

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

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° : .....



DOMAINE : Science De La Matière  
FILIERE : Physique  
OPTION : physique appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: BOUZIDI AMEL

Intitulé

**Etude de l'influence du dopage sur les propriétés  
structurales et optiques des nanostructures d'oxyde  
de zinc élaborées par la technique sol-gel**

Soutenu le / /2017 devant le jury composé de:

Dr Samir HAMRIT	UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA	Président
Dr Abdelhafid MAHROUG	UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA	Rapporteur
Dr Miloud IBRIR	UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA	Examineur
Dr Omar MEGLALI	UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA	Examineur
Dr Rabie AMARI	UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA	Examineur

**Année universitaire : 2016/2017**

# *Dédicace*

*Je dédie le présent mémoire :*

*A ma mère et mon père pour leurs*

*Affections et amours,*

*A mes sœurs pour leurs*

*Encouragements et leurs soutiens,*

*A Toute ma famille,*

*Sans oublier*

*Les petits Adem, Farah , Youcef.*

*A tous mes amis,*

*A tous ceux et celles que j'aime de près*

*Comme de loin.*

# *Remerciements*

Nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

Nous exprimons toute nos profonde gratitude, nos profonde reconnaissance et nos sincères remerciements à monsieur BENMIR Abdelkader, UKM Ouargla, pour nous avoir encadrés tout le long de notre travail, qui par ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.

Nous remercions chaleureusement les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'évaluer notre travail.

De ma part, de mon côté moi, MELOUAH.M, je tiens à remercier monsieur TAIEBI Djamel enseignant UKM Ouargla, pour les services prestigieuses qui nous ont été apportés.

# *SOMMAIRE*

## Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	06
<b>Chapitre I : Etat de l'art</b> .....	09
<b>I.1. Introduction</b> .....	10
<b>I.2. Couches minces</b> .....	10
I.2.1. Définition de couche mince.....	10
I.2.2. Couches minces nanostructurees.....	11
I.2.3. Mécanisme de croissance des couches minces.....	12
• La nucléation .....	12
• La coalescence.....	12
• La croissance.....	13
Modes de croissance.....	13
I.2.4. Procédure de dépôt des couches minces.....	14
I.2.5. Méthodes d'élaboration des couches minces.....	15
<b>I.3. La méthode Sol-Gel</b> .....	16
I.3.1. Historique et définition .....	16
I.3.2 Principe de la technique sol gel.....	16
• Les précurseurs.....	16
• Le solvant .....	17
• Additifs.....	17
I.3.3. Réactions chimiques.....	17
a) Réaction d'hydrolyse.....	17
b) Réaction de condensation-polymérisation.....	18
I.3.4. la transition sol gel.....	18

I.3.5. Gélification et structure du gel.....	19
I.3.6. Paramètres influant sur les cinétiques de réaction .....	20
• L'influence de la température.....	20
• Le choix du précurseur et la concentration.....	20
• Le solvant.....	20
• Le pH du sol (choix du catalyseur) .....	20
I.3.7. Techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel .....	21
I.3.8. Le séchage et le recuit des couches minces.....	22
• Le séchage.....	22
• Le recuit.....	22
I.3.9. Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel.....	22
I.3.10. Application des couches minces.....	22
<b>I.4. L'oxyde de zinc (ZnO) .....</b>	<b>23</b>
I.4.1. Introduction .....	23
I.4.2. Les semi-conducteurs.....	23
I.4.3. Types de semi-conducteurs.....	24
• Semi-conducteur intrinsèque.....	24
• Semi-conducteur extrinsèque.....	24
I.4.4. Dopage de Semi-conducteurs.....	24
• Dopage de type n.....	24
• Dopage de type p.....	25
I.4.5. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	25

I.4.6. Propriétés de l'oxyde de Zinc (ZnO).....	26
I.4.6.1. Propriétés structurales du ZnO.....	26
I.4.6.2. Structure électronique de bandes.....	27
I.4.6.3. Propriétés optiques et luminescence de ZnO.....	27
I.4.7. Dopage dans l'oxyde de Zinc (ZnO) .....	28
I.4.8. Le choix du ZnO ; Les principaux avantages.....	29
I.4.9. Domaines d'applications du ZnO.....	29
I.4.10. Elaboration des couches minces de ZnO par la technique Sol-Gel.....	29
4.11. Choix du précurseur pour l'élaboration des couches minces de ZnO.....	30
• Le solvant .....	30
• Additifs.....	30
<b>I.5. Conclusion.....</b>	<b>31</b>

## **Chapitre II : Elaboration des couches minces et techniques de caractérisation**

<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>33</b>
<b>II.2. Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc par la technique Sol-Gel spin-Coating.....</b>	<b>33</b>
II.2.1. Préparation chimique des solutions (Sol) .....	35
• Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions.....	35
• Préparation des solutions.....	37
II.2.2 : Préparation des substrats.....	39
II.2.3. Dépôt des couches minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) par spin-Coating.....	40

II.2.4. Recuit des couches minces.....	40
<b>II.3. Techniques expérimentales de caractérisation.....</b>	<b>41</b>
II.3.1 Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X.....	41
II.3.2. Caractérisations optiques.....	42
a) Spectrophotomètre UV-Visible.....	42
b) Photoluminescence.....	43
<b>II.4. CONCLUSION.....</b>	<b>44</b>
<b>Chapitre III : Résultats et Discussions.....</b>	<b>45</b>
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>46</b>
<b>III.2. Morphologie des couches minces de ZnO élaborées.....</b>	<b>46</b>
<b>III.3. Caractérisation structurale des couches minces de ZnO élaborées.....</b>	<b>46</b>
Détermination des résultats principaux obtenus par DRX. ....	49
a) Paramètres de maille .....	49
b) Taille de cristallites.....	49
c) Coefficient de texture TC.....	51
d) Détermination des contraintes.....	52
<b>III.4. Caractérisation Optical des couches minces de ZnO élaborées.....</b>	<b>52</b>
III.4.1. Transmittance.....	52
Gap optique.....	52
III.4.2.Photoluminescence.....	57
<b>III.5. Conclusion .....</b>	<b>60</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>61</b>
<b>Références .....</b>	<b>62</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>66</b>

INTRODUCTION  
GENERALE

## **Introduction générale**

La nanotechnologie et la science des nanomatériaux et nanocomposites ont connu un développement croissant au cours de la dernière décennie, grâce à leurs tailles nanométriques. L'étude des propriétés physiques des matériaux nanostructurés présente un grand intérêt pour les communautés scientifiques et industrielles. En effet, lorsque l'on diminue la taille des composants d'un objet jusqu'à l'échelle nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées et même améliorées. Parmi les différents matériaux, Les oxydes transparents conducteurs (OTC) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, et en photovoltaïque [1,2].

Parmi la grande famille des oxydes transparents conducteurs (OTC), L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur présent des propriétés électriques et optiques intéressantes. L'importance de l'énergie de liaison de son exciton (60 meV), et de la largeur de sa bande interdite (3,37 eV), La non-toxicité et l'abondance sur la terre [3] , fait de lui un bon candidat pour des applications dans différent secteurs technologiques, notamment, en optoélectronique [4,5].

Le dopage de ZnO par des éléments appropriés tel que Mn, Fe, Co, Al, Mg...etc, peut améliorer ses caractéristiques optiques et accélérer la course pour ses applications pratiques [1, 2, 4, 5].

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse des oxydes, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [2,5].

Dans ce travail, des couches minces de ZnO pure et dopé Mn ont été préparées par la technique sol-gel associée à la technique de dépôt par centrifugation dite «spin Coating » sur des substrats en verre. Nous rapportons les résultats de l'étude structurale, et optique des couches minces élaborées.

Ce travail est organisé de la manière suivante:

Dans le premier chapitre, on fait une recherche bibliographique sur les couches minces, croissance et les techniques de dépôt, l'oxyde de Zinc, ses propriétés et ses applications.

Le deuxième chapitre, présente la description de différentes étapes d'élaboration des films minces d'oxyde zinc par la technique d'élaboration sol gel spin Coating, ainsi que les méthodes de caractérisations utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre, présente les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail sur l'effet de la concentration de dopage et les discussions correspondantes.

Enfin ce manuscrit se terminera par une conclusion générale.

# CHAPITRE I

## ETAT DE L'ART

## **I.1. Introduction**

La réalisation de couches minces par voie sol gel et en particulier les couches minces à base d'oxydes, représente aujourd'hui un domaine en pleine effervescence tant du point de vue de la recherche qu'elle suscite au niveau de la science des matériaux que des applications pour l'industrie qui en découlent. Selon la nature chimique et la structure du matériau que ce soit à l'échelle nanométrique ou macroscopique, ces films minces peuvent conférer des propriétés fonctionnelles ou esthétiques qui sont étudiées et utilisées dans des domaines aussi différents que l'environnement, l'énergie, la santé, l'automobile, l'électronique ou l'optique.....etc.

Nous allons présenter dans ce chapitre les enjeux des matériaux en couches minces, les techniques de fabrication de couches minces et en particulier la voie sol-gel, les propriétés et les principaux domaines d'application de l'oxyde de zinc (ZnO).

## **I.2. Couches minces**

### **I.2.1. Définition de couche mince**

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres ou en angströms. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet des limites deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche.

Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [6].

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.

### **I.2.2. Couches minces nanostructurées**

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

Par exemple, décalage de l'absorption et l'émission vers les hautes énergies et donc les petites longueurs d'ondes lorsque la taille des particules diminue. C'est ce que l'on appelle le décalage vers le bleu ou blue shift (c'est le **confinement quantique**).

Une variété de nanoparticules métallique, semi-conducteur, de composés d'oxydes métalliques, d'autres composés inorganiques, de polymère, de carbone et de même de composés organiques peuvent être obtenus.

### I.2. 3. Mécanisme de croissance des couches minces

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

- a) Production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- b) Transport de ces espèces vers le substrat
- c) Condensation sur ce même substrat : la nucléation, coalescence puis la croissance.

#### La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie [6,7].

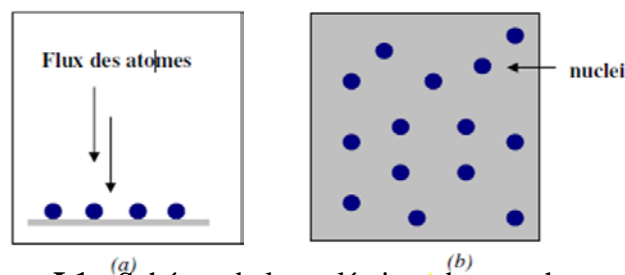
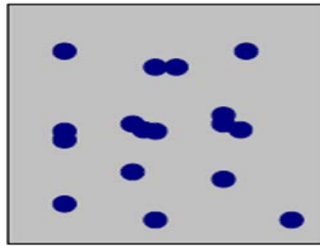


Figure I.1 : Schéma de la nucléation des couches

#### La coalescence

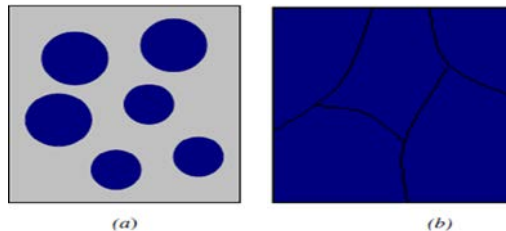
Une première étape de coalescence correspondant à la croissance des îlots stables par absorption des plus petites par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joignent les uns aux autres. Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [8].



**Figure I.2:** schéma qui représente la coalescence

## La croissance

Dans cette étape, les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [6].



**Figure I.3 :** Croissance des couches minces.

## Modes de croissance

On distingue 3 modes de croissance :

### La croissance bidimensionnelle (dite de Frank Van Der Merve)

La croissance bidimensionnelle (2D) couche par couche, ou croissance Frank-van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est moindre ou égale à celle entre la couche mince et le substrat.

### La croissance tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber)

Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, de petits germes sont formés à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour donner une couche mince continue. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat comme c'est le cas pour la croissance des métaux sur les isolants ou sur des substrats contaminés [9].

### La croissance de Stranski-Krastanov

C'est une croissance qui débute comme celle de Frank Van-der-Merve (Croissance 2D), mais après quelques couches atomiques, la croissance devient tridimensionnelle. On peut modéliser la transition de régime de croissance à partir de la courbe donnant l'énergie de la couche déposée en fonction du nombre des couches, n. Si elle présente un point d'inflexion, le système sera instable vis à vis de fluctuations des hauteurs au-delà de ce point d'inflexion, ce qui tendra vers la formation d'îlots 3D quand l'épaisseur critique sera dépassée [10].

#### I.2.4. Procédure de dépôt des couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives [11, 12], comme le montre la Figure I.4.

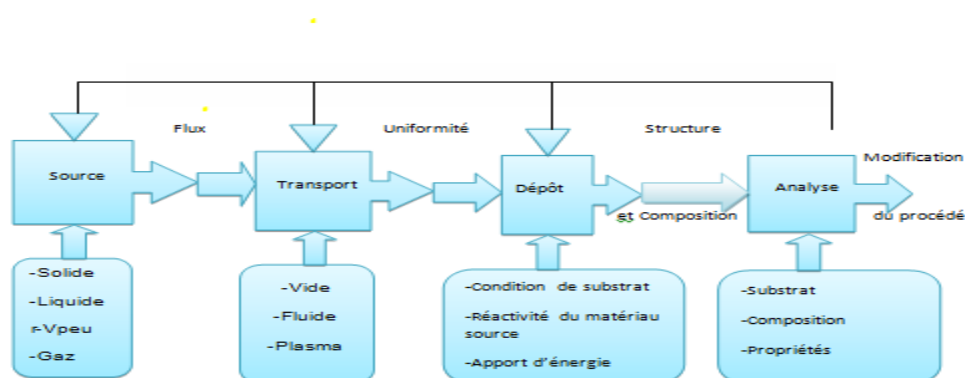


Figure I.4 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces

La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz

Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide ou un milieu plasma.

