

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT PHYSIQUE

N°: PH/MAT/22/2021



DOMAINE : *Sciences de la matière*

FILIERE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par: Meddah Ahlam

Intitulé

***Influence du dopage par un élément de transition sur les
propriétés physiques des films minces d'oxyde de zinc :
Elaboration et Caractérisation***

Soutenu le .. /06/2021 devant le jury composé de :

M. Ibrir	Prof Univ Mohamed Boudiaf de M'sila	Président
A. Mahroug	MCA Univ Mohamed Boudiaf de M'sila	Rapporteur
Fatima-Z. MEZAHI	MCA Univ Mohamed Boudiaf de M'sila	Examinatrice

Année universitaire : 2020/2021

Remerciement

J'exprime toute ma gratitude à monsieur **Mahroug Abedlhafid**, Maitre de conférence de l'université Mohamed Boudiaf de Msila, car il a été un excellent, Il a été toujours disponible et très ouvert à tous les discussions. Je lui dois beaucoup pour la confiance et la considération qu'il m'a toujours octroyée. Il m'a surtout encouragé à travers ses orientations, ses conseils et l'appréciation des résultats.

Le fait que Mr Miloud Ibrir professeur de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila, et M^{lle} Fatima-z MEZAHY Maitre de conférence de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila, ont fait partie du jury de soutenance est un honneur pour moi dont je les remercie vivement. Je leur suis très reconnaissant de leurs relectures attentives et de leurs remarques objectives, qui ont contribué à l'amélioration du travail.

Enfin, je remercie ma famille, en particulier mes parents, pour leur soutien.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes chers parents pour leur soutien

A mes frères et sœurs

A ma famille

Et à tous ceux qui m'ont soutenu

*Table des
matières*

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1. Introduction.....	4
I.2. Les nanomatériaux	4
I.2.1. Les nano-objets.....	4
I.2.2. Les matériaux nanostructurés	5
I.2.3. Fabrication industrielle des nanomatériaux.....	6
I.3. Couches minces.....	8
I.3.1. Définition	8
I.3.2. Mécanismes de formation des couches minces	9
I.3.3. Mécanismes de croissance des couches minces	9
I.3.4. Méthodes de dépôt des couches minces :	10
I.4. Technique Sol Gel.....	11
I.4.1. Introduction.....	11
I.4.2. Réactifs à mettre en œuvre dans la formulation	12
I.4.3. Les précurseurs	12
I.4.4. mécanismes réactionnels.....	13
I.4.4.1. L'hydrolyse.....	13
I.4.4.2. la condensation	13
I.4.5. La transition sol-gel	14
I.4.6. Paramètres influençant la cinétique des réactions :.....	15
I.4.6.1. La température :.....	16
I.4.6.3. Le solvant :.....	16
I.4.6.4. Le PH du sol (choix du catalyseur) :	16
I.4.7. Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel	16
I.4.7.1. spin-coating.....	17
I.4.7.2. Trempage–tirage ou dip-coating.....	17
I.4.8. Traitement des couches.....	17

I.4.8.1. Séchage des couches.....	18
I.4.8.2. Recuit des couches.....	18
I.4.9. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.....	18
I. 4.10. Applications	18
I.5. L'oxyde de zinc (ZnO) :	19
I.5.1. Introduction.....	19
I.5.2. Généralité sur l'oxyde de Zinc (ZnO)	20
I.5.3. Propriétés structurales de l'oxyde de zinc (ZnO)	21
I.5.4. Propriétés électroniques et optiques	23
I.5.5. Dopage de ZnO	28
I.5.6. Paramètres de déposition de films minces d'oxyde de zinc (ZnO) par la technique sol-gel :	29
I.5.6.1. Précurseurs :	29
I.5.6.2. Solvant :	29
I.5.6.3. Additifs :	29
I.5.7. Applications du ZnO.....	30
I.6. Conclusion.....	30

Chapitre II :

Elaboration et Techniques de Caractérisation des films minces d'Oxyde de Zinc

II.1. Introduction.....	32
II.2. Elaboration de couches minces d'oxyde de zinc par la voie sol-gel "spin-coating"	32
II.2.1. Différentes étapes de préparation	32
II.2.2. Les éléments chimiques impliqués dans la formation des solutions.....	32
II.2.3. Préparation des solutions.....	34
II.2.3.1. Préparation de la solution pure (non dopé)	34
II.2.3.2. Préparation des solutions de ZnO dopé Ni.....	35
II.2.4. Préparation des substrats	36
II.2.4.1. Choix des substrats :	36
II.2.4.2. Nettoyage des substrats :	36
II.2.5. Dépôt des couches minces par la technique spin coating :	37
II.2.6. Recuit des couches minces	37

II.3. Méthodes expérimentales de caractérisation :	38
II.3.1. Caractérisation structurale et morphologique:	38
II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) :	38
II.3.1.2. Le microscope électronique à balayage	40
II.3.2. Caractérisation optiques :	43
II.3.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible :	43
II.3.2.2. Photoluminescence	43
II.4. Conclusion	45

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction	47
III.2. Caractérisation structural par DRX	47
III. 4. Caractérisations optiques.....	58
III. 4.1. Photoluminescence.....	58
III. 4.2. Transmittance	58
III.5. Conclusion	61

Conclusion générale

Références

Liste des figures

Figure	page
Figure I.1. Différentes nanostructures de ZnO : (a) 0D, (b) 1D, (c) 2D, d) 3D	06
Figure I.2. Procédés de fabrication de nanomatériaux	07
Figure I.3. Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces	09
Figure I.4. Mécanismes de formation de couches minces : nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat.	10
Figure I.5. Techniques de dépôt des couches minces.	10
Figure I.6. Schéma général du procédé sol-gel	13
Figure I.7. Schema réactionnel de l'hydrolyse (a) et de la condensation (b)	14
Figure I.8. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. Le point tg correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte.	15
Figure I.9. Description schématique du processus de polymérisation sol-gel.	15
Figure I.10. Schéma représentant le principe a) de la spin-coating et b) de la dip-coating pour la préparation de film mince.	18
Figure I.11. Statistiques sur les articles publiés sur le ZnO de 2010 à 2020 de Google Scholar, 5 th July 2020.	20
Figure I.12. Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).	21
Figure I.13 : Structures cristallines de ZnO	22
Figure I.14 : Diagramme de phase de ZnO:	22
Figure I.15 : Structure cristalline wurtzite de ZnO	23
Figure I.16 : Dopage de type n.	24
Figure I.17 : Dopage de type p.	25
Figure I.18. Structure de bande de ZnO [37]	26
Figure I.19. Transmittance des films minces du ZnO [38].	26
Figure I.20. L'énergie de liaison excitonique en fonction de l'énergie de la bande interdite pour quelques semiconducteurs [41].	27
Fig. I.21 : Implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds	28
Figure I.22 : Spectres de Photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO non dopé et dopé cobalt	28
Figure II.1. Différentes étapes de préparation des couches minces de ZnO dopé Ni.	34
Figure II.2. Etapes de préparation des solutions	36

Figure II.3. Substrats en verre	37
Figure II.4. Etapes de nettoyage des substrats au bain à ultrasons	37
Figure II.5 : Photographie du montage expérimental du Spin-Coating utilisé (a), schéma illustratif du dépôt par spin-coating (b).	38
Figure II.6 : Four pendant le recuit des échantillons (a), couches minces après le recuit (b), couches minces conservées	38
Figure II. 7. Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin.	39
Figure II.8. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.	39
Figure II.9. Diffractomètre X'Pert PRO MPD utilisé.	40
Figure II.10 : L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon (a), fonctionnement du microscope électronique à balayage (b).	41
Figure II.11 microscope électronique à balayage de type MEB-EDX Quanta 250	42
Figure II.12. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-Visible UV (a), spectrophotomètre UV-Visible (b).	44
Figure II.13. Expérience typique d'une mesure de spectre de photoluminescence (a), spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B (b).	45
Figure III.1a. Diffractogramme des rayons X de film mince de ZnO pure.	49
Figure III.1b. Diffractogramme des rayons X de film mince de ZnO : 3% Ni.	50
Figure III.1c. Diffractogramme des rayons X de film mince de ZnO : 5% Ni.	51
Figure III.1d. Diffractogramme des rayons X de film mince de ZnO : 10% Ni.	52
Figure III.2. Fiche JCPDS de ZnO N ^o 36-1451	53
Figure III.4. Taille des cristallites calculée de pic plus intense des films minces de ZnO en fonction de taux de dopage en Ni.	55
Figure III.5. Microdéformation calculée de pic plus intense des films minces de ZnO en fonction de taux de dopage en Ni.	55
Figure III.6. Variation de coefficient de texture de différents plans (hkl) de ZnO en fonction de la concentration de Ni	57
Figure III.7. Images MEB des films minces de ZnO pure et dopé 5%Ni	58
Figure III.8. Photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO pure et dopé 5%Ni	60
Figure III.9. Spectres de transmittance de films minces de ZnO dopé avec différentes concentrations de dopage (Ni)	61
Figure III. 10. Extrapolation de la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ de différents films minces de ZnO	63

Liste des Tableaux

Tableau	Page
Tableau II.1 : Différentes masses d'acétates utilisées pour préparer les différentes solutions.	36
Tableau III.1a. Différents résultats obtenus à partir de spectre de DRX de film mince de ZnO : pure.	50
Tableau III.1b. Différents résultats obtenus à partir de spectre de DRX de film mince de ZnO : 3% Ni.	51
Tableau III.1c. Différents résultats obtenus à partir de spectre de DRX de film mince de ZnO : 5% Ni.	52
Tableau III.1d. Différents résultats obtenus à partir de spectre de DRX de film mince de ZnO : 10% Ni.	53
Tableau III.2. Paramètres de maille des films de ZnO.	55
Tableau III.3. Coefficients de texture de (100), (002) et (101) de différents films minces.	57

Introduction générale

Introduction générale

Les films minces d'oxydes fonctionnels, notamment les films minces de ZnO présentent d'excellentes propriétés physiques, qui en fait des bons candidats pour nombreuses application. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type II.IV, qui présente des propriétés très intéressantes ; large gap (3,37 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante [1-2]. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants en font un candidat idéal pour des applications dans différent secteurs technologiques comme biomatériaux, les détecteurs d'ultraviolets (UV), diode électroluminescente, capteur chimique de gaz, les cellules solaires et la photocatalyse [3-9].

L'amélioration de propriétés des couches minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage [10-11]. Les études ont montré que l'incorporation de certains dopants comme les métaux de transition dans les oxydes semiconducteurs, peut améliorer leurs propriétés optiques et structurales. Les films de ZnO dopés avec des métaux de transition, par exemple Co, Ni, Fe, ont été largement étudiés en tant que semi-conducteurs magnétiques dilués [12-14]. Le présent travail s'inscrit dans cet objectif où l'étude a principalement porté sur l'oxyde de Zinc dopé par un élément de transition (Ni).

Diverses méthodes sont utilisées pour l'élaboration de ZnO, parmi ces différentes méthodes, le procédé sol-gel [15-17], est une méthode peu coûteuse et elle est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées. Cette technique offre plusieurs avantages en termes de fiabilité, de répétabilité, de basse température, de facilité de contrôle de la composition et. Par la technique sol gel, deux voies principales sont utilisées pour obtenir des films minces d'oxyde : la voie des alcoxydes, qui utilise des précurseurs organométalliques souvent coûteux et dangereux, et la voie non alcoxyde, qui utilise des solutions aqueuses ou alcooliques de sels métalliques tels que des acétates, des nitrates ou des chlorures.

L'objectif de ce travail de mémoire est la préparation des couches minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé par nickel (Ni) par voie Sol-Gel spin coating sur des substrats en verre, puis la caractérisation structurale, morphologique et optique des films obtenus. L'influence du dopage par nickel a été étudiée.

Ce travail est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre présente quelques notions sur les nanomatériaux et les couches minces, leurs méthodes de développement avec une explication détaillée de la méthode sol gel, et les différentes applications des films minces. Après un rappel concernant les semi-conducteurs, nous décrivons les propriétés générales de l'oxyde de zinc (ZnO) et leurs applications.

Nous aborderons dans le second chapitre le protocole d'élaboration du ZnO dopé Ni et non dopé sous forme de couches minces par la méthode sol gel spin coating. Les différentes techniques de caractérisation structurales et optique y seront brièvement décrites.

Dans le troisième chapitre, nous rassemblons et discutons les résultats expérimentaux concernant les propriétés optiques et structurelles de nos films. On termine notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Couches minces

L'oxyde de Zinc

Sol Gel

I.1. Introduction

La technologie de fabrication des couches minces en général et à base d'oxydes en particulier a permis de trouver des applications dans un grand nombre de secteur de l'industrie, plus particulièrement dans le monde des composants électroniques, des capteurs, de l'optique ou de la protection. En effet, dans différents domaines, le développements des différentes techniques de dépôt et la maîtrise des paramètres opératoires ont permis l'obtention des films minces présentant des bonnes propriétés physiques. Dans ce chapitre, on rappelle les quelques généralités sur les couche minces et leurs applications, ainsi que les techniques de fabrication de couches minces. Nous précisons ensuite les propriétés générales de l'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques et électriques), l'élaboration par Sol Gel ainsi que les principaux domaines de ses applications.

I.2. Les nanomatériaux

Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau ».

La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau ». Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. Est également mentionné dans cette recommandation, que tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique.

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

I.2.1. Les nano-objets

qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :

- ✓ **les nanoparticules** qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules d'oxyde de zinc.
- ✓ **les nanofibres, nanotubes, nanofils** qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure.
- ✓ **Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes** qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de séléniure de cadmium, etc.).

I.2.2. Les matériaux nanostructurés

qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructurés, il est possible de distinguer plusieurs familles parmi lesquelles :

- ✓ **Les agrégats et agglomérats de nano-objets** : Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm.
- ✓ **les nanocomposites** : Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids, constituent un exemple de nanocomposites.

La figure I.1. représente les différentes nanostructures de ZnO.

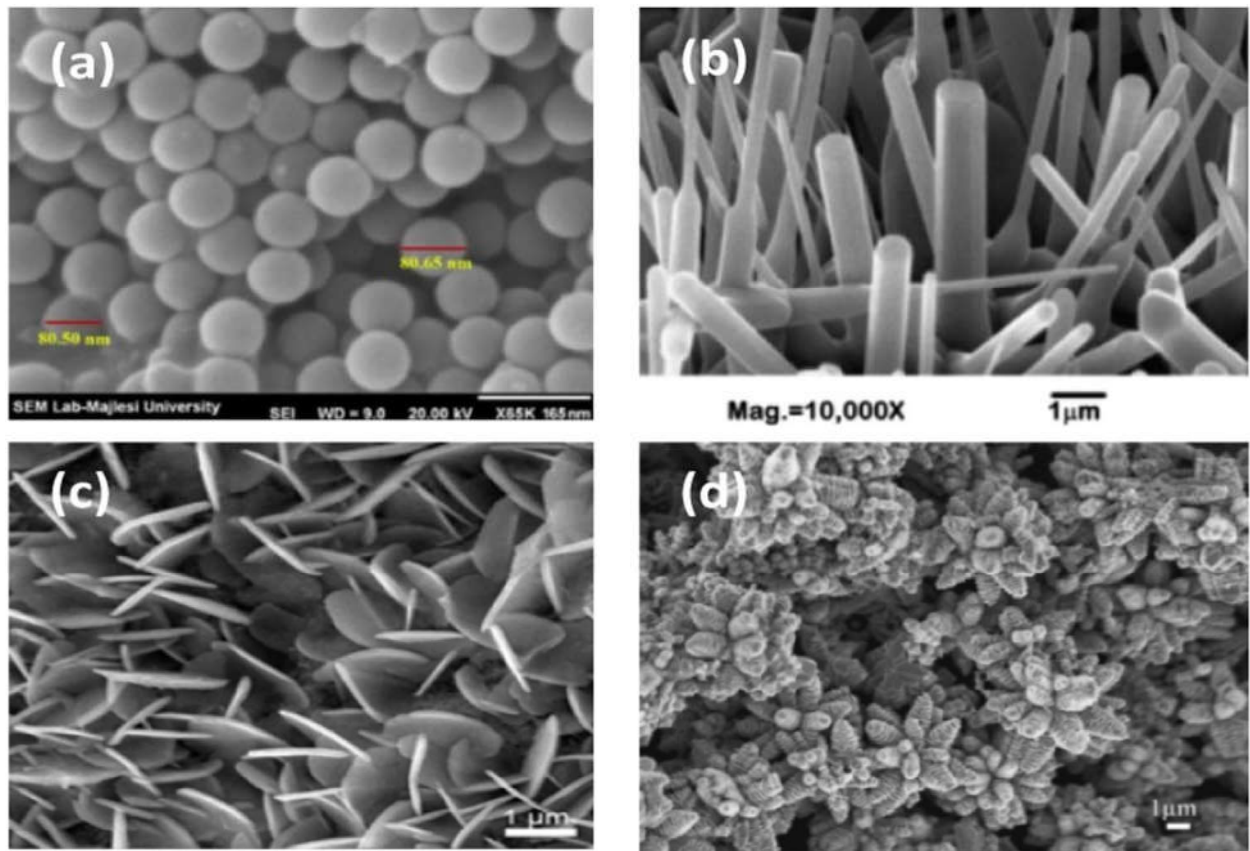


Figure I.1. Différentes nanostructures de ZnO : (a) 0D, (b) 1D, (c) 2D, d) 3D [18-21]

I.2.3. Fabrication industrielle des nanomatériaux

Les nanomatériaux destinés à des usages industriels peuvent être synthétisés selon deux approches différentes (Figure I.2.) :

L'approche « ascendante », bottom up vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.

L'approche « descendante » top Down est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-

dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. Le broyage à haute énergie est l'une des principales techniques utilisées dans cette approche actuellement.

