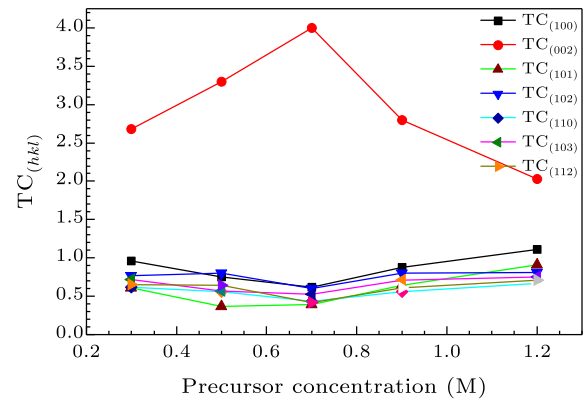


Fig. 2. Variation of texture coefficient ($TC_{(hkl)}$) values of ZnO films at various sol concentrations.

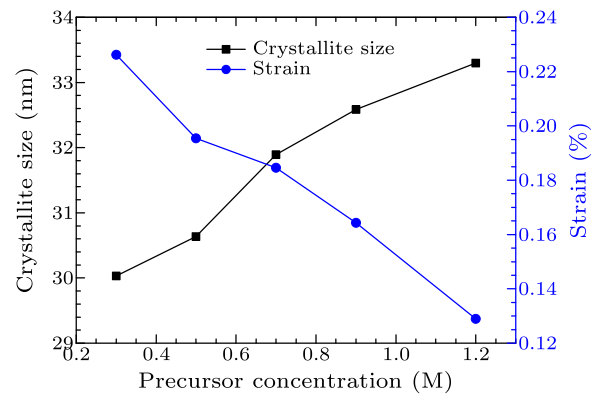


Fig. 3. Strain and crystallite size of the ZnO thin films at various sol concentrations.

The full width at half maximum (FWHM) of a given diffraction peak in the XRD pattern is used to calculate the average crystallite size of the ZnO thin films from the Debye Scherrer formula^[18]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

where k is a constant taken as 0.9, λ is the x-ray wavelength ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), β is the full width at half max-

imum (FWHM), and θ is the Bragg angle. The crystallite size of the ZnO thin films using the (002) peak is then presented in Fig. 3.

In addition, the following formula is used to calculate the strain (ε_{zz}) values,^[25,26]

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100\%,$$

where c and c_0 are the lattice parameters of the strained films calculated from the x-ray diffraction data and the unstrained lattice parameter of bulk ZnO,^[8] respectively. The obtained values of c -axis strain are also depicted together with the crystallite size of the ZnO thin films in Fig. 3. It was observed that the crystallite size values for the ZnO thin films increases with the precursor molar concentration, which leads to the increase of the probability of more solute to be gathered together forming a grain, due to the electrostatic interaction between the solute particles.^[15] Furthermore, the calculated values of the crystallite size vary slightly in the range of 30.03–33.43 nm, which are comparable with those found by Malek *et al.*^[25] In contrast to the crystallite size tendency, the values of c -axis strain decrease with the increasing precursor molar concentration due to the existence of the more relaxed films.^[15,25,27]

Next, we investigate the optical transmittance spectra of thin films in the wavelength range of 300–800 nm at room temperature, which are presented in Fig. 4. From Fig. 4, it can be observed that the average transmittance in the visible region is larger than 85% for most films (except for 0.9 and 1.2 M), indicating that the films are transparent in this region. Furthermore, our values of average transmittance are tabulated in Table 2 together with those of other works,^[17,22,25,28–30] which are close to one another. The reported values decrease generally with the increasing ZnO sol concentrations from 0.3 M to 1.2 M. There are many factors that affect the transmittance of thin films such as film thickness, density of grain boundary and surface roughness.^[17] Here the variation of the crystallite size is not appreciable (from

30 to 33.5 nm) to observe its effect on the transmittance of thin films. In addition, it is well known that the film thickness would increase with the solution concentration,^[17,23,30] which may affect the scattering of light and then the transmittance. On the other hand, the transmission decreases sharply for all films near the ultraviolet region due to the band gap absorption.

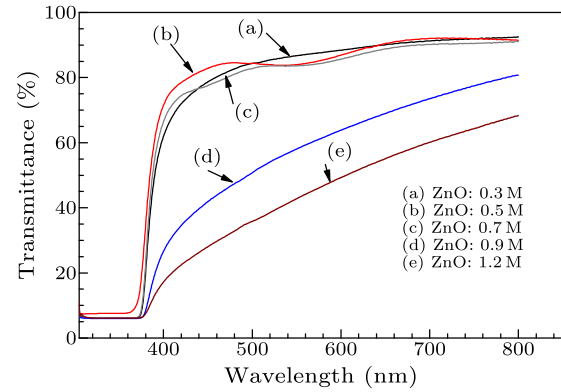


Fig. 4. Transmittance spectra of the ZnO thin film at various sol concentrations.

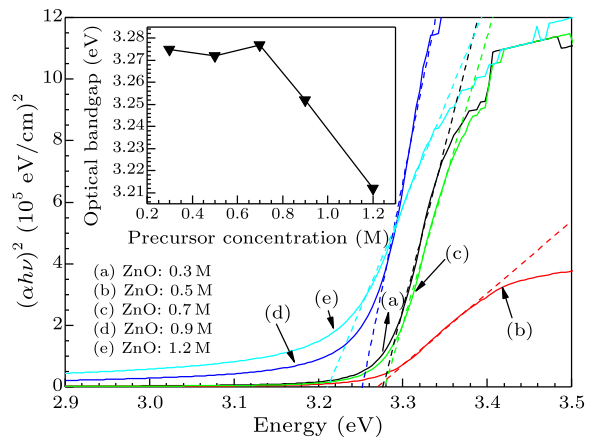


Fig. 5. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$). The inset shows the variation in the optical band-gap energy of ZnO film with different sol concentrations.

Table 2. Transmittance and bandgap of ZnO films deposited at various precursor concentrations.

ZnO concentration (M)	Transmittance (%)		Band gap (eV)			
	Present	Exp.	Present		Exp.	
0.3	~ 86%	~ 87% ^[28]	3.275	3.06 ^[28]	3.288 ^[17]	3.297 ^[30]
0.5	~ 86%	~ 85% ^[29]	3.272	3.269 ^[29]	3.284 ^[17]	3.297 ^[30]
0.7	~ 85%	~ 80% ^[28]	3.277	3.298 ^[28]	3.279 ^[17]	3.279 ^[30]
0.9	~ 61%	~ 76% ^[30]	3.252			3.271 ^[30]
1.0		~ 75% ^[25]		3.266 ^[25]	3.279 ^[17]	3.281 ^[22]
1.2	~ 47%		3.212			

The absorption coefficient α is determined from the transmittance measurements using Lambert's law^[18]

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln(1/T),$$

where T is the transmittance, and t is the thickness of the film. Then, the band gap E_g is evaluated using

the Tauc equation^[21]

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g),$$

where α is the absorption coefficient, C is a constant, and $h\nu$ is the photon energy. Figure 5 shows $(\alpha h\nu)^2$ versus the photon energy $h\nu$. From the inset of Fig. 5,

the optical band gap is seen to vary slightly when the sol concentration is increased from 0.3 to 0.7 M, while it decreases sharply from 3.277 to 3.212 eV for precursor concentration higher than 0.7 M. This may be due to the change in the strain and the growth of the ZnO thin films along the *c*-axis. Furthermore, our results of the optical band gap (Table 2) vary within the reported values.^[17,22,25,28–30]

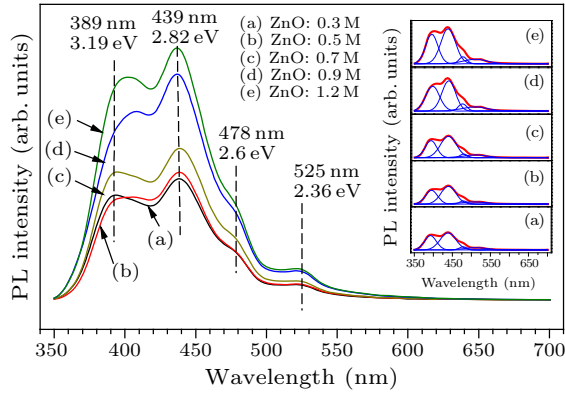


Fig. 6. PL spectra of the ZnO thin films with different sol concentrations.

