

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE FRERES MENTOURI - CONSTANTINE 1**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre:

Série:

**Thèse**

Présentée Pour Obtenir le Diplôme de

**Doctorat en Sciences en Physique**

Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Option : **Cristallographie**

*Thème :*

---

*Elaboration des Couches minces du Semi-conducteur ZnO dopées au Cobalt et étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques*

---

Par Monsieur :

**Ahmed Reda KhANTOUL**

Soutenue le : **03 07 / 2018**

*Devant le jury :*

Président :	B. BOUDINE	<i>Prof.</i>	Univ- Frères Mentouri-Constantine 1
Rapporteur :	M. SEBAIS	<i>Prof.</i>	Univ- Frères Mentouri-Constantine 1
Examineurs:	O. HALIMI	<i>Prof.</i>	Univ- Frères Mentouri-Constantine 1
	A. MECIF	<i>M.C.A.</i>	Univ. Larbi Ben Mhidi. Oum El Bouaghi
	M. ZAABAT	<i>Prof.</i>	Univ. Larbi Ben Mhidi. Oum El Bouaghi
	A. NOURI	<i>Prof.</i>	Univ. Larbi Ben Mhidi. Oum El Bouaghi

## ***Remerciements***

*Mes remerciements vont tout premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et patience qu'il m'a donné pour terminer ce travail.*

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Cristallographie du département de physique, faculté des sciences exactes, université Frères Mentouri - Constantine 1, sous la direction de Monsieur le Professeur Miloud SEBAIS à l'université Frères Mentouri - Constantine 1. Ses compétences, ses grandes qualités scientifiques et humaines, sa disponibilité et son grand sens physique m'ont largement aidé à réaliser ce travail, je lui exprime ici mes sincères remerciements et reconnaissances.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Boubekour BOUDINE, Professeur à l'université Frères Mentouri - Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de cette thèse mais aussi pour son aide précieuse.

Mes sincères remerciements sont adressés à Mme O. HALIMI, Professeur à l'université Frères Mentouri - Constantine 1, pour avoir accepté de juger mon travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mme A. MECIF, Maitre de conférences à l'Université de Larbi Ben Mhidi - Oum El Bouaghi, à Monsieur M. ZAABAT, Professeur à l'Université de Larbi Ben Mhidi - Oum El Bouaghi et à Monsieur A. NOURI Professeur à l'Université de Larbi Ben Mhidi - Oum El Bouaghi, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je n'oublie pas mes collègues du laboratoire de cristallographie et de travail avec qui j'ai partagé de bons moments, mes amis qui ont toujours été présents lorsque j'en ai eu besoin et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour achever cette thèse.

Enfin, je dédie cette modeste réalisation aux deux êtres les plus chers et précieux au monde, *mon père et ma mère, mes chers sœurs et frères, pour leur support, leur présence ainsi que leur soutien.*

---

# Sommaire

## Sommaire

Page

Introduction Générale.....	01
Références .....	03

### *Chapitre I* *Généralités sur les oxydes de Zinc*

I. Introduction.....	04
II. Propriétés d'oxyde de Zinc (ZnO) massif.....	05
II.1 Propriétés cristallographiques du semi-conducteur d'oxyde de zinc (ZnO).....	05
II.1.1 La structure rocksalt.....	05
II.1.2 La structure blende.....	05
II.1.3 La Structure wurtzite .....	06
II.2 Propriétés électroniques de bande.....	10
II.3 Défauts intrinsèques.....	12
II.4 Propriétés électriques.....	13
II.5 Propriétés optiques.....	15
II.6 Effet piézoélectrique.....	17
II.7 propriétés mécaniques.....	17
II.8 Propriétés magnétiques de couches minces de ZnO.....	18
II.9 Propriétés chimiques et catalytiques.....	18
II.10 Propriétés des nanoparticules de ZnO.....	19
II.11 Propriétés structurales des nanoparticules de ZnO.....	19
II.12 Propriétés piézoélectriques des nanoparticules de ZnO.....	20
II.13 Propriétés électriques des nanoparticules de ZnO.....	20
III. Applications d'Oxyde de Zinc (ZnO).....	21
III.1. Cellules photovoltaïques.....	21

III.2. Varistances.....	24
III.3. Capteurs de gaz.....	24
III.4. Optoélectroniques dans les régions visibles et UV.....	26
III.5. Optoélectronique dans les hétérostructures à base de ZnO.....	27
III.6. Diodes électroluminescentes (LED).....	28
III.7. Générateurs d'électricité.....	29
III.8. Spintronique.....	30
III.9. Photodétection.....	30
III.10. La Photocatalyse.....	30
IV. Conclusion.....	31
Références.....	32