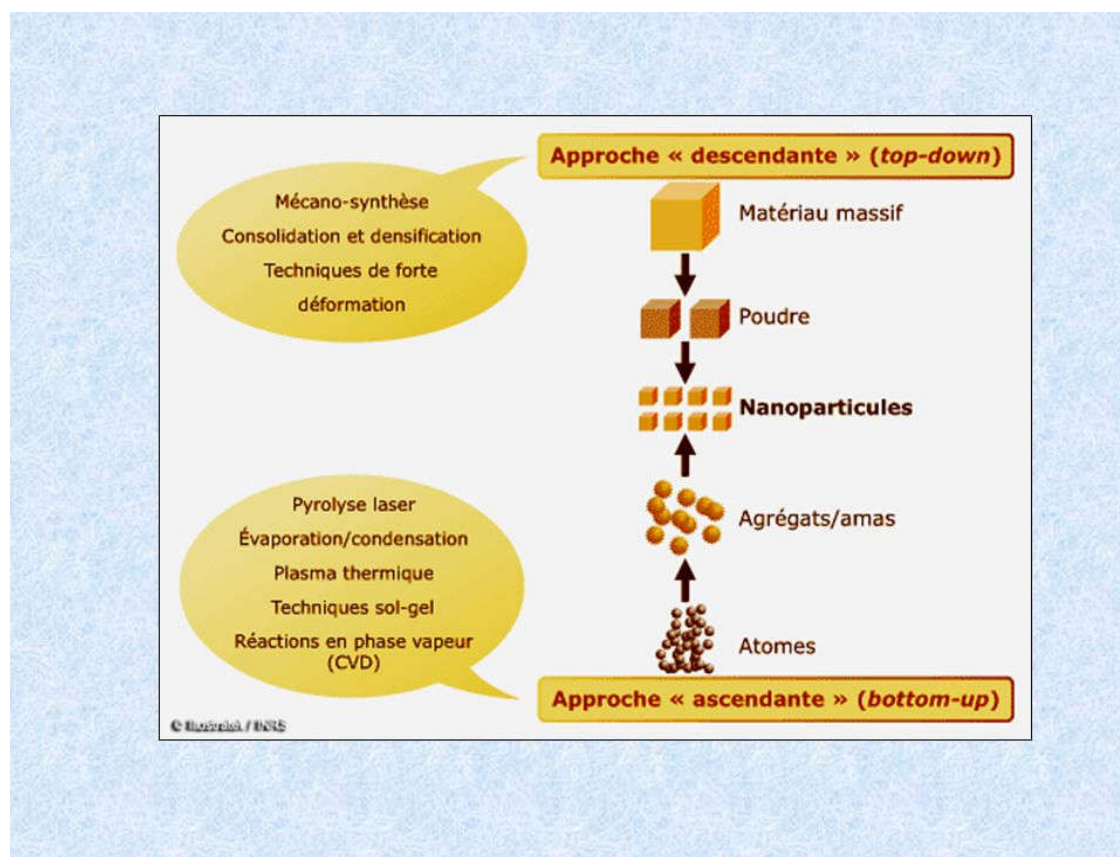


Figure I.2. Procédés de fabrication de nanomatériaux

Le passage de la matière à des dimensions nanométriques fait apparaître des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique, notamment en terme de résistance mécanique, de réactivité chimique, de conductivité électrique et de fluorescence. Les nanotechnologies conduisent donc à l'élaboration de matériaux (dont les dimensions sont comprises entre 1 et 1 000 nanomètres) dont les propriétés fondamentales (chimiques, mécaniques, optiques, biologiques, etc.) peuvent être modifiées. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones,..... etc. Du fait de leurs propriétés variées, les nanomatériaux recèlent de potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives.

I.3. Couches minces

I.3.1. Définition

Une couche mince (thin film) est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lesquels ils sont déposés. Les couches minces, typiquement ce sont des couches de 10 à 1000 nanomètres d'épaisseur. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physiques selon cette dimension.

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des Matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces ; métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

Les couches minces ont des applications dans de très nombreux domaines, on cite par exemple :

- Optique : Filtres optiques, Laser, revêtements pour les miroirs, couches réfléchissantes, Couches absorbantes, revêtements anti-reflets pour les lentilles,
- Électronique : diodes électroluminescentes organiques, contacts électriques, résistances, Capteurs piézoélectriques, diélectriques, semi-conducteurs, supraconducteurs
- Mécanique : Revêtements tribologiques, couches résistantes à l'usure, à l'érosion et à l'abrasion, les barrières de diffusion, les outils de coups spéciaux, ...
- Magnétisme : Stockage et lecture d'informations (mémoire d'ordinateur), disque Dur, mémoire vive RAM, dispositifs de sécurité, capteurs, ...
- Chimie : couches anticorrosion, revêtements catalytiques,
- Médecine : Composants biomatériaux: valve cardiaque, organe artificiels, protection Des pièces implantées dans le corps humain, capteurs neurologiques . . .
- Optoélectronique : Détecteurs, composants photovoltaïques. Cellules photovoltaïques....

I.3.2. Mécanismes de formation des couches minces

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

- ✓ La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- ✓ Le transport de ces espèces vers le substrat.
- ✓ La 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 trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

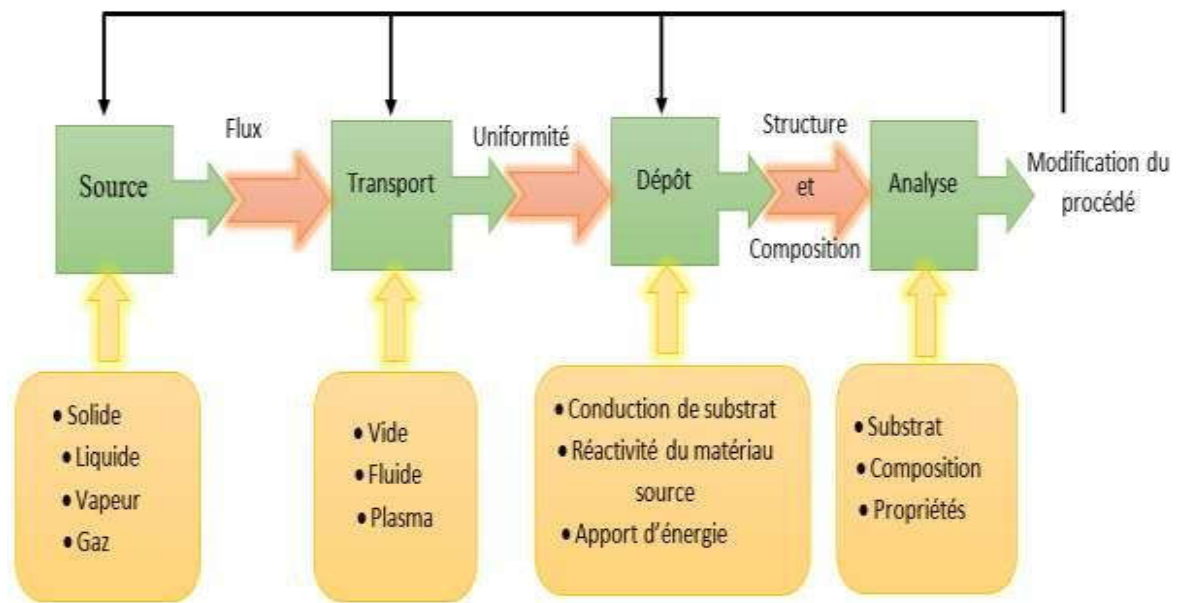


Figure I.3. Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches.

I.3.3. Mécanismes de croissance des couches minces

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.4). 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.

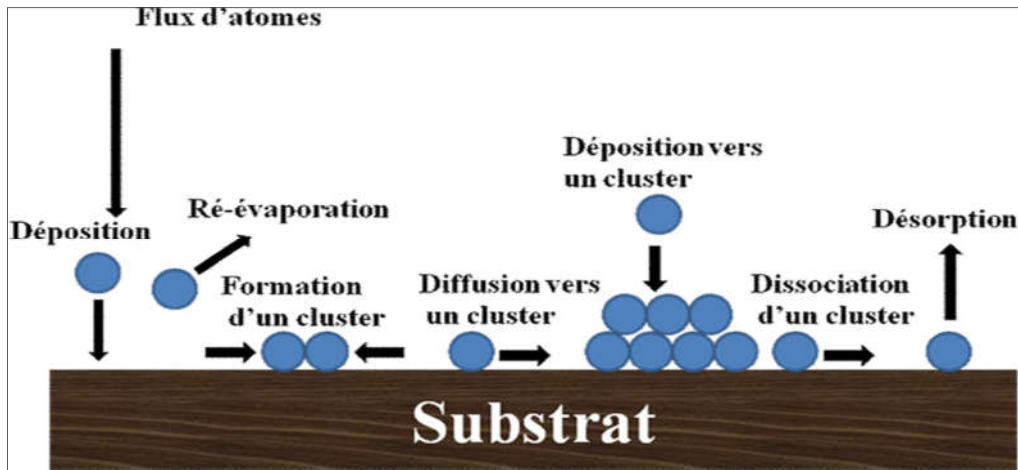


Figure I.4. Mécanismes de formation de couches minces : nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat.

I.3.4. Méthodes de dépôt des couches minces :

Les couches minces sont généralement obtenues par deux techniques des dépôts physiques ou chimiques. Le diagramme suivant (figure I.5) représente les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces :

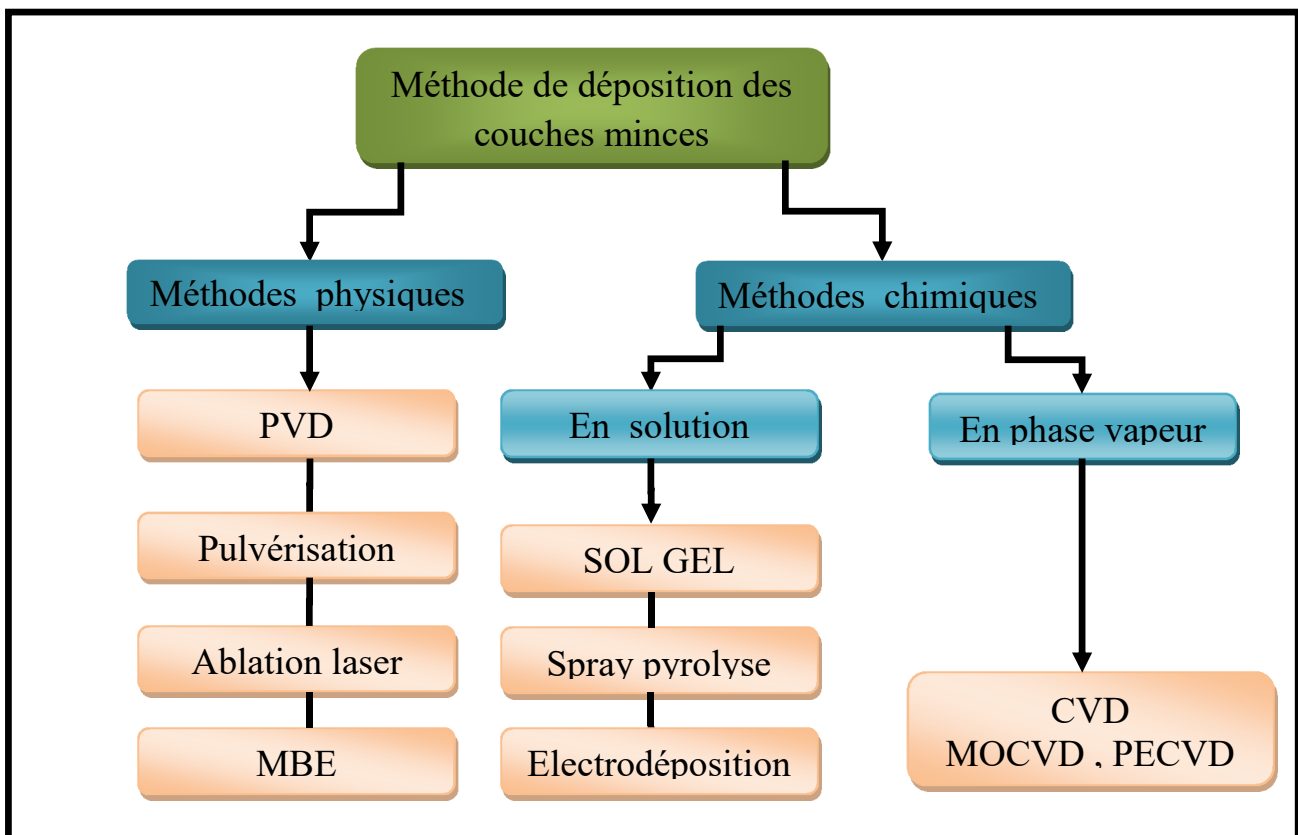


Figure I.5. Techniques de dépôt des couches minces.

Les méthodes physiques consistent à élaborer le matériau par extraction de la matière. Les procédés sont faciles à contrôler et les couches obtenues sont denses.

Les méthodes chimiques consistent à élaborer la matière par réaction chimique, ou décomposition de molécules.

Parmi ces techniques la technique sol-gel, que nous allons utiliser dans notre travail présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre et d'être peu coûteuse. Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel)

Les caractéristiques des films sont influencées généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode de la déposition, paramètres de déposition, types des substrats etc....

I.4. Technique Sol Gel

I.4.1. 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** ".

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante (chimie douce). La figure I.6. représente un schéma général du procédé sol-gel.

Ce procédé permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité a rendu ce procédé très attractif

dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, la catalyse, les biomatériaux, et les senseurs (détection) [3-9]. Elle présente, en outre, l'avantage de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [3-9].

I.4.2. Réactifs à mettre en œuvre dans la formulation

La solution de départ est constituée en général par [22] :

- un ou plusieurs précurseur(s),
- un solvant (en général un alcool),
- éventuellement un catalyseur (acide, basique).
- de l'eau.

Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

I.4.3. Les précurseurs

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

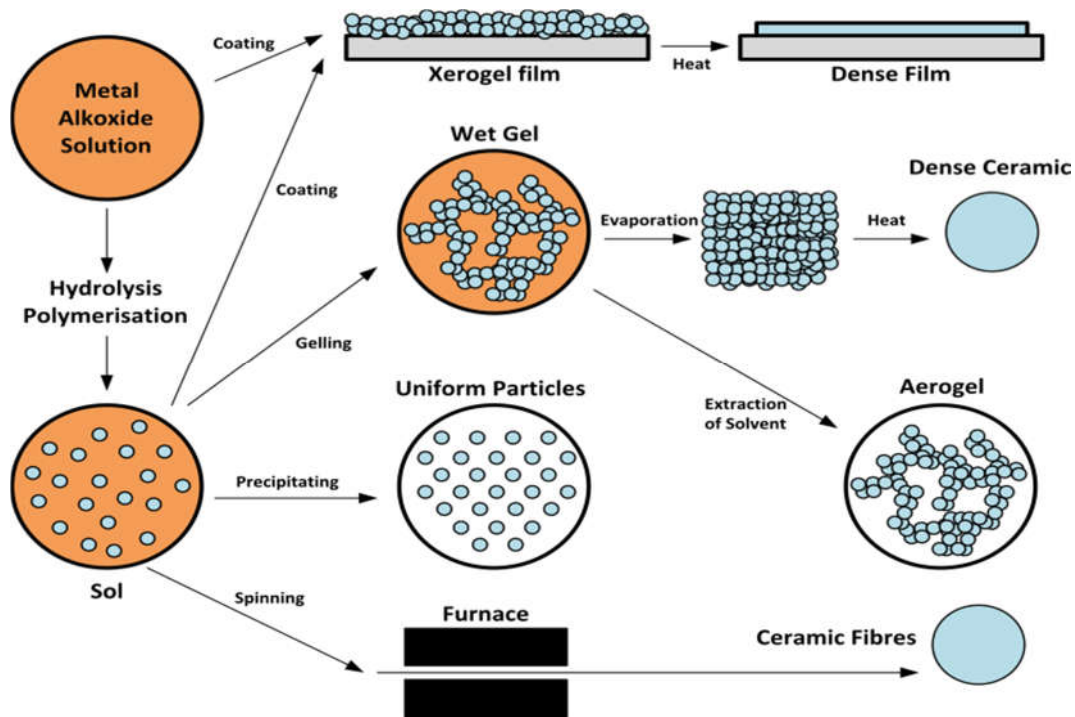


Figure I.6. Schéma général du procédé sol-gel.

I.4.4. mécanismes réactionnels

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé sol gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation [22-24] :

I.4.4.1. L'hydrolyse

L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand -OH à un ligand -OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation (figure I.7).



I.4.4.2. la condensation

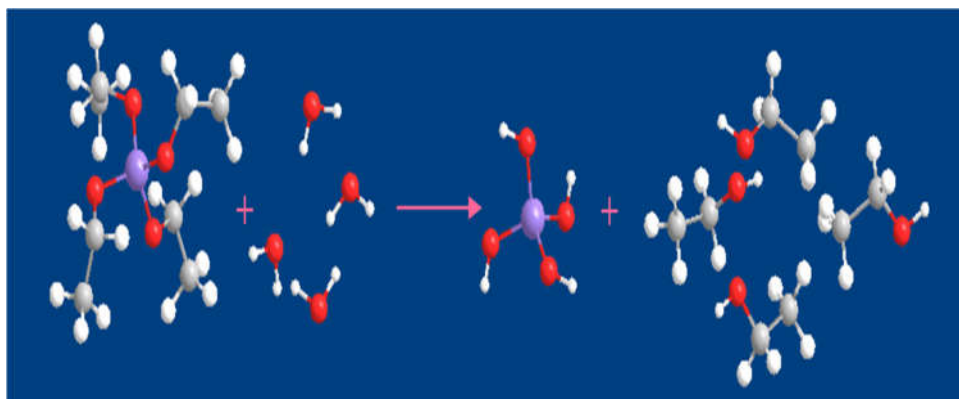
Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M (figure I.7).

Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

(a)



(b)

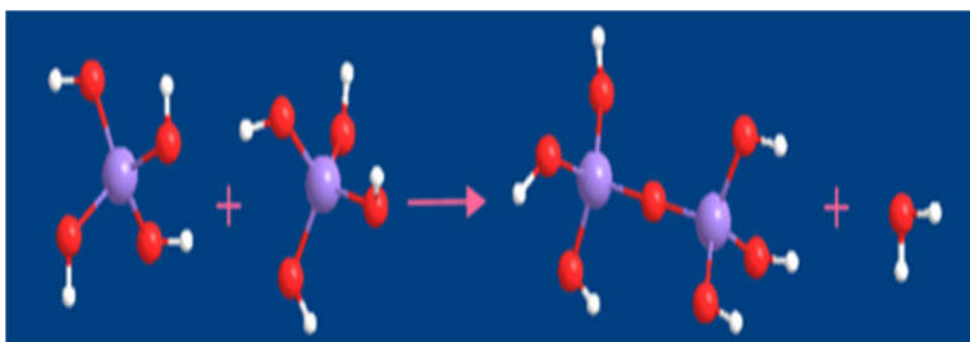


Figure I.7. Schema réactionnel de l'hydrolyse (a) et de la condensation (b) [25].

I.4.5. La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel (figure I.8). A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. Un gel correspond à un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores (figure I.9). D'un point de vue macroscopique, la

transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G [26].