Finally, we investigate the effect of the precursor concentration on the PL properties of the ZnO thin films. Figure 6 shows the PL spectra of ZnO thin films for different precursor concentrations. To analyze the contribution caused by various defects' PL spectra of the films, experimental data are fitted by multi-peak Gaussian shape. The fitting results are shown in the inset of Fig. 6. It can be seen that the

PL spectra present near-band-edge (NBE) emission for all thin films, which is assigned to the recombination of free excitons.^[22,30] Moreover, the intensity of the NBE emission peak increases and shifts slightly from 389 nm to 397 nm with the increasing precursor concentration. These results confirm the evolution of the band gap affected by the strain. More visible emission peaks are observed at 439 nm (2.83 eV), 478 nm (2.6 eV) and 525 nm (2.36 eV) for all thin films. Their intensities increase with the increasing solution concentration. Although the origin of these emissions has not been decisively understood,^[30–32] Table 3 summarizes the visible emission peaks and their origins as reported by other researchers.^[17,19,29,33–44] This may give more insights to the suggested origins of different peaks in the visible emission region. Combining these results and analyses, a schematic view of the proposed energy band diagram is presented in Fig. 7 for ZnO thin films.

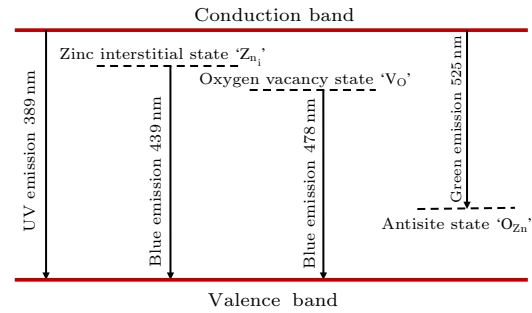


Fig. 7. Schematic view of the proposed energy band diagram.

Table 3. Visible emission peaks and their origin as reported by other researchers.

Region	Emission peak at nm (eV)	Origin	References
Blue	439 (2.82)	Electron transition from the interstitial Zn to the top of the valence band	Ref. [19]
	466 (2.66) and 472 (2.62)	Zn interstitial defects lead to the blue emission	Ref. [17]
	445 (2.79)	Oxygen vacancies V_O	Ref. [30]
	475 (2.61)	Zinc interstitial Zn_i	Ref. [30]
	468 (2.64)	Transition from bottom of the conduction band to oxygen related defects (oxygen vacancies or oxygen interstitials)	Ref. [34]
	486 (2.55)	The blue emission is mainly associated with Zn vacancy and Zn interstitial	Ref. [35]
	434 (2.85)	Caused by intrinsic defects and donor-acceptor pair recombination	Ref. [36]
	459 (2.7)	Electron transition from Zn_i to the V_{Zn}	Ref. [37]
	446 (2.78)	Electron transition from the shallow donor level of V_O and Zn_i to the valence band	Ref. [38]
	449 (2.76)	The formation of V_O^+ centers	Ref. [39]
Green	495 (2.50)	Oxygen vacancy	Ref. [44]
	521 (2.38)	Oxygen vacancies in ZnO	Ref. [19]
	510 (2.43)	The presence of ionized oxygen vacancies and zinc interstitial in ZnO matrix	Ref. [40]
	520 (2.38)	O_{Zn}	Ref. [44]
	521 (2.38)	Transition from conduction band to oxide antisite defects O_{Zn}	Ref. [39]
	521 (2.38)	The emission is mainly associated with Zn vacancy and Zn interstitial	Ref. [35]
	525 (2.36)	Due to the presence of singly occupied oxygen vacancy	Ref. [42]
	533 (2.32)	The oxygen vacancies-related defects	Ref. [43]
	558 (2.22)	The formation of V_O^{++} centers	Ref. [39]

It is assumed that the sharp and high intensity peak around 439 nm (2.83 eV), in blue region, may be attributed to the transition of electron from interstitial Zn_i to the valence band, and the second blue emission, around 478 nm (2.6 eV), may be originated from the electron transition from the level of the ionized oxygen vacancies to the valence band. The samples also show a green emission with a peak centered at 525 nm (2.36 eV), which has been attributed by some researchers to the transition from conduction band to the O_{Zn} level.

In summary, the structural and optical properties of ZnO thin films grown on glass substrates using the sol-gel spin-coating method have been found to be influenced by the precursor concentrations. The obtained results show that all samples have a polycrystalline hexagonal wurtzite structure and are preferentially oriented along the (002). Moreover, the higher values of texture coefficient at 0.7 M concentration reveal a high crystallinity of the thin film. The optical band gap varies slightly when the sol concentration is increased from 0.3 to 0.7 M, while it decreases monotonously for precursor concentration higher than 0.7 M. In addition, the transmission spectra exhibit a high transparency in the visible region at sol concentrations below 0.7 M. A UV emission is observed, which might be originated from exciton recombination. The samples also show three visible emissions that could be due to defect emission in ZnO films.

References

- [1] Bhosle V, Prater J T, Yang F, Burk D, Forrest S R and Narayan J 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 023501
- [2] Shishiyau S T, Shishiyau T S and Lupan O I 2005 *Sens. Actuators B* **107** 379
- [3] Maeda K, Takata T, Hara M, Saito N, Inoue Y, Kobayashi H and Domen K 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 8286
- [4] Cao H T, Sun C, Pei Z L, Wang Y and Wen L S 2004 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **15** 169
- [5] Kim H, Horwitz J S, Kim W H, Mäkinen A J, Kafafi Z H and Chrisey D B 2002 *Thin Solid Films* **420–421** 539
- [6] Choi K, Kim J, Lee Y and Kim H 1999 *Thin Solid Films* **341** 152
- [7] Gaikwad R S, Jagdale S B and Pol P B 2014 *Asian J. Multidiscip. Stud.* **2** 109
- [8] Prasada Rao T and Santhoshkumar M C 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 4579
- [9] Günster J, Görke R, Heinrich J G and Souda R 2001 *Appl. Surf. Sci.* **173** 76
- [10] Vishnoi S, Kumar R and Singh B P 2014 *J. Intense Pulsed Lasers Appl. Adv. Phys.* **4** 35
- [11] Kato H, Sano M, Miyamoto K and Yao T 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** L1002
- [12] Menon R, Sreenivas K and Gupta V 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 094903
- [13] Pagni O, James G R and Leitch A W R 2004 *Phys. Status Solidi C* **1** 864
- [14] Yamamoto Y, Saito K, Takahashi K and Konagai M 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **65** 125
- [15] Dutta M, Mridha S and Basak D 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 2743
- [16] Caglar Y, Caglar M and Ilcan S 2012 *Curr. Appl. Phys.* **12** 963
- [17] Xu L, Zheng G, Miao J and Xian F 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 7760
- [18] Kim Y and Leem J Y 2016 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16** 5186
- [19] Baneto M, Enesca A, Lare Y, Jondo K, Napo K and Duta A 2014 *Ceram. Int.* **40** 8397
- [20] Tazerout M, Chelouche A, Touam T, Djouadi D, Boudjouan F, Khodja S, Ouhenia S, Fischer A and Boudrioua A 2014 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **67** 10502
- [21] Mahroug A, Boudjadar S, Hamrit S and Guerbous L 2014 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **25** 4967
- [22] Kim I, Kim Y, Nam G, Kim D, Park M, Kim H, Lee W and Leem J Y 2014 *J. Korean Phys. Soc.* **65** 480
- [23] Saleem M M, Fang L, Ruan H B, Wu F, Huang Q L, Xu C L and Kong C Y 2012 *Int. J. Phys. Sci.* **7** 2971
- [24] Lupan O, Chowb L, Shishiyau S, Monacoc E, Shishiyau T, Sontea V, Roldan Cueny B, Naitabdi A, Park S and Schulte A 2009 *Mater. Res. Bull.* **44** 63
- [25] Malek M F, Mamat M H, Sahdan M Z, Zahidi M M, Khussaimi Z and Mahmood M R 2013 *Thin Solid Films* **527** 102
- [26] Raoufi D and Raoufi T 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 5812
- [27] Mridha S and Basak D 2007 *Mater. Res. Bull.* **42** 875
- [28] Brien S O, K Koh L H and Crean G M 2008 *Thin Solid Films* **516** 1391
- [29] Nagayasamy N, Gandhimathination S and Veerasamy V 2013 *Open J. Metal* **3** 8
- [30] Liu J, Zhao X, Duan L, Cao M, Guan M and Guo W 2013 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **24** 4932
- [31] Lee G H, Yamamoto Y, Kourogi M and Ohtsu M 2001 *Thin Solid Films* **386** 117
- [32] Cheng T X W, Wu P and Zou X 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 54311
- [33] Zeng W P C B, Duan G T, Li Y, Yang S K and Xu X X 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 561
- [34] Gayen R N, Sarkar K, Hussain S, Bhar R and Pal K 2011 *Indian J. Pure Appl. Phys.* **49** 470
- [35] Li Y, Xu L, Li X, Shen X and Wang A 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 4543
- [36] Chand P, Gaur A, Kumar A and Kumar U 2014 *Ceram. Int.* **40** 11915
- [37] Zhang Q P W D H and Xue Z Y 2002 *J. Phys. D* **35** 2837
- [38] Wei X Q, Man B Y, Liu M, Xue C S, Zhuang H Z and Yang C 2007 *Physica B* **388** 145
- [39] Karthikeyan B and Pandiyarajan T 2010 *J. Lumin.* **130** 2317
- [40] Petersen J, Brimont, Gallart M, Cregut O, Schmerber G, Gilliot P, Honerlage B, Bouillet C U, Rehspringer J L, Leu-vrey C, Colis S, Slaoui A and Dinia A 2009 *Microelectron. J.* **40** 239
- [41] Sagar P, Shishodia P K, Mehra R M, Okada H, Wakahara A and Yoshida A 2007 *J. Lumin.* **126** 800
- [42] Karmakar R, K Neogi S, Banerjee A and Bandyopadhyay S 2012 *Appl. Surf. Sci.* **263** 671
- [43] Liu Y, Zhang H, An X, Gao C, Zhang Z and Zhou J 2010 *J. Alloys Compd.* **506** 772
- [44] Djuricic A B, Ng A M C and Chen X Y 2010 *Prog. Quantum Electron.* **34** 191