## ***Chapitre II***

### ***Procédures expérimentales***

I. Introduction.....	40
II. Méthodes d'élaboration des couches minces.....	40
II.1. Procédé Sol-Gel.....	41
II.2. Principes physico - chimiques.....	42
II.3. Les précurseurs.....	42
II.3.1. Voie colloïdale.....	43
II.3.2. Voie métal-organique.....	43
II.3.3. Mécanismes réactionnels.....	43
II.3.3.1. L'hydrolyse.....	43

II.3.3.2. La condensation.....	44
a. Alcoxolation.....	44
b. Oxolation.....	45
II.3.3.3. La transition sol-gel.....	45
III. Les procédures expérimentales de fabrication des couches minces ZnO.....	46
III.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions.....	46
III.2. Protocole de synthèse des couches minces de ZnO pures et dopéesCo.....	49
III.3. Préparation de la Solution Sol-Gel de ZnO.....	50
III.3.1. Préparation de la solution de ZnO pure.....	50
III.3.2. Préparation de la solution de ZnO dopée par Co.....	50
III.3.3. Dépôt des couches minces de ZnO pure et dopées par Co.....	50
III.3.4. Protocole de synthèse des couches minces de ZnO codopées Al et Co.....	52
III.3.5. Préparation la solution de ZnO codopées Al et Co.....	53
III.3.6. Dépôt des couches minces de ZnO codopées Al/Co.....	53
III.3.7. Substrats .....	53
III.3.7.1. Choix du substrat.....	53
III.3.7.2. Nettoyage des substrats .....	54
III.3.8. Dip - coating.....	54
III.3.8.1. Principe de la technique « dip-coating ».....	55
III.4. Techniques de caractérisation.....	56

III.4.1. Caractérisation structurale.....	56
III.4.1.1. La diffraction des rayons X (DRX).....	56
III.4.1.1.1. Principes de base de la mesure.....	56
III.4.1.1.2. La taille des cristallites.....	58
III.4.1.2. La spectroscopie Raman.....	58
III.4.2. Caractérisation morphologique.....	59
III.4.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	59
III.4.2.2. microscopie à force atomique (AFM).....	60
III.4.2.2.1. Principe de la microscopie à force atomique .....	61
III.4.3. Caractérisation Optique .....	61
III.4.3.1. La spectroscopie UV-Visible .....	61
III.4.3.2. Spectroscopie de photoluminescence .....	63
III.4.3.2.1. principe du spectromètre de photoluminescence .....	64
III.4.3.2.2. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence.....	66
III.4.4. Caractérisation électrique.....	66
III.4.4.1. La méthode des quatre pointes .....	66
III.5. Conclusion.....	68
References .....	69

**Chapitre III**  
**Caractérisation des échantillons élaborés**

I. Introduction .....	72
II. Caractérisation structurale des couches minces élaborées.....	72

II.1 Diffraction des RX.....	72
II.1.1. Les couches minces de ZnO non dopées .....	72
II.1.1.1. Calcul des paramètres a et c .....	74
II.1.1.2. Calcul de la taille des cristallites.....	75
II.1.1.3. Calcul des contraintes .....	76
II.1.2. Les couches minces de ZnO dopées au cobalt .....	76
II.2. Spectroscopie Raman.....	80
III. Caractérisation Morphologique.....	80
III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	80
III.2. Microscopie à force atomique (AFM).....	82
IV. Caractérisations optiques des couches minces de ZnO dopées Co.....	85
IV.1. Propriétés optiques et bande interdite.....	85
IV.1.1. Absorption optique.....	85
IV.1.2. Transmittance optique .....	85
IV.1.2.1 Bande interdite.....	86
IV.2. Photoluminescence (PL).....	90
IV.3. Propriétés électriques.....	92
V. Caractérisations des couches minces de ZnO codopées Al / Co.....	93
V.1. Caractérisation structurale.....	93
V.1.1. Diffraction des RX.....	93
V.2. Caractérisations optiques des couches minces de ZnO codopées Al / Co.....	96
V.2.1. Propriétés optiques et énergie de gap .....	96
V.2.1.1. Absorption optique.....	96
V.2.1.2. Transmittance optique.....	96
V.2.1.3. Bande interdit.....	97
VI. Conclusion.....	99
Références.....	101
Conclusion générale.....	104