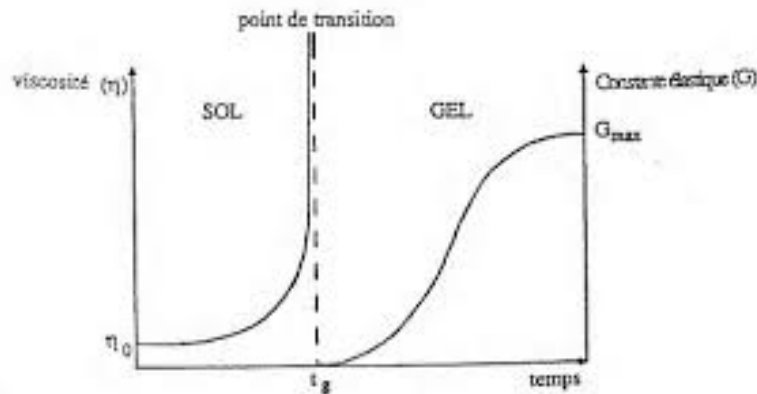


Figure I.8. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte.

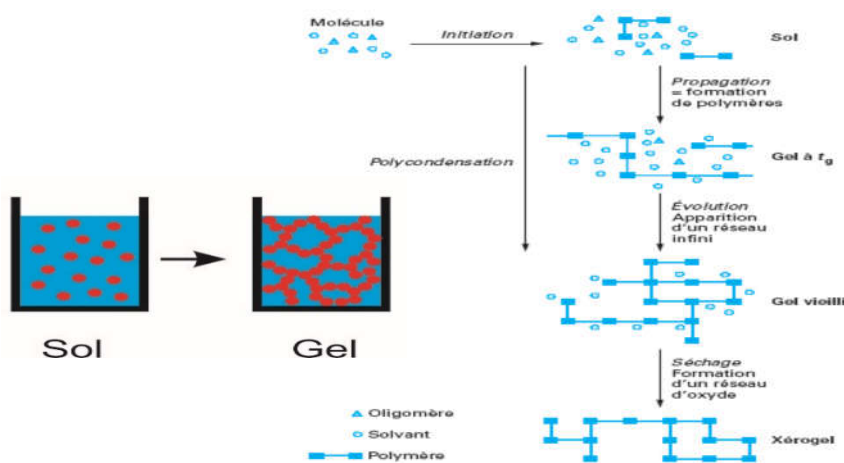


Figure I.9. Description schématique du processus de polymérisation sol-gel.

I.4.6. Paramètres influençant la cinétique des réactions :

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration.

Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs [22,27].

I.4.6.1. La température :

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

I.4.6.2. Le choix de précurseur et de sa concentration :

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

I.4.6.3. Le solvant :

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

I.4.6.4. Le PH du sol (choix du catalyseur) :

Étant donnés les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation)

En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.

I.4.7. Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel

Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné. Le choix de la technique dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille

ainsi que les propriétés géométriques qu'on veut donner à la couche telle que l'épaisseur. Les deux méthodes en présentées ci-dessous sont les plus souvent utilisées.

I.4.7.1. spin-coating

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution sur un substrat (figure I.10a). Elle présente de nombreux avantages tels que la facilité de mise en œuvre ainsi que l'obtention d'excellents résultats sur des substrats plats dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 . Cette méthode peut être résumée en quatre phases, qui sont présentées dans la figure ci-dessous.

- Le dépôt de la solution.
- Le liquide s'écoule radialement vers l'extérieur du substrat sous l'effet de la force centrifuge.
- Au fur et à mesure que le film s'amincit, la vitesse d'élimination de l'excès de liquide par essorage ralentit (plus le film est mince, plus la résistance à l'écoulement est grande).
- Dans la phase finale, l'évaporation prend le relais comme mécanisme fondamental de l'amincissement.

I.4.7.2. Trempage–tirage ou dip-coating

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (figure I.10.b). 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 très poreux. Les trois étapes de cette technique sont : Le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant.

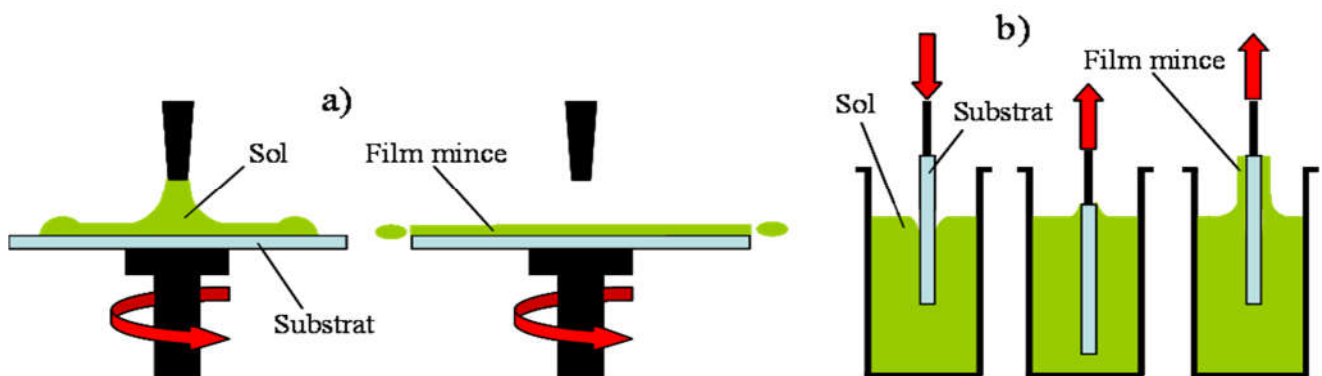


Figure I.10. Schéma représentant le principe a) de la *spin-coating* et b) de la *dip-coating* pour la préparation de film mince.

I.4.8. Traitement des couches

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir les couches minces du matériau souhaité car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes à savoir le séchage et le recuit [28].

I.4.8.1. Séchage des couches

Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants. Le séchage s'effectue à basse température.

I.4.8.2. Recuit des couches

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

I.4.9. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

Les avantages du procédé sol-gel sont :

- La préparation des matériaux à basse température ;
- Le contrôle facile de la cinétique des processus, donc de la structure et de la composition.
- La fabrication des matériaux sous différentes formes physiques.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Depot de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

Les principaux inconvénients de ce procédé sont :

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Manipulation d'une quantité importante de solvants.

I.4.10. Applications

Les matériaux issus des technologies sol-gel se retrouvent dans quatre principales activités industrielles à savoir :

- Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres, de catalyseurs, de membranes.
- Les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques.
- Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques, des tissus osseux artificiels, la dentisterie... Ces applications, bien que peu nombreuses sur le marché, sont promises à un développement important. Elles nécessiteront cependant les contraintes de productions les plus sévères (GMP du secteur pharmaceutique).
- Les applications de “structure” pour fabrication de verres, de céramiques, d’isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibres, d’abrasifs et de revêtements représentent la majorité des applications dans le monde.

I.5. L'oxyde de zinc (ZnO) :

I.5.1. Introduction

Les semi-conducteurs à base d’oxyde suscitent de plus en plus d’intérêt en tant que nouveaux matériaux susceptibles de remettre en cause la suprématie du silicium. Les couches minces d’oxydes métalliques sont connues depuis de nombreuses années en raison de l’intérêt industriel de leurs propriétés uniques

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d’atomes métalliques et d’atomes d’oxygène. Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : CuO, ZnO, et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO₃. Il existe deux grandes familles d’oxydes métalliques. La première concerne les types P (conduction par trous) comme l’oxyde de cuivre CuO. La seconde famille regroupent les types N (conduction par électrons) comme l’oxyde de zinc ZnO.

Le ZnO est l'un des oxydes métalliques les plus importants qui ont été largement étudiés. Ce semi-conducteur possède plusieurs propriétés intéressantes : une bonne transparence, une mobilité des électrons importante, une large bande interdite et une forte luminescence à température ambiante.

Plusieurs auteurs ont été publié un état de l’art exhaustif des propriétés du ZnO dans des articles, des revues et des ouvrages. La figure.I.11. représente des statistiques sur les articles publiés sur le ZnO de 2010 à 2020 de Google Scholar, 5th July 2020.

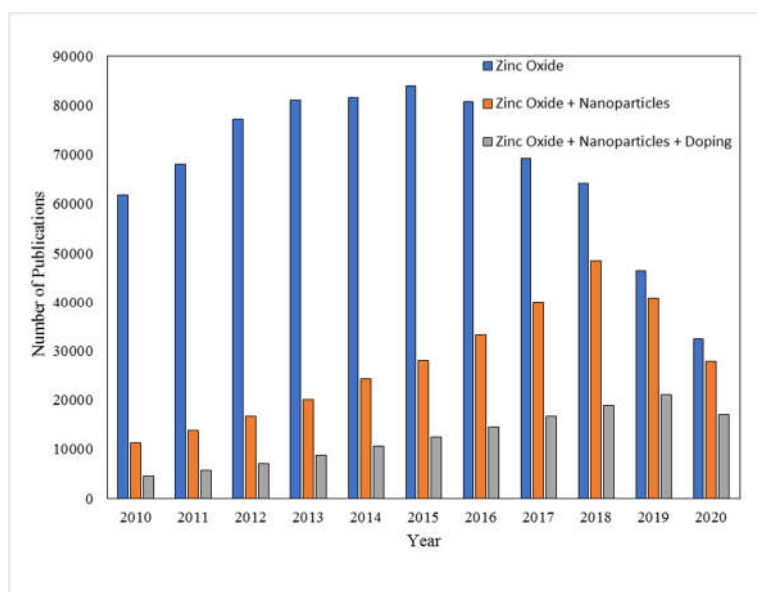


Figure I.11. Statistiques sur les articles publiés sur le ZnO de 2010 à 2020 de Google Scholar, 5th July 2020.

I.5.2. Généralité sur l'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de Zinc est un composé inorganique de formule ZnO, constitué d'atome de zinc et d'atome d'oxygène. Il existe sous forme naturelle, dans la couche terrestre sous la forme de Zincite minérale, contenant, en général, une certaine quantité de manganèse et d'autres éléments dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie [29] (couleur rouge ou orange à cause des impuretés de manganèse Mn), mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive de couleur blanche (figure I.12.).

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur la terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. Haute transparence dans le visible et proche de l'infra-rouge. Possibilité de préparer des films minces avec hautes concentrations des dopants : densité des électrons $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et basse résistivité $< 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Possibilité de préparer des films minces de TCO sur une large surface $> 1 \text{ m}^2$ par différentes méthodes d'élaboration [30]. Le tableau I.1 illustre quelques propriétés générales de ZnO.

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

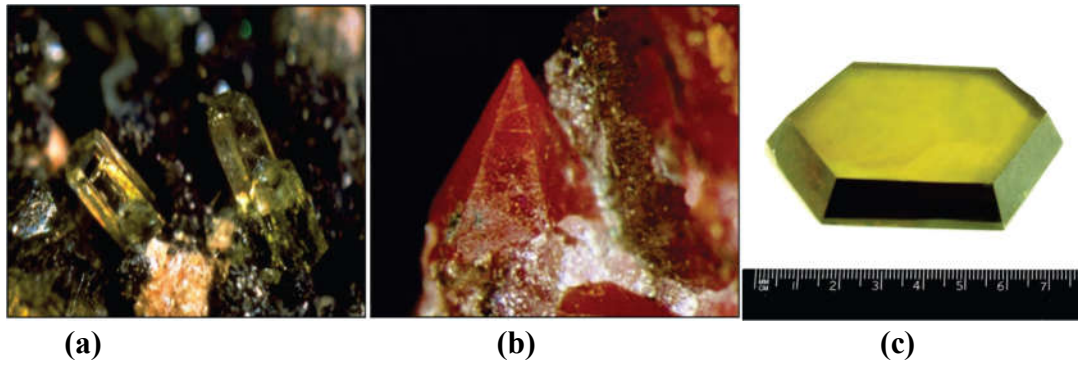


Figure I.12. Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).

Densité	5.67 g / cm ³
Masse molaire	81.37g/mol
Point de fusion	1975 °C
Température d'ébullition	2360°C
Enthalpie de formation	83.17 Kcal / mol
Solubilité dans H ₂ O à 29 °C	0.00016 g / 100 ml

Tableau I.1. Quelques propriétés générales de ZnO.

I.5.3. Propriétés structurales de l'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) peut se présenter sous trois différentes formes cristallines (FigI.13) [31] :

- 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 Fig I.14. représente le diagramme de phase de ZnO.

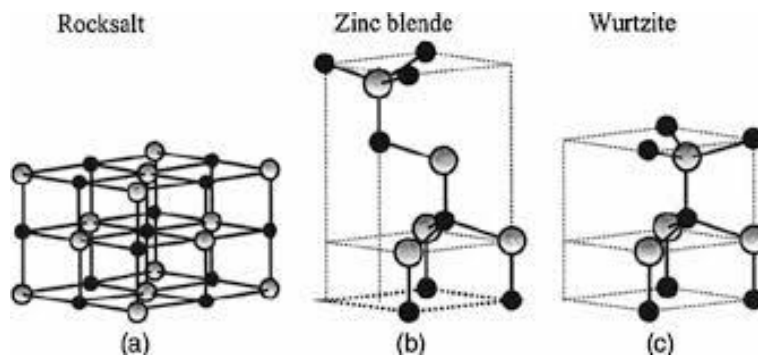


Figure I.13 : Structures cristallines de ZnO.

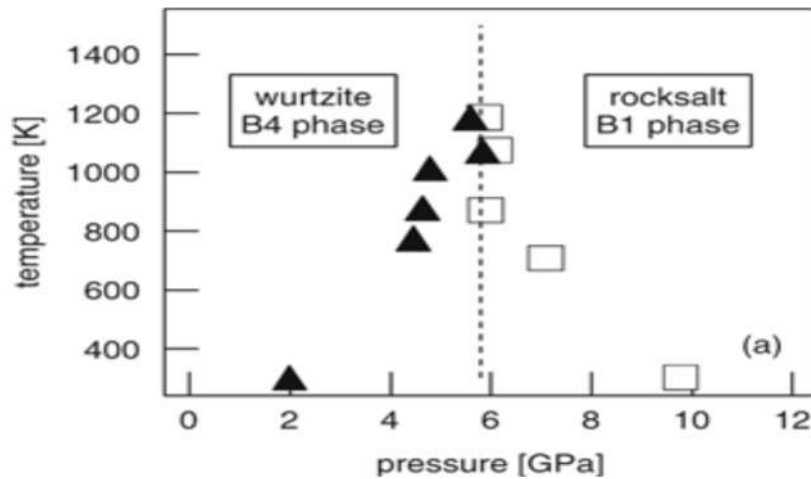


Figure I.14 : Diagramme de phase de ZnO [30] : Les carrés marquent la wurtzite (B4)- rocksalt(B1), les triangles la transition B1 – B4.

La structure la plus stable et commune sous les conditions atmosphériques normales (température et pression ambiante) est wurtzite du ZnO (Figure I.15) et sous forme d'un réseau hexagonale, appartenant au groupe d'espace $P6_3mc$. La maille hexagonale de la structure wurtzite est constituée d'une interpénétration de sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} , séparées le long de l'axe (c) par la coordonnée μ définie par [28]: 9

$$\mu = 1/4 + c^2/3a^2$$

Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 3.2496 \text{ \AA}$, $c = 5.2042 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$ [31-33], avec un rapport de $c/a=1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1.633$). Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. Cette maille compte donc 12 atomes: 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les bords et 2 sur les arêtes.

La maille prismatique est constituée de 4 atomes, dont les coordonnées sont: O^{2-} : (0; 0 ; 0); (2/3; 1/3; 1/2) et Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8).

Suivant les rayons ioniques de Zn^{2+} (0.06nm) et de O^{2-} (0.138nm), on peut dire que la structure de ZnO est relativement ouverte, dont les atomes de Zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [34-35], laissant des espaces vides de rayon 0.95 \AA . Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes d'origine en excès puissent se loger en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde comme la luminescence, photoconductivité, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du matériau.

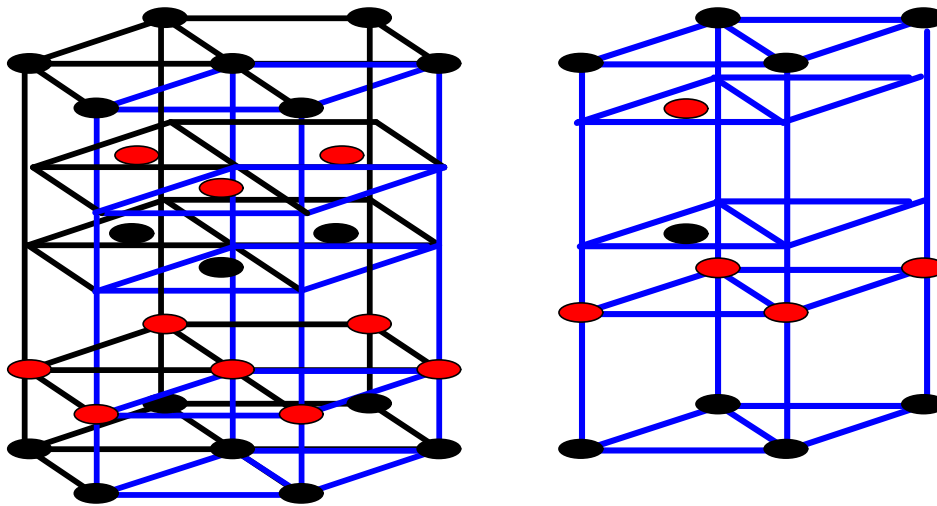


Figure I.15 : Structure cristalline wurtzite de ZnO

1.5.4. Propriétés électroniques et optiques

Les semiconducteurs

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, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, l'absorption d'un photon).

Types de semi-conducteurs : Il y'a deux type de semi-conducteurs :

Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence.

Semiconducteur extrinsèque

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...).

Dopage de semiconducteurs : Il existe deux types de dopage de type n et de type p:

Dopage de type n : un semi-conducteur type n est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs. On dit que le semi-conducteur est dopé.

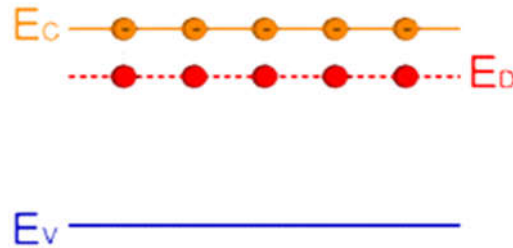


Figure I.16 : Dopage de type n.

Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type N parce qu'ils contiennent un excès d'électrons. L'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semiconducteur intrinsèque.

Dopage de type p : ce sont les semi-conducteurs dans lesquels nous avons introduit volontairement des impuretés accepteurs. Ces impuretés peuvent facilement capter un électron pour saturer sa couche externe. On dit que le semiconducteur est dopé. L'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un niveau situé au-dessus de la bande de valence où l'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence.