La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence.

La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu

### I.2.5. Méthodes d'élaboration des couches minces

Les méthodes d'élaborations des couches minces sont nombreuses et variées. On distingue deux grandes catégories, les méthodes physiques et les méthodes chimiques (Fig. I.5)

Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). Dans la suite de ce chapitre nous allons tout d'abord présenter la technique de synthèse utilisée lors de cette étude.

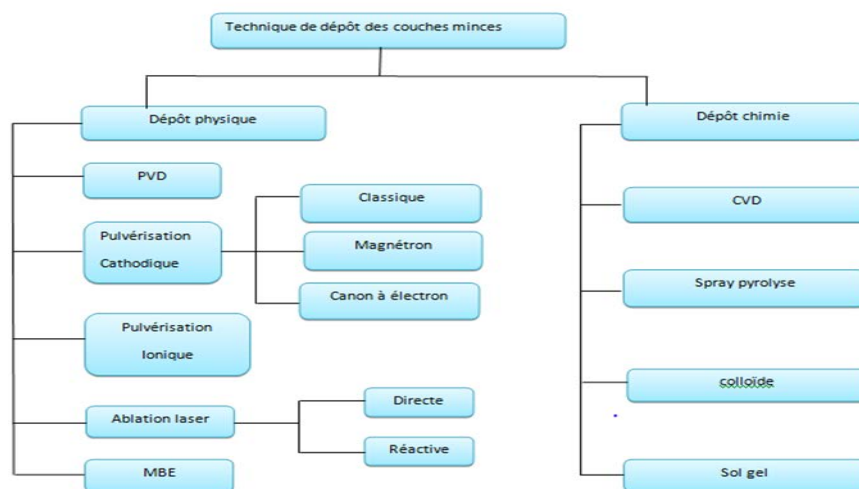


Figure I.5: Différentes Techniques de dépôt des couches minces

## I.3. La méthode Sol-Gel

### I.3.1. Historique et définition

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». La première synthèse "sol-gel" d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, J.J. Ebelmen lors de la séance de l'Académie des Sciences du 25 Août 1845. Selon ses observations, "sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide". Le procédé "sol-gel" était né, mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Le premier brevet "sol-gel" a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs. Ces rétroviseurs, commercialisés en 1959, ont été suivis de beaucoup d'autres produits, en particulier des revêtements antireflets qui améliorent les propriétés optiques des vitrages pour le bâtiment. Des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques sont maintenant produits par plusieurs fabricants de téléviseurs [13]. Le procédé sol-gel est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces. Il consiste en l'hydrolyse et la condensation de précurseurs chimiques.

### I.3.2 Principe de la technique sol gel

L'idée de base de cette technique qui est l'abréviation de «solution gélification » consiste à aboutir à un matériau solide à partir d'une solution liquide, par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante. C'est la polymérisation de précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors à l'état gel, une étape de séchage est ensuite nécessaire pour obtenir des couches minces de xérogel. Enfin, un traitement thermique adéquat faisant intervenir des phénomènes physiques et mécaniques, conduit à une densification des couches donnant ainsi un matériau de bonne qualité [14].

### 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. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés, c'est pourquoi, il ne sera rappeler que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alkoxydes en solution [15].

### **Le solvant**

le solvant utilisé est généralement un alcool parent de l'alkoxyde métallique afin d'éviter les réactions de transestérification qui se manifestent par une substitution des groupements alcoolates de l'alkoxyde par les groupements alcoolates du solvant [16].

### **Additifs**

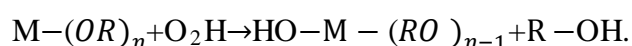
Les additifs sont des composés chimiques présentant au moins un groupe fonctionnel, ce qui permet à de jouer plusieurs rôles. Ils agissent comme de base ou un acide et / ou un agent chélatant. Des hydroxydes de métaux alcalins, les acides carboxyliques, les alcanolamines, les alkylamines, l'acétylacétone 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 alcoxides et évitent la précipitation rapide de hydroxyde de zinc [17].

### **I.3.3. Réactions chimiques**

La méthode sol-gel est basée sur deux réactions chimiques : l'hydrolyse et la condensation des précurseurs.

#### **a) Réaction d'hydrolyse**

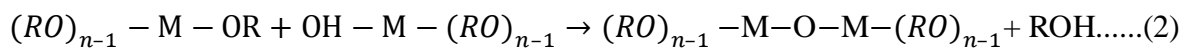
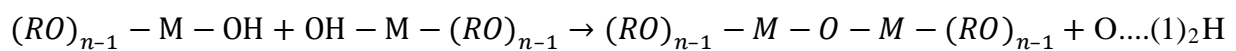
L'hydrolyse des groupements alkoxy du précurseur avec création de groupement alcool (M-OH) la réaction d'hydrolyse peut être catalysée aussi bien par acide qu'une base chimique suivante :



### b) Réaction de condensation-polymérisation

Les groupements (HO-M-(OR)<sub>n-1</sub> générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 1), soit avec une molécule de l'alcoxyde M-(OR)<sub>n</sub> en donnant une molécule d'alcool (réaction 2) entraînant ainsi la création des ponts M-O-M ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M. Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagi.

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



Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit) [14].

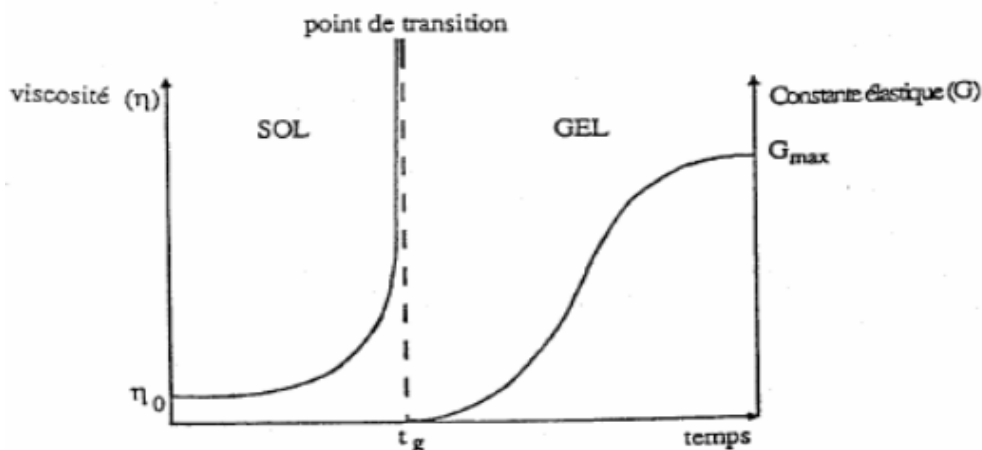
#### I.3.4. la transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas.

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition sol-gel.

A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel» continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb).

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure I.6, en fonction du temps: à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se fait par l'évaporation [17].



**Figure I.6 :** Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.

### I.3.5. Gélification et structure du gel

Ces réactions conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M(ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase « gel » dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un « squelette » solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel. Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs. Cependant, les plus significatifs sont le pH et le rapport  $[H_2O]/[M]$  [18].

### **I.3.6. Paramètres influant sur les cinétiques de réaction**

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. Etant donné que la structure finale du gel se met en place au moment des réactions, leurs cinétiques auront une grande importance quant à la détermination des propriétés futures de la couche mince.

#### **L'influence de la température**

La température et l'humidité de l'air sont les premiers paramètres à considérer lors de la préparation de la solution de dépôts. En effet, ils influent grandement sur les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation [18].

#### **Le choix du précurseur et la concentration**

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde et de la nature du matériau que l'on veut élaborer. La concentration dans le sol, quant à elle, est surtout importante lors de la condensation ; plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [19].

#### **Le solvant**

Les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant 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 réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils) [19].

#### **Le pH du sol (choix du catalyseur)**

Etant donné les mécanismes réactionnels 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 radicaux libres, hydronium  $-(H_3O)^+$  et hydroxyle  $-(OH)^-$ , n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation hydronium  $-(H_3O)^+$  attiré par l'oxygène facilitera la substitution des

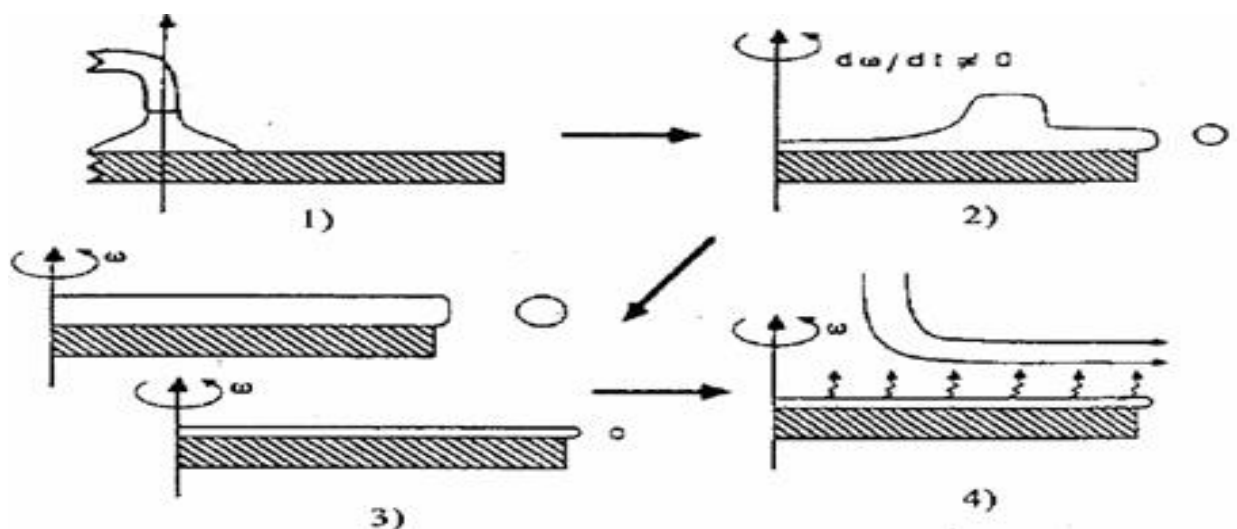
groupements  $-(OR)-$  par  $-(OH)^-$ , donc la présence d'ions hydroniums  $-(H_3O)^+$  favorisera la réaction d'hydrolyse. Alors que l'anion hydroxyle  $-(OH)^-$  attiré par le cation métallique M privilégiera la formation de liaisons  $M-O-M$ , donc la présence d'anions hydroxyles  $-(OH)^-$  favorisera la réaction de condensation[8].

### I.3.7. Techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel

Parmi les plusieurs techniques qui sont couramment utilisées, on peut citer deux procédés les plus connus pour la réalisation de couches minces avec contrôle de l'épaisseur déposée ; trempage-retrait ou dip-Coating et centrifugation ou spin-Coating.

La technique spin-Coating consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du  $cm^2$ . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, phases schématisées sur la figure ci-dessous [17].

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



**Figure I.7** : Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt ( $\omega$  représente la vitesse de rotation du substrat)

### I.3.8. Le séchage et le recuit des couches minces

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

**Le recuit** ou traitement thermique, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ (groupements organiques de type Alkyles (-OR-)) et la cristallisation et densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C [17].

### I.3.9. Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel

Les avantages de cette méthode sont multiples faisant d'elle de méthode très convoitées. Nous citons ici leurs **principaux avantages** [20, 21] :

La facilité de contrôler la structure et la composition par le contrôle de la cinétique des processus.

La possibilité de préparation des phases métastables.

La haute pureté et homogénéité des produits finaux.

**Les principaux inconvénients sont :**

Coût des précurseurs alcoxyde très élevé.

Manipulation d'une quantité importante de solvants.

### I.3.10. Application des couches minces :

Les couches minces trouvent plusieurs applications qui peuvent être classées en deux groupes [7] :

Les applications passives : les couches minces sont conçues pour la passivation la protection contre l'oxydation et l'usure de la surface et elles sont aussi utilisées comme barrière de diffusion ainsi que pour la décoration.

Les applications actives : les couches minces sont exploitées de plus en plus fortement dans le domaine de la mécanique (revêtements protecteurs contre la corrosion et l'usure), l'optique, l'optique avancé, verre antireflet, la biotechnologie, la microélectronique interconnexion, le contact Schottky, le contact ohmique, les couches minces semi-conductrices.

## **I.4. L'oxyde de zinc (ZnO)**

### **I.4.1. Introduction**

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications.

### **I.4.2. Les semi-conducteurs**

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) [22].

### I.4.3. Types de semi-conducteurs

Il ya 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 [20].