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/336398110>

Effects of Mn doping on the structural, morphological, electronic and optical properties of ZnO thin films by sol-gel spin coating method: An experimental and DFT+U study

Article · October 2019

DOI: 10.1016/j.physb.2019.411766

CITATIONS

0

READS

55

6 authors, including:



Amari Rabie

Université de M'sila

6 PUBLICATIONS 12 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Deghfel Bahri

University of M'sila -Algeria

47 PUBLICATIONS 161 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Abdelhafid Mahroug

Université de M'sila

12 PUBLICATIONS 82 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Ahmad Azmin Mohamad

Universiti Sains Malaysia

113 PUBLICATIONS 1,457 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

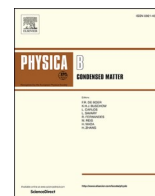
Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Aqueous Lithium Batteries [View project](#)



Aligned CNT growth and its application as supercapacitor [View project](#)



Effects of Mn doping on the structural, morphological, electronic and optical properties of ZnO thin films by sol-gel spin coating method: An experimental and DFT+U study

R. Amari^{a,b}, B. Deghfel^{a,*}, A. Mahroug^{a,b}, Ahmad Azmin Mohamad^{c,d}, A. Boukhari^{a,b}, N. Selmi^e

^a Department of Physics, Faculty of Sciences, University of M'sila, Algeria

^b Department of Mechanical Engineering, Faculty of Technology, University of M'sila, Algeria

^c School of Materials and Mineral Resources Engineering, Universiti Sains Malaysia, 14300, Nibong Tebal, Penang, Malaysia

^d Ionics Materials and Devices (iMADE) Research Laboratory, Institute of Science, Universiti Teknologi MARA, 40450 Shah Alam, Malaysia

^e Nuclear Research Center of Birine, Box 180, Ain Oussera, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

DFT+U
Supercell model
Sol-gel spin coating method
Mn-doped ZnO thin films
Substitutional method

ABSTRACT

The structural, electronic and optical properties of Mn-doped ZnO thin films were studied using density functional theory (DFT) with Hubbard U method. Supercell model and substitutional method were employed to achieve the considered doping concentrations (x). Antiferromagnetic phase of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x = 0.125$) structure was adopted at different geometry configurations. On the other hand, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x = 7, 10$ and 12.5) thin films, with good uniformity, were fabricated using sol-gel spin coating technique. Both grain size and surface roughness were decreased with x , leading to the decrease of the average transmittance. Calculations revealed that Mn atoms tend to be close to each other around the O atom. Besides, Mn3d states were found to be rarely distributed around Fermi level. Furthermore, Mulliken analysis demonstrated the coexistence of both ionic and covalent bonding. Both materials presented a similar behavior for optical properties with a slight shift toward the lower energy by increasing x .

1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a II–VI wide band-gap (3.37 eV) compound semiconductor that has received considerable attention because of the wide range of its technological applications such as sensors, optoelectronics, spintronics, photocatalysts, light-emitting diodes and solar cells [1–7]. Previous experimental and theoretical studies have demonstrated that the transition metal (TM) atoms prefer to substitute the Zn atoms and the TM-doped materials exhibit magnetic order [8–10]. The Mn ferromagnetic element was widely used in doping II–IV-based hosts, like Mn–ZnO compound [11–15]. Furthermore, some studies [12,15] demonstrated that the Mn–Mn interaction is dominated by antiferromagnetic (AFM) coupling. Due to its use in spintronics, TM-doped ZnO has been considered one of the most promising diluted magnetic semiconductor (DMS) material. This process presents a feasible means to adjust the band gap, which is increased at higher Mn concentration, approaching then the band gap of MnO (4.2 eV) [16]. The tuning of the

band gap allows DMS to be used as light emitters and UV detectors [16].

The first-principles and pseudopotentials method based on density functional theory (DFT), have been successfully applied to accurately predict the ground state properties of material systems. However, this conventional approach cannot efficiently describe the localization of strongly correlated d and f electrons of transition materials [17,18]. Moreover, the DFT–LDA + U approach [3,17] can significantly improve the calculation including transition metal localization.

Various techniques have been used to prepare ZnO thin films such as chemical vapor deposition (CVD) [19], magnetron sputtering [20], pulsed laser deposition (PLD) [21], metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) [22] and sol-gel process [23–29]. Because of its simplicity, low cost, safety, large area deposition, controllability of compositions and uniformity of thickness, the sol-gel method has attracted much attention.

The aim of this study is to investigate experimentally and theoretically, the structural, morphological, electronic and optical properties of

* Corresponding author.

E-mail addresses: bahri.deghfel@univ-msila.dz, b_deghfel@yahoo.fr (B. Deghfel).

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411766>

Received 21 April 2019; Received in revised form 2 October 2019; Accepted 9 October 2019

Available online 9 October 2019

0921-4526/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Mn-doped ZnO materials. The DFT-LDA + U approach was used to calculate the theoretical properties of the titled materials. The deposited films were characterized by various techniques, such as, X-ray diffractometer (X'Pert PRO MPD X-ray diffractometer), Atomic Force Microscopy AFM (Model MFP-3D Classic Asylum Research) and Ultraviolet-visible (UV-vis) spectrophotometer (UV-3101 PC-Shimadzu). A comparison was made, wherever possible, between the obtained theoretical and experimental results.

2. Experimental details

Sol-gel spin coating method was used to prepare Mn-doped ZnO thin films on glass substrates. Zinc acetate dihydrate [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] and manganese acetate tetrahydrate [$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] were used as a starting material and dopant source, respectively. The Isopropanol was added as stabilizer. The molar ratio of the solvent (monoethanolamine; MEA) to metal ions was fixed at 1.0 and the concentration of metal ions was 0.7 M. The Mn dopant concentration was chosen as 7%, 10% and 12.5 mol%. The solution was stirred at 65 °C for 2 h and then aged at room temperature for 24 h to make it clear and homogeneous. By using an ultrasonic cleaner, the glass substrate was cleaned in ethanol and acetone for 10 min, cleaned with deionized water and then dried. The solution was dropped onto the substrate at a rate of 2800 rpm for 30 s. The films were preheated in a furnace at 250 °C for 10 min to evaporate the solvent and remove the organic residuals. The process of coating and preheating was repeated several times. The films were then annealed at 500 °C for 1.5 h.

An X-ray diffractometer XRD (X'Pert PRO MPD X-ray diffractometer) with Cu- α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) was used to characterize the structural properties of the ZnO thin films. Also, the optical transmission spectra were measured in the wavelength region of 350–800 nm, using an ultraviolet-visible (UV-vis) spectrophotometer (UV-3101 PC-Shimadzu). Besides, the surface morphology of the films was investigated by atomic force microscopy AFM (Model MFP-3D Classic Asylum Research).

3. Computational methods

In this work, first-principles calculations of structural, electronic and optical properties of Mn-doped ZnO materials ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$; $x = 6, 25, 12.5\%$) with wurtzite structure were performed using DFT as implemented in CASTEP code [30]. The $2 \times 2 \times 2$ ZnO supercell containing 32 atoms (Fig. 1a) is used and the substitutional method is adopted [8] to achieve the indicated concentrations. This choice is confirmed by Jin et al. [31], who shown that Mn atoms substitutionally replace Zn atoms and form cluster around the O atoms at high concentration. The exchange-correlation function is treated by the generalized gradient

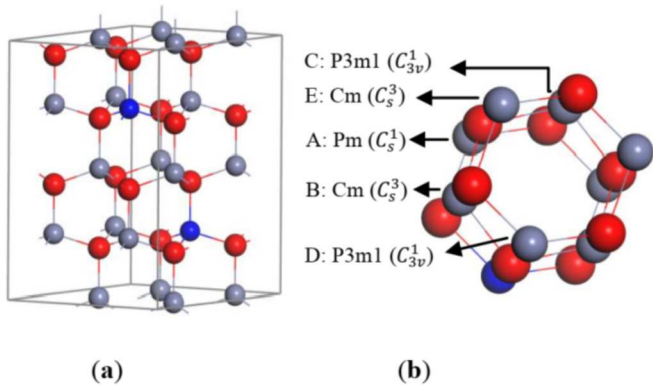


Fig. 1. Two Zn atoms (gray) are substituted by Mn atoms (blue) in $2 \times 2 \times 2$ ZnO supercell (a). Different geometry configurations for substitution of Zn by Mn (b). O atoms are in red.

approximation (GGA) in the scheme of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [32]. Also, the valence-electron configurations for the oxygen, zinc and manganese atoms are employed as $2s^2 2p^4$, $3d^{10} 4s^2$ and $3d^5 4s^2$, respectively. Moreover, the plane-wave ultrasoft pseudopotential method [33] based on density functional theory (DFT) was used to allow the present calculation to be performed with a cut-off kinetic-energy of 450 eV. The $7 \times 7 \times 4$ k-point grid was used over the first Brillouin zone sampling mesh. The optimization convergence for energy change, maximum force, maximum stress and maximum displacement were set at 5×10^{-6} eV/atom, 0.01 eV/Å, 0.02 GPa and 5.0×10^{-4} Å, respectively. Furthermore, the SCF convergence threshold is fixed at 5.0×10^{-7} eV per atom.