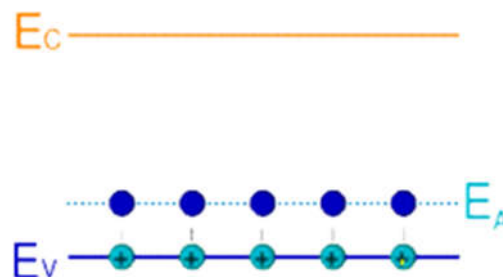
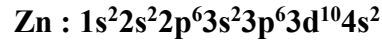
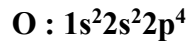


Figure I.17 : Dopage de type p.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3.37 eV à température ambiante [36]. 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.18 (représente la structure de bande du ZnO non dopé). Le 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. Ce matériau est susceptible de laisser passer la lumière visible supérieure à 90 % du fait de son grand gap (figure I.19)

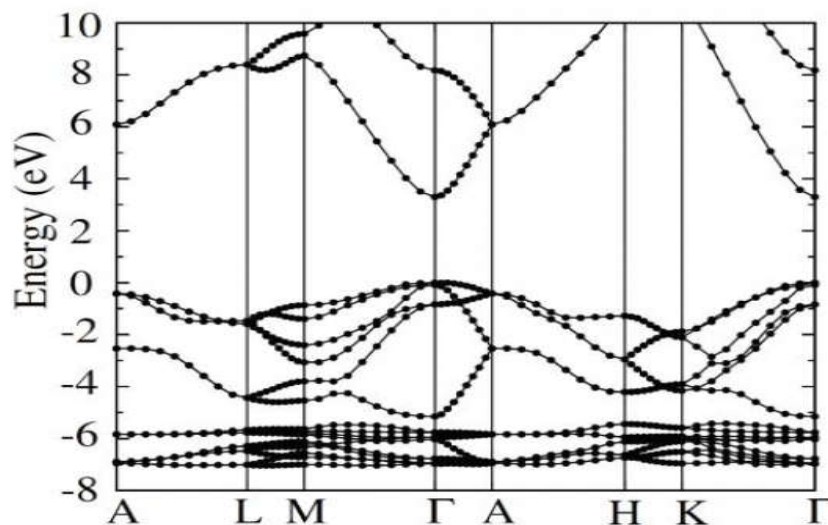


Figure I.18. Structure de bande de ZnO [37].

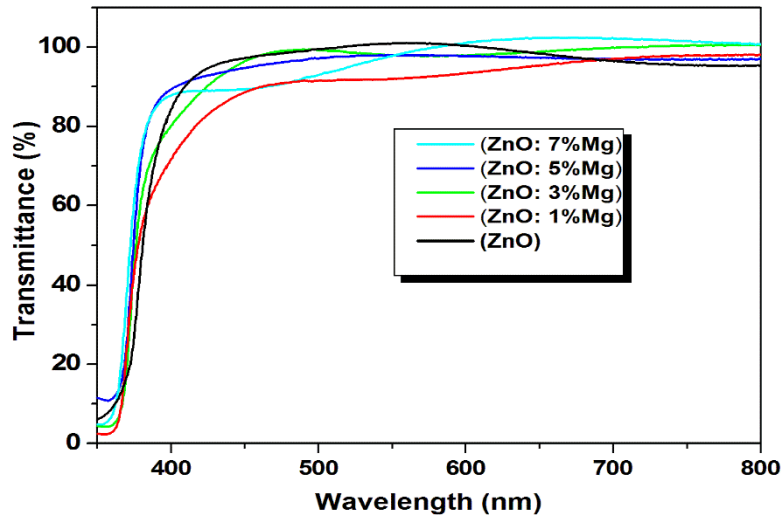


Figure I.19. Transmittance des films minces du ZnO [38].

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 [36], 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. 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, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. Toutes ces propriétés lui permettent d'être un concurrent direct de quelques semiconducteurs (figure I.20) comme le 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 [39].

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). Pour le ZnO, on distingue deux types de défauts (figures I.20 et I.21). 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 (Zn_o , O_{zn}), 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" [28, 40].

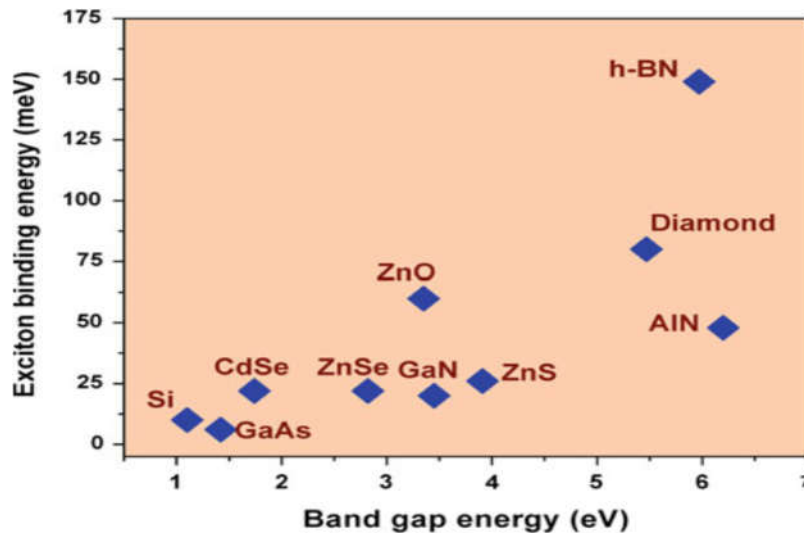


Figure I.20. L'énergie de liaison excitonique en fonction de l'énergie de la bande interdite pour quelques semiconducteurs [41].

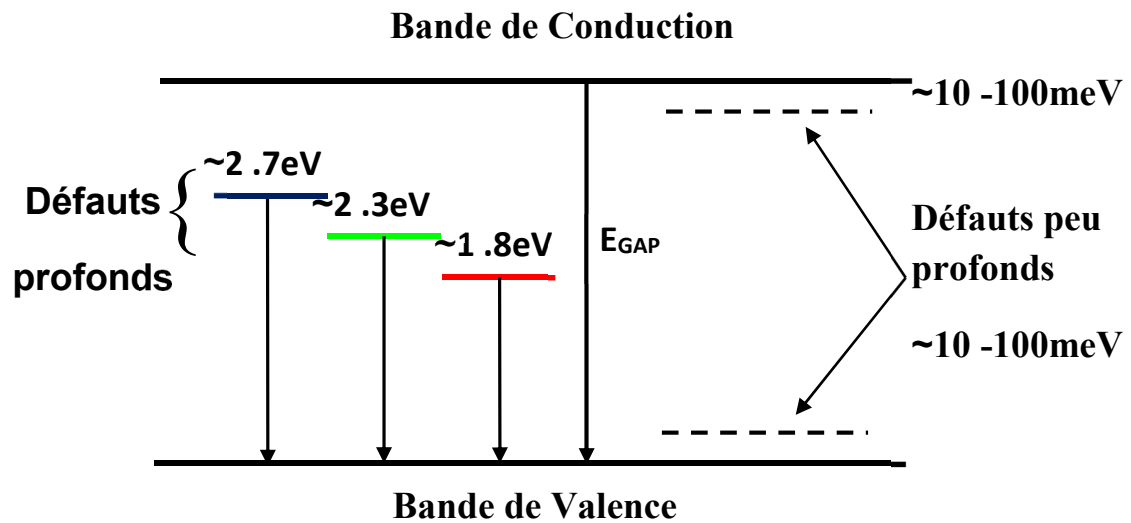


Fig. I.21 : Implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds [28].

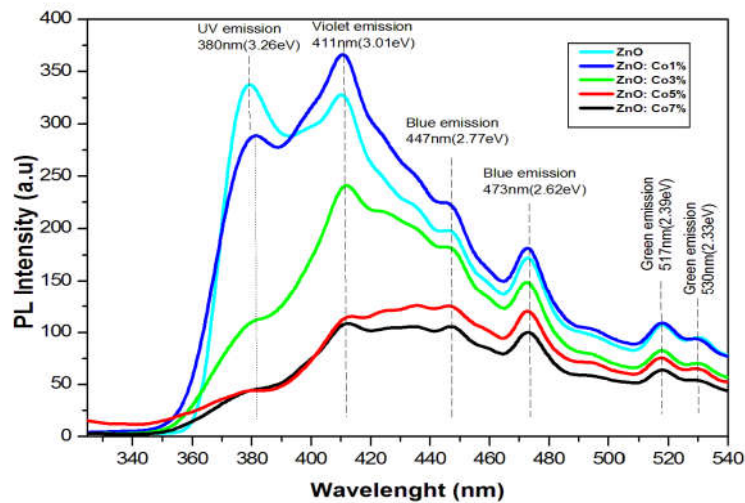


Figure I.22 : Spectres de Photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO non dopé et dopé cobalt [15].

I.5.5. Dopage de ZnO

L'amélioration des propriétés du ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage (sites substitutionnels ou interstitiels au sein de la matrice de ZnO). Cette opération, selon le type de dopant, par exemple permet d'augmenter le nombre de porteurs de charges libres ou l'obtention des oxydes magnétiques dilués ("Diluted Magnetic Semi-conductor" DMS). 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.

Nous pouvons citer par exemples : Le ZnO dopé par quelques éléments comme l'aluminium [42] entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide) qui sont des oxydes qui en plus d'être 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. Pour les propriétés magnétiques on peut citer le ZnO dopé Co [15].

Dopage de ZnO par Ni

Le nickel est un élément chimique portant le symbole Ni et le numéro atomique 28. C'est un métal blanc argenté lustré avec une légère teinte dorée. Le nickel fait partie des métaux de transition et est dur et ductile. Le ZnO dopé au Ni appartient à une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir des conducteurs de type n. De plus, Ni^{+2} (0,69Å)° a la même valence que Zn^{+2} et son rayon est proche de celui de Zn^{+2} (0,74Å), il est donc possible pour Ni^{+2}

de remplacer Zn^{+2} dans le réseau ZnO, notamment Le dopage de la matrice ZnO par l'atome de Nickel, les ions Ni^{+2} par la substitution des ions Zn^{+2} , cela conduit à l'amélioration des propriétés optoélectroniques du ZnO, en raison d'une augmentation du nombre d'électrons libres dans la bande de conduction de l'oxyde de zinc. Ceci a conduit divers groupes de recherche à étudier le dopage de ce matériau avec l'atome d'nickel [43-44].

I.5.6. Paramètres de déposition de films minces d'oxyde de zinc (ZnO) par la technique sol-gel :

L'élaboration d'une couche mince à haut qualité de l'oxyde de zinc (ZnO) par la technique sol-gel est une étape très importante et délicate. Les principales étapes de la préparation de films minces par le procédé sol-gel sont : préparation de la solution de précurseur, déposition du sol préparé sur un substrat par la technique choisie, traitement thermique du xérogel. La fabrication de couches minces d'oxyde de zinc est influencée par plusieurs facteurs : -La nature et la concentration de précurseurs. - Le type de solvant et l'additif. - Le temps de vieillissement de la solution. -La nature du substrat. -La méthode de coating de substrat et ses vitesses. -Le séchage et le recuit des couches minces. [28, 45].

I.5.6.1. Précurseurs :

- ✓ Nitrate $Zn(NO_3)_2$
- ✓ Chlorure ($ZnCl_2$)
- ✓ Perchlorate $Zn(ClO_4)_2$
- ✓ Acétylacétonate $Zn(acac)_2 = Zn(CH_3COCHCOCH_3)_2$
- ✓ Alkoxides $Zn(OR)_n$ comme zinc éthoxide $Zn(OC_2H_5)_2$, zinc i-propoxide $Zn(OC_3H_7)_2$
- ✓ Acétate de Zinc $Zn(CH_3COO)_2$, le plus souvent utilisé est l'acétate de zinc – dihydrate $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$

I.5.6.2. Solvant :

Nous rappelons que les alcools à faible nombre de carbone, jusqu'à quatre, sont des solvants les plus utilisés comme : le méthanol, le 1-propanol, l'éthanol le 2-propanol, 2-méthoxyéthanol. Les trois derniers sont les plus largement utilisés.

I.5.6.3. Additifs :

Les additifs sont des composés chimiques présentant au moins un groupe fonctionnel, ce qui permet à de jouer plusieurs rôles. Ils agissent comme de base ou un acide et / ou un agent

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

I.5.7. 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 : des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques grâce de leurs propriétés piézo-électriques ; des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [46-51].

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des concepts sur les matériaux en couches minces, leurs propriétés et leurs techniques d'élaborations. Nous avons détaillé la technique Sol Gel, c'est la méthode la plus utilisée ainsi les différentes conditions d'élaboration. ensuite Nous avons montré que l'oxyde de zinc sous forme des couches minces a des propriétés très intéressantes, tel que propriétés structurales, électriques, optiques....etc, avait une multitude d'application : cellules solaires, systèmes de détection, les diodes luminescentes...etc.

Chapitre II :

Elaboration et Techniques de
Caractérisation des films
minces d'Oxyde de Zinc

II.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre, les étapes nécessaires pour l'élaboration nos films minces d'oxyde de zinc nos dopé et dopé nickel (Ni) par la voie sol-gel (préparation des différentes solutions, préparation des substrats, dépositions des couches minces, et finalement le recuit) et les techniques de caractérisations utilisées pour étudier leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques : la diffraction de rayons X (DRX), Le microscopie électronique à balayage (MEB), spectrométries photoluminescence et UV-Visible.

II.2. Elaboration de couches minces d'oxyde de zinc par la voie sol-gel "spin-coating"

II.2.1. Différentes étapes de préparation

Cette technique est utilisé principalement pour déposer la plus part des couches minces d'oxydes métalliques comme le ZnO en vue d'applications dans différents domaines. La figure II.1 représente de façon schématique les étapes de préparation d'une couche mince d'oxyde de zinc non dopé ou dopé Nickel (Ni) par le procédé sol gel- spin coating. Cette technique comprend plusieurs étapes:

- ✓ Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide (Sol).
- ✓ Préparation des substrats.
- ✓ Déposition de solution sur le substrat.
- ✓ Recuits des films minces pour aboutir au matériau cristallisé et densifié désiré

II.2.2. Les éléments chimiques impliqués dans la formation des solutions

Afin de préparer les solutions, nous utilisons plusieurs composants chimiques où nous rappelons certaines de leurs propriétés chimiques et physiques :

A) Acétate de Zinc dihydraté : comme un précurseur.

- ✓ Formule: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.
- ✓ Forme et Couleur : Solide, 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.



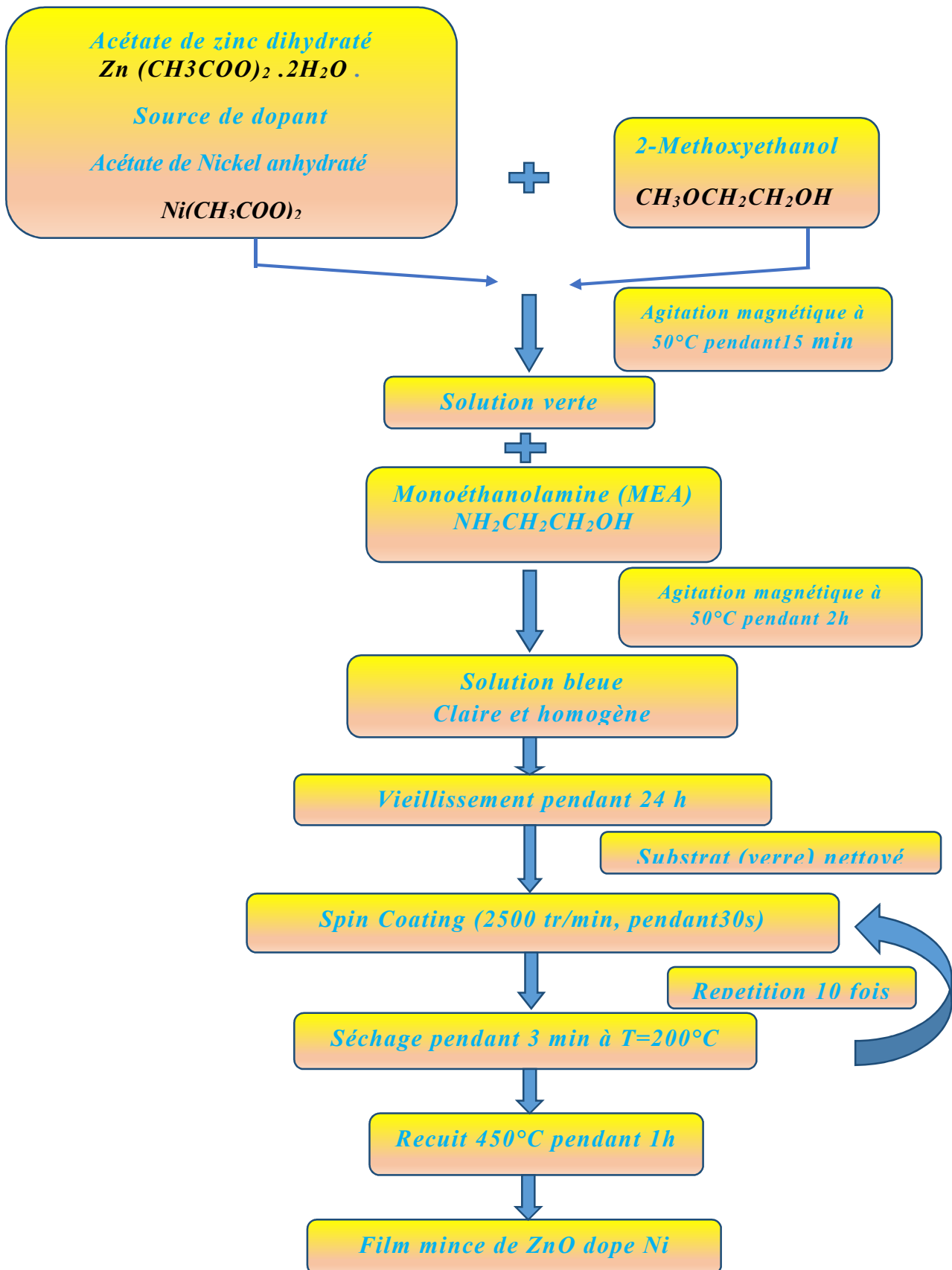


Figure II.1. Différentes étapes de préparation des couches minces de ZnO dopé Ni.