#### Semi-conducteur extrinsèque

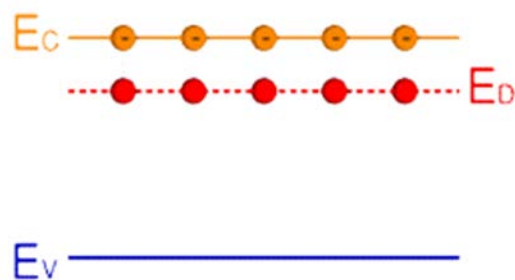
Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...) [20].

### I.4.4. Dopage de Semi-conducteurs

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.8:** Dopage de type n.

Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type N parce qu'ils contiennent un excès d'électrons [20]. 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 semi-conducteur 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 semi-conducteur 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.

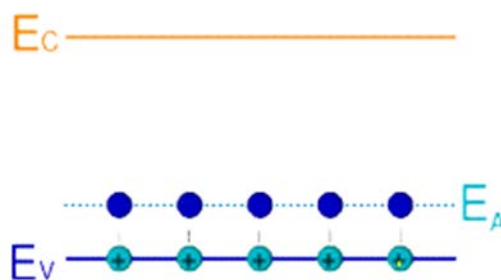


Figure I.9: Dopage de type p.

#### I.4.5. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Il existe une famille d'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 stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO) (Transparent Conductive Oxide). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO<sub>2</sub> et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [23].

#### I.4.6. Propriétés de l'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K, sa densité est de  $5675 \text{ Kg.m}^{-3}$ , son enthalpie de formation est de  $6.5 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$  et son module de cisaillement est égal à 44 GPa [14].

##### I.4.6.1. Propriétés structurales du ZnO

Sous les conditions usuelles de température et de pression, le ZnO cristallise dans la structure Wurtzite. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe [0001] appelé également axe c. Dans cette structure Wurtzite, les paramètres de maille du ZnO sont [24] : **a = 0,32495 nm, c = 0,52069 nm.**

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

La maille hexagonale de la structure Wurtzite est constituée d'une interpénétration de sous-réseaux de l'anion  $O^{-2}$  et du cation  $Zn^{+2}$  dont chacun d'eux est composé de quatre atomes de même type.

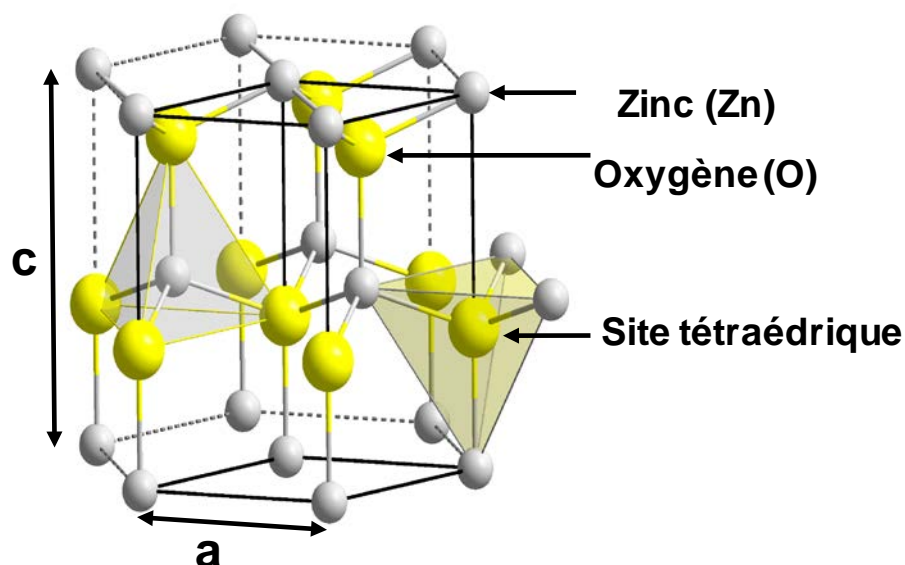
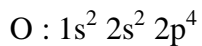
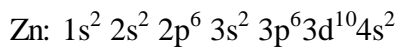


Figure I.10 : Structure Wurtzite et sites tétraédriques

### I.4.6.2. Structure électronique de bandes

On rappelle que les structures électroniques du zinc et de l'oxygène sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

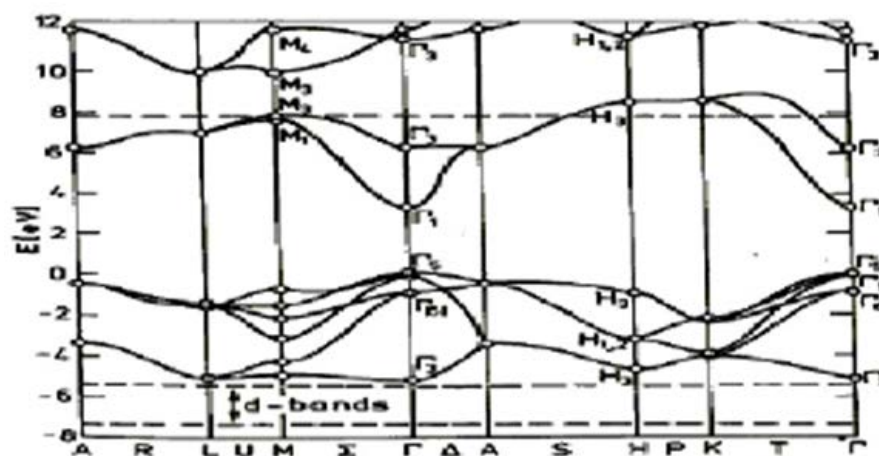


Figure I.11 : Structure de bande de ZnO

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3 eV [10].

### I.4.6.3. Propriétés optiques et luminescence de ZnO

L'interaction de la lumière avec la matière peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. En général, une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite  $E_g$ .

Le ZnO est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie

entre 1,90 et 2,20 [25]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et une augmentation de l'énergie de la bande interdite. Le ZnO dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, le ZnO émet des photons ; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées (UV- visible). Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de Zn et les lacunes d'Oxygène ou des défauts "peu profonds". Ces derniers défauts sont des défauts de dopants (figure I.12).

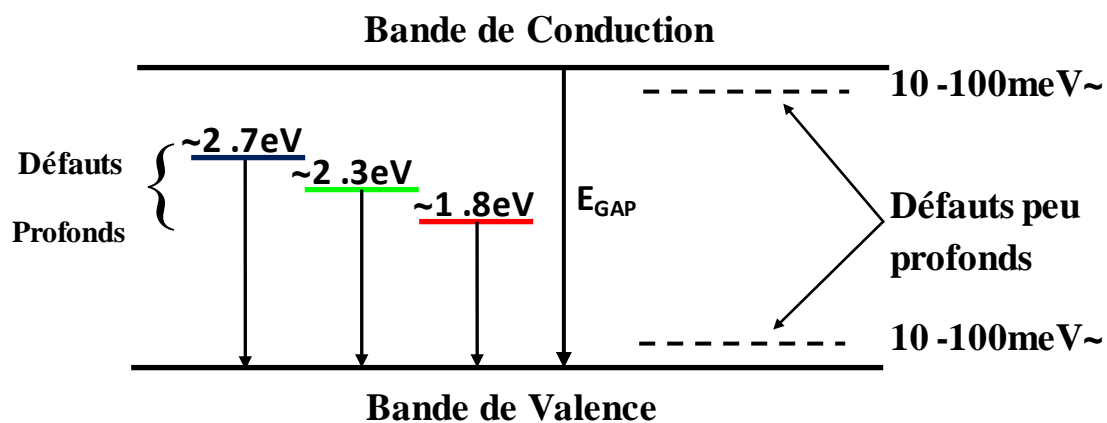


Figure I.12 : Défauts profonds et peu profonds [17]

#### I.4.7. Dopage dans l'oxyde de Zinc (ZnO)

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

#### **I.4.8. Le choix du ZnO ; Les principaux avantages**

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur Terre [11, 12,26].

Conductivité thermique élevée.

Grande énergie de liaison d'excitons.

Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.

Effet piézoélectrique élevé.

Module de cisaillement très grand.

#### **I.4.9. Domaines d'applications du ZnO**

Les domaines d'applications du ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, 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.

En **optoélectroniques** et depuis plusieurs années, un effort important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres parts, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité.

#### **I.4.10. Elaboration des couches minces de ZnO par la technique Sol-Gel**

L'élaboration d'une couche mince est une étape très importante et délicate, elle consiste dans notre cas à une succession d'étapes qui résultent à la formation du ZnO en couches minces.

Les méthodes utilisées imposent la préparation d'une solution dite précurseur, à la déposer par une technique de dépôt appropriée sur un substrat adéquat et préalablement choisi et nettoyé, enfin à appliquer des traitements thermiques pour cristalliser la couche et former le ZnO [27].

La synthèse des couches minces d'oxyde de zinc implique plusieurs paramètres : la nature de précurseurs et leurs concentrations ; le type de solvant et l'acidité du milieu ; le type d'additifs et leurs concentrations ; le temps de vieillissement de la solution ; la nature du substrat ; la méthode de Coating de substrats et ses vitesses ; le séchage et le recuit des couches minces. D'après les littératures, tous ces paramètres jouent un rôle essentiel sur l'évolution de la croissance des films d'oxyde de zinc [17].

#### **I.4.11. Choix du précurseur pour l'élaboration des couches minces de ZnO**

De nombreux précurseurs sont utilisés pour les dépôts d'oxyde de zinc. Les couches minces de ZnO peuvent être préparées à partir d'une solution de nitrate de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), acétylacétonate de zinc ( $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$ ) ou l'acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) le diméthyle de Zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ) ou diéthyle de zinc ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ), Perchlorate  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)$ , zinc i-propoxide  $\text{Zn}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_2$  [28].

#### **Le solvant**

Nous rappelons que les alcools à faible nombre de carbone, jusqu'à quatre sont des solvants les plus utilisés comme : le méthanol, 1-propanol, l'éthanol, et le 2-propanol. Les deux derniers sont le plus largement utilisés [29].

#### **I.5. Conclusion**

Dans cette étude bibliographique générale nous avons présenté les propriétés générales de ZnO tel que les propriétés cristallographiques et optiques. En raison de ses propriétés variées, avait une multitude d'applications. Dans le cas où il se présente sous forme de couche mince, ses propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration.

# CHAPITRE II

## ELABORATION DES COUCHES MINCES ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

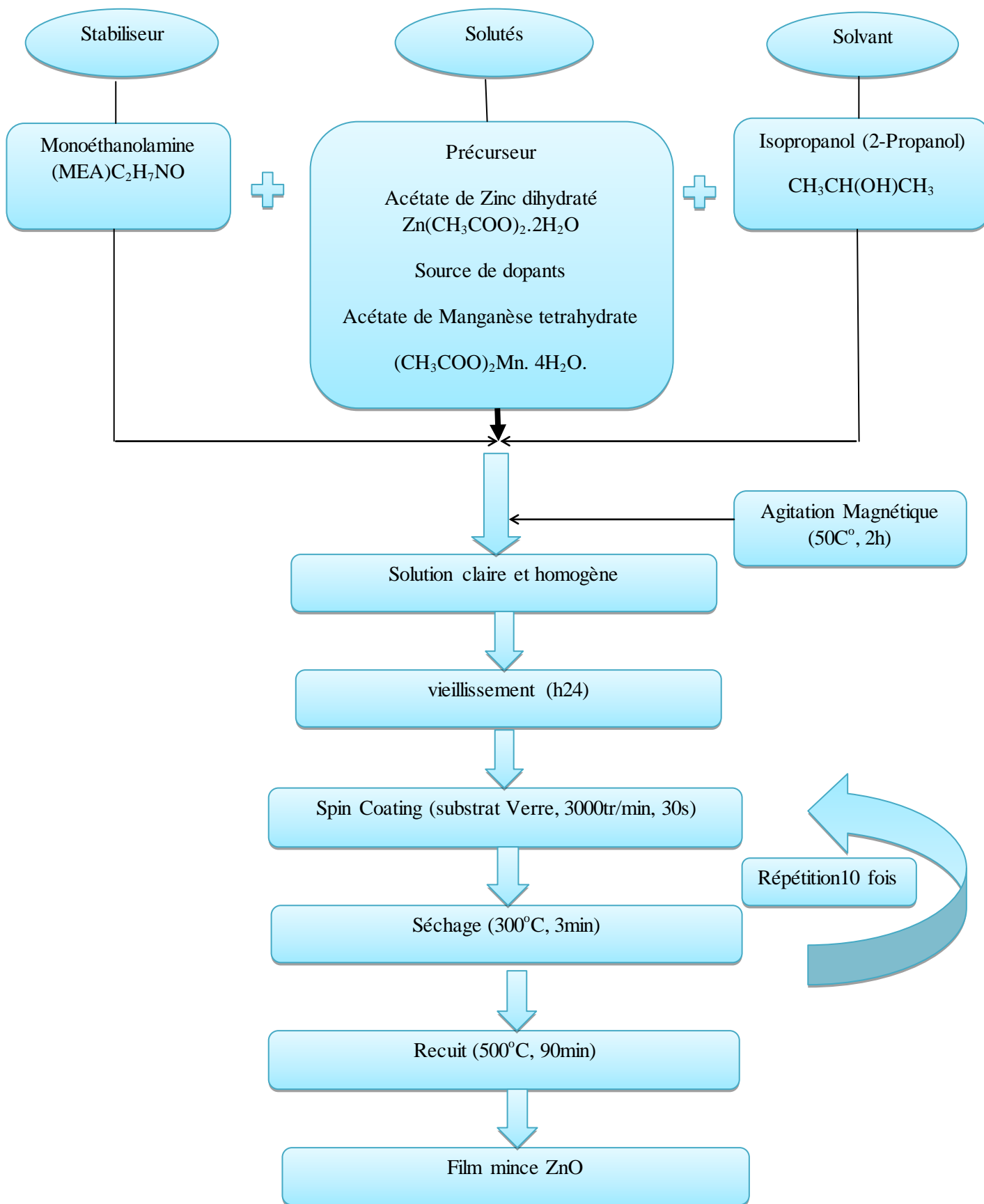
## **II.1. Introduction**

On va présenter dans ce chapitre les différentes étapes suivies pour l'élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO dopé Manganèse par le procédé sol-gel, en utilisant la technique spin-Coating. La première partie de ce chapitre aborde les étapes de dépôt utilisé pour la fabrication des couches minces du ZnO. Tandis que la seconde partie aborde les techniques de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés des couches minces du ZnO et de ZnO dopé Manganèse.