The semiempirical LDA + U approach [17] with effective Hubbard U values of 7 eV was employed to treat the transition metal of Zn 3d and Mn 3d electrons.

It is mentioned that the ground state of Mn-doped ZnO material was found to be antiferromagnetic state lower than its ferromagnetic state in energy for all configurations considered in the previous work of Zhao et al. [8]. In addition to the semiempirical LDA + U approach introduced in this study, we adopt the antiferromagnetic phase of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$; $x = 0.125$ in which two Zn atoms are substituted by two Mn atoms at five different geometry configurations; the first Mn atom (blue-bottom, noted as 1) is fixed and the second one (blue-top, noted as 2) changes its place corresponding to symmetry groups indicated in Fig. 1.b. This choice was supported by other experimental findings [34,35].

4. Results and discussion

The difference in total energy ($E_i - E_A$ where $i = A, B, C, D$ and E) of the five different geometry configurations from substitution of Zn by Mn, marked as A, B, C, D and E, are presented in Fig. 2. Total energy in configuration A was chosen as an energy reference. It is clear from the figure that the ground state is found to be the configuration A corresponding to symmetry group $Pm (C_s^1)$ where Mn atoms replace the two nearest Zn sites, although the difference in total energy of the configuration B (symmetry group $Cm (C_s^3)$) is close to that of the configuration A. So, this latter configuration will be considered for Mn-doped ZnO material with $x = 12.5\%$. The distance between the two Mn atoms ($d_{\text{Mn1-Mn2}}$) for the five different geometry configurations, is also presented in the same figure. It can be seen that the difference in total energy increases with increasing the distance between the two Mn atoms. Consequently, Mn atoms prefer to be close to each other around the O atom.

XRD patterns of Mn-doped ZnO thin films are shown in Fig. 3. Unlike the results reported by Deepa et al. [2], where a secondary phase is

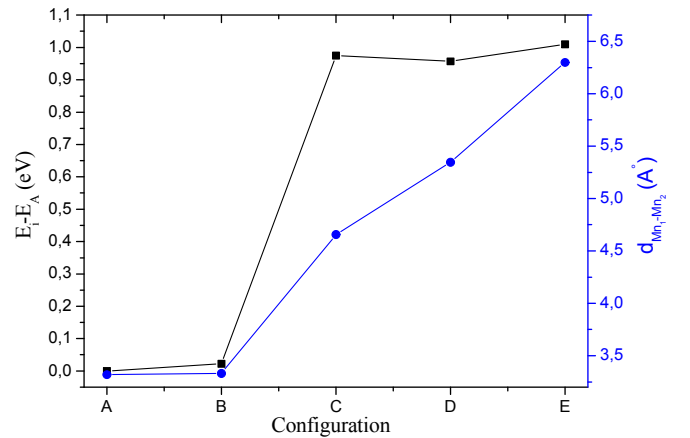


Fig. 2. Difference in total energy and distance between two Mn atoms for different geometry configurations. Energy corresponds to configuration A is chosen as an energy reference.

observed for concentration greater than 3.5, our thin films present no change in the wurtzite structure of ZnO caused by Mn doping. Furthermore, all samples are preferentially oriented along the c-axis. As the Mn doping increases, all diffraction peaks are getting weaker, which leads to deterioration in the crystallinity of the samples. Similar results have also been reported earlier by Othman et al. [36] and Ruan et al. [37].

As depicted in Fig. 4, the optimized lattice constants $a = b$ and c are slightly increased with Mn concentration. The same behavior is observed for our experimental results extracted from XRD patterns, which are overestimated by around 2.4% for c and 1.8% for $a = b$. This increase is due to the fact that ionic radius of Zn^{2+} ($0.74\text{\AA}$) is smaller than that of Mn^{2+} ($0.83\text{\AA}$) [23,24].

2D and their corresponding 3D AFM images are presented in Fig. 5 for Mn-doped ZnO thin films ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$; $x = 7, 10$ and 12.5%), which scanned over an area of $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$ and deposited on glass substrate. For all films, the grains, extracted from the AFM images using WsXM software [38], are round shape in plane (2D images) and the average size decreases with doping concentration; 45.46 nm for $x = 7\%$, 42.72 nm for $x = 10$ and 34.31 for $x = 12.5$. This indicates that the growth of grains is mainly vertical and with the decrease of doping concentration, the growth mode translates from vertical to lateral in order to minimize the free surface energy and the energy of the substrate-film interface [39,40]. This is in accordance with our XRD patterns. Also, the surface roughness of the films are found to be decreased with concentration x (3D images); the root-mean-square (rms) roughness decreases from 34.30 nm to 1.45 nm when x increases from 7 to 12.5% .

The average crystallite size (D) was estimated by using the Scherrer formula ($D = K\lambda/\beta\cos(\theta)$) [41,42], where λ is the X-ray wavelength ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), K is a coefficient to be taken as 0.9, θ is Bragg angle and β is the full width at half maxima (FWHM) of a given diffraction peak in the XRD pattern ((002) peak). In addition, the strain values (ϵ_{zz}) are calculated using the formula $\epsilon_{zz} = [(c - c_0)/c_0] \times 100\%$ [43,44], where c_0 is the unstrained lattice parameter of bulk ZnO and c is the lattice parameter of the strained films estimated from the X-ray diffraction data [44]. The estimated value of crystallite size (strain %) was 11.71, 9.71,

and 4.91 nm (0.22, 0.23, and 0.39) for Mn-doped ZnO thin films $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ with $x = 7, 10$ and 12.5% , respectively. On the contrary to the crystallite size tendency, the values of c -axis strain increase with increasing x due to the strain caused by replacement of the host (Zn^{2+}) by the dopant (Mn^{2+}) cations which prevents grain growth and confirms the increase of disordering [45]. Similar behavior was also observed by Shatnawi et al. [46] and Yang et al. [45] for Mn-doped ZnO films and by Goktas et al. [47] for Co-doped ZnO nanocrystalline thin films.

Transmission spectra of Mn-doped ZnO thin films in the wavelength range $350\text{--}800 \text{ nm}$ are shown in Fig. 6. These spectra were exploited to evaluate the absorption coefficient α , using Lambert's law ($\alpha = t^{-1} \ln(1/T)$, t is the thickness) [41], of the films excited by a photon energy $h\nu$, and then the band gap E_g , using Tauc equation $((\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g))$ [48]. The transparency of films decreases in the visible region (from 68% for $x = 7$ to 62% for $x = 12.5$) with increasing Mn concentration. The decrease in optical transmission is due to reduced grain size with increasing Mn concentration, which leads to a large number of grain boundaries or scattering centers. These results are in agreement with the morphological surface obtained here. Furthermore, the same behavior is observed by Goktas et al. [11] for $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) thin films.