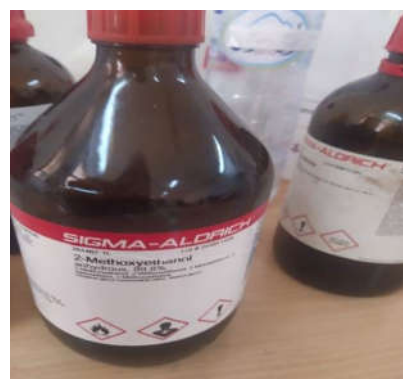
B) Acétate de Nickel anhydraté : comme une source de dopage

- ✓ Formule : $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
- ✓ Forme et Couleur : solide vert.
- ✓ Masse molaire: 176.781g/mol.
- ✓ Densité : 1.798 g/cm³.
- ✓ Solubilité : facilement soluble dans l'eau, soluble dans les alcools.



C) 2-méthoxyéthanol : comme un solvant.

- ✓ Formule : $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$
- ✓ Forme et Couleur : Liquide, Incolore.
- ✓ Masse molaire : 76,09 g/mol.
- ✓ Densité : 0,965 g/ cm³.
- ✓ Point d'ébullition : 124°C.



D) Monoéthanolamine (MEA) : comme un stabiliseur ou additif.

- ✓ Formule : $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
- ✓ Forme et Couleur: Liquide, Incolore à jaune.
- ✓ Masse molaire : 61,08 g/mol.
- ✓ Densité : 1,01 g/cm³.
- ✓ Point d'ébullition : 170 °C



II.2.3. Préparation des solutions

Les différentes étapes de préparation des solutions sont les suivantes (figure II.2):

II.2.3.1. Préparation de la solution pure (non dopé)

Pour élaborer les couches minces de ZnO pure, une solution de molarité 0.6 mol/l a été préparée par la dissolution de 1.9754g de l'acétate de zinc dihydraté dans le 2-Methoxyethanol. Après l'agitation magnétique pendant 15min à T=50 °C, la solution est devenue blanche. L'ajout goutte à goutte du monoéthanolamine (MEA), avec une proportion molaire ($n_{\text{MEA}} / n_{\text{acétate}} = 1$), augmente la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente, de volume totale est égal 15 ml. La solution est ensuite portée sous agitation magnétique à 50°C

pendant 2h, dont la solution est devenue transparente, claire et homogène. Le vieillissement des solutions a été fait à température ambiante pendant 24h.

II.2.3.2. Préparation des solutions de ZnO dopé Ni

Dans la deuxième partie, nous avons suivi le même procédé utilisé pour la préparation de solution pure. Acétate de nickel anhydre $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ a été utilisé comme source de nickel. Pour étudier l'effet de dopage par nickel, nous avons préparé trois autres solutions (molarité totale est 0.6 mol/l) de différentes concentrations de dopage (3%, 5% 10% mol Ni) par la dissolution de différentes masses de l'acétate de zinc dihydraté et l'acétate de nickel anhydre dans le 2-Methoxyethanol (tableau II.1)



Figure II.2. Etapes de préparation des solutions.

Concentration de dopant Ni % mole	Masse (g) l'acétate de zinc dihydraté $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Masse (g) Acétate de nickel anhydre $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
0	1.9754	0
3	1.9163	0.0777
5	1.8768	0.0795
10	1.7780	0.1591

Tableau II.1 : Différentes masses d'acétates utilisées pour préparer les différentes solutions.

II.2.4. Préparation des substrats

II.2.4.1. Choix des substrats :

le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Nous avons utilisé des substrats en verre (figure II.3) pour déposer les couches minces d'oxyde de Zinc. Ce choix nous permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des couches. Leurs nettoyage est donc une étape très importante, car cette étape détermine la qualité d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées, ainsi que l'uniformité de leurs épaisseurs. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de poussières et de rayures.

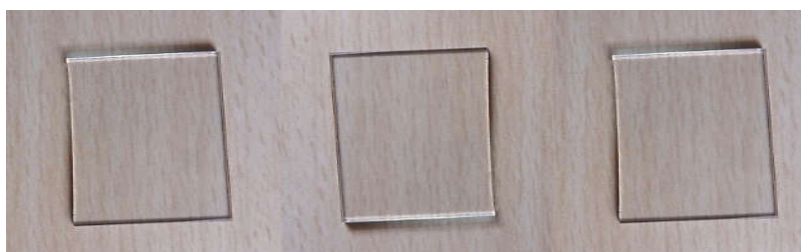


Figure II.3. Substrats en verre.

II.2.4.2. Nettoyage des substrats :

Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant : nettoyage au bain à ultrasons (figure II.4) pendant dix minutes dans un bécher rempli d'HCl d'élué, puis d'acétone, puis d'éthanol et ensuite rincés à l'eau distillée. Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de la poussière.



Figure II.4. Etapes de nettoyage des substrats au bain à ultrasons.

II.2.5. Dépôt des couches minces par la technique spin coating :

Le dépôt s'effectue à l'aide d'un montage de spin-coater (figure II.5). Cette méthode consiste à déposer les précurseurs en solution sur un substrat bien nettoyé à l'aide d'une micropipette. Le substrat est fixé sur un plateau tournant. La deuxième étape consiste en la mise en rotation et l'accélération du substrat, couvert de solution, jusqu'à la vitesse de rotation désirée. Cette étape permet à la solution de se répartir "uniformément" sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. Toutes les couches ont été synthétisées dans les mêmes conditions (figure II.1)

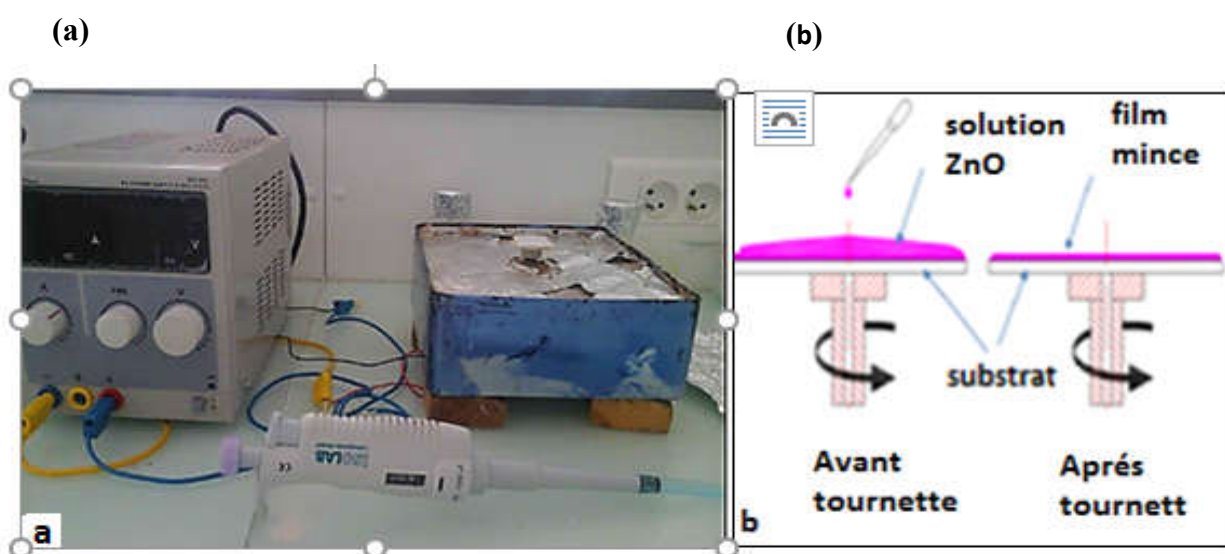


Figure II.5 : Photographie du montage expérimental du Spin-Coating utilisé (a), schéma illustratif du dépôt par spin-coating (b).

II.2.6. Recuit des couches minces :

Le traitement thermique opéré après l'élaboration des couches minces permet d'éliminer les résidus organiques des précurseurs utilisés dans la solution, et permet également densifier le matériau et de le cristalliser dans la phase désirée. Dans notre travail Le recuit des couches a été réalisé dans un four à 500°C pendant 90 minutes. En fin, les échantillons sont ensuite conservés à l'abri de la poussière et la contamination.



Figure II.6. Four pendant le recuit des échantillons (a), Couches minces après le recuit (b), Couches minces conservées

II.3. Méthodes expérimentales de caractérisation :

II.3.1. Caractérisation structurale et morphologique:

II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés répertoriés (JCPDS). Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau.

Principe de la diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir lorsque un phénomène de diffraction, lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive la condition de Bragg est satisfaite :

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

$d_{(hkl)}$ représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).. λ est la longueur d'onde du faisceau incident, n est un

utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde 0,15406 nm, un détecteur ponctuel à scintillation avec une plage d'acquisition entre 0° et 90° , avec 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 (grazing incidence X-ray diffraction GIXD), avec un angle d'incidence minimale $\Omega = 1.75^\circ$. Dans ce cas, la position de l'échantillon et de la source sont fixes, et forment un angle très faible. Le détecteur, mobile, reçoit alors le faisceau diffracté par des plans non-parallèles à la surface. Dans le cas des couches minces, ce montage présente l'avantage d'analyser un plus grand volume diffractant, par rapport au montage θ - 2θ , car la profondeur sondée par les rayons X est plus importante.



Figure II.9. Diffractomètre X'Pert PRO MPD utilisé.

II.3.1.2. Le microscope électronique à balayage

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

Principe : le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau. Les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

La figure II.10.a, illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

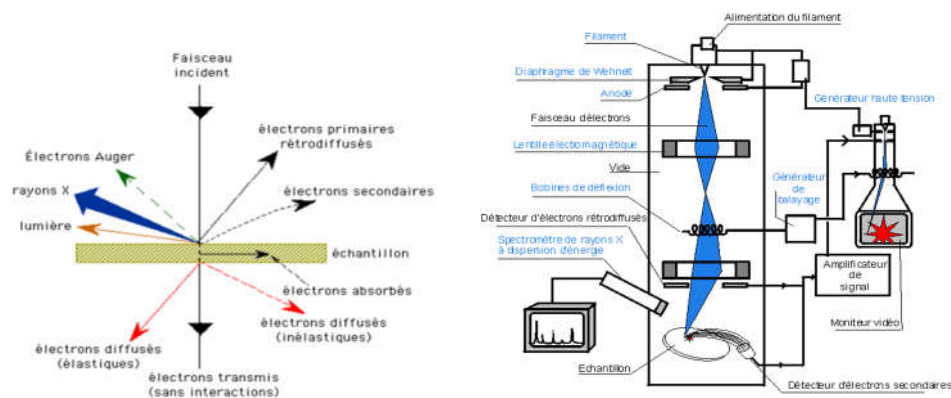


Figure II.10 : L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon (a), fonctionnement du microscope électronique à balayage (b).

Fonctionnement du microscope électronique à balayage

En principe un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétro-diffusés et un de photons de rayons X. (Figure II.10.b)

Les électrons secondaires

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

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

Les électrons rétro-diffusés

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

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

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

Les Rayons X (ou photons X)

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

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

La formation de l'image

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

Microscope électronique à balayage utilisé : Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type MEB-EDX Quanta 250 (Figure II.11), de caractéristiques suivantes : une résolution maximale de 50nm, tension maximal 30KV, avec spectromètre de dispersion d'énergie de rayons X (EDX : Energy Dispersive X))



Figure II.11 microscope électronique à balayage de type MEB-EDX Quanta 250

II.3.2. Caractérisation optiques :

II.3.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est employée pour mesurer le spectre d'absorption et la transmittance de la lumière par l'échantillon dans le domaine de l'ultraviolet et du visible (UV/Vis), où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optiques du matériau tel que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. Les spectres de transmittance optique des couches investis dans le cadre de notre travail ont été réalisés à température ambiante par un spectrophotomètre UV-Visible UV 3101 PC type Shimadzu, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 300 nm à 800 nm. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure (figure II.12).

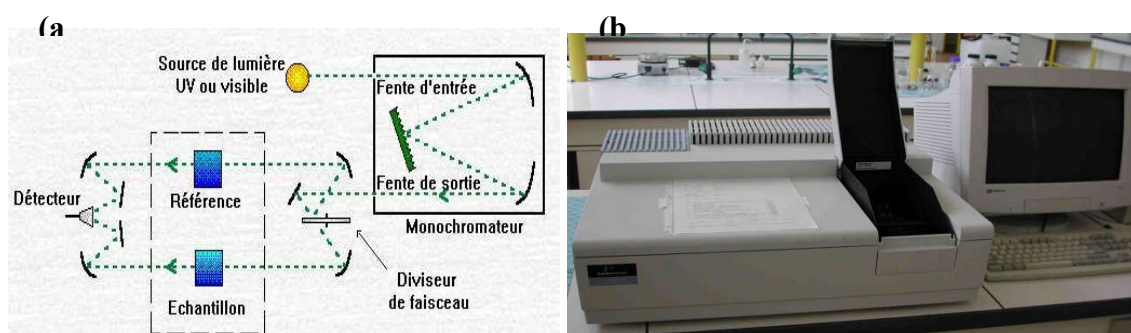


Figure II.12. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-Visible UV (a), spectrophotomètre UV-Visible (b).

II.3.2.2. 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.13.

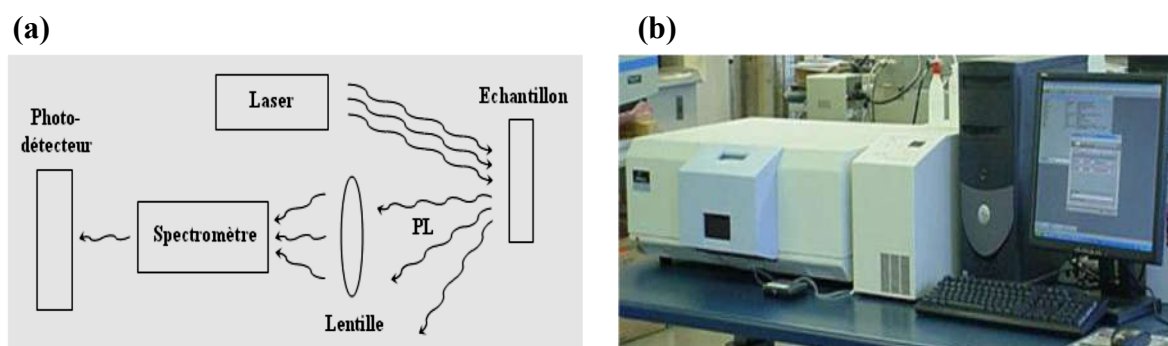


Figure II.13. Expérience typique d'une mesure de spectre de photoluminescence (a), spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B (b).

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons élaboré avec succès des couches minces de Zno non dopé et dopé Nickel de différentes concentrations de 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 utilisées tel que DRX, MEB. UV-Visible, photoluminescence.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Nous avons synthétisé avec succès des films minces d'oxydes ZnO non dopé et dopé nickel (Ni) sur substrats en verre par la technique sol gel spin coating. Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus dans notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) dopé et non dopé. L'influence du dopage sur les différentes propriétés structurales, optiques a été étudiée.

III.2. Caractérisation structural par DRX

La technique de diffraction des rayons X (DRX) nous fournit des informations sur la cristallisation de nos couches, l'orientation préférentielle, les paramètres du réseau cristallin, la taille moyenne des cristallites, et la déformation des couches. Les figures III.1 (a, b, c, d) représentent les diffractogrammes de DRX des couches minces de ZnO non dopé et dopé nickel (Ni). Les tableaux III.1 (a,b,c,d) représentent les différents résultats obtenus à partir de diffractogrammes de DRX à différents concentrations de Ni (0%, 3%, 5%, 10%mol).

On observe que le ZnO est bien cristallisé ainsi que les différents pics de diffraction correspondent aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (004) de structure hexagonale wurtzite de ZnO polycristalline (Card. JCPDS N0 36-1451, figure III.2). Aucune autre phase cristalline telle que l'oxyde de nickel et $Zn(OH)_2$ n'a été détectée, ceci indique l'excellente pureté des films. Ceci indique que les ions Zn^{+2} ont été systématiquement substitués par les ions Ni^{+2} dans la structure des films [52].

L'intensité de pic (002) diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en nickel tandis que les intensités des pics (100) et (101) augmentent, ce qui est dû à la dégradation de la qualité cristalline par la substitution des ions de Zn^{+2} par les ions de Ni^{+2} et/ou au changement de la direction de l'orientation préférentielle. Des résultats semblables ont été remarqués par d'autres travaux [15, 40, 52-53].

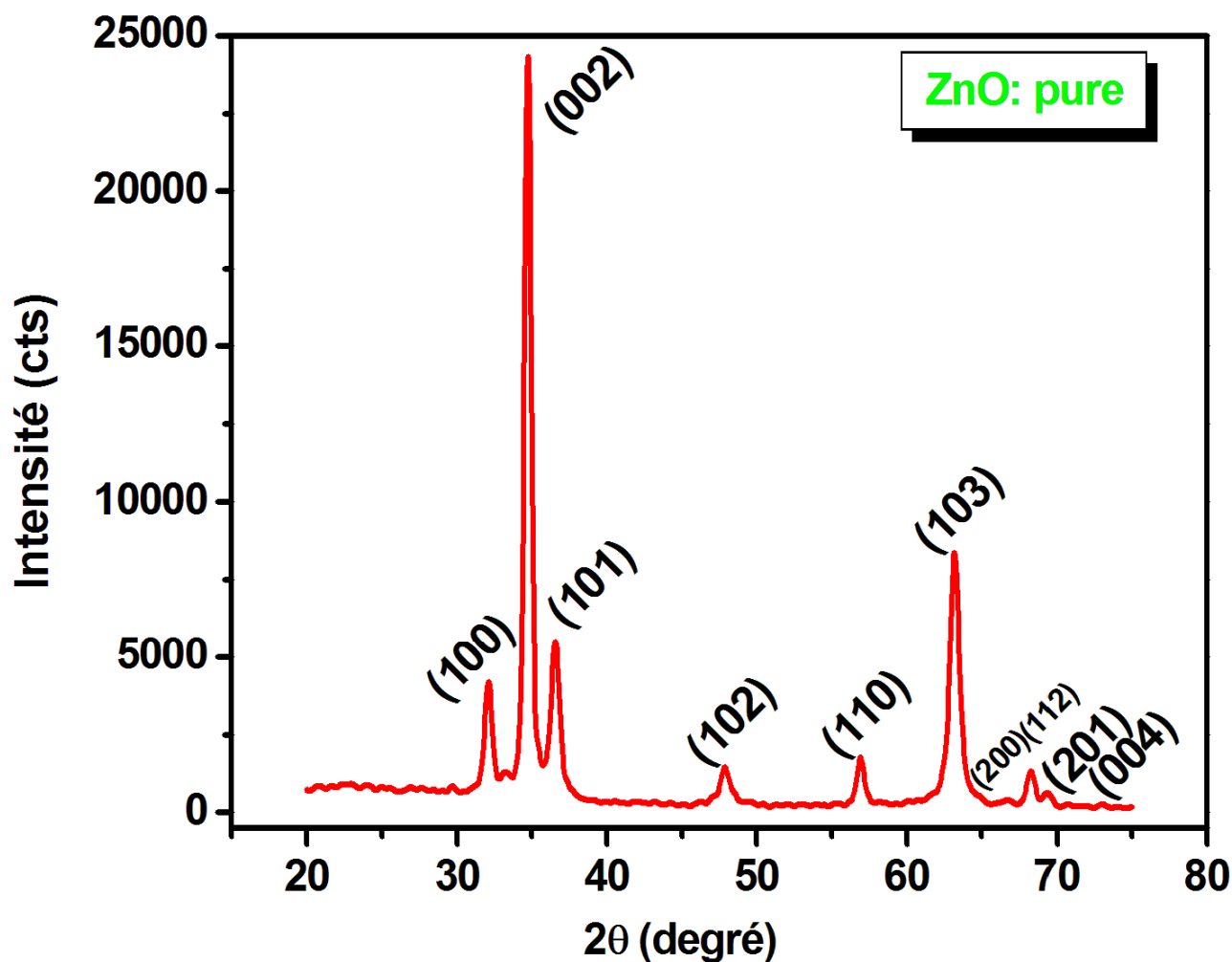


Figure III.1a. Diffractogramme des rayons X de film mince de ZnO pure.