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

La figure II.1 représente de façon schématique les étapes de préparation d'une couche mince d'oxyde de zinc non dopé et dopé manganèse 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 dans le quel mené avec une grande vitesse de rotation.
- Recuits des films minces pour aboutir au matériau cristallisé et densifié désiré.



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

## II.2.1. Préparation chimique des solutions (Sol)

### Éléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions

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

a) Acétate de Zinc dihydraté : comme un précurseur.



**Figure II.2.** Acétate de Zinc dihydraté utilisée

### Propriétés physiques et chimiques

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

Forme: Solide.

Couleur: Blanc.

Point de fusion: 237 °C.

Masse molaire : 219,49 g/mol.

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

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

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

### Propriétés physiques et chimiques

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

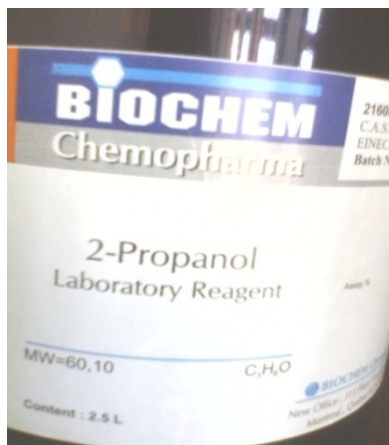
Forme : Liquide.

Couleur : Incolore.

Masse molaire : 60,1 g/mol.

Densité : 0,786g/cm<sup>3</sup>.

Point d'ébullition : 82,2 °C.



**Figure II.3.** Alcool (2-Propanol) utilisée

c) **Monoéthanolamine (MEA)** : comme un stabilisateur ou additif.

### Propriétés physiques et chimiques

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

Forme : Liquide.

Couleur : Incolore à jaune.

Masse molaire : 61,08 g/mol.

Densité : 1,01 g/cm<sup>3</sup>.

Point d'ébullition : 170 °C.



**Figure II.4.** Additif (monoéthanolamine) utilisée

**d) Acétate de Manganèse tétrahydrate** : comme une source de dopant Mn.

### Propriétés physiques et chimiques

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

Forme: Solide.

Couleur: Rose.

Point de fusion: 80 °C.

Masse molaire : 245,09 g/mol.

Densité à 20°C: 1,589 g/cm<sup>3</sup>.

Solubilité dans l'eau à 20 °C: 340 g/l.



**Figure II.5.** Acétate de Manganèse tétrahydrate utilisé

### Préparation des solutions

Les différentes étapes de préparation de la solution d'Oxyde de Zinc (ZnO) non dopé et dopé (Mn) sont les suivantes :

#### Préparation de la solution d'Oxyde de Zinc (ZnO) pure (non dopé)

On mélange « m » l'acétate de zinc dihydraté avec «V » de solvant Isopropanol (2-Propanol) on'obtention d'une solution blanche. Et après 15 minutes de l'agitation magnétique à 50°C, on ajoute «V<sub>2</sub> » goutte à goutte de monoethanolamine (MEA), avec un rapport molaire (n MEA /n acétate =1), pour augmenter la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente. La solution est ensuite portée sous l'agitation magnétique à 50°C pendant 2h, dont la solution est devient claire, homogène et transparente. Enfin la solution est vieillisse pendant 24h.

Nous avons utilisé pour ce travail, la concentration molaire de l'acétate de zinc dihydraté : **0.6 mol/l**.

On a calculé les proportions des réactifs ( $m, V, V_2$ ) en utilisant l'Excel comme indiqué dans le tableau suivant:

F3		fx =15-SOMME(D3;E3)					
	A	B	C	D	E	F	G
1	0,1	0,0015	0,329235	0,18921552	0,09071287	14,7200716	15
2	0,2	0,003	0,65847	0,37843103	0,18142574	14,4401432	15
3	0,3	0,0045	0,987705	0,56764655	0,27213861	14,1602148	15
4	0,4	0,006	1,31694	0,75686207	0,36285149	13,8802864	15
5	0,5	0,0075	1,646175	0,94607759	0,45356436	13,6003581	15
6	0,6	0,009	1,97541	1,1352931	0,54427723	13,3204297	15
7	Zn:mol/l	Zn/15ml	masse:Zn/g	vol:Zn/ml	vol:aditif/ml	vol:sol/ml	vol:total/ml

**Tableau II.1:**Etapes du calcul suivies pour préparer la solution d'Oxyde de Zinc (ZnO).

### Préparation de la solution d'Oxyde de Zinc (ZnO) dopé (Mn)

Pour la préparation des solutions dopées (Mn), nous avons suivi le même procédé que pour la préparation d'Oxyde de Zinc (ZnO) pure. Dans un bécher fermé on mélange «  $m_1$  » de l'acétate de zinc dihydraté avec «  $m_2$  » de l'acétate de Manganèse tetrahydraté, avec «  $V_1$  » de solvant Isopropanol (2-Propanol). Et après 15 minutes de l'agitation magnétique à 50°C, un volume «  $V_2$  » de monoéthanolamine (MEA) a été ajouté goutte à goutte. La solution est ensuite portée sous l'agitation magnétique à 50°C pendant deux heures, dont la solution est devient claire et homogène. Enfin la solution est vieillisse pendant 24h.

Nous avons utilisé pour ce travail 3 solutions suivant la concentration de dopage : 0%, 3%,5%, Mn.

On a calculé les proportions des réactifs ( $m_1, m_2, V_1, V_2$ ) en utilisant l'Excel comme indiqué dans le tableau suivant:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	0,01	0,6	0,009	0,00009	0,00891	0,0220581	1,9558341	0,01388175	1,12404259	0,54427723	13,3177984	15
2	0,02	0,6	0,009	0,00018	0,00882	0,0441162	1,9360782	0,0277635	1,11268862	0,54427723	13,3152707	15
3	0,03	0,6	0,009	0,00027	0,00873	0,0661743	1,9163223	0,04164525	1,10133466	0,54427723	13,3127429	15
4	0,04	0,6	0,009	0,00036	0,00864	0,0882324	1,8965664	0,055527	1,08998069	0,54427723	13,3102151	15
5	0,05	0,6	0,009	0,00045	0,00855	0,1102905	1,8768105	0,06940875	1,07862672	0,54427723	13,3076873	15
6	con:Mn	n(Zn+Mn)/l	n(Zn+Mn)/15ml	n:Mn/15ml	n:Zn/15ml	msse:Mn/g	msse:Zn/g	vol: Mn/ml	vol:Zn/ml	vol:Additif/mL	vol:Solvant/ML	vol: Total/mL

Tableau II.2: Etapes du calcul suivies pour préparer les solutions d'Oxyde de Zinc dopé (ZnO :Mn).



Figure II.6: différentes étapes pour préparer les solutions.

### II.2.2 Préparation 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 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 les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées, ainsi que l'uniformité de leurs épaisseurs. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de poussières et de rayures.

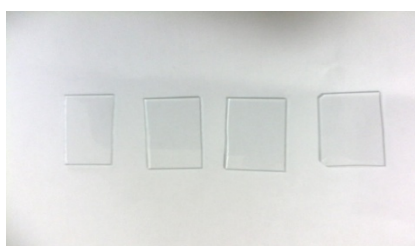


Figure II.7 : Substrats verre utilisés

Le nettoyage de la surface du substrat se fait comme suit : nettoyage aux ultrasons pendant 15 min dans un bécher rempli d'HCl dilué, puis d'acétone pendant 15 minutes ; et ensuite rincés à l'eau distillée et sécher des lames avec un séchoir.

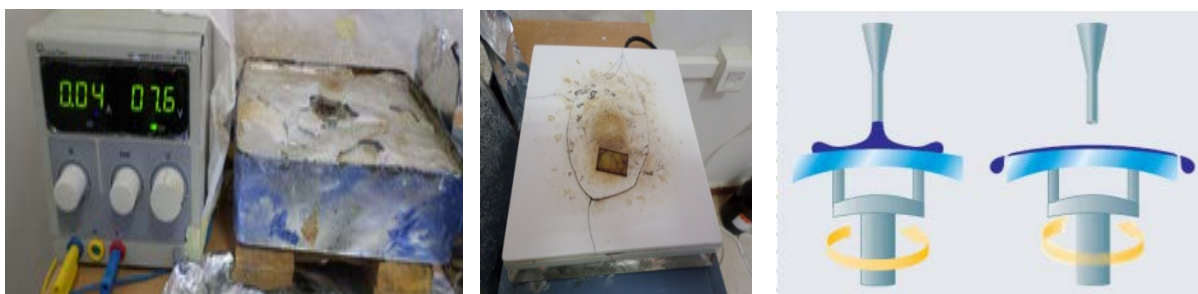
Après le séchage, les substrats sont conservés à l'abri de toute sorte d'impuretés.

### II.2.3. Dépôt des couches minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) par spin-Coating

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

Toutes les couches ont été synthétisées dans les mêmes conditions

- La vitesse de rotation est de 3000tr/min pour un temps de rotation de 30 s.
- Après chaque déposition, les couches sont séchées à 300C° pendant 3min.
- Le processus de dépôt-séchage a été répété 10 fois.



**Figure II.8** : Photographie du montage expérimental du Spin-Coating utilisé, schéma illustratif du dépôt par Spin-Coating.

### II.2.4. 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.

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

Nous présentons les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser nos couches de ZnO non dopé et dopé (Mn).

#### **II.3.1 Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X**

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 (JCPDF). 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 :

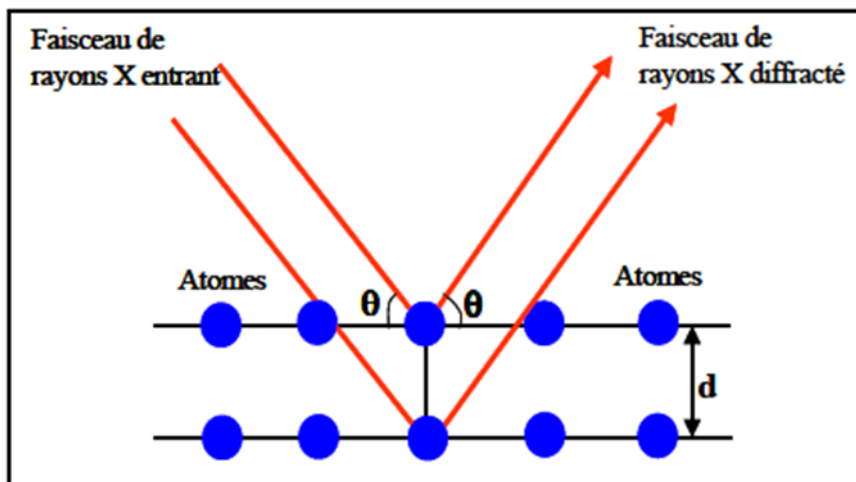
$$2 d_{(hkl)} \sin\theta = n \lambda \dots \dots \dots \text{II.1}$$

$d_{(hkl)}$  représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$  est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

$\theta$  représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.



**Figure II.9:** Schéma de la loi de Bragg.

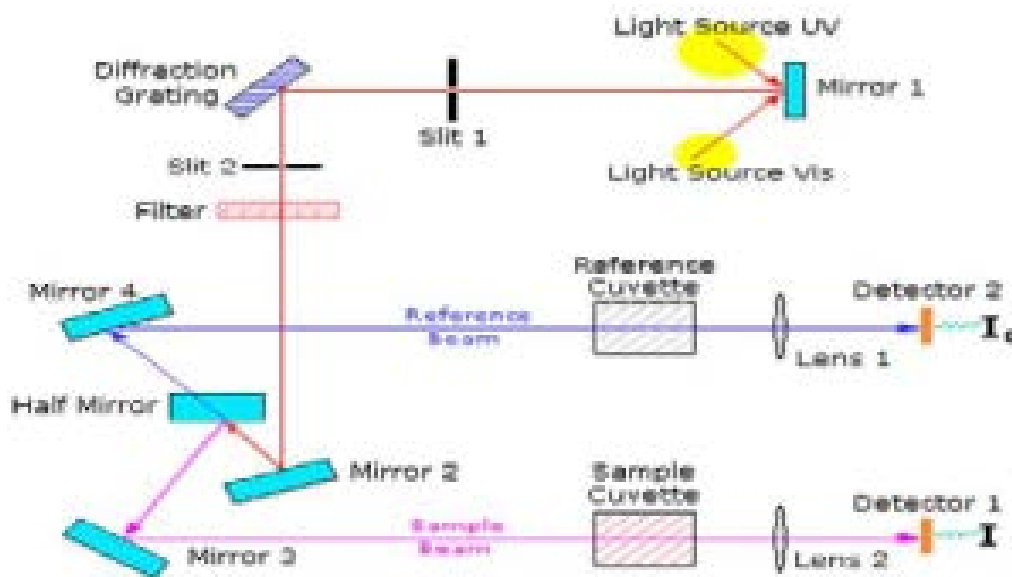
### **Diffractomètre utilisé**

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est de type Bruker D8 Advance, utilise le montage de BRAGG-BRENTANO avec une configuration  $\theta$ - $2\theta$  (thêta deux thêta), et la source utilisée est une source (anticathode) de cuivre. Utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre de longueur d'onde 0,15406 nm.

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

#### **a) Spectrophotomètre UV-Visible**

La technique de spectrophotométrie UV-Visible est basée sur les propriétés de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optiques des matériaux tels que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. Les spectres de transmittance optique des couches investis dans le cadre de notre travail ont été réalisés à température ambiante par un spectrophotomètre UV-Visible UV 3101 PC type Shimadzu, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 nm à 800 nm. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure (Figure II.10).



**Figure II.10:** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible

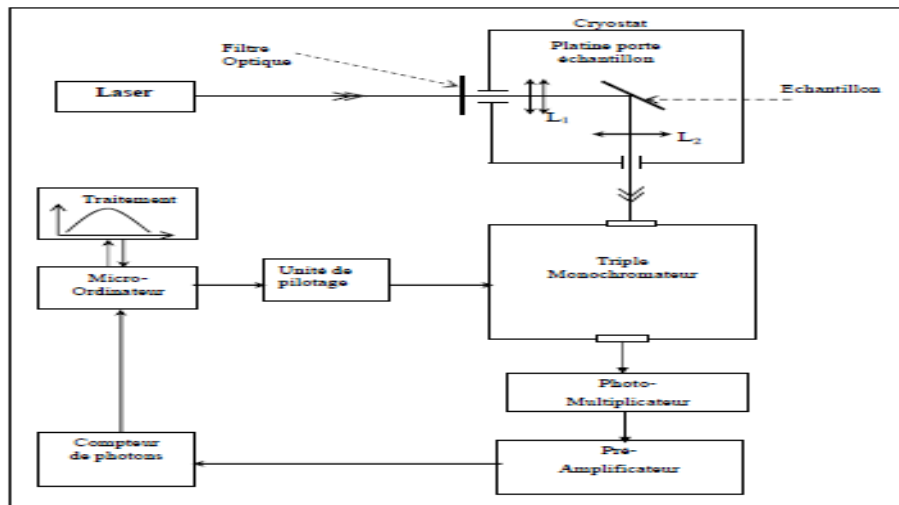
## **b) Photoluminescence**

La photoluminescence est une technique expérimentale très utilisée pour l'étude optique des semi-conducteurs. Elle fournit des informations sur leurs propriétés électroniques intrinsèques et extrinsèques. La photoluminescence met en évidence les processus radiatifs par lesquels un cristal semi-conducteur photoexcité retourne à son état fondamental.

Généralement on distingue: les recombinaisons radiatives intrinsèques (bande de conduction  $\rightarrow$  bande de valence et bande excitonique  $\rightarrow$  bande de valence), les recombinaisons radiatives extrinsèques sur des niveaux créés dans la bande interdite par les défauts et les impuretés et les recombinaisons non radiatives. Les spectres de photoluminescence fournissent des informations sur les propriétés optiques du cristal (valeur de la bande interdite  $E_g$ , variation de  $E_g$  avec la composition dans le cas des alliages, énergie des niveaux d'impuretés, cinétique de recombinaison etc...).

### **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.1.1.



**Figure II.11:** Dispositif expérimental de mesure, de traitement et d'acquisition des spectres de photoluminescence.

#### II.4. Conclusion

Nous avons tout d'abord vu dans ce chapitre, les étapes d'élaboration d'une couche mince d'oxyde de zinc non dopé et dopé manganèse par le procédé sol gel Spin-Coating, déposés sur des substrats de verre et les trois méthodes de caractérisations (DR X, UV-Visible et Photoluminescence) des couches, qui vont nous être utiles pour étudier les propriétés structurales et optiques de nos couches.

# CHAPITRE III

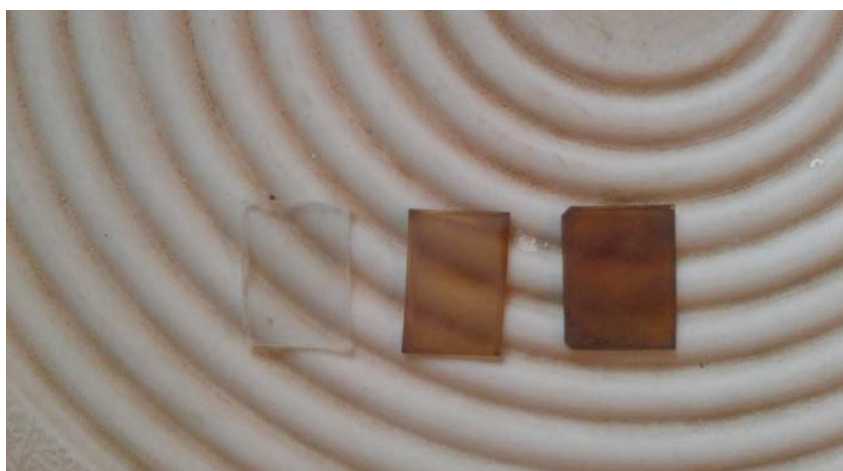
## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### III.1. Introduction

Nous allons présenter dans ce chapitre 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 déposées par la technique de sol-gel spin-Coating. L'influence du dopage sur les différentes propriétés structurales, optiques a été étudiée.

### III.2. la photographie des couches minces de ZnO élaborées

La figure III.1 représente une photographie des couches minces de ZnO non dopé et dopé manganèse. Le film mince de ZnO non dopé est incolore et transparent, tandis que les films minces de ZnO dopé manganèse sont transparents avec une légère teinte marron, qui devient plus sombre lorsque on augmente la concentration de Mn. Tous nos films sont homogènes et uniformes et d'épaisseur d'environ 500nm.



**Figure III. 1.** Photographie des films minces de ZnO élaborés avec différentes concentrations de dopant Mn

### III.3. Caractérisation structurale des couches minces de ZnO élaborées

Pour l'étude des propriétés structurales, nos échantillons sont caractérisés au moyen de la diffraction des rayons X.

Les figures III.2 (a, b, c) représentent les spectres obtenus de DRX des couches minces de ZnO à différents concentrations de Mn (0%, 3%, 5%)*mol* . On observe d'après les spectres, que le ZnO est bien cristallisé. Ainsi que les différents pics de diffraction correspondent aux plans (100), (002), (101) de structure hexagonale wurtzite de ZnO polycristallin (Card. JCPDS N0 36-1451, Figure III.3).

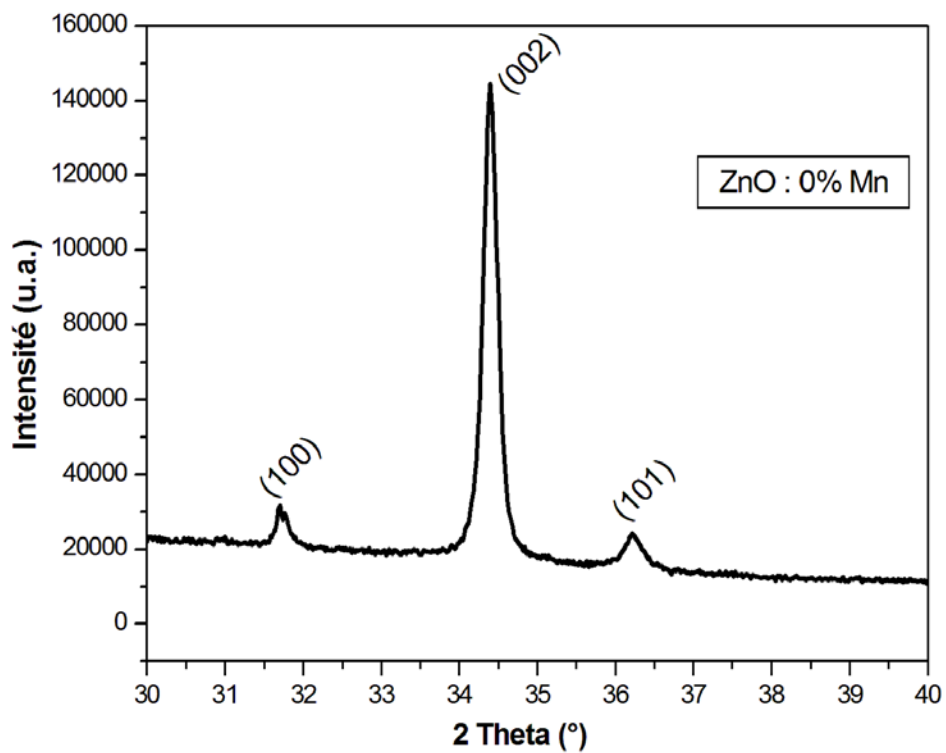


Figure III.2a: Diagramme DRX de couche mince de ZnO non dopé.

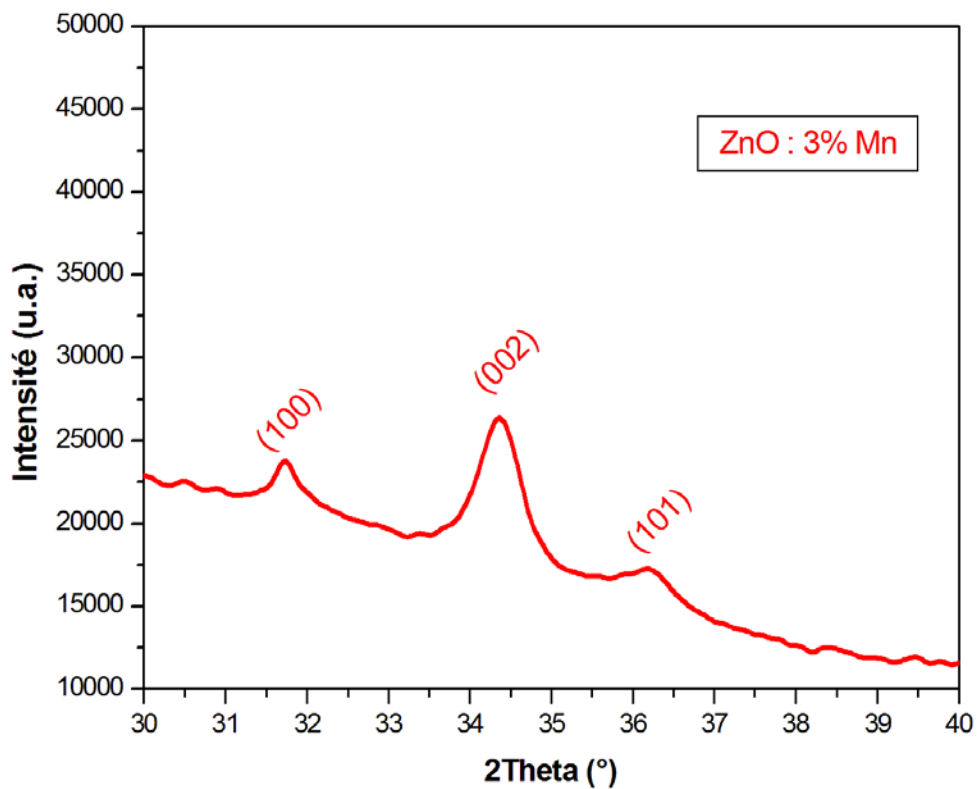


Figure III.2b: Diagramme DRX de couche mince de ZnO dopé 3% Mn.

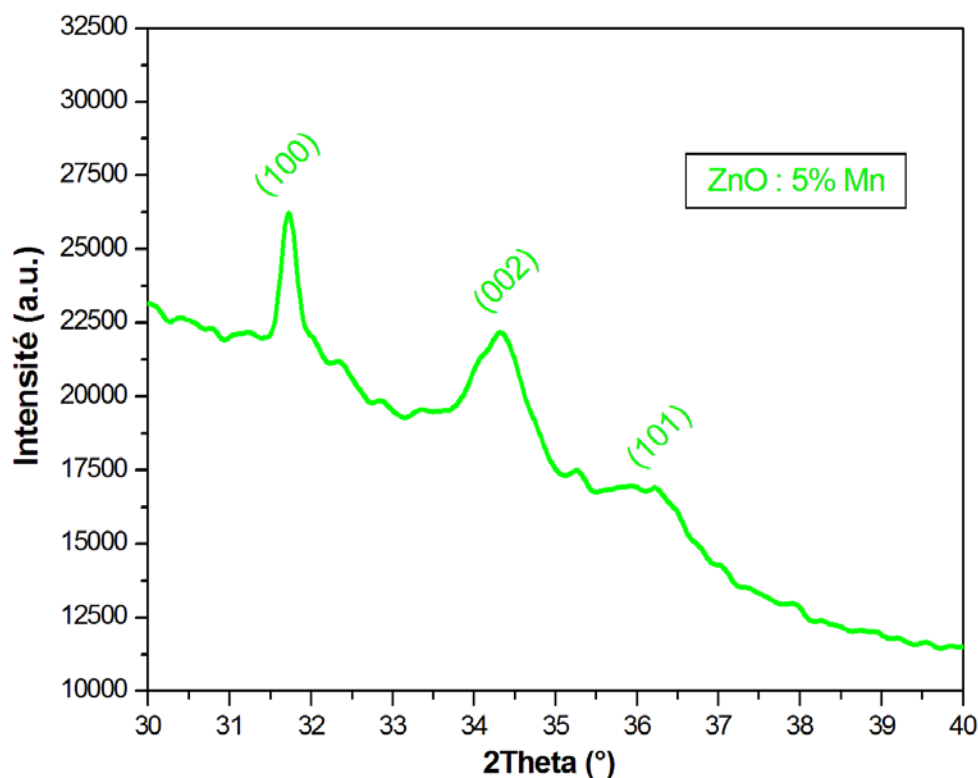


Figure III.2c: Diagramme DRX de couche mince de ZnO dopé 5% Mn.

36-1451		Wavelength= 1.5418				
ZnO		2 $\theta$	Int	h	k	l
Zinc Oxide		31.796	57	1	0	0
		34.451	44	0	0	2
		36.283	100	1	0	1
Zincite, syn		47.580	23	1	0	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp; Diff.	56.653	32	1	1	0
Cut off: 17.7	Int.: Diffract. I/lorc.:	62.921	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		66.441	4	2	0	0
		68.025	23	1	1	2
		69.164	11	2	0	1
		72.630	2	0	0	4
		77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 $_3$ 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
$\alpha$ :	$\beta$ : $\gamma$ : Z: 2 mp:	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.		95.405	6	2	1	1
		98.720	4	1	1	4
		103.062	2	2	1	2
		104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675	Dm: SS/FOM: F $_{27}$ = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4
		110.525	3	3	0	0
$\omega$ :	$\eta$ : $\beta$ : 2.013 $\epsilon$ : 2.029 Sign: +2V:	116.428	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504		121.737	4	3	0	2
		125.367	1	0	0	5
		134.150	3	2	0	5
		136.752	1	1	0	6
Color: Colorless		138.758	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA, CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.01$ . A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white,PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.		143.195	3	2	2	0

Figure III.3: Fiche JCPDS de ZnO N<sup>o</sup> 36-1451

### Détermination des résultats principaux obtenus par DRX.

**a) Paramètres de maille :**

Pour ce type de structure hexagonale wurtzite de ZnO, la distance inter-réticulaire et les paramètres de maille *a* et *c* sont relié via les indices de Miller *hkl* suivant la formule [17] :

$$\sin^2\theta = \lambda^2/4[4/3(h^2 + hk + k^2)/a^2 + l^2/c^2].....(III.1)$$

Où  $\theta$  est l'angle de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incidente

**Cu-K $\alpha$**  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), et *h*, *k*, et *l* sont les indices de Miller.

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

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

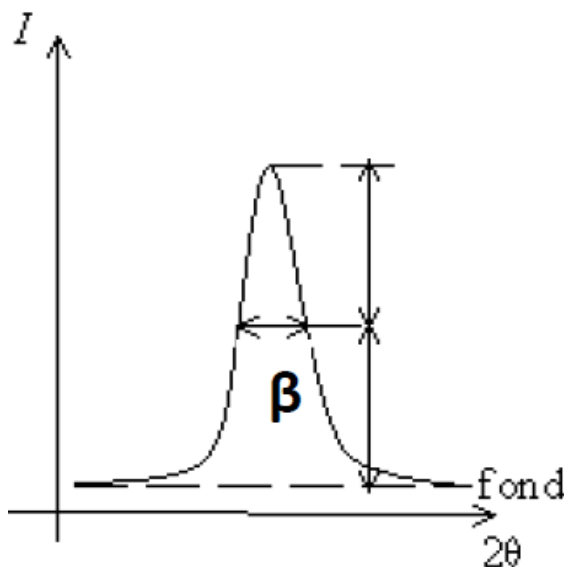
$$c = \lambda / \sin\theta_{(002)}.....(III.3)$$

**b) Taille de cristallites :**

La taille des cristallites peut être aussi déterminée à partir des spectres de diffraction enregistrés en utilisant la formule de scherrer [17]

$$D = K.\lambda / \beta.\cos \theta_{hkl}.....(III.4)$$

Où *D* est la taille de cristallite, *K* est une constante de valeur **0.9**,  $\theta$  est l'angle de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incidente **Cu-K $\alpha$**  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), et  $\beta$  est largeur à mi-hauteur(en anglais full width at half maximum FWHM) du pic le plus intense de position  $\theta$  (Figure III.4.)



**Figure III.4.** Largeur à mi-hauteur  $\beta$  d'un pic de diffraction des rayons X.

Le pic le plus intense (002) a été utilisé pour estimer la taille de cristallite.

En exploitants les spectres de diffraction DRX de ZnO et en se servant de formules citées précédemment (formules 1-4), nous pouvons extrapoler les différents information à savoir distance inter-réticulaire  $d_{(hkl)}$ , le paramètre de maille  $c$  et la taille de cristallite  $D$ , Les résultats principaux obtenus sont résumés sur le **tableau. III.1** :

Mn	2 $\theta$ (deg)	FWHM(deg)	$d(\text{Å})$	$D(\text{nm})$	$c(\text{Å})$	$a(\text{Å})$
0%	34,39 31,69 36,21	0,182	2,605	45,69	5,212	3, 216
3%	34,34 31,79 36,31	0,632	2,609	13,15	5,221	3, 2067
5%	34,26 31,69 36,11	0,790	2,616	10,52	5,232	3, 216

**Tableau III.1:** Les résultats principaux obtenus par DRX.

D'après ces résultats:

L'intensité des pics de diffraction est légèrement diminuée avec l'augmentation de la teneur en Mn, ce qui est dû à la dégradation de la qualité cristalline par la substitution des ions de  $Zn^{+2}$  par les ions de  $Mn^{+2}$ .

Nous remarquons que la taille moyenne des grains diminue avec l'augmentation du dopage par Mn.

Le paramètre de maille  $c$  augmente avec le dopage Mn, Ceci est dû à l'incorporation substitutionnels des ions  $Mn^{+2}$  (0,066 nm) dans les sites de  $Zn^{+2}$ (0,060 nm) [30].

**c) Coefficient de texture TC:**

L'orientation préférentielle a été déterminée en utilisant un coefficient de texture TC (hkl) décrit par l'équation [17] :

$$TC = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum_1^N I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \dots \dots \dots \text{III.5}$$

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**.

Mn	Tc <sub>(100)</sub>	Tc <sub>(002)</sub>	Tc <sub>(101)</sub>
0%	0,408	2,413	0,178
3%	0,991	1,561	0,444
5%	1,198	1,370	0,431

**Tableau III.2** : Les coefficients de texture calculés à partir de la DRX.

Après le calcul des coefficients de texture, On remarque que la valeur la plus élevée de TC corresponde au plan (002), c'est indiqué la croissance des grains de ZnO suivant l'axe c. En outre, l'intensité de pic (0 0 2) diminué et d'autre orientation préférentielle est apparue avec l'augmentation de concentration de dopage. Des résultats similaires ont été observés par Chen et al [31].

**Détermination des contraintes : [32]**

Pour déterminer la contrainte nous avons utilisé la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \times 100 \dots \dots \dots \text{III.6}$$

$\theta$  est l'angle de diffraction,  $\beta$  est largeur à mi-hauteur(en anglais full width at half maximum FWHM) du pic de position  $\theta$

Le pic le plus intense (002) a été utilisé pour estimer les contraintes.

Les résultats des contraintes obtenus sont résumés sur le **tableau.III.3** :

Mn	$\epsilon\%$
0%	0,271
3%	0,761
5%	1,11

**Tableau. III.3.** Valeurs des contraintes calculées à partir des mesures DRX.

Nous remarquons, que les contraintes augmentent avec l'augmentation du dopage par Mn. cette augmentation s'explique par le fait que des ions  $Mn^{2+}$  plus grands (0,066 nm) remplacent les ions  $Zn^{2+}$  (0,060 nm).

### III.4. Caractérisation Optical des couches minces de ZnO élaborées

#### III.4.1. Transmittance

Les spectres de transmittance optique à température ambiante des couches minces dans la gamme de 350-800 nm sont présentés dans la figure 5(a, b, c). Tous les films ont une transmittance moyenne plus de 80% dans la gamme visible. Un décalage vers le rouge (hautes longueurs d'ondes) de bande d'absorption a été observé dans les films minces dopés.

#### Gap optique

L'absorption fondamentale correspond à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et ce seuil brutal de l'absorption peut être utilisé pour déterminer la valeur de la bande interdite (gap).

Pour des transitions directes permises, ce qui est le cas de l'oxyde de zinc, le coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie du photon  $h\nu$  s'exprime de la manière suivante [33] :

$$(\alpha h\nu)^2 = C (h\nu - E_g) \dots \dots \dots (III.7)$$

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

$$\alpha = -1/d \ln T \dots \dots \dots (III.8)$$

Où  $T$  est la transmittance et  $d$  est l'épaisseur du film. La largeur de la bande a été déterminée par extrapolation de la région linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de photon  $h\nu$  (figure 6.a, b, c). Les valeurs de  $E_g$  sont regroupées dans le tableau III.4.

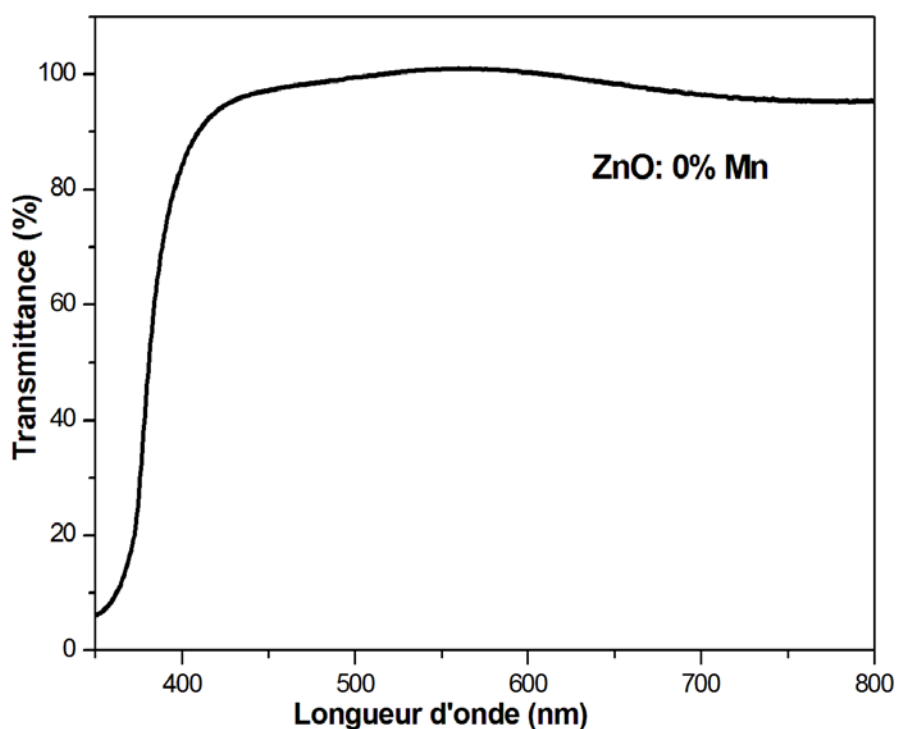


Figure III.5a. Spectre de transmittance de film mince de ZnO non dopé

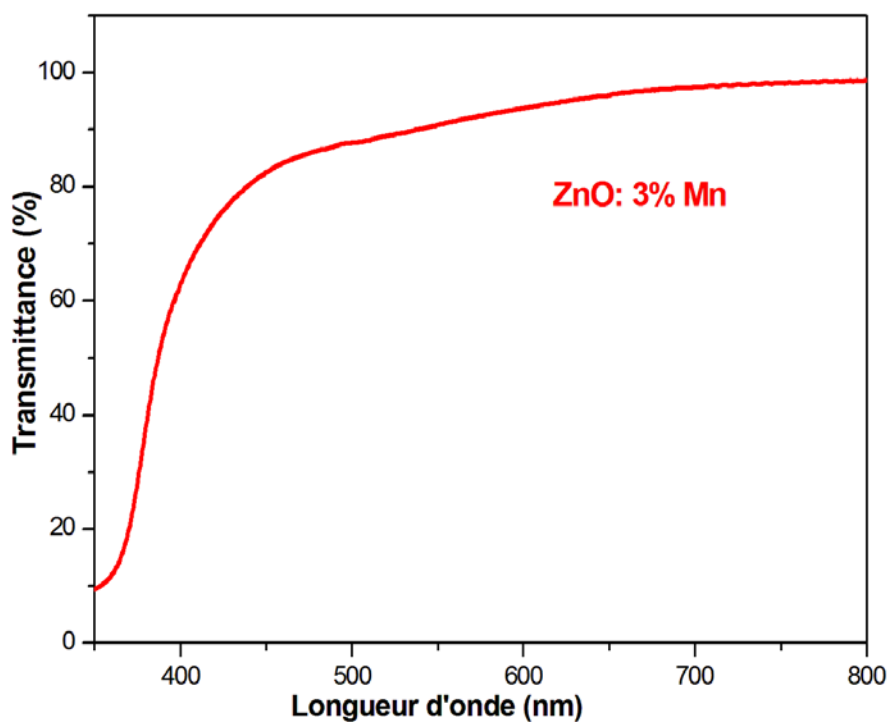


Figure III.5b. Spectre de transmittance de film mince de ZnO dopé 3% Mn

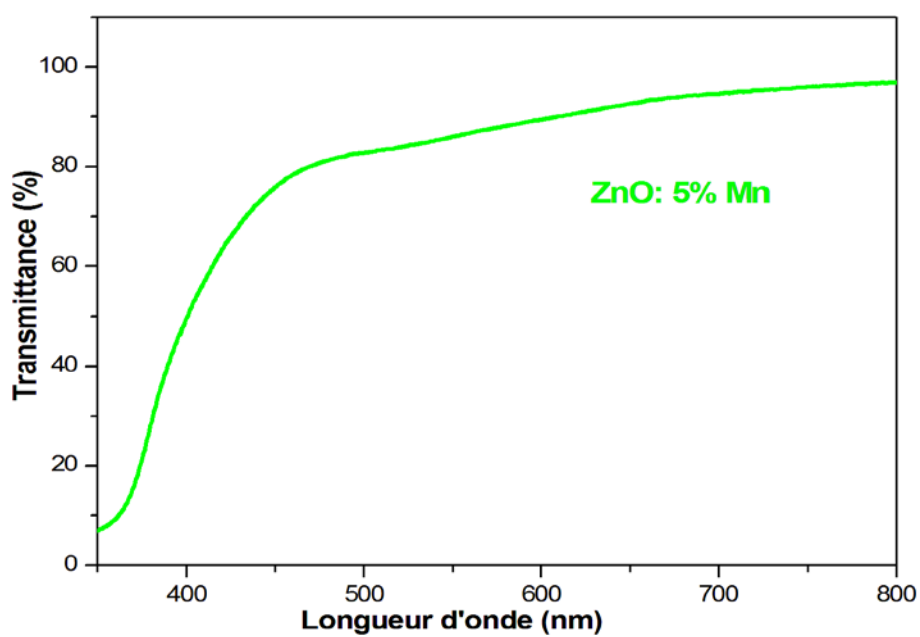
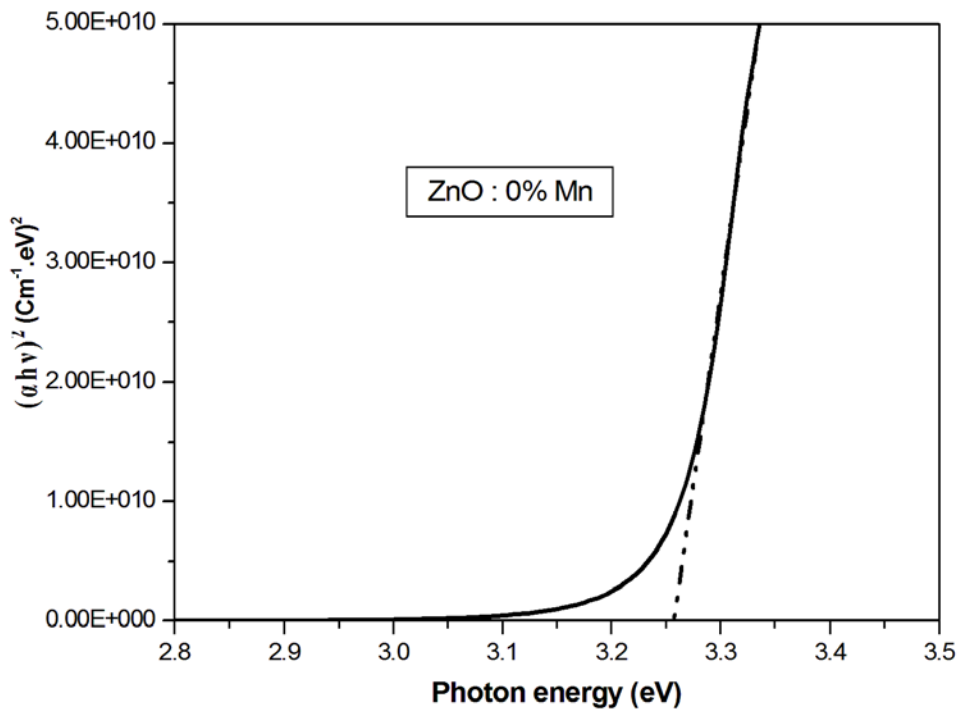
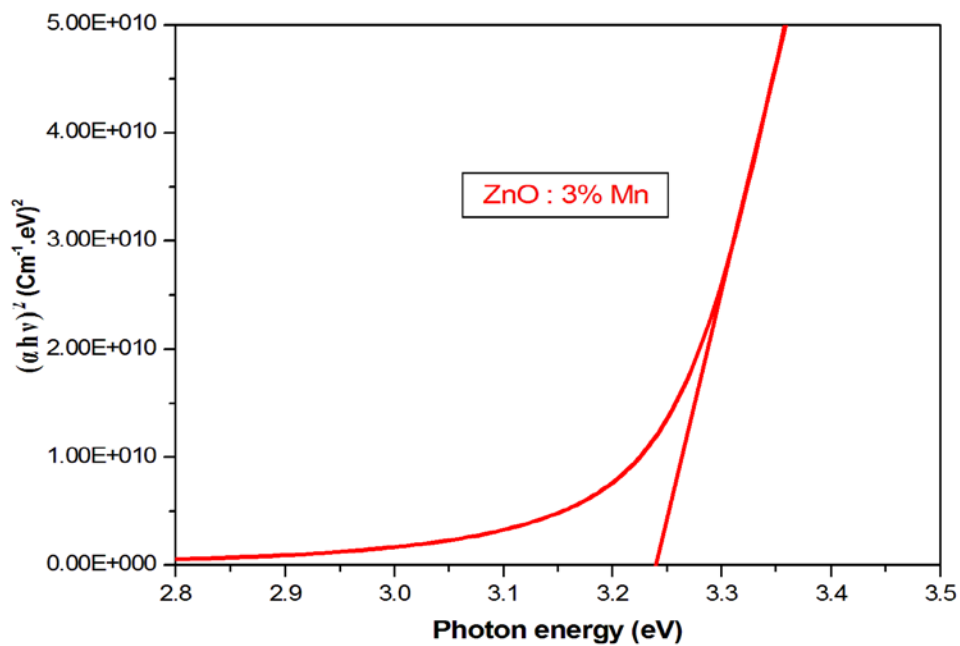


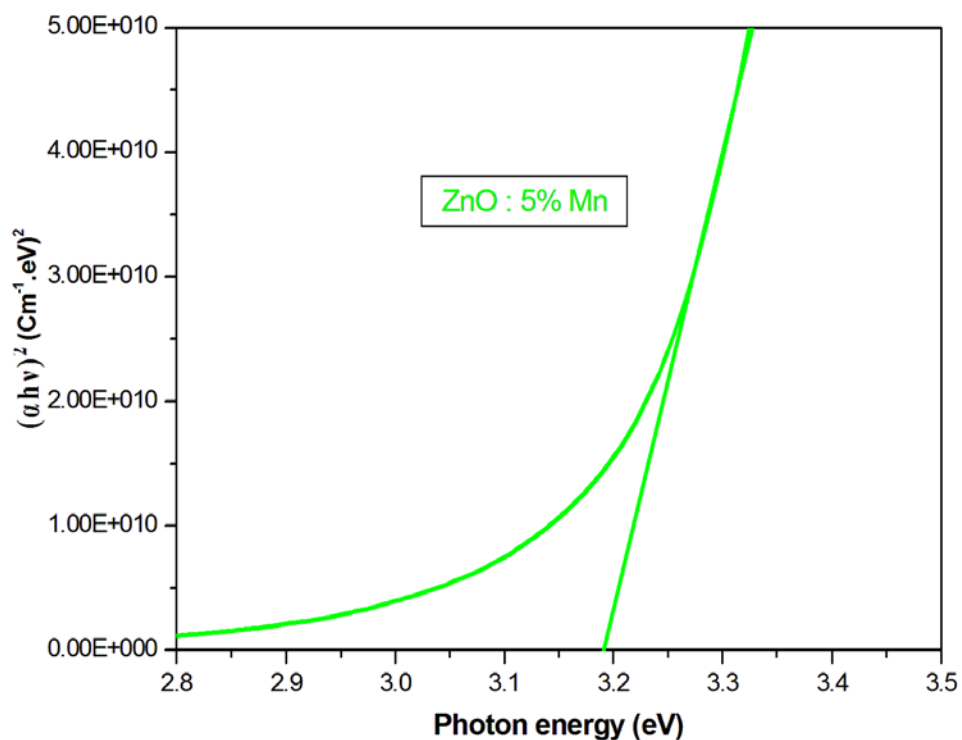
Figure III.5c. Spectre de transmittance de film mince de ZnO dopé 5% Mn



**Figure III.6a.** Courbe de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de photon ( $h\nu$ ) de film mince de ZnO non dopé



**Figure III.6b.** Courbe de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de photon ( $h\nu$ ) de film mince de ZnO dopé 3%Mn



**Figure III.6c.** Courbe de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de photon ( $h\nu$ ) de film mince de ZnO dopé 5% Mn

Film mince	Bande Gap (eV)
ZnO : 0% Mn	3,26
ZnO : 3% Mn	3,24
ZnO : 5% Mn	3,19

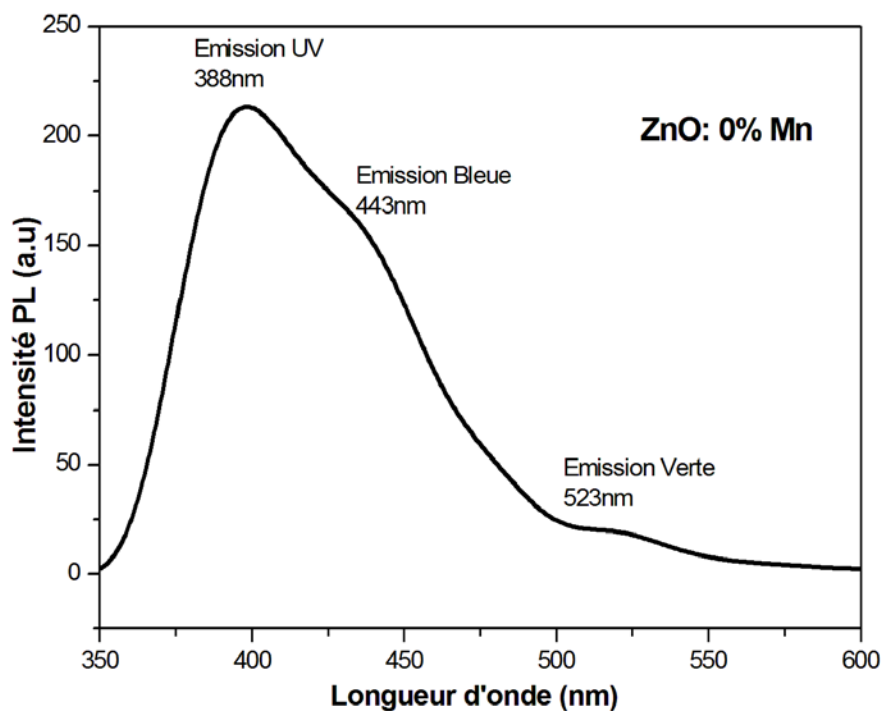
**Tableau III.4.** Valeurs de la bande interdite de films minces de ZnO dopé et non dopé

L'énergie de la bande interdite diminue avec l'augmentation de la concentration de Mn. Ce décalage du gap vers le rouge (basses énergies), peut être attribué à l'interaction d'échange de sp-d entre les électrons de bande du semi-conducteur et les électrons localisés de d des ions  $Mn^{+2}$  qui sont en substitution des ions  $Zn^{+2}$ [34].

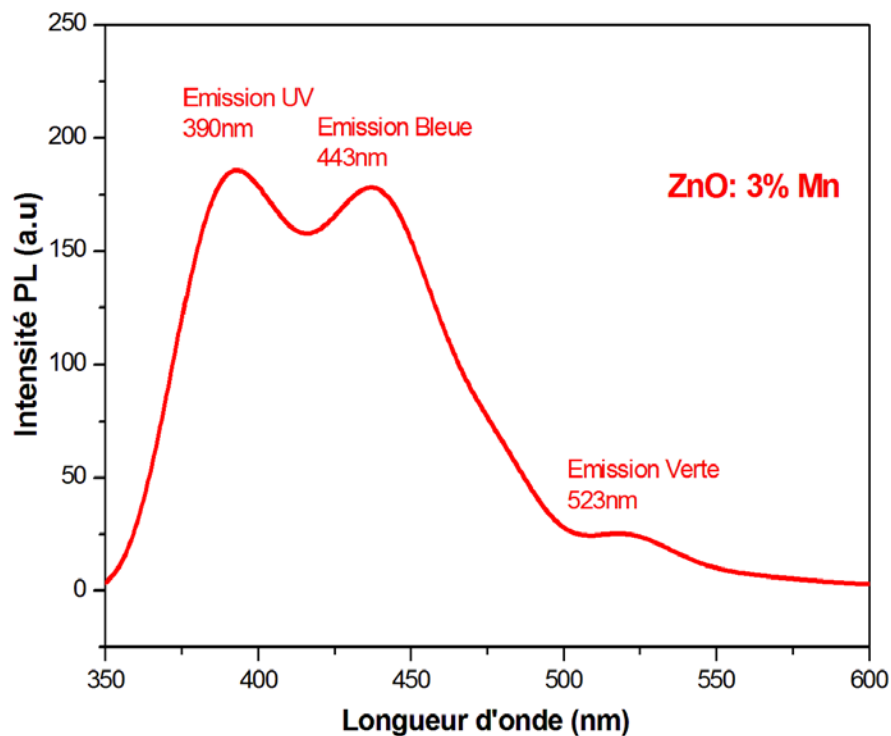
### III.4.2. Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence a été utilisée pour étudier les propriétés de luminescence des couches minces de ZnO.