Also, all samples present a sharp absorption edge in the UV region ($350\text{--}400 \text{ nm}$), which shifts to longer wavelengths by Mn doping and then leads to the decrease in the band gap energy (3.24 eV for $x = 7$, 3.20 eV for $x = 10$ and 3.19 eV for $x = 12.5$). This is designated as red shift and has been attributed to the $sp\text{--}d$ spin exchange interactions between the band electrons and localized d electrons of Mn substituting Zn [11]. This behavior is predicted by the present theoretical calculation, in which a direct band gap is found for Mn-doped ZnO material, (1.021 eV for $x = 6.25$ and 0.935 eV for $x = 12.5$; data are extracted from band structure along high symmetry axis (GF) in Fig. 7) even though obtained experimental values are highly underestimated by the theoretical ones. This is due to the well known underestimation of conduction band energies in the conventional DFT [49]. Despite the incorporation of the semi-empirical LDA + U approach ($U = 7 \text{ eV}$ for d states), there is still a significant gap between experiment and theory. So, attempts to improve the obtained theoretical results are needed by

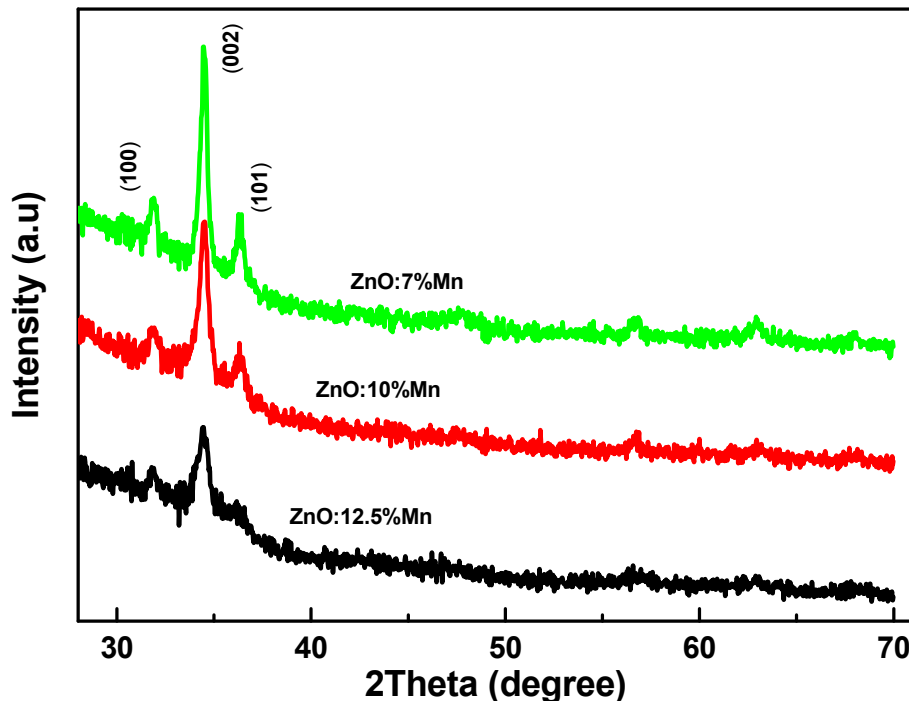


Fig. 3. XRD patterns of Mn-doped ZnO thin film; $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$; $x = 7, 10$ and 12.5% .

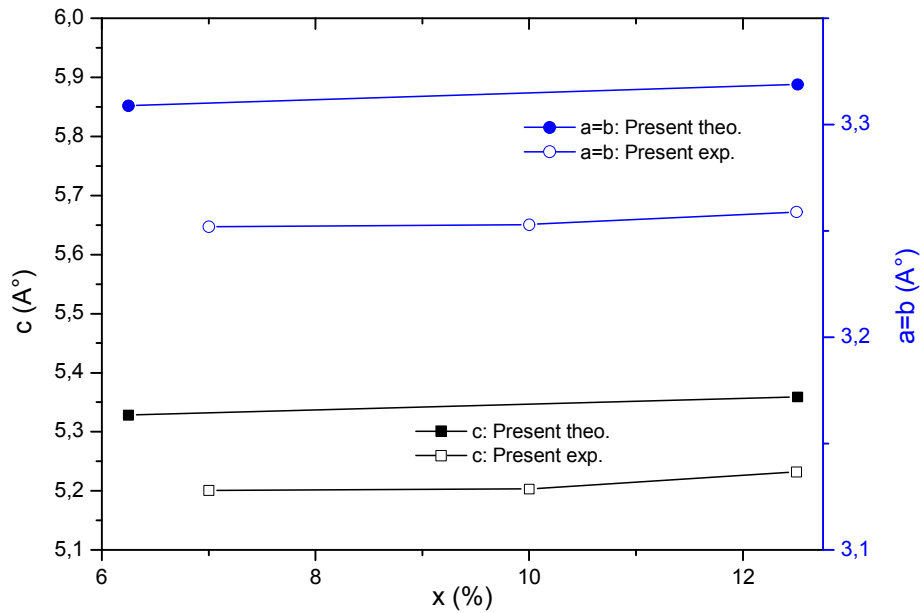


Fig. 4. Lattice constants $a = b$ and c of Mn-doped ZnO materials.

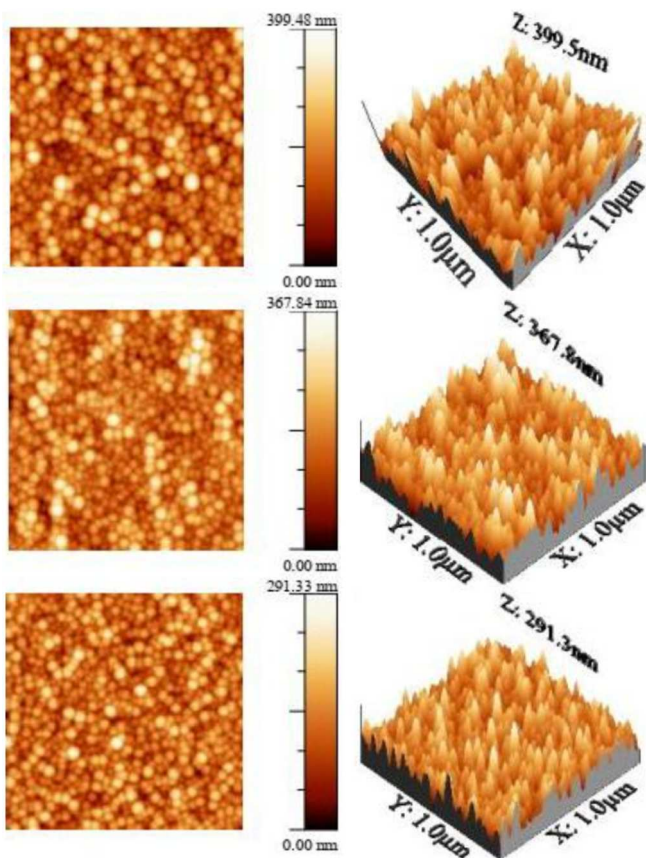


Fig. 5. From top to bottom, 2D (left) and 3D (right) AFM images are presented for Mn-doped ZnO thin films $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ with $x = 7, 10$ and 12.5% .

trying another effective Hubbard U values [50].

The total and partial density of states of Mn-doped ZnO materials ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$; $x = 6.25$ and 12.5%) are shown in Fig. 8. It is obvious from figure that the conduction-band states, mainly originates from a strong mixing among the Zn4s states and the Mn3d levels, are shrunk to a narrow energy range and exhibited a downward shift to Fermi level with

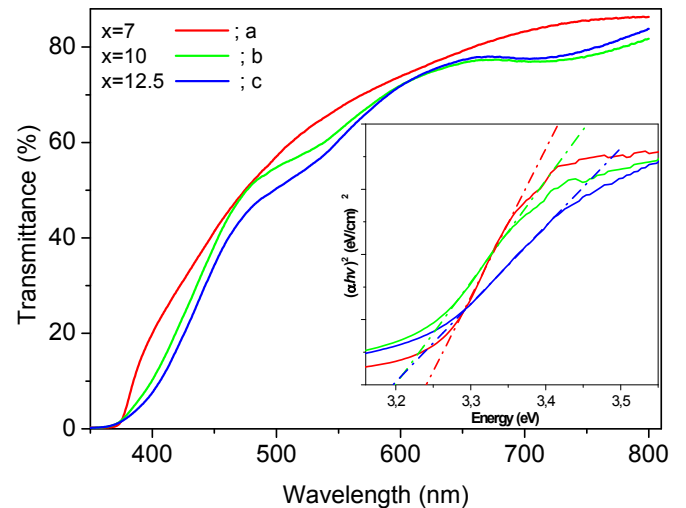


Fig. 6. Optical transmission spectra of Mn-doped ZnO thin films $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ with $x = 7, 10$ and 12.5% . $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy $h\nu$ was also shown in the inset.

the increase of Mn concentration. This leads to the decrease of the optical band gap. Also, Mn3d states are rarely distributed around Fermi level and there are no ferromagnetic (FM) interaction mediated by holes [8]. This justifies the exchange interaction character adopted here between Mn ions to be antiferromagnetic (AFM).

A large region extending down to 5 eV below the top of the valence band is mainly from O2p orbitals with a little Zn4s and Zn3d effect. Next, a narrow band exists at 5.5 eV where the Mn3d state effect is mainly appeared with some mixture of Op state. Two last bands, one centered at -7.5 eV and the other at -17 eV, are far away from the valence band and then weakly interact with it. The former is mainly from Zn3d states and the latter is contributed by O2s states.