# Sommaire des Figures et Tableaux

---

## Chapitre I

<b>Fig. I.1</b> : Oxyde de zinc massif sous forme naturelle (a) et synthétisé par technique de transport de gaz (b) et synthétisé par technique hydrothermale (c).....	4
<b>Fig. I.2</b> : Représentation de la structure rocksalt de ZnO.....	5
<b>Fig. I.3</b> : Représentation de la structure blende de ZnO.....	6
<b>Fig. I.4</b> : Représentation de la structure wurtzite.....	6
<b>Fig. I.5</b> : Représentation schématique des structures de cristaux de ZnO de type wurtzite...	7
<b>Fig. I.6</b> : Représentation des paramètres de la maille Hexagonale.....	8
<b>Fig. I.7</b> : Structure de bande du ZnO (a) en tenant compte du champ cristallin et (b) du couplage spin-orbite.....	11
<b>Fig. I.8</b> : Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des defaults.....	12
<b>Fig. I.9</b> : Résistivité électrique des films de ZnO dopée Al en fonction de la concentration du dopant (Al).....	14
<b>Fig. I.10</b> : Le spectre d'absorption de ZnO pur à la température ambiante.....	16
<b>Fig. I.11</b> : Différentes formes des nanostructures de ZnO obtenues par évaporation thermique	19
<b>Fig. I.12</b> : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	22
<b>Fig. I.13</b> : Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO.....	23
<b>Fig. I.14</b> : Photo d'un capteur de gaz.....	25
<b>Fig. I.15</b> : Schéma de principe d'un capteur de gaz.....	26
<b>Fig. I.16</b> : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO.....	28
<b>Fig. II.17</b> : Nano générateur de courant électrique à base de nano fils de ZnO.....	29

## Chapitre II

<b>Fig. II.1</b> : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.....	41
<b>Fig. II.2</b> : Etapes et potentiel de la chimie sol-gel.....	42
<b>Fig. II.3</b> : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques ((M(OR) <sub>n</sub> ).....	44
<b>Fig. II.4</b> : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel.....	46
<b>Fig. II.5</b> : Processus de préparation des couches minces de ZnO.....	49
<b>Fig. II.6</b> : Solution de ZnO pure sous agitation magnétique.....	59
<b>Fig. II.7</b> : Procédure de préparation des couches minces de ZnO codopées Al /Co par voie Sol-Gel en utilisant la technique de revêtement dip-coating.....	52

---

## Sommaire des Figures et Tableaux

<b>Fig. II.8 :</b> Photographie du montage expérimental du dip-coating.....	55
<b>Fig. II.9 :</b> Les différentes étapes de la technique Dip-Coating.....	55
<b>Fig. II.10:</b> Représentation des conditions de Bragg dans un cristal.....	57
<b>Fig. II.11:</b> Photographie du diffractomètre Panalytical X'PERT.....	57
<b>Fig. II.12:</b> Photographie du Spectrophotomètre $\mu$ -Raman Senterra.....	59
<b>Fig. II.13:</b> Photographie du Microscope à force atomique (AFM) .....	60
<b>Fig. II.14:</b> Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.....	62
<b>Fig. II.15:</b> Photographie du spectrophotomètre UV-Visible.....	63
<b>Fig. II.16:</b> Photographie du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B.....	64
<b>Fig. II.17:</b> Différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL Winlab.....	65
<b>Fig. II.18:</b> Schéma représentatif de la méthode des quatre points.....	67

### Chapitre III

<b>Fig. III.1 :</b> Diagramme DRX d'une couche mince de ZnO pure.....	72
<b>Fig. III.2 :</b> Fiche JCPDS de ZnO N0 36-1451.....	74
<b>Fig. III.3 :</b> Superposition des Diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0, 0.5, 1, 5 et 10% en poids)..	77
<b>Fig. III.4 :</b> Variation de la taille des cristallites des couches minces de ZnO dopées en fonction de la concentration de dopage en cobalt (0, 0.5, 1, 5 et 10%).....	79
<b>Fig. III.5 :</b> Evolution du paramètre de maille $c(\text{Å})$ des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0, 0.5, 1, 5 et 10% en poids).....	79
<b>Fig. III.6 :</b> Spectre de diffusion Raman sur les couches minces de ZnO pures et dopées Co..	80
<b>Fig. III.7 :</b> Morphologie des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0, 0.5, 1, 5 et 10 % en poids).....	82
<b>Fig. III.8 :</b> Morphologie des couches minces de ZnO, en deux et trois dimensions aux différents taux de la concentration de cobalt (0, 0.5, 1, 5 et 10 %)......	84
<b>Fig. III.9 :</b> Spectres de l'absorption optique des couches minces de ZnO dopées par Différentes concentrations de Co (0,0.5, 1, 5et 10% en poids).....	85
<b>Fig. III.10:</b> Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0,0.5, 1, 5et 10% en poids).....	86
<b>Fig. III.11:</b> Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ( $h\nu$ ) pour des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0,0.5, 1, 5et 10% en poids).....	89
<b>Fig. III.12:</b> Variation du gap optique en fonction du pourcentage de cobalt des couches minces nanostructurées de ZnO pures et dopées Co.....	90