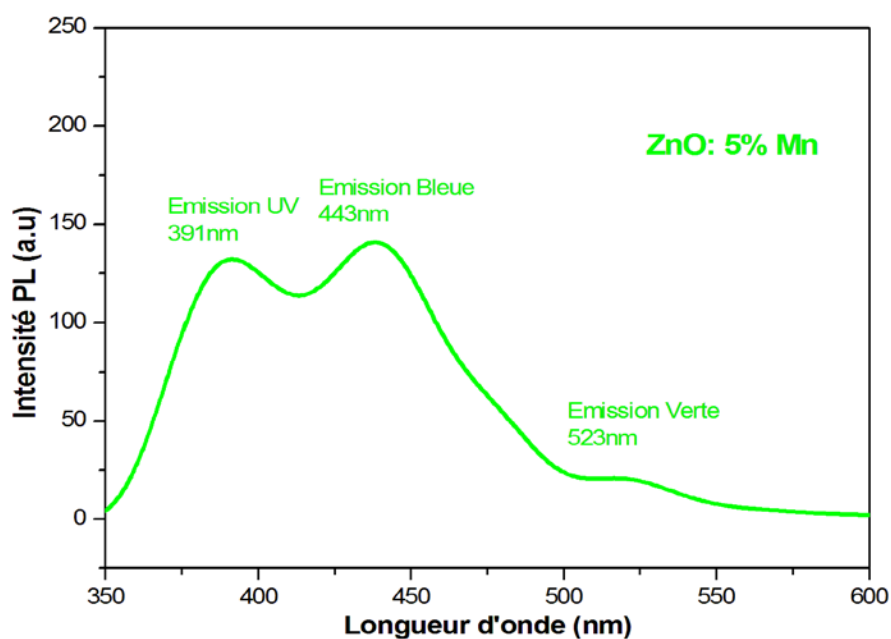
Les figures III.7 (a, b, c) montrent les spectres d'émission de Photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO non dopé et dopé manganèse. Le tableau III.4 regroupé les différentes émissions observés.



**Figure III.7a.** Photoluminescence à température ambiante de film mince de ZnO non dopé



**Figure III.7b.** Photoluminescence à température ambiante de film mince de ZnO dopé 3%Mn



**Figure III.7c.** Photoluminescence à température ambiante de film mince de ZnO dopé 5%Mn

Film mince	Emission (nm)
ZnO : 0% Mn	388
	443
	523
ZnO : 3% Mn	390
	443
	523
ZnO : 5% Mn	391
	443
	523

**Tableau III.5.** Différentes émissions de films minces de ZnO dopé et non dopé

Tous nos films 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 [33,35] et deux pics d'émissions dans la gamme spectral visible positionnées autour de 443nm (bleue) et de 523nm (verte). Il est accepté que ces deux luminescences provient principalement des défauts de Zinc en interstitiels et de lacunes d'oxygène respectivement [33,35].

D'autre part, il est clairement vu que le rapport  $I_{Zni}/I_{UV}$  augmente avec l'augmentation de teneur en Mn, ce qui peut être due à l'augmentation des défauts.

L'intensité de différentes émissions diminue avec le dopage. Il pourrait y avoir une possibilité de passivation de surface de film par une phase secondaire (oxydes), ce qui conduit à la réduction de l'intensité des émissions. [33,35].

Décalage de pic UV vers hautes longueurs d'ondes (basses énergies), confirme les résultats obtenus par transmittance-absorption.

### **III.5. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés structurales et optiques des films minces de ZnO non dopé et dopé Mn obtenus par voie sol-gel. L'effet de la concentration en manganèse sur les propriétés structurales et optiques des films a été étudié.

Nos couches sont nanostructures de haute cristallinité avec une orientation préférentielle selon l'axe-c et de taille de cristallite nanométrique (10nm d'environ). Toutes les couches élaborées présentent une transmission supérieure à 80% dans la gamme visible. De plus, l'incorporation du dopant dans la structure conduit à une diminution de la largeur de la bande interdite. La photoluminescence de tous les films a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) (388nm) et deux émissions dans le visible (bleue 443nm, verte 523nm).

# CONCLUSION GENERALE

## **Conclusion générale**

Le travail présenté dans cette mémoire porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés de couches minces d'oxyde de zinc non dopé et dopé manganèse sur des substrats en verre, utilisant la technique sol gel spin Coating, à partir de la réaction chimique entre les précurseurs (acétate de Zinc dihydraté, acétate de Manganèse tetrahydrate), le solvant( Isopropanol) et le stabiliseur (monoéthanolamine).

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de dopage sur les propriétés des couches réalisées. Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées: la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-visible transmittance et photoluminescence pour l'étude des propriétés optiques.

Nos couches sont nanostructures de haute cristallinité avec une orientation préférentielle selon l'axe-c (002) et de taille de cristallite nanométrique (10nm d'environ). Toutes les couches élaborées présentent une transmission supérieure à 80% dans la gamme visible. De plus, l'incorporation du dopant dans la structure conduit à une diminution de la largeur de la bande interdite de 3.26eV à 3.19eV. La photoluminescence de tous les films a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) (388nm) 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 émissions dans le visible (bleue 443nm, verte 523nm), correspondent à des défauts de zinc en interstitiels et de lacunes d'oxygène respectivement.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la technique sol gel spin Coating est une technique bien adaptée à l'élaboration de couches minces nanostructures de ZnO dopé et non dopé de bonnes qualités optoélectroniques.

# REFERENCES

# Références

- [1] K. Vijayalakshmi, A. Renitta, K. Karthick, *Ceram. Int.* 40 (2014) 6171–6177.
- [2] C. Abeda, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 855–863.
- [3] 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.
- [4] A. Das, P. G. Roy, A. Dutta, S. Sen, P. Pramanik, D. Das, A. Banerjee, A. Bhattacharyya, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 54(2016)36–41
- [5] W. Chebil, M.A. Boukadhaba, I. Madhi, A. Fouzri, A. Lusson, C. Vilar, V. Sallet, *Physica B* 505 (2017) 9–16.
- [6] O. Darenfad, mémoire de magister, université de mentouri, constantine.en site le 14.02.2017)
- [7] Mlle K. Medjnoun, thèse de doctorat, université de Mouloud Mammri, Tizi-ouzou(2015).
- [8] A. Allag, mémoire de master2, université de Med Khider, Biskra(2013).
- [9] N. Bouhssira, mémoire de magister, université de mentouri, Constantine (2005).
- [10] Y. Larbah, mémoire de magister, université de Mohamed boudiaf, Oran(2011).
- [11] A. Hafdallah, mémoire de magister, université de mentouri, Constantine (2007).
- [12] T. Taourit, mémoire de master2, université de Med Khider, Biskra(2014).
- [13] J. Livage. Les procédés sol-gel – The sol-gel process, 487 Publications 16,932 Citations.
- [14] H. Benelmadjat, mémoire de magister, université de mentouri Constantine (2007).
- [15] S. Rabate, thèse de doctorat, université Bernard Claude - Lyon 1 France, (2003).
- [16] J. Phalippou, Laurent K, *Élaboration des gels et des aérogels.*
- [17] A. mahroug, thèse de doctorat, université de Constantine, constantine, Algerie (2015).
- [18] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel
- [19] Cahier technologique Sol-Gel.
- [20] Mlle F. Bensmain, mémoire de master2, université de Abou Bekr Belkaid, Tlemcen(2015).
- [21] A. Bellifa, thèse de doctorat, université d'Abou Bekr Belkaid, Tlemcen (2009).
- [22] S. Benramache, thèse de doctorat, université de Med Khider, Biskra(2012).
- [23] Mme Khirchaoui née F. Ghomrani, thèse de doctorat, université de M'hamed Bougara, boumerdes (2012).
- [24] S. Brochen, thèse de doctorat, université de Grenoble, France, (2012).
- [25] S. Sammar, thèse de doctorat, université de Badji Mokhtar, Annaba(2011).
- [26] S. Chelouche, mémoire de magister, université de Ferhat Abbas, Sétif (2012).

- [27] H. Benelmadjat, mémoire de doctorat, université de mentouri, Constantine (2011).
- [28] A. RAHAL, mémoire de magister, université d'El oued, d'El oued (2013).
- [29] I. Zanat, mémoire de master2, université de M'Sila, M'Sila (2016).
- [30] S. Senthilkumar, K. Rajendran, S. Banerjee, T. K. Chini, V. Sengodan, *Materials Science in Semiconductor Processing* 11 (2008) 6–12.
- [31] W. Chen, J. Wang, M. Wang, *Vacuum* 81 (2007) 894–898.
- [32] P. Bindu, S. Thomas, *J Theor Appl Phys* (2014) 8:123–134.
- [33] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, *Mater. Lett.* 134 (2014) 248–251.
- [34] M. Deep, N. Bahadur, A.K. Srivastava, P. Chaganti, K.N. Sood, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 291.
- [35] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, *J Mater Sci: Mater Electron.* 25 (2014) 4967–4974.

# *RÉSUMÉ*

## ملخص

في هذا العمل تم تحضير أفلام رقيقة لأكسيد الزنك، على صفائح زجاج و ذلك باستعمال طريقة "صول جال مع تقنية التدوير". استعملت خلات الزنك ثنائي الهيدرات، خلات المنغنيز رباعي الهيدرات، الأيزوبروبانول وأحادي إيثانول أمين كمركبات طليعية. مذيب، و موازن على التوالي. لدراسة تأثير التطعيم على مختلف الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام أكسيد الزنك قمنا بتحضير محاليل ذات تراكيز مطعم مختلفة 0 ; 3; 5% Mn أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن جميع الأفلام تبلورت في البنية السداسية المتراسة لأكسيد الزنك، و لها اتجاه نمو مفضل (002) مع حجم الحبيبات حوالي 10نانو متر. مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية بينت أن الأفلام شفافة للضوء المرئي (أكبر من 80%) مع نقصان النفاذية و طاقة الفجوة بزيادة تركيز المطعم. أظهرت أطياف المعان الضوئي لجميع الأفلام انبعاث الأشعة فوق البنفسجية (388nm) والمرئية المرتبطة بالعيوب البلورية مثل الزرقاء 443nm والخضراء 523nm. مثل هاته الأفلام ذات الخصائص الجيدة تستعمل في عدة مجالات.

**الكلمات الرئيسية:** طريقة الصول جال مع تقنية التدوير ; الأفلام الرقيقة لأكسيد الزنك; الخصائص البنيوية و الضوئية ; التطعيم

**Abstract**

In this work, ZnO thin films have been deposited on glass substrates by sol-gel spin coating method. Zinc acetate dihydrate, Manganese acetate tetrahydrate, Isopropanol and Monoethanolamine (MEA) were used as a precursor, solvent and stabilizer, respectively. In order to study the effect of doping on structural and optical properties, different solutions of 0%, 3%, 5% Mn, have been prepared. The X-ray diffraction shows the high crystallinity of all films with the (002) preferred orientation and crystallite size was found about 10 nm (for 5% Mn). The optical measurements by UV-Vis confirmed that our films exhibit transparent semiconductor properties in visible (transmittance is about 80 %). The band gap energy decreases with Mn doping. Photoluminescence of all films showed an emission in the ultraviolet (UV) (388nm) and two emission in the visible as blue (443nm) and green (523nm). High-quality ZnO thin films with good properties can be used for optoelectronic devices

**Résumé**

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces nanostructures de ZnO dopé et non dopé sur des substrats en verre par la technique sol gel-spin Coating. L'acétate de zinc dihydraté, l'acétate de manganèse tetrahydrate, l'isopropanol et la monoéthanolamine, ont été utilisés comme précurseurs, solvant et stabilisateur. Dans le but d'étudier l'effet de dopage sur les propriétés structurales et optiques, nous avons préparé des solutions de différentes concentrations de dopant (Mn): 0%, 3%, 5%. La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité de tous les films avec l'orientation préférentielle suivant (002). la taille de cristallite est d'environ 10nm (5% Mn). Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont confirmé que nos films présentent des propriétés de semi-conducteur transparent à la lumière visible (supérieure à 80%). Le dopage conduit à la diminution de la valeur de la bande interdite de 3.26eV à 3.19eV. La photoluminescence de tous les films a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) (388nm) 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 émissions dans le visible (bleue 443nm, verte 523nm), correspondent à des défauts de zinc en interstitiels et de lacunes d'oxygène respectivement. Des films minces de ZnO de haute qualité avec de bonnes propriétés peuvent être utilisés pour des applications optoélectroniques.