Fig. 9 presents distribution (100) and (010) surfaces of charge density difference for Mn-doped ZnO materials $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ with $x = 6.25\%$ (left) and $x = 12.5\%$ (right), respectively. Electron depletion, electron accumulation and regions with minimal difference are indicated by yellow, blue and green colors, respectively. The slices are cleaved along

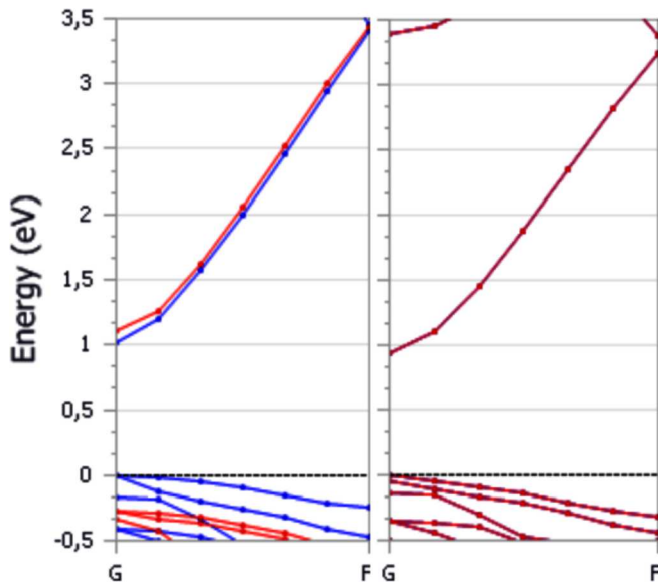


Fig. 7. From left to right, band structure is presented along high symmetry axis (GF) for Mn-doped ZnO materials ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ with $x=6,25$ and 12.5%).

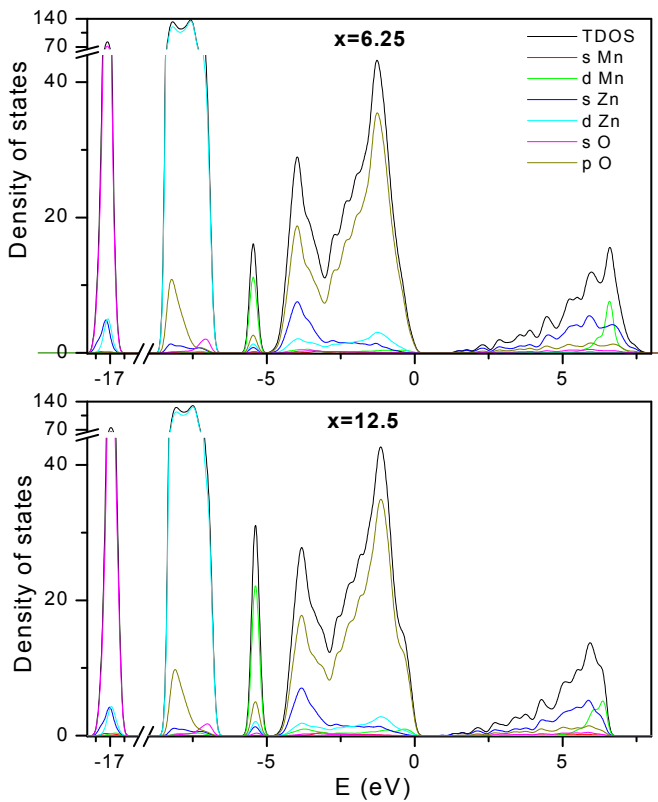


Fig. 8. TDOS and PDOS of Zn 4s, Zn 3d, Mn 4s, Mn 3d, O 2s and O 2p states for Mn-doped ZnO materials ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ with $x=6,25\%$ and $x=12,5\%$).

the plane containing Mn atom and its neighboring atoms.

To investigate the nature of chemical bonding, Table 1 presents the average Mulliken atomic and bond populations of Mn-doped ZnO materials $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ with $x=6,25\%$ and $x=12,5\%$. Average population with negative (positive) values for O (Zn and Mn) atoms suggest that O (Zn and Mn) atoms tend to gain (lose) electrons. This is due to the difference in electronegativity for these elements (Mn:1.55, Zn:1.65 and O:3.44). Also, For $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ with $x=6,25\%$ (12.5%), the average

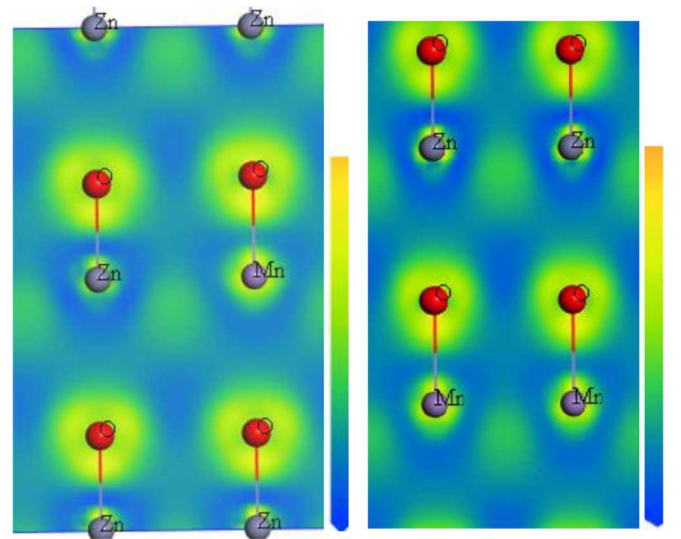


Fig. 9. Distribution (100) and (010) surfaces of charge density difference for Mn-doped ZnO materials $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ with $x=6,25\%$ (left) and $x=12,5\%$ (right), respectively.

Table 1

Average Mulliken atomic and bond populations of Mn-doped ZnO materials $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ with $x=6,25\%$ and $x=12,5\%$.

x	Atomic Population			Bond Population	
	Zn	Mn	O	Zn-O	Mn-O
6.25	0.821	0.850	-0.820	0.396	0.355
12.5	0.823	0.830	-0.825	0.392	0.362

Mulliken charges are estimated to be 0.821e (0.823e) for Zn atoms, 0.850e (0.830e) for Mn atoms, and 0.820e (0.825e) for O atoms. This indicates that the electrons transfer from Zn and Mn atoms to O are 0.821e (0.823e) and 0.850e (0.830e) for $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ with $x=6,25\%$ (12.5%), respectively. The effective valence of 1.179 with $x=6,25\%$ (of 1.177 with 12.5%) for Zn and 1.15 with $x=6,25\%$ (1.17 with 12.5%) for Mn represents the coexistence of both ionic and covalent bonding. Besides, unlike Mn-O bond, the Zn-O bond covalency decreases with concentration. Furthermore, for both concentrations the bond population of ZnO-O is larger than that of Mn-O implying that Zn-O bond is more covalent than Mn-O bond. In addition, the atomic population of Mn is slightly larger than that of Zn making more electrons remain on a Zn atom (blue color), which is consistent with results shown in Fig. 9.

The optical properties of Mn-doped ZnO materials are obtained from the frequency-dependent dielectric function [3,50]. Then, the calculated complex dielectric function, refractive index, optical reflectivity, absorption coefficient, energy-loss spectrum, and complex conductivity function [49] are shown in Fig. 10 for Mn-doped ZnO materials $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ with $x=6,25\%$ and $x=12,5\%$. We can see that the two materials have the similar optical properties with a slight shift toward the lower energy of incident photon for $x=12,5\%$. This is due to the shrinking of band gap energy with increasing of doping concentration (x). Also, the calculated static dielectric function $\epsilon_1(0)$ is 4.24 and 4.37 for material with $x=6,25\%$ and $x=12,5\%$, respectively. Besides, the broad peak of imaginary part of dielectric function at around 1.6 eV mainly comes from transition between the O 2p and Zn 4s orbitals. This is because of the large region extending below the top of the valence band from O2p orbitals. The transition between the Mn 3d and O 2p orbitals may lead to the peak at about 7.0 eV. Other strong peak at about 11.0 eV may comes from transition between the Zn 4s and Mn 3d orbitals. The last strongest peak at 12.5 eV is mainly derived from the transition between the Zn 3d and O 2s orbitals.