No.	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	d-spacing [\AA]	FWHM Left [$^{\circ}2\theta$]	hkl	Crystallite Size [\AA]	Micro Strain [%]
1	32.0556	2.78989	0.4418	(100)	161	0.86876
2	34.6829	2.58433	0.3872	(002)	202	0.63931
3	36.5170	2.45862	0.5646	(101)	126	0.97376
4	47.8385	1.89987	0.5626	(102)	99	0.95982
5	56.8808	1.61745	0.3821	(110)	198	0.40758
6	63.1536	1.47104	0.5962	(103)	128	0.57593
7	68.2473	1.37313	0.4812	(112)	194	0.35436
8	69.3802	1.35345	0.2207	(201)	287	0.23567

Tableau III.1a. Différents résultats obtenus à partir de spectre de DRX de film mince de ZnO : pure.

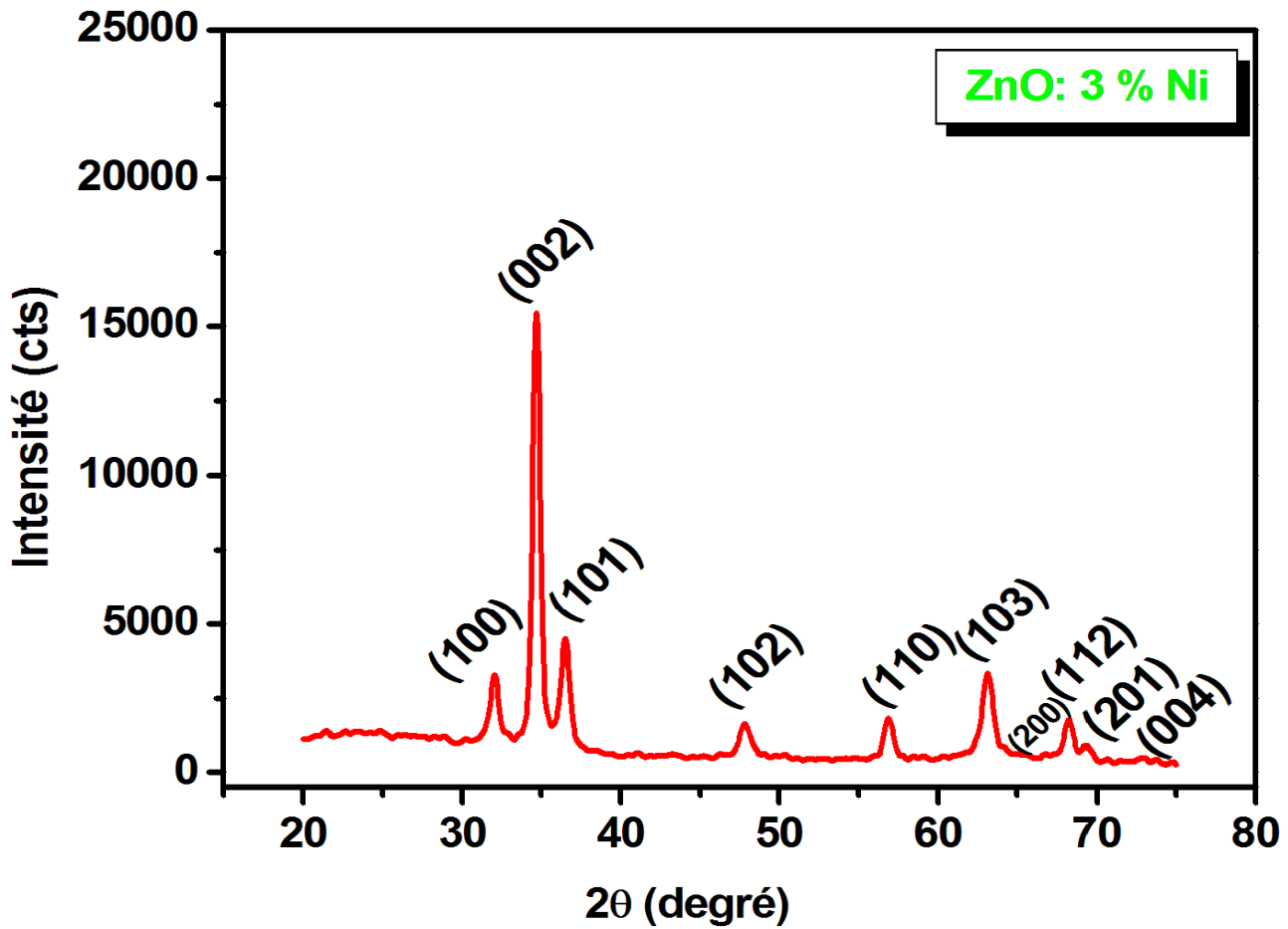


Figure III.1b. Diffractogramme des rayons X de film mince de ZnO : 3% Ni.

No.	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	d-spacing [\AA]	FWHM Left [$^{\circ}2\theta$]	hkl	Crystallite Size [\AA]	Micro Strain [%]
1	31.9999	2.79462	0.4913	(100)	139	1.00493
2	34.6476	2.58688	0.4130	(002)	186	0.69502
3	36.4625	2.46218	0.5763	(101)	144	0.85360
4	47.8132	1.90082	0.7199	(102)	105	0.90620
5	56.8586	1.61802	0.5753	(110)	127	0.63619
6	63.0995	1.47217	0.7918	(103)	80	0.91493
7	68.2043	1.37389	0.6015	(112)	112	0.61412
8	69.3509	1.35395	0.4738	(201)	222	0.30530

Tableau III.1b. Différents résultats obtenus à partir de spectre de DRX de film mince de ZnO : 3% Ni.

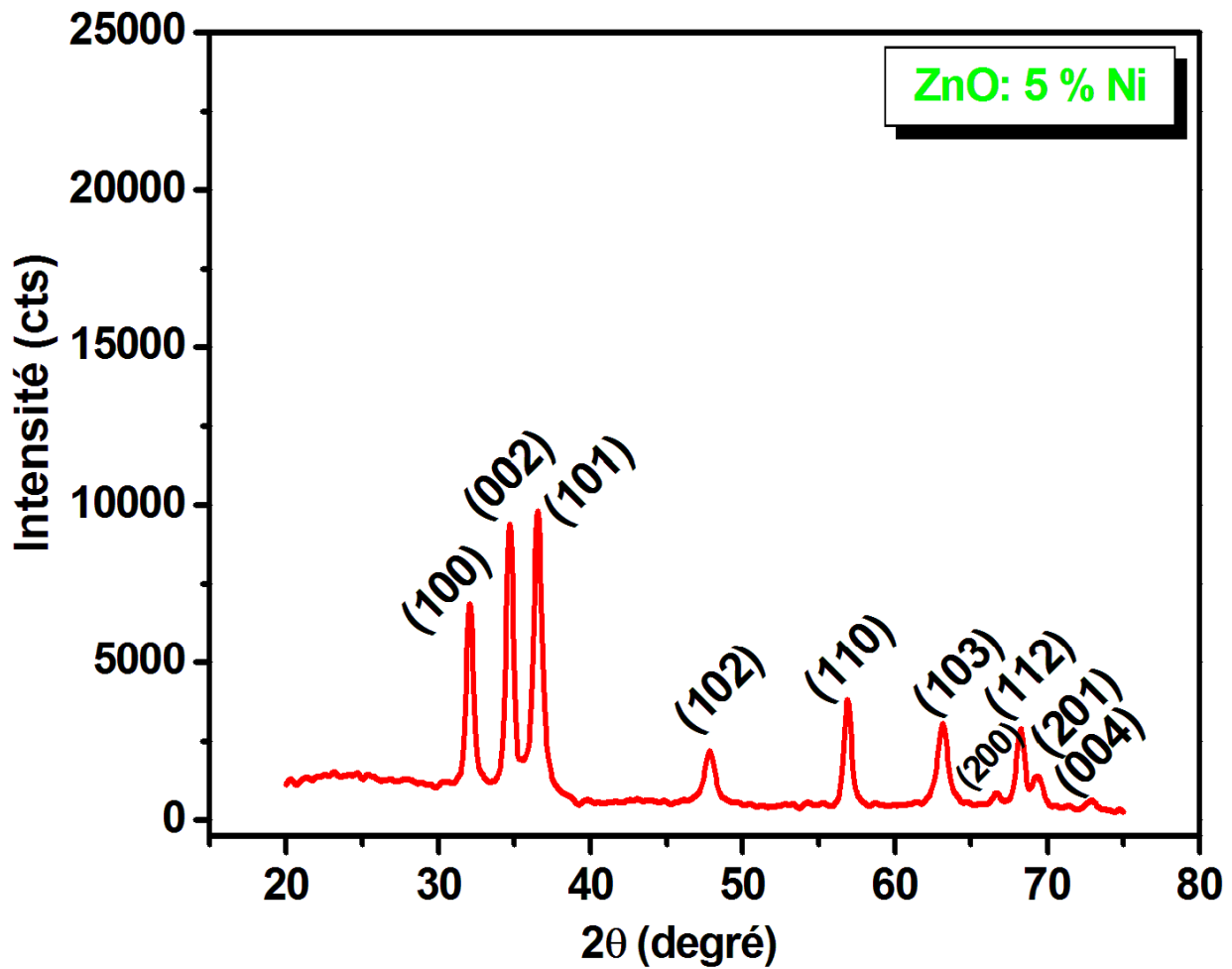


Figure III.1c. Diffractogramme des rayons X de film mince de ZnO : 5% Ni.

No.	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	d-spacing [\AA]	FWHM Left [$^{\circ}2\theta$]	Hkl	Crystallite Size [\AA]	Micro Strain [%]
1	32.0248	2.79250	0.4064	(100)	188	0.74334
2	34.6462	2.58698	0.4014	(002)	188	0.68671
3	36.4915	2.46029	0.5227	(101)	140	0.87761
4	47.8026	1.90121	0.6942	(102)	98	0.97041
5	56.8692	1.61775	0.3903	(110)	184	0.43996
6	63.1039	1.47208	0.7236	(103)	90	0.81872
7	66.6317	1.40245	0.8907	(200)	61	1.15377
8	68.2277	1.37348	0.4664	(112)	185	0.37029
9	69.3230	1.35443	0.6398	(201)	130	0.52029
10	72.8598	1.29715	0.1650	(004)	425	0.15264

Tableau III.1c. Différents résultats obtenus à partir de spectre de DRX de film mince de ZnO : 5% Ni.

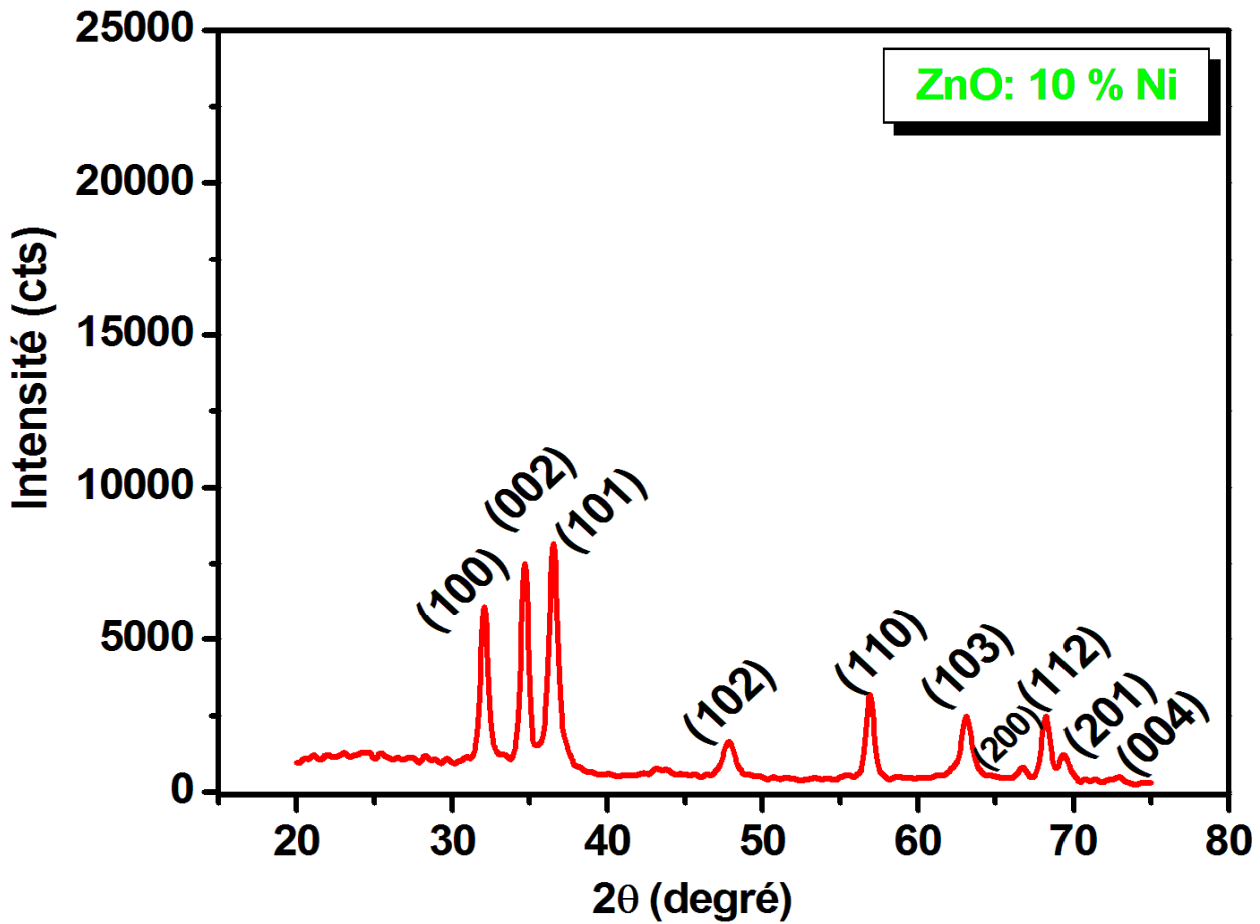


Figure III.1d. Diffractogramme des rayons X de film mince de ZnO : 10% Ni.

No.	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	d-spacing [\AA]	FWHM Left [$^{\circ}2\theta$]	Hkl	Crystallite Size [\AA]	Micro Strain [%]
1	32.0374	2.79143	0.4120	(100)	174	0.80261
2	34.6398	2.58745	0.4151	(002)	190	0.68141
3	36.4918	2.46026	0.5466	(101)	126	0.97601
4	47.7984	1.90137	0.8416	(102)	98	0.96605
5	56.8784	1.61751	0.4553	(110)	186	0.43415
6	63.0879	1.47242	0.6397	(103)	105	0.70108
7	66.7054	1.40107	0.5106	(200)	143	0.48947
8	68.2064	1.37385	0.5408	(112)	196	0.34979
9	69.3417	1.35411	0.6196	(201)	127	0.53441
10	72.7143	1.29939	0.3456	(004)	174	0.37275

Tableau III.1d. Différents résultats obtenus à partir de spectre de DRX de film mince de ZnO : 10% Ni.

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
	56.653	32	1	1	0
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	62.921	29	1	0	3
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/Cor.:	66.441	4	2	0	0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	68.025	25	1	1	2
	69.164	11	2	0	1
	72.090	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
	98.720	4	1	1	4
	103.052	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FCM: F $_{27}$ = 131(.0071 . 20)	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
ω : μ_{eff} : 2.013 ω : 2.029 Sign: + 2V:	116.428	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504	121.737	4	3	0	2
	125.367	1	0	0	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). $a(100) = 40.81$. 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. Furtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white PSC; hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.					

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

Paramètres de maille

Les paramètres de maille ($a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ pour la structure hexagonale wurtzite de ZnO) ont été calculés à partir des pics prédominants de DRX de ZnO de phase hexagonale wurtzite en utilisant les relation suivante [54]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots III.1$$

Pour la structure hexagonale wurtzite de ZnO

$$c = 2d_{002}$$

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$$

Les valeurs des paramètres de maille de ZnO de différentes concentrations de dopage sont représentées dans le tableau III.2.

paramètres	ZnO pure	ZnO : 3%Ni	ZnO : 5%Ni	ZnO : 10%Ni
<i>a</i> (Å)	3.221	3.226	3.224	3.222
<i>c</i> (Å)	5.168	5.173	5.173	5.174

Les valeurs des paramètres de maille des films de ZnO presque constantes pour tous les films élaborés à différents concentrations de dopage, Il y’a une différence entre les valeurs de paramètre *c* de maille standards et calculées. Ceci peut être due aux défauts créés pendant l’élaboration des films

Taille de cristallites et microdéformation :

La taille de cristallite *D* des films et la microdéformation ϵ due à l’imperfection et la distorsion cristalline des films ont été calculée en utilisant les relations suivantes [55-57]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \dots\dots\dots III.2$$

$$\epsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4\tan\theta_{hkl}} \times 100 \dots\dots\dots III.3$$

Où *D* est la taille de cristallite, ϵ est la microdéformation, *K* est une constante de valeur **0.9**, θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), et β est largeur à mi-hauteur(en anglais full width at half maximum FWHM) du pic de position θ (Figure III.3)

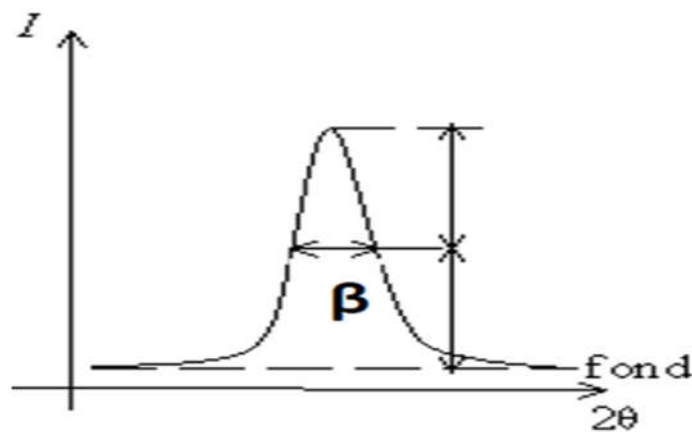


Figure III.3. Largeur à mi-hauteur β d’un pic de diffraction des rayons X.