## Sommaire des Figures et Tableaux

---

<b>Fig. III.13:</b> Spectres d'émission à température ambiante des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0, 0.5, 1, 5 et 10% en poids).....	91
<b>Fig. III.14:</b> Variation de la conductivité des couches minces de ZnO pures et ZnO dopées au Cobalt en fonction du pourcentage de cobalt des couches minces Co.....	93
<b>Fig. III.15:</b> Diagrammes DRX des couches minces ZnO : Al et ZnO : Al /Co.....	94
<b>Fig. III.16:</b> Spectres d'absorption optique des couches minces de ZnO 1% Al, ZnO : (1%Al /0.5% Co) et ZnO :(1% Al /1% Co) déposés sur des substrats en verre.....	96
<b>Fig. III.17:</b> Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO 1% Al, ZnO : (1% Al /0.5% Co) et ZnO :( 1% Al / 1% Co).....	97
<b>Fig. III.18:</b> Courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $E_g$ pour des couches minces de ZnO codopées par 1% Al et différentes concentrations de Co (0, 0.5et 1% en poids).....	98
<b>Fig. III.19:</b> Variation du gap optique en fonction du pourcentage de cobalt des couches minces nanostructurées - A) ZnO dopée 1% Al, B)- ZnO : (1% Al / 0.5 % Co) - C) ZnO : (1% Al / 1% Co).....	99

# Sommaire des Figures et Tableaux

---

## Chapitre I

<b>Tab.I.1</b> : Caractéristiques cristallographiques expérimentales de ZnO à la température ambiante de 300 K.....	9
<b>Tab.I.2</b> : Caractéristiques électriques de ZnO préparé par plusieurs techniques de dépôt.	15
<b>Tab.I.3</b> : Récapitulatif des propriétés optiques de l'oxyde de Zinc.....	17
<b>Tab.I.4</b> : Comparaison des principales propriétés des composés semi-conducteurs.....	27

## Chapitre III

<b>Tab.III.1</b> : Position des pics et tailles des cristallites de la couche de ZnO pure.....	76
<b>Tab.III.2</b> : Valeurs des tailles des cristallites des nanostructures de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0, 0.5, 1, 5 et 10% en poids).....	78
<b>Tab.III.3</b> : Paramètres de maille et contraintes exercées sur les cristallites de ZnO.....	78
<b>Tab.III.4</b> : Rugosités des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0, 0,5, 1, 5 et 10 % en poids).....	84
<b>Tab.III.5</b> : Energie de gap des couches minces de ZnO dopées Co à 0, 0.5, 1, 5 et 10 % en poids.....	89
<b>Tab.III.6</b> : Tailles moyennes des cristallites des couches minces de ZnO : Al et ZnO : Al /Co.....	94
<b>Tab.III.7</b> : Comparaison de l'effet d'aluminium sur l'oxyde de zinc massif par plusieurs auteurs.....	95

---

# Introduction générale

## Introduction générale

Les oxydes semi-conducteurs en couches minces en vahissent de plus en plus le monde enraison de l'extra ordinaire apport qu'ils procurent et la possibilité d'utiliser des matériaux en dimensionnalités nanométriques dont l'intérêt majeur réside dans la modification de leurs propriétés d'origine par des effets de confinement quantique. Dans ce contexte, une recherche vaste a été développée pour l'utilisation de semi-conducteurs de taille nanométrique. Sous forme de couches minces, ces derniers ont permis l'intégration de milliers des composants conduisants ainsi à la miniaturisation des dispositifs utilisés dans des applications technologiques, telles que les diodes électroluminescentes, les dispositifs lasers et les cellules photovoltaïques [1-6]

A l'avant-garde de ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) est un oxyde semi-conducteur qui présente des propriétés très intéressantes. A l'état naturel, il est de couleur rouge rubis et se trouve abondamment dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc. Si les propriétés de ZnO naturel sont connues de puis longtemps, les chercheurs ses ont penchés ces dernières années sur l'oxyde de zinc obtenu artificiellement. Le ZnO est un candidat potentiel pour les systèmes émettant dans l'UV car il possède un large gap (3,37 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante [7-9].