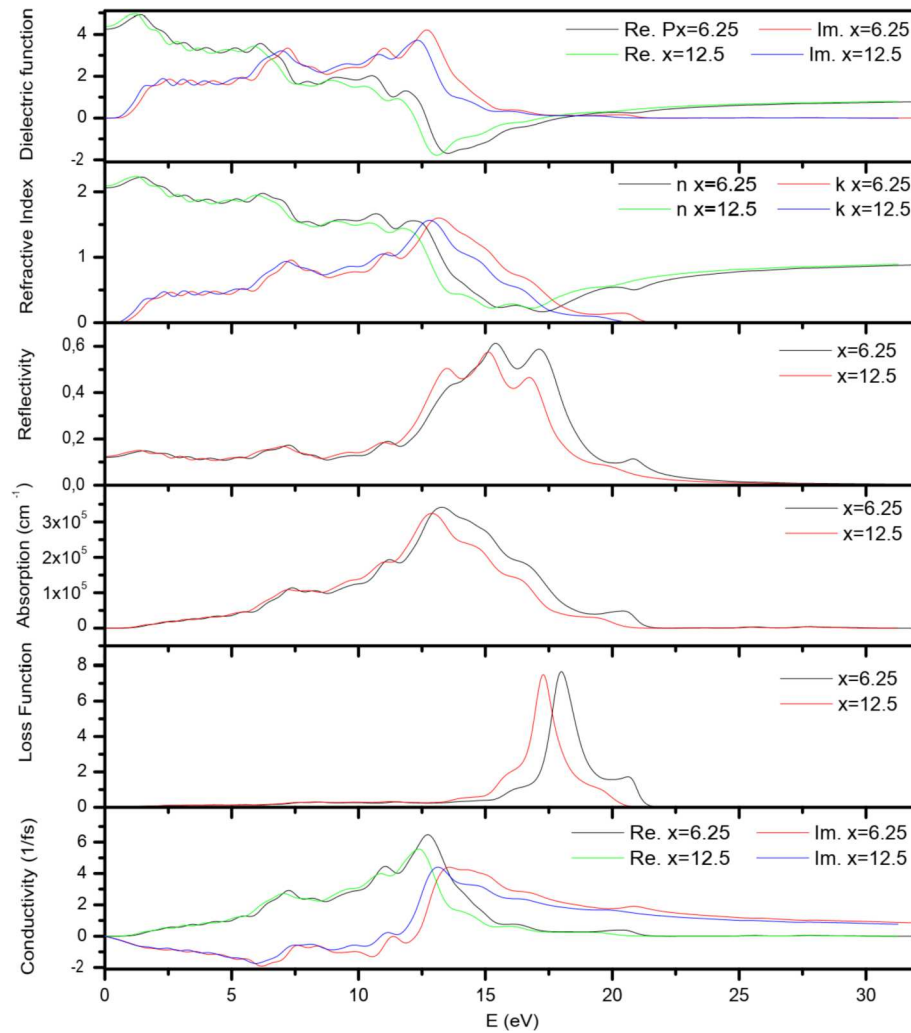


Fig. 10. Complex dielectric function, refractive index, optical reflectivity, absorption coefficient, energy-loss spectrum and complex conductivity function for Mn-doped ZnO materials $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ with $x = 6, 25\%$ and $x = 12, 5\%$.

In addition, both concentrations have a more broad absorption band (up to 22.0 eV) and have a strong peak at around 13.0 eV. The energy loss of a fast electron traversing in a material is described by the energy loss function and its peaks corresponds to the plasma frequency and indicates also the point of transition of properties (metallic-dielectric) [51]. Furthermore, the peak of the energy loss function is within 17.3–17.9 eV corresponding to the abrupt reduction of the reflectivity.

5. Conclusion

In summary, the structural, electronic and optical properties of Mn-doped ZnO semiconductor are studied in the framework of the density functional theory and the semiempirical LDA + U approach by using the supercell model and the substitutional method. Also, structural, surface morphology and optical properties of Mn-doped ZnO thin films, fabricated on glass substrates by the sol-gel spin coating technique, were investigated by XRD, UV-Vis and AFM techniques. DFT + U approach demonstrated that Mn atoms tend to be close to each other surrounding the O atom. Also, XRD characterizations have shown that all samples presented hexagonal wurtzite structure with a preferably c-axis orientation. Besides, AFM images revealed good uniformity for the fabricated samples and it was found that grain size and surface roughness were decreased with the increase of Mn concentration, leading to the decrease of the average transmittance. The experimental band gap energy was slightly decreased with Mn concentration and it was underestimated by

the theoretical direct band gap. This needs to further calculations for the sake of its improvement. Furthermore, it was found that Mn3d states were rarely distributed around Fermi level from calculation in partial density of states. Moreover, It was found that the covalency of bonds is slightly influenced by doping concentration and both ionic and covalent bonding are coexisted. Also, the optical properties such as complex dielectric function, refractive index, optical reflectivity, absorption coefficient, energy-loss spectrum, and complex conductivity function, were found to be shifted toward the lower energy of incident photon as the Mn concentration increased.

References

- [1] H. Katayama-Yoshida, K. Sato, Spin and charge control method of ternary II–VI and II–V magnetic semiconductors for spintronics: theory vs experiment, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 1447–1452.
- [2] M. Deepa, N. Bahadur, A.K. Srivastava, P. Chagant, K.N. Sood, Optical properties and mechanical characteristics of transparent nanostructured, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 291–297.
- [3] M.K. Yaakob, N.H. Hussin, M.F.M. Taib, T.I.T. Kudin, A.M.M. Ali, M.Z.A. Yahya, First principles LDA + U calculations for ZnO materials, *Integr. Ferroelectr.* 155 (2014) 37–41.
- [4] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 41301.
- [5] Y. Choi, J. Kang, D. Hwang, S. Park, Recent advances in ZnO-based light-emitting diodes, *IEEE Trans. Electron Devices* 57 (1) (2010) 26–41.