Les valeurs de la taille des cristallites et la microdéformation obtenues de différents pics sont résumées dans les tableaux. III.1 (a, b, c,d). On a observé dans la figure III.4 que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la concentration de dopant (Ni). La diminution de la taille des cristallites implique que la croissance cristalline de ZnO est inhibée en raison de la présence de Ni au cours de la réaction sol-gel [52-53]. Nous remarquons dans la figure III.5, que les microdéformations augmentent avec l'augmentation du dopage par Ni. Cette augmentation s'explique par l'introduction des ions Ni^{+2} dans le réseau [52].

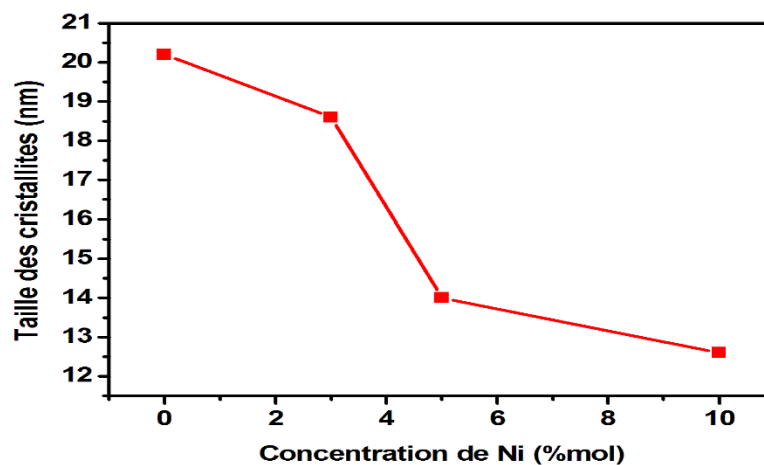


Figure III.4. Taille des cristallites calculée de pic plus intense des films minces de ZnO en fonction de taux de dopage en Ni.

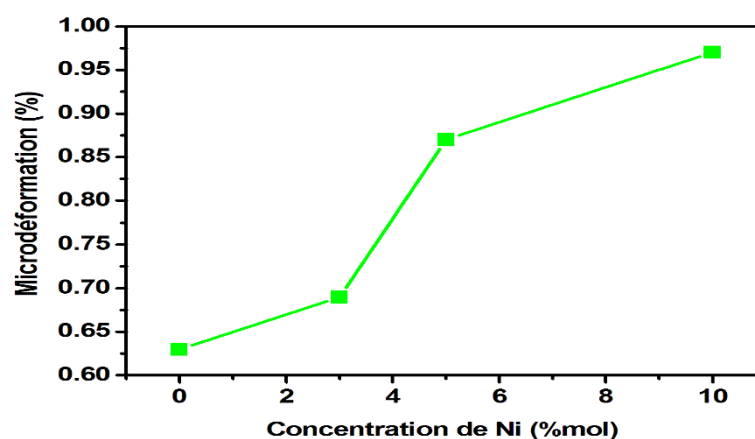


Figure III.5. Microdéformation calculée de pic plus intense des films minces de ZnO en fonction de taux de dopage en Ni.

L'orientation préférentielle : Coefficient de texture TC:

L'orientation préférentielle des films minces a été évaluée quantitativement par le coefficient de texture (TC). Elle est exprimée comme suit pour un plan (hkl) [58]

$$TC_{hkl} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} / N^{-1} \sum_{n=1}^N \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \dots \dots \dots (III.4)$$

où $I_{(hkl)}$ est l'intensité relative mesurée d'un plan (hkl), $I_{0(hkl)}$ est l'intensité standard du plan (hkl) (JCPDS data).

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

Les résultats principaux des coefficients de texture obtenus sont résumés sur le tableau.III.2

Echantillons	(hkl)	Tc(hkl)
ZnO : pure	(100)	0.27
	(002)	2.52
	(101)	0.20
ZnO :3%Ni	(100)	0.27
	(002)	2.48
	(101)	0.23
ZnO :5%Ni	(100)	0.81
	(002)	1.52
	(101)	0.65
ZnO :10%Ni	(100)	0.88
	(002)	1.44
	(101)	0.66

Tableau III.3. Coefficients de texture de (100), (002) et (101) de différents films minces.

La figure III.6. représente la variation de coefficient de texture de différents plans (hkl) de ZnO en fonction de la concentration de Ni. On remarque que la valeur la plus élevée de coefficients de texture ($TC > 1$) pour tous les films de différents solvants 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 observe une augmentation de l'intensité des pics (101) et (100) par rapport au (002) avec l'augmentation de la concentration de dopant (Ni), 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 liée 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)

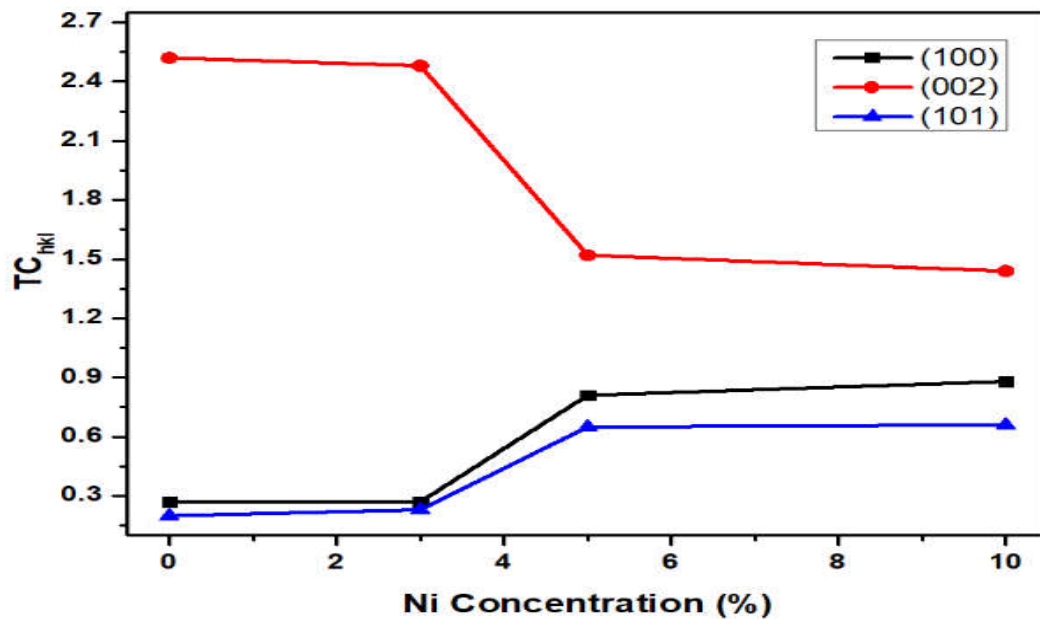
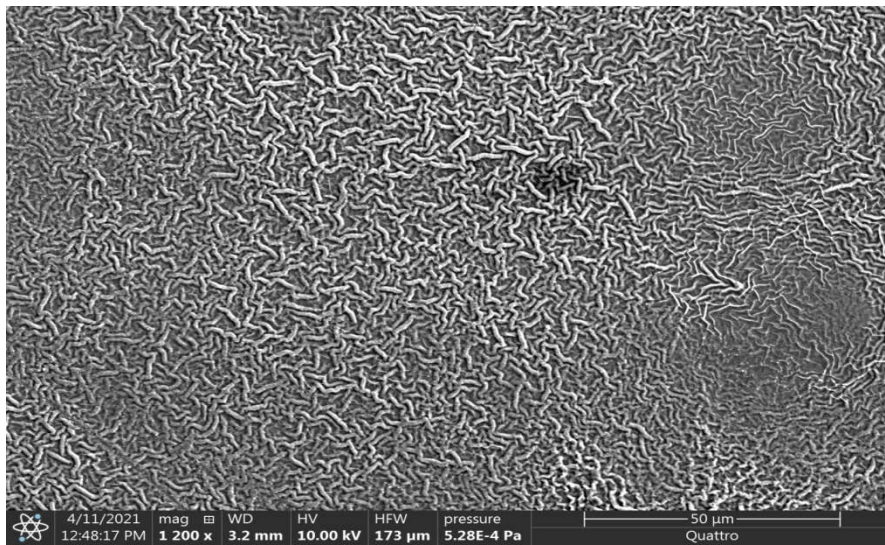


Figure III.6. Variation de coefficient de texture de différents plans (hkl) de ZnO en fonction de la concentration de Ni .

III. 3. Caractérisations morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III.7. montre les images MEB des films minces de ZnO non dopé et dopé 5% Ni, qui donnent une vue générale sur la morphologie des couches minces de ZnO synthétisées sur substrat de verre. Les deux films montrent la structure fibreuse. Elle est due à la présence de monoéthanolamine qui agit comme initiateur de la croissance 1-D pour le ZnO [59]. Cette morphologie semble être plus claire, dense et homogène pour le film de ZnO dopé. En comparaison avec le film de ZnO pure, on constate que pour le ZnO dopé, le diamètre des fibres est légèrement inférieur.

ZnO pure



ZnO: 5% Ni

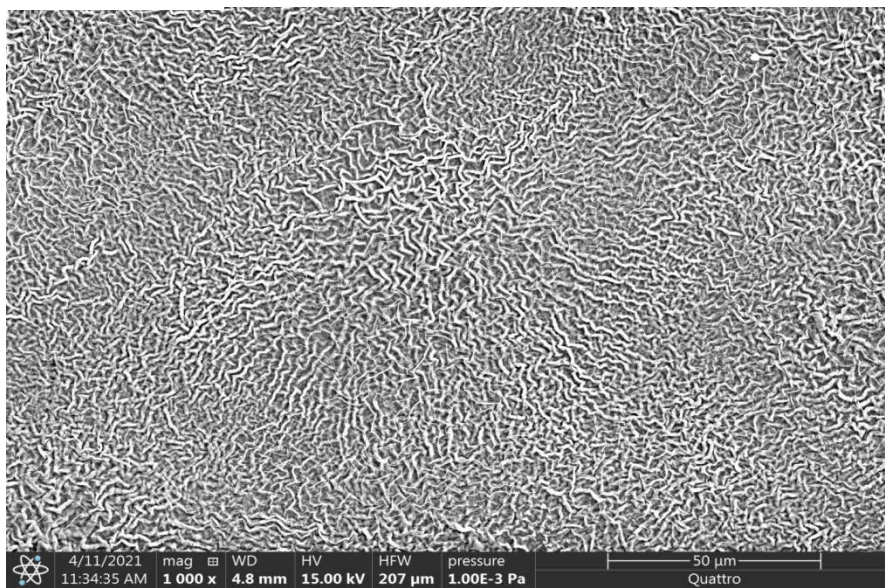


Figure III.7. Images MEB des films minces de ZnO pure et dopé 5%Ni.

III. 4. Caractérisations optiques

III. 4.1. Photoluminescence

La Photoluminescence (PL) peut être utilisée pour étudier les différents types de défauts en identifiant différents niveaux de recombinaison. La figure III.8 montre les spectres PL des films minces de ZnO non dopé et dopé 5% Ni et mesurés à température ambiante. Les films de ZnO non dopé et dopé présentent une émission dans l'UV à 388 nm, qui est à l'origine de la recombinaison de l'exciton correspondant à la transition proche des bords de bande (NBE) de ZnO, et deux pics d'émission dans le visible positionnées autour de 441nm (bleue) et 523nm (verte). L'origine de ces pics est associée aux défauts de zinc interstitiels et de lacunes d'oxygène [15, 38, 60-61]. L'intensité des pics de PL diminue avec le dopage (Ni). Ceci est dû au processus de recombinaison non radiative, 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 pas été détecté par DRX, conduisant à la réduction de l'intensité des émissions. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs [15,60]

III. 4.2. Transmittance

Les spectres de transmittance optique à température ambiante des films minces de ZnO préparés à différentes concentrations de dopage (Ni) dans la gamme de 350-800 nm sont présentés dans la figure III.9. D'après les spectres on observe que la transmittance moyenne de tous les films minces de ZnO est plus de 80% dans la région visible ce qui indique la haute transparence des films. La transmittance moyenne est diminuée légèrement 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.

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 [42].

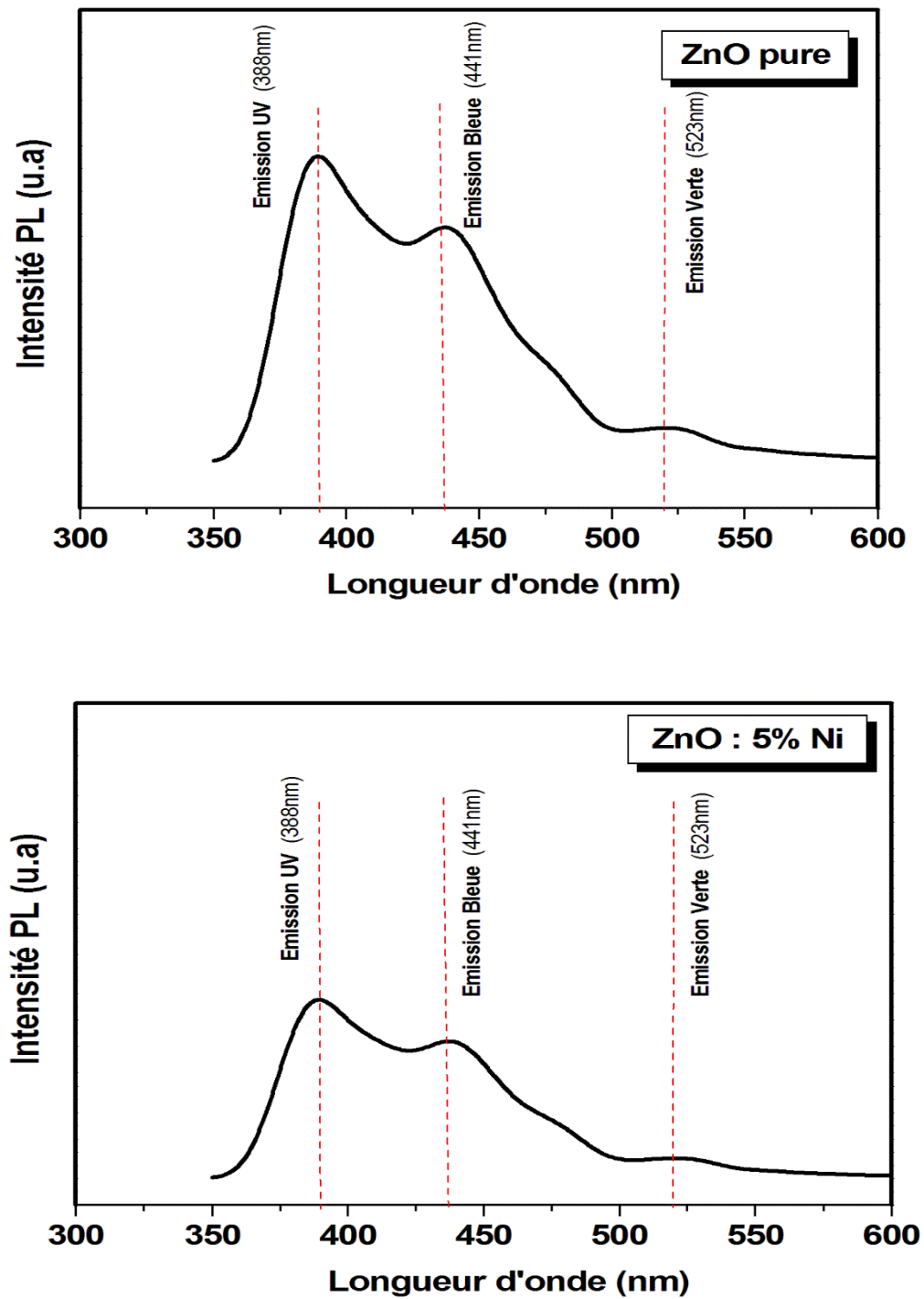


Figure III.8. Photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO pure et dopé 5%Ni.

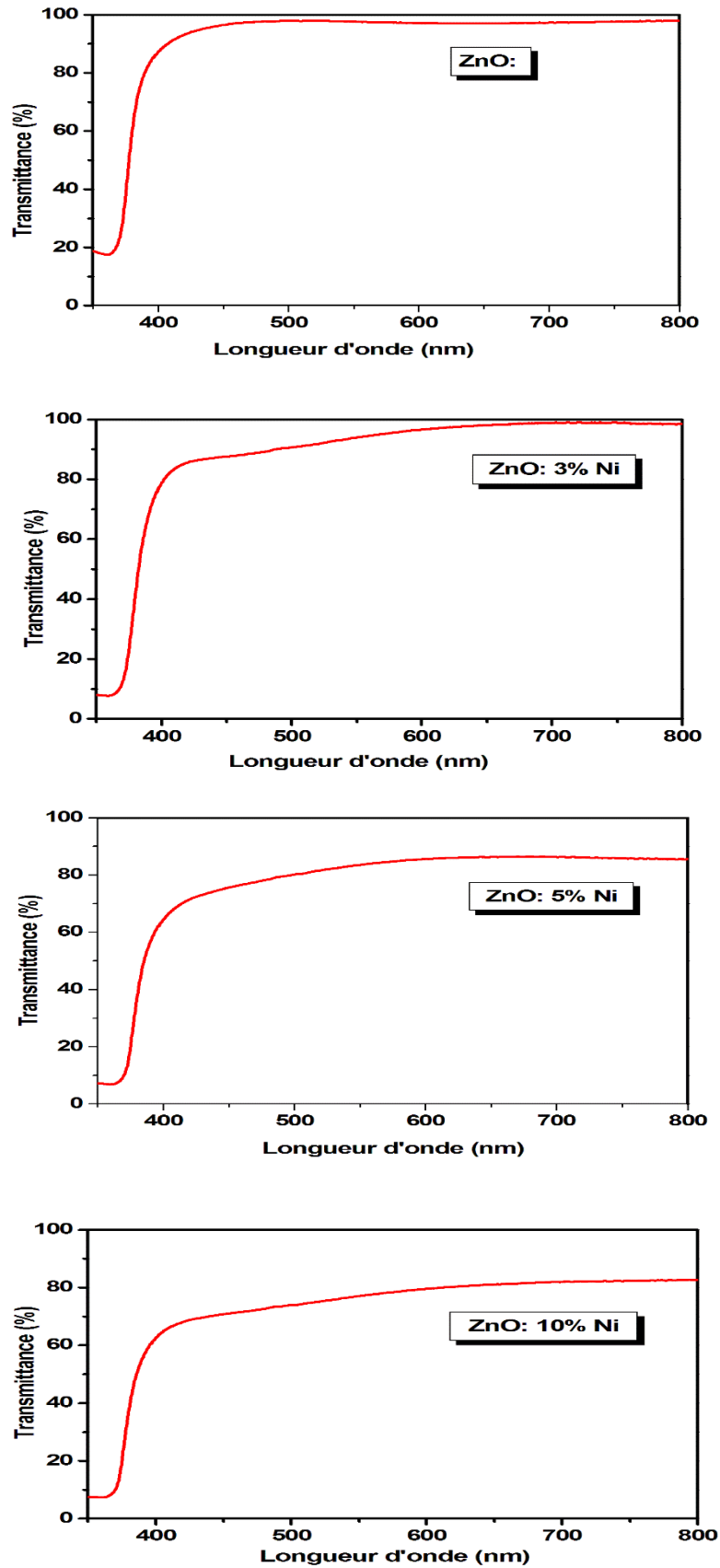


Figure III.9. Spectres de transmittance de films minces de ZnO dopé avec différentes concentrations de dopage (Ni).

L'énergie de la bande interdite optique E_g a été déterminée à partir de l'expression de α [60]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots \dots \dots (III.5)$$

Où $h\nu$ est l'énergie de photon et α est le coefficient d'absorption des films qui a été calculé à partir de l'équation suivante :

$$\alpha = (-1/d) \ln T \dots \dots \dots (III.6)$$

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

La bande interdite a été déterminée en extrapolant la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à l'énergie de photon $h\nu$ (figures III.10). Les valeurs du gap sont 3.28eV et 3.27eV pour les films minces de ZnO pure et dopé respectivement. Le gap est diminué légèrement avec le dopage. Des résultats similaires ont été observés pour le ZnO dopé avec d'autres éléments de transition [15,60].

III.5. Conclusion

Nous avons déposé avec succès des couches minces de ZnO pure et dopé avec différentes concentrations de Nickel (Ni) sur des substrats en verre par la méthode sol gel spin coating. L'effet de dopage sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films a été étudié. La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité de tous les films avec une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. L'analyse par MEB montre la structure fibreuse des films. Cette morphologie semble être plus claire, dense et homogène pour le film de ZnO dopé. Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont montré que la transmittance moyenne des films minces de ZnO pure et dopé est plus de 80% 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 concentration de dopage. La photoluminescence de tous les films a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) et deux émissions dans le visible, correspond à proche de bords de bande (NBE) de ZnO et les différents défauts de structure. L'intensité de luminescence diminue avec le dopage par Ni.

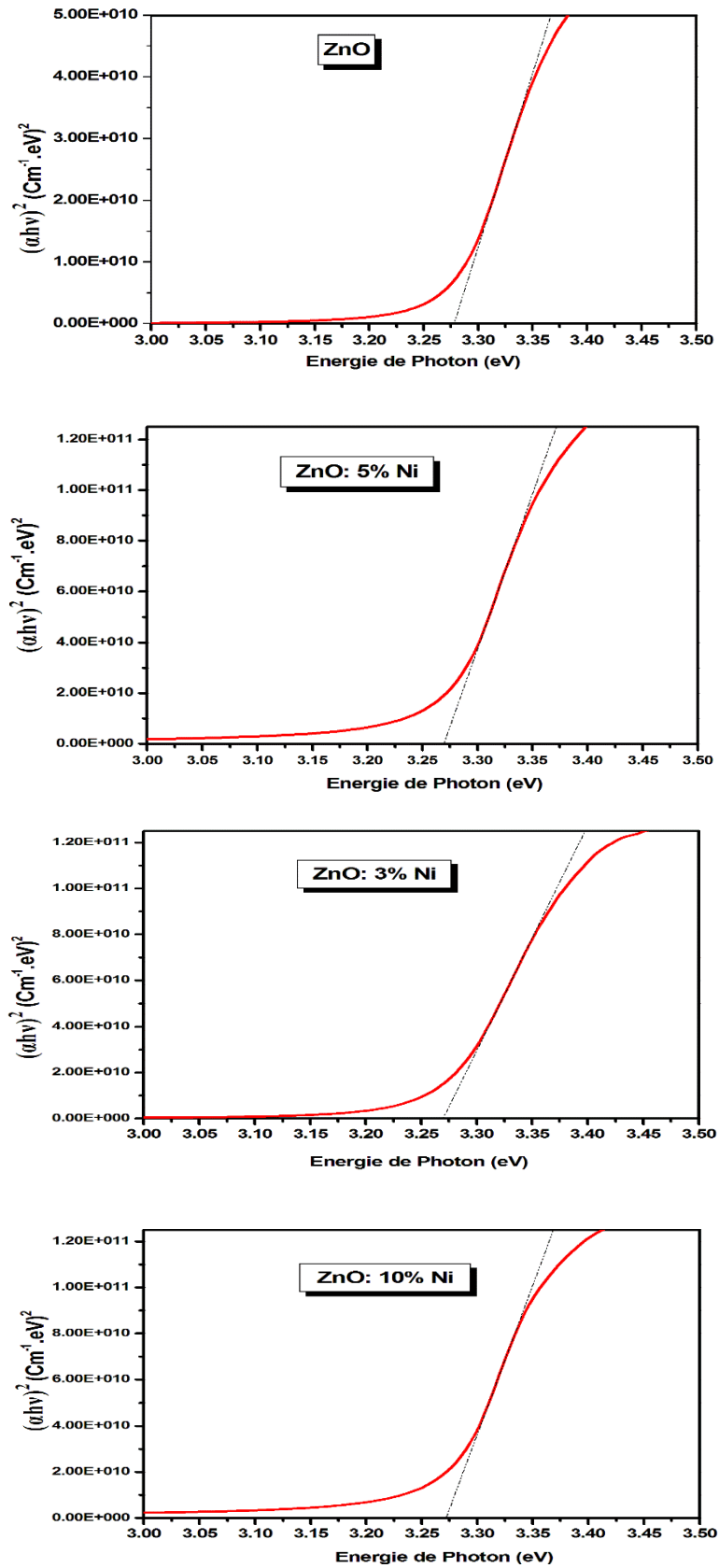


Figure III. 10. Extrapolation de la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ de différents films minces de ZnO.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Notre travail s'est consacré à la synthèse et la caractérisation des films minces de ZnO non dopé et dopé par Nickel (Ni). L'élaboration des films a été fait par la technique sol-gel spin-coating sur des substrats en verre. La concentration molaire des précurseurs est de 0.6mol/l. Pour le ZnO dopé par Ni, la concentration de dopage est de 0 à 10 mol%.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées : Caractérisation morphologique et structurale : Diffraction des rayons X (DRX), Microscope électronique à balayage (MEB), Propriétés optiques : Mesure de la transmittance et Photoluminescence des films.

La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité de tous les films avec une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. L'analyse par MEB montre la structure fibreuse des films. Cette morphologie semble être plus claire, dense et homogène pour le film de ZnO dopé. Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont montré que la transmittance moyenne des films minces de ZnO pure et dopé est plus de 80% 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 concentration de dopage. La photoluminescence de tous les films a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) et deux émissions dans le visible, correspond à proche de bords de bande (NBE) de ZnO et les différents défauts de structure. L'intensité de luminescence diminue avec le dopage par Ni.

Références

Références

- [1] Ü. Özgür, Ya .I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [2] H. Morkoç, Ü. Özgür *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*, John Wiley & Sons(2008).
- [3] R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, R. Thangavel. *Mater Chem Phys* 145 (2014) 237.
- [4]D. Yun, H. Ra , J. Kim , S. Jeon , S. Park c , M. Seol , S. Lee, *Applied Surface Science* 550 (2021) 149273.
- [5] C. Abeda, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid. *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 855.
- [6] W.Chebil, M.A.Boukadhaba, I.Madhi, ,A.Fouzri, A.Lusson, C.Vilar, V.Sallet, *Physica B: Condensed Matter*, 505 (2017) 9-16.
- [7] Trilok K. Pathak, Jeevitesh K. Rajput, Vinod Kumar, L.P. Purohit, H.C. Swart, R.E. Kroon, *Journal of Colloid and Interface Science* Volume 487 (2017) 378-387.
- [8] Y. Jiang, W. Wang, C. Jing, C. Cao, J. Chu. *Sol–gel synthesis. Mater. Sci. Eng. B* 176 (2011) 1301.
- [9] Lu-E Shi, Zhen-Hua Li, Wei Zheng, Yi-Fan Zhao, Yong-Fang Jin, Zhen-XingnTang: a review, *Food Additives & Contaminants*, Vol. 31, No. 2(2014) 173–186.
- [10] A. Goktas , I.H. Mutlu, Y. Yamada, *Superlattices and Microstructures* 57 (2013) 139–149.
- [11] X. Yan, D. Hu, H. Li, L. Li, X. Chong, Y. Wang, *Physica B* 406 (2011) 3956–3962.
- [12] H.J. Lee, S.Y. Jeong, C.R. Cho, C.H. Park, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4020–4022.
- [13] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, ch. Simon, B. Baveau, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3490–3492.
- [14] T. Wakano, N. Fujimura, Y. Morinaga, N. Abe, A. Ashida, T. Ito, *Physica E* 10 (2001) 260–264.
- [15] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous. *J Mater Sci Mater Electron.*25 (2014) 4967–4974.
- [16] L. Znaidi, A review, *Materials Science and Engineering B* 174 (2010) 18–30
- [17] A.C. Pierre *Introduction to sol-gel processing*, Springer Nature(2020).
- [18] S. Zavar, *Arab J Chem* (2017);10:S67–S70.
- [19] N.K. Hassan, M.R. Hashim, M. Bououdina, *Ceram Int* (2013);39:7439–44.
- [20] D. Ju, H. Xu, J. Zhang, J. Guo, B. Cao, *Sens Actuators B Chem* (2014);201:444–51.
- [21] S. Yue, J. Lu, J. Zhang, *Mater Chem Phys* (2009);117.
- [22] *Cahier technologique sol-gel* : www.certtech.be(16/4/2021).

- [23] Brinker C.J., Sherrer G.W., Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1989.
- [24] H.benelmadjat, mémoire de magister université de constantine (2007).
- [25] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Procédésol-gel> (02/05/2021).
- [26] M. Attallah, mémoire de magister, université de Constantine (2010).
- [27] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel : <https://rescoll.fr/wp> (05/05/2021).
- [28] A. MAHROUG , these de doctorat université de constantine (2015).
- [29] S. Brochen, these de doctorat université de Grenoble (2012).
- [30] Klaus Ellmer, Andreas Klein, Bernd Rech, Transparent Conductive Zinc Oxide, Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, Springer Series in materials science (2007).
- [31] Ü. Özgür, Ya .I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç, J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301.
- [32] B. Asma, thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaid– Tlemcen, Algérie, (2015).
- [33] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, France, (2004)
- [34] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A32 (1974) 75.
- [35] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [36] H. Morkoç et Ü. Özgür. Zinc Oxide : Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley-VCH, (2009).
- [37] A. Janotti C. G. V. Walle, fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 126501.
- [38] A. Mahroug, B.Mari, M.Mollar, I. Boudjadar, L. Guerbous, A. Henni, N. Selmi, Surface Review and Letters Vol. 26, No. 03, (2019) 1850167.
- [39] Y.G. Habba, thèse de doctorat, Université Paris-Est, France, (2017).
- [40] Amari Rabie, thèse de doctorat, Université de M'sila, Algérie (2020).
- [41] M. S. Ramachandra R. T. Okada, ZnO Nanocrystals and Allied Materials, Springer Series in Materials Science 180, 2014.
- [42] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, materials letters. 134 (2014) 248–251.
- [43] A.A.M. Farag, M. Cava, F. Yakuphanogluc, F.M. Amanullah, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 7900– 7908.
- [44] J. Ramesh, G. Pasupathi, R. Mariappan, V. Senthil Kumar, V. Ponnuswamy, Optik 124 (2013) 2023– 2027.
- [45] Lamia Znaidi, Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review, Materials Science and Engineering B 174 (2010) 18–30.
- [46] Y.J. Li, K.M. Li, C.Y. Wang, C.I. Kuo, L.J. Chen, Sens, Actuators. B 161 (2012) 734.

- [47] A. J. Kulandaisamy, J. R. Reddy, P. Srinivasan, K. J. Babu, G. K. Mani, P. Shankar, J. B. B. Rayappan, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 422-429.
- [48] 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, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5157–5160.
- [49] S. Ilican, K. Gorgun, S. Aksoy, Y. Caglar, M. Caglar, *Journal of Molecular Structure.* 1156 (2018).
- [50] M. Wraback, H. Shen, S. Liang, C.-R. Gorla, Y. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999).
- [51] D. M. Schaadt, O. Brandt, S. Ghosh, T. Flissikowski, U. Jahn, H.-T. Grahn, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 231117–231119.
- [52] I. Benaicha, J. Mhalla, A. Raidou, A. Qachaou, M. Fahoume, *Materialia* 15 (2021) 101015.
- [53] P. Ariyakkani, L. Suganya, B. Sundaresan, *Journal of Alloys and Compounds* 695 (2017).
- [54] B.D. Cullity, S.R. Stock.: *Elements of X-ray diffraction*, 3rd edn. Prentice Hall, New Jersey (2001).
- [55] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, Ramin Yousefi, *Solid State Sciences* 13 (2011).
- [56] P. Bindu • Sabu Thomas, *J Theor Appl Phys* 8 (2014) 123–134.
- [57] V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, *Journal of Theoretical and Applied Physics* 6 (2012).
- [58] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, *J. Optoelectro. Adv. Mater.* 10, 2578–2583 (2008).
- [59] P. Ariyakkani, L. Suganya, B. Sundaresan, *Journal of Alloys and Compounds* 695 (2017).
- [60] A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbous, N. Selmi, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics.* 12 (2017) 1–10.
- [61] R. Amari, A. Mahroug, A. Boukhari, B. Deghfel, N. Selmi, *Chinese Phys. Lett.* 35 (2018).

Résumé

Le travail de ce mémoire porte sur la préparation et la caractérisation des films minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé par Nickel (Ni). L'élaboration des films a été fait par la technique sol-gel spin-coating sur des substrats en verre. La concentration molaire des précurseurs est de 0.6mol/l. Pour le ZnO dopé par Ni, la concentration de dopage est de 0 à 10 mol%. La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité de tous les films avec une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. L'analyse par MEB montre la structure fibreuse des films. Cette morphologie semble être plus claire, dense et homogène pour le film de ZnO dopé. Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont montré que la transmittance moyenne des films minces de ZnO pure et dopé est plus de 80% 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 concentration de dopage. La photoluminescence de tous les films a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) et deux émissions dans le visible, correspond à proche de bords de bande (NBE) de ZnO et les différents défauts de structure. L'intensité de luminescence diminue avec le dopage par Ni.

Les Mots- Clés : Méthode de sol gel spin-coating; Couches minces de ZnO dopé Ni; Propriétés structurales ; Propriétés optiques ; Photoluminenscence.

Abstract

The work of this memory focuses on the preparation and characterization of ZnO pure and Ni doped ZnO thin films by the sol-gel spin-coating technique on glass substrates. The molar concentration of the precursors is 0.6mol/l. For Ni-doped ZnO, the doping concentration is 0 to 10 mol %. The X-ray diffraction results show us the high crystallinity of all the films with a preferential orientation along the c-axis perpendicular to the substrate surface. The SEM analysis shows the fibrous structure of the films. This morphology appears to be clearer, denser and more homogeneous for the doped ZnO film. Optical measurements by UV-Vis transmittance showed that the average transmittance of the pure and doped ZnO thin films is more than 80% in the visible region, which indicates the high transparency of the film. The transmittance and band gap energy of the films decrease with increasing doping concentration. The photoluminescence of all the films showed one emission in the ultraviolet (UV) and two emissions in the visible, corresponding to near band edges (NBE) of ZnO and the different structural defects. The luminescence intensity decreases with Ni doping.

Keywords: Sol gel-Spin Coating method ; Ni doped ZnO Thin films; Structural properties; Optical properties; Transmittance; Photoluminescence.

ملخص

ركز العمل المقدم في هذه الرسالة على تحضير اغشية رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالنيكل، تم إنتاج هاته الأفلام باستخدام تقنية سائل هلام- الطلاء الدوراني على ركائز زجاجية. التركيز المولي للسلائف هو 0.6 مول / لتر. بالنسبة لأكسيد الزنك المطعم بالنيكل ، يكون تركيز التطعيم من 0 إلى 10 مول٪. يوضح لنا حيود الأشعة السينية ، التبلور العالي لجميع الأفلام ذات الاتجاه التفضيلي على طول المحور c المتعامد على سطح الركيزة. يوضح تحليل الماسح الالكتروني (MEB) الهيكل الليفي للأفلام. يبدو أن هذا التشكل يكون واضح وكثيف ومتجانس لفيلم ZnO المطعم. أظهرت القياسات الضوئية بواسطة نفاذية UV-Vis أن متوسط نفاذية الأغشية الرقيقة من ZnO النقي والمطعم يزيد عن 80٪ في المنطقة المرئية مما يشير إلى شفافية الأفلام العالية. تقل النفاذية وطاقة الفجوة مع زيادة تركيز التطعيم. مطيافية اللعان الضوئي لجميع الأفلام أظهر انبعاثاً واحداً للأشعة فوق البنفسجية (UV) وانبعاثين مرئيين ، توافق طاقة الفجوة (NBE) لأكسيد الزنك والعيوب البنيوية المختلفة. تتناقص شدة اللعان مع التطعيم بالنيكل.

الكلمات المفتاحية: طريقة سائل هلام- الطلاء الدوراني ؛ أغشية رقيقة من ZnO مطعمة بالنيكل؛ الخصائص البنيوية ؛ الخصائص الضوئية؛ النفاذية ؛ اللعان الضوئي