En raisonde l'intérêt croissant que sussite le ZnO nous avons choisi dans ce travailde thèse d'élaborer des couches minces de ZnO pures, dopéesen vue d'améliorerses propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

Dans le but d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés de ZnO, letravailde cette thèse a consisté en l'élaboration et la caractérisation de couches minces de ZnO pures et dopées par le cobalt (0, 0.5, 1, 5 et 10% en poids) ; car la nature chimique du dopant et les concentrations du dopage peuvent doter le matériau de nouvelles propriétés structurales, optiques et elétriques. Les couches minces de l'oxyde de zinc étudiées ont été synthétisées par la voie chimique « Sol-Gel » et déposées sur des substrats en verre ,en utilisant la technique « Dip-coating ».

## Introduction Générale

---

Les structures obtenues ont été caractérisées par différentes techniques à savoir: La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la photoluminescence (PL), la spectroscopie UV-Visible et la mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes. Ce travail de recherche a été menée au sein du laboratoire de Cristallographie du département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université des Frères Mentouri-Constantine 1, Université de Jijel , Université de Sétif et le Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

La présentation de cette étude a été répartie sur trois chapitres avec une introduction générale une conclusion et des perspectives.

✓ Dans le premier chapitre sont exposés les résultats d'une recherche bibliographique dans laquelle sont mises en valeur les propriétés principales (électriques, optiques, piézoélectriques et catalytiques) de ZnO préparés sous toutes ses formes : massif, couche mince et nanomatériau. Aussi sont rapportés ses applications principales dans les domaines technologiques (cellules solaires, détection de gaz, varistances, diodes électroluminescentes, ... etc).

✓ Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'élaboration des couches minces, les différentes techniques de dépôt sont aussi rapportées. De même, sont donnés les détails de la méthode utilisée pour l'élaboration de nos échantillons à savoir la voie « sol-gel ». En plus, on décrit dans ce chapitre la technique « dip-coating » utilisée pour déposer nos couches de ZnO sur des substrats en verre.

✓ Le troisième chapitre est dédié à la procédure d'élaboration des couches minces de ZnO non dopées et dopées par le cobalt par voie sol-gel. Nous présentons, dans ce chapitre, les résultats de la caractérisation structurale (par diffraction des rayons X (DRX)), Raman, morphologique (par microscopie électronique à balayage (MEB), microscope à force atomique (AFM)) et optique (par spectroscopie UV-visible et photoluminescence (PL)) et électrique (par mesure de la résistivité d'une couche mince en utilisant la méthode des quatre pointes) obtenus. Une riche discussion de ces résultats est rapportée. Nous commentons l'effet de la variation de la concentration du dopage et codopage sur ces différentes caractérisations.

# Introduction Générale

---

## Références

- [1] N. A. Hill, K. B. Whaley, Chem. Phys. 210 (1995) 117.
- [2] M. V. Artemyev, V. Sperling, U. Woggon, J. of Crystal Growth 184 (1998) 19.
- [3] V. G. Solovyev, S. G. Romanov, C. M. S. Torres, J of Appl. Phys. 94 (2003) 1205.
- [4] J. H. Jun, H. Seong, K. Cho, B.M. Moon, S. Kim, « Ultraviolet photodetectors Based on ZnO nanoparticles ». Ceram. Int. 35 (2009) 2797.
- [5] G. Chai, O. Lupan, L. Chow, H. Heinrich, « Crossed zinc oxide nanorods for ultraviolet radiation detection », Sens. Actuators A. Phys. 150 (2009) 184.
- [6] M. Mehrabian, R. Azimirad, K. Mirabbaszadeh, H. Afarideh, M. Davoudian, « UV detecting properties of hydrothermal synthesized ZnO nanorods », Physica. E. Low Dimens. yst. Nanostruct. 43 (2011) 1141.
- [7] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, et al. Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2761.
- [8] A. Fulati, S.M.U. Ali, M.H. Asif,; N.U.H. Alvi, M. Willander, C. Brännmark, P. Strålfors, S.I. Börjesson, F. Elinder, B. Danielsson, « An intracellular glucose biosensor based on nanoflake ZnO ». Sens. Actuators B. Chem. 150 (2010) 673.
- [9] S.M.U. Ali, O. Nur, M. Willander, B. Danielsson, « A fast and sensitive potentiometric glucose microsensor based on glucose oxidase coated ZnO nanowires grown on a thin silver wire », Sensor Actuat B-Chem, 145 (2010)869.

## Chapitre I

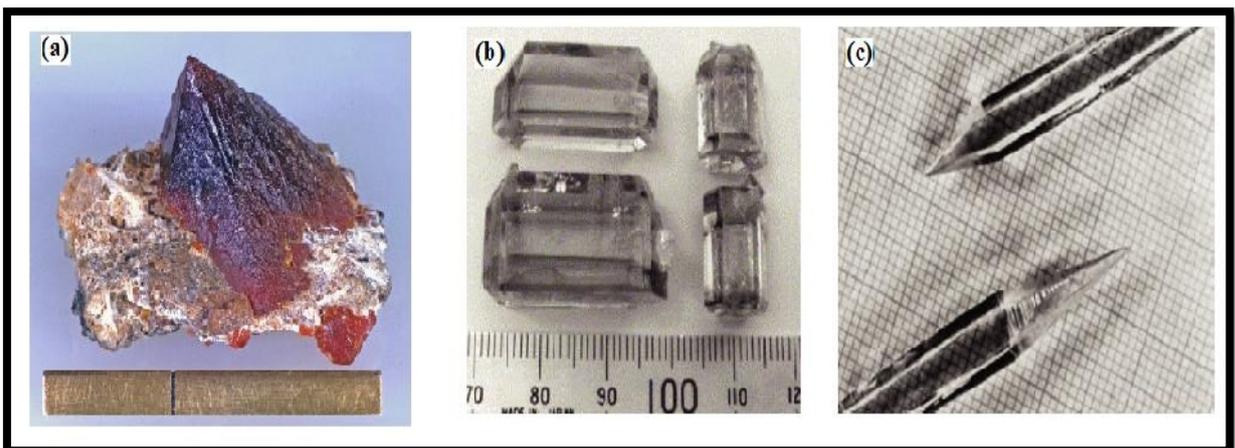
---

### **Généralité sur les oxydes de Zinc**

---

## I. Introduction

L'oxyde de Zinc est un composant inorganique de formule  $ZnO$ . Dans la forme naturelle de la zincite minérale,  $ZnO$  se présente sous la forme d'une poudre blanche communément appelée oxyde de zinc qui est presque insoluble dans l'eau mais soluble dans les alcalins.  $ZnO$  change de couleur (blanc au jaune) lorsqu'il est chauffé et dans l'air devient blanchâtre, au refroidissement. Ce changement de couleur de certains matériaux se produit en raison de la température mais sans changement dans ses composants. En science des matériaux, en particulier,  $ZnO$  est l'un des matériaux candidats qui ont l'oxyde de zinc. Ce dernier est un oxyde transparent conducteur du groupe II-VI et semi-conducteur de large gap 3.37 eV à la température ambiante, avec une conductivité naturelle de type n[1–7]. Généralement, il apparaît sous forme d'une poudre blanche, la poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux. L'oxyde de zinc est globalement appelé blanc de zinc ou zincite. Il apparaît dans la nature sous forme de minerai rouge contenant beaucoup d'impuretés notamment le manganèse. Cette propriété a pu être déterminée dès la fin du 19<sup>ème</sup> siècle à partir du faisceau des surfaces normales des cristaux naturels de zincite (figure I.1). Il est connu depuis l'antiquité et utilisé sous forme de poudre par les alchimistes. Ensuite, il a été utilisé dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique.



**Figure I.1. Oxyde de zinc massif sous forme naturelle (a) et synthétisé par technique de transport de gaz (b) et synthétisé par technique hydrothermale (c) [8-10].**

## II. Propriétés d'Oxyde de zinc (ZnO) massif :

Au sur le plan nanomatériau, par exemple, l'oxyde de zinc présente un ensemble des différentes propriétés susceptibles de recevoir des applications d'une large gamme, en particulier dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

### II.1 Propriétés Cristallographiques du semi-conducteur d'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est l'un des matériaux de la famille des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI du tableau périodique, qui ont été étudiés d'une façon intensive pendant de nombreuses années [11-12]. Le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures cristallographiques différents:

#### II.1.1 la structure RockSalt (Structure du type NaCl)

La figure I.2 présente la structure Rocksalt (phase B1), elle est rarement observée car elle apparaît sous des pressions très élevées. Elle est métastable et donc on va s'intéresser seulement aux deux autres structures qui sont plus stables à température ambiante et elles possèdent des énergies de formation très voisines [13-14].

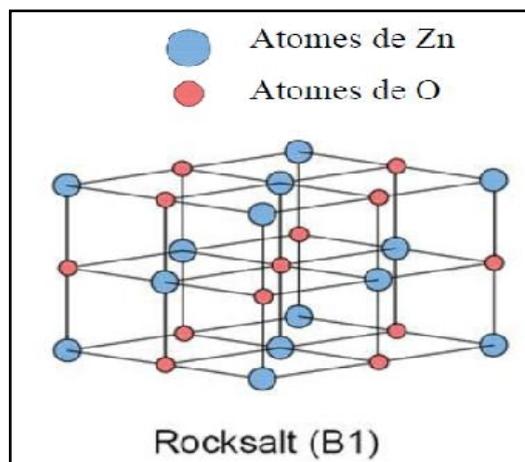
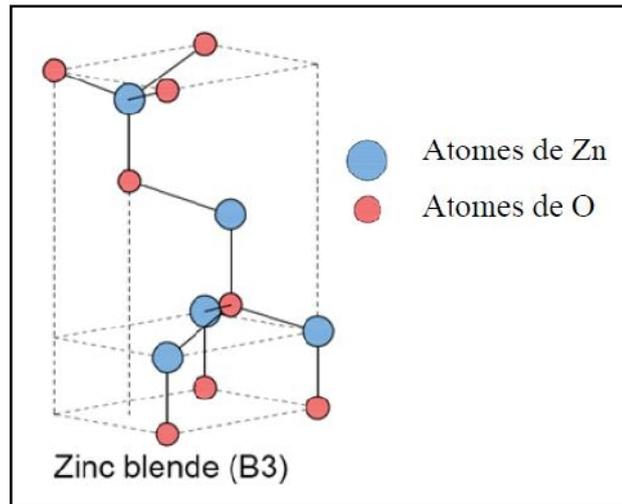


Figure I.2 : Représentation de la structure rocksalt de ZnO [15].

#### II.1.2 La structure blende

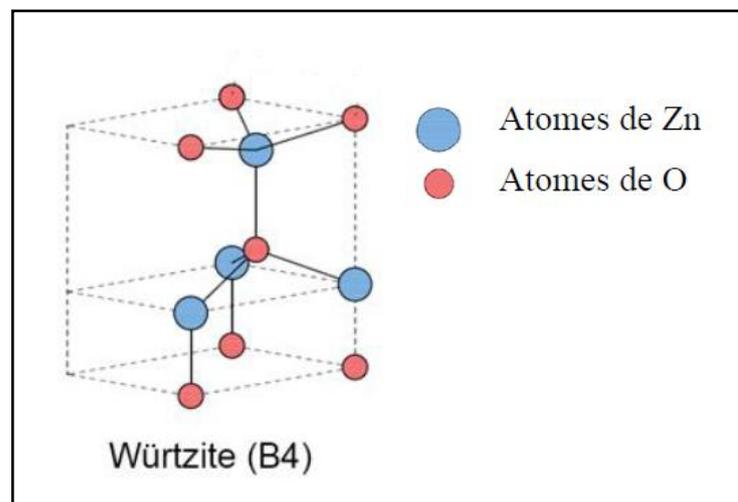
La figure I.3 présente la structure zinc blende (phase B3), c'est une phase métastable difficile à stabiliser qui apparaît sous des pressions relativement élevées [16-17].



**Figure I.3 : Représentation de la structure blende de ZnO[15].**

### II.1.3 La structure Wurtzite

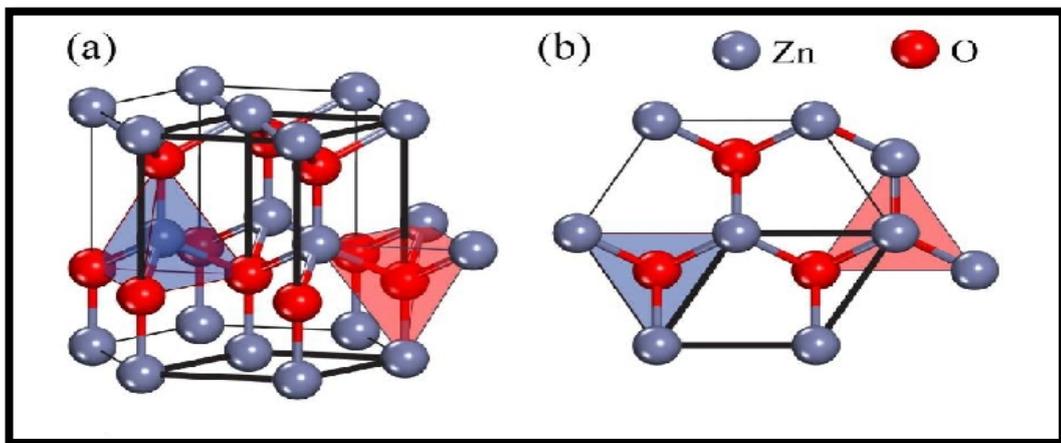
Elle est compacte du type Wurtzite (phase B4). Dans les conditions standards de pression et de température (conditions thermodynamiques normales), cette structure est la plus stable (figure I-4) [18-23].



**Figure I.4 : Représentation de la structure wurtzite D'après Ozgur et al. [15].**

Cette structure cristallise dans le groupe d'espace  $P6_3mc$  ou  $C6v$  à symétrie hexagonale [24]. Plusieurs semi-conducteurs cristallisent, dans cette structure, tels que ZnO, CdS, CdSe,  $\alpha$ -SiC, GaN, AlN et ZnS. Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement au composant ZnO de structure wurtzite.

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  $sp^3$  [25-26], La structure de ZnO peut être décrite comme un certain nombre de plans alternés composés des atomes O et Zn coordonnés de manière tétraédrique empilés alternativement le long de l'axe c, comme le montre la figure I.5. En fait, l'atome de Zn n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c [27]. Les molécules de l'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn-O [28].



**Figure. I-5. Représentation schématique des structures des cristaux de ZnO de type Wurtzite : (a) vue latérale et (b) vue de dessus [29].**

Cette structure consiste en un empilement de réseaux hexagonaux compacts enchevêtrés de zinc et d'oxygène. La maille élémentaire comprend deux côtés a et b qui sont égaux, les deux séparés par un angle de  $120^\circ$ . L'axe est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b (figure. I.6-b).

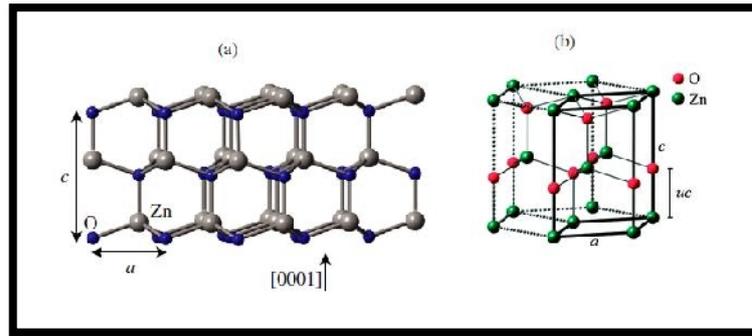


Figure. I-6. Représentation des paramètres de la maille Hexagonale

Dans les conditions standards de pression et de température, cette structure est la plus stable et elle contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

- ❖ Atomes de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) :  $(0 ; 0 ; 0)$  et  $(1/3 ; 2/3 ; 1/2)$
- ❖ Atomes d'oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) :  $(0 ; 0 ; u)$  et  $(1/3 ; 2/3 ; 1/2+u)$

Les ions d'oxygènes  $\text{O}^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et les ions de zinc  $\text{Zn}^{2+}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Figure I.6-b). La maille hexagonale de la structure wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau  $a$ ,  $c$  et  $u$  ;  $a$  étant le côté d'un losange constituant la base,  $c$  le côté parallèle à l'axe ( $oz$ ) et la quantité  $u$  indique la distance entre l'atome de zinc et l'atome d'oxygène suivant la direction de l'axe  $c$ . Si le réseau est dit « idéal », alors la valeur de  $u$  est égale à  $0,375 c$  à-d un rapport  $c/a = 1.633$ . C'est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous réseaux de l'anion  $\text{O}^{2-}$  et du cation  $\text{Zn}^{2+}$ .

Le ZnO de structure hexagonale compacte wurtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de  $\text{Zn}^{2+}$  et l'autre de  $\text{O}^{2-}$  décalés d'un vecteur  $u = 0,379 c$  (Figure I-1). Les paramètres de la maille élémentaire du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par  $a = 0,32498 \text{ nm}$  et  $c = 0,52066 \text{ nm}$  [33]. Les paramètres de maille de structure wurtzite du matériau ZnO à 300 K, ainsi que sa masse volumique  $\rho$  sont données dans le tableau I.1 suivant.

**Tableau I.1 : Caractéristiques cristallographiques expérimentales de ZnO à température ambiante de 300 K [34].**

a (Å)	c (Å)	c/a	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
3.32495	5.2069	1.602	5.606

La longueur « L » de la liaison Zn-O le long de la direction c a été calculée en utilisant les constantes de réseau (c et a) [35]. Elle est donnée par l'équation suivante.