- [6] S.J. Pearton, D.P. Norton, Y.W. Heo, L.C. Tien, M.P. Ivill, Y. Li, B.S. Kang, F. Ren, J. Kelly, A.F. Hebard, ZnO spintronics and nanowire devices, *J. Electron. Mater.* 35 (5) (2006) 862–868.
- [7] B.Q. Zhang, C.S. Dandaneau, X. Zhou, G. Cao, ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4087–4108.
- [8] L. Zhao, P.F. Lu, Z.Y. Yu, S.J. Ma, L. Ding, J.T. Liu, The electronic and magnetic properties of (Mn, C)-codoped ZnO diluted magnetic semiconductor, *Chin. Phys. B* 21 (9) (2012), 097103.
- [9] P. Gopal, N.A. Spaldin, Magnetic interactions in transition-metal-doped ZnO: an ab initio study, *Phys. Rev. B* 74 (2006), 094418.
- [10] A. Goktas, F. Aslan, B. Yeşilata, İ. Boz, Physical properties of solution processable n-type Fe and Al co-doped ZnO nanostructured thin films: role of Al doping levels and annealing, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 75 (2018) 221–233.
- [11] A. Goktas, I.H. Mutlu, Y. Yamada, E. Celik, Influence of pH on the structural optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ thin films grown by sol–gel method, *J. Alloys Compd.* 553 (2013) 259–266.
- [12] J. Luo, J.K. Liang, Q.L. Liu, F.S. Liu, Y. Zhang, B.J. Sun, G.H. Rao, Structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 97 (2005), 086106.
- [13] P. Li, D. Sheng-Hua, Z. Li, Y. Jiang-Ying, L. Guo-Hong, Comparisons of ZnO codoped by group IIIA elements (Al, Ga, In) and N: a first-principle study, *Chin. Phys. B* 19 (11) (2010) 117102.
- [14] X.M. Cheng, C.L. Chien, Magnetic properties of epitaxial Mn-doped ZnO thin films, *J. Appl. Phys.* 93 (10) (2003) 7876–7878.
- [15] L. Zhao, P.F. Lu, Z.Y. Yu, X.T. Guo, Y. Shen, H. Ye, G.F. Yuan, L. Zhang, The electronic and magnetic properties of (Mn, N)-codoped ZnO from first principles, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 113924.
- [16] S. Senthilkumar, K. Rajendran, S. Banerjee, T.K. Chini, V. Sengodan, Influence of Mn doping on the microstructure and optical property of ZnO, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 11 (2008) 6–12.
- [17] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein, First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method, *J. Phys. Condens.* 9 (1997) 767–808.
- [18] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+U study, *Phys. Rev. B* 57 (3) (1998) 1505–1509.
- [19] D. Shuang, X.X. Zhu, J.B. Wang, X.L. Zhong, G.J. Huang, C. He, The influence of Mn content on luminescence properties in Mn-doped ZnO films deposited by ultrasonic spray assisted chemical vapor deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6085–6088.
- [20] C. Besleaga, G.E. Stan, A.C. Galca, L. Ion, S. Antohe, Double layer structure of ZnO thin films deposited by RF-magnetron sputtering on glass substrate, *Appl. Surf. Sci.* 258 (22) (2012) 8819–8824.
- [21] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Preparation and characterization of nano and microcrystalline ZnO thin films by PLD, *Curr. Appl. Phys.* 9 (6) (2009) 1232–1236.
- [22] E. Chikoidze, Y. Dumont, F. Jomard, O. Gorochov, Electrical and optical properties of ZnO: Mn thin films grown by MOCVD, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8519–8523.
- [23] E. Amoupour, A.A. Ziabari, H. Andarva, F.E. Ghodsi, Influence of air/N₂ treatment on the structural, morphological and optoelectronic traits of nanostructured ZnO: Mn thin films, *Superlattices Microstruct.* 65 (2014) 332–343.
- [24] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, Sol–gel nanocrystalline ZnO: Ag films: structural and optical properties, *Superlattices Microstruct.* 70 (2014) 1–6.
- [25] R. Wu, Y. Yang, S. Cong, Z. Wu, C. Xie, H. Usui, K. Kawaguchi, N. Koshizaki, Fractal dimension and photoluminescence of ZnO tetrapod nanowhiskers, *Chem. Phys. Lett.* 406 (2005) 457–461.
- [26] U. Ilyas, R.S. Rawat, G. Roshan, T.L. Tan, P. Lee, S.V. Springham, S. Zhang, F.J. Li, R. Chen, H.D. Sun, Quenching of surface traps in Mn doped ZnO thin films for enhanced optical transparency, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2) (2011) 890–897.
- [27] R. Amari, A. Mahroug, A. Boukhari, B. Deghfel, N. Selmi, Structural, optical and luminescence properties of ZnO thin films prepared by sol-gel spin-coating Method: effect of precursor concentration, *Chin. Phys. Lett.* 35 (1) (2018), 016801.
- [28] A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbois, N. Selmi, Synthesis, structural, morphological, electronic, optical and luminescence properties of pure and manganese-doped zinc oxide nanostructured thin Films: effect of doping, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 12 (2017) 1–10.
- [29] R. Gherbi, Y. Bessekhouad, M. Trari, Optical and transport properties of Sn-doped ZnMn_2O_4 prepared by sol–gel method, *J. Phys. Chem. Solids* 89 (2016) 69–77.
- [30] S.J. Clark, M.D. Segal, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Z. Kristallogr* 220 (2005) 567–570.
- [31] Z. Jin, Y.-Z. Yoo, T. Sekiguchi, T. Chikyo, H. Ofuchi, H. Fujioka, M. Oshima, H. Koinuma, Blue and ultraviolet cathodoluminescence from Mn-doped epitaxial ZnO thin films, *Appl. Phys. Lett.* 83 (1) (2003) 39–41.
- [32] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (18) (1996) 3865–3868.
- [33] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41 (11) (1990) 7892–7895.
- [34] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma, Magnetic properties of Mn-doped ZnO, *Appl. Phys. Lett.* 78 (7) (2001) 958–960.
- [35] S.W. Yoon, S.-B. Cho, S.C. We, S. Yoon, B.J. Suh, H.K. Song, Y.J. Shin, Magnetic properties of ZnO-based diluted magnetic semiconductors, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7879.
- [36] A.A. Othman, M.A. Osman, E.M.M. Ibrahim, M.A. Ali, A.G. Abd-elrahim, Mn-doped ZnO nanocrystals synthesized by sonochemical method: structural, photoluminescence, and magnetic properties, *Mater. Sci. Eng. B* 219 (2017) 1–9.
- [37] H.B. Ruan, L. Fang, D.C. Li, M. Saleem, G.P. Qin, C.Y. Kong, Effect of dopant concentration on the structural, electrical and optical properties of Mn-doped ZnO films, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5078–5081.
- [38] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baro, WSMX: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007), 013705.
- [39] N. Kakati, S.H. Jee, S.H. Kim, J.Y. Oh, Y.S. Yoon, Thickness dependency of sol-gel derived ZnO thin films on gas sensing behaviors, *Thin Solid Films* 519 (1) (2010) 494–498.
- [40] V. Kumar, N. Singh, R.M. Mehra, A. Kapoor, L.P. Purohit, H.C. Swart, Role of film thickness on the properties of ZnO thin films grown by sol-gel method, *Thin Solid Films* 539 (2013) 161–165.
- [41] Y. Kim, J.-Y. Leem, Effects of precursor concentration on structural and optical properties of ZnO thin films grown on muscovite mica substrates by sol–gel spin-coating, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (5) (2016) 5186–5189.
- [42] A. Goktas, A. Tumbul, Z. Aba, M. Durgun, Mg doping levels and annealing temperature induced structural, optical and electrical properties of highly c-axis oriented ZnO:Mg thin films and Al/ZnO:Mg/p-Si/Al heterojunction diode, *Thin Solid Films* 680 (2019) 20–30.
- [43] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen, X. Wang, Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films, *J. Cryst. Growth* 220 (2000) 254–262.
- [44] T.P. Rao, M.C. Santhoshkumar, Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4579–4584.
- [45] S. Yang, Y. Zhang, Optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO thin films prepared by sol–gel method, *J. Magn. Magn. Mater.* 334 (2013) 52–58.
- [46] M. Shatnawi, A.M. Alsmadi, I. Bsoul, B. Salameh, M. Mathai, G. Alnawashi, Influence of Mn doping on the magnetic and optical properties of ZnO nanocrystalline particles, *Results Phys.* 6 (2016) 1064–1071.
- [47] A. Goktas, F. Aslan, I.H. Mutlu, Effect of preparation technique on the selected characteristics of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ nanocrystalline thin films deposited by sol–gel and magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) 765–778.
- [48] M. Wang, K. Eun, S. Hong, E. Jung, S. Kim, J. Suk, E. Woo, C. Park, Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1118–1121.
- [49] Q. Liu, Z. Liu, J. Chen, L. Feng, H. Tian, First-principles study of structural, mechanical, electronic and optical properties of 3R- and 2H-CuGaO₂, *Phys. B* 406 (18) (2011) 3377–3382.
- [50] K. Harun, N. Mansor, M.K. Yaakob, M.F.M. Taib, Z.A. Ahmad, A.A. Mohamad, On the verification of sol–gel-derived ZnO nanoparticle properties using first-principles calculation, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* 80 (2016) 56–67.
- [51] J. Sun, H. Wang, J. He, Y. Tian, Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 125132.

ملخص: في الجزء الأول من هذا العمل ، تم دراسة تأثير تركيز السلائف على الخصائص البنيوية والضوئية واللمعان الضوئي للطبقات الرقيقة ZnO على ركائز زجاجية باستخدام طريقة " محلول – هلام مع تقنية التدوير ". تم العثور على أنها تتأثر بتركيزات السلائف وقيمة أعلى لمعامل TC عند تركيز 0.7 M كشفت عن تبلور عالي للطبقات الرقيقة. في الجزء الثاني ، تم تطعيم الطبقات الرقيقة النانوية لأكسيد الزنك بالمغنيز (Mn) بتركيزات مختلفة (0 ، 2 ، 4 ، 7 ، 10 و 12.5 % مول). بعد ذلك ، تم فحص الخصائص البنيوية والمورفولوجية والإلكترونية والضوئية واللمعان الضوئي للطبقات الرقيقة ZnO. تم العثور على ان هذه الخصائص تتأثر بالتطعيم ب Mn. تم إجراء مقارنة ، حيثما أمكن ، بين النتائج النظرية والتجريبية التي تم الحصول عليها. في الجزء الأخير ، تمت دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية لأشباه الموصلات ZnO المطعمة ب Mn في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية والتقريب شبه التجريبي LDA + U و باستخدام نموذج " supercell " وطريقة استبدال الذرات.

الكلمات المفتاح: طريقة " محلول – هلام مع تقنية التدوير "؛ التطعيم بالمغنيز ؛ أغشية رقيقة لأكسيد الزنك ؛ التقريب DFT+LDA+U ؛ طريقة استبدال الذرات.

Résumé: Dans la première partie de ce travail, l'effet de concentration de précurseurs sur les propriétés structurales, optiques et la luminescence des couches minces de ZnO déposées sur des substrats en verre en utilisant la méthode de Sol-Gel spin-coating, a été étudié. Ils se sont avérés être influencés par la concentration de précurseurs et une valeur plus élevée du coefficient de texture à une concentration de 0,7 M, a révélé une cristallinité élevée du film mince. Dans la deuxième partie, des couches minces nanostructurées d'oxyde de zinc dopé au manganèse avec différentes concentrations en Mn (0, 2, 4, 7, 10 et 12.5 % mol), ont été synthétisées avec succès. Ensuite, les propriétés structurales, morphologiques, électroniques, optiques et la luminescence des couches minces de ZnO, ont été étudiées. Ces propriétés ont été trouvées affectées par l'incorporation de Mn. Une comparaison a été faite, dans la mesure du possible, entre les résultats théoriques et expérimentaux obtenus. Dans la dernière partie, les propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs ZnO dopé au Mn ont été étudiées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de l'approche semi-empirique LDA + U en utilisant le modèle supercellulaire et la méthode substitutionnelle.

Mots-clés: Méthode "spin-coating sol-gel"; Dopage au manganèse; Films minces d'oxyde de zinc; Approche DFT + LDA + U; Méthode substitutionnelle.

Abstract: In the first part of this work, the effect of the precursor concentrations on the structural, luminescence and optical properties of ZnO thin films grown on glass substrates using the sol-gel spin-coating method, have been investigated. They were found to be influenced by the precursor concentrations and a higher value of texture coefficient at a concentration of 0.7 M revealed a high crystallinity of the thin film. In the second part, Manganese-doped Zinc Oxide nanostructures thin films with different Mn concentration (0, 2, 4, 7, 10 and 12.5 % mol) were successfully synthesized. Then, the structural, morphological, electronic, optical and luminescence properties of ZnO thin films were investigated. These properties were found to be affected by incorporation of Mn. A comparison was made, wherever possible, between the obtained theoretical and experimental results. In the last part, the structural, electronic and optical properties of Mn doped ZnO semiconductor are studied in the framework of the density functional theory and the semiempirical LDA+U approach by using the supercell model and the substitutional method.

Key-Words: Sol-gel spin-coating method; Manganese doping; Zinc oxide thin films; DFT+LDA+U approach; Substitutional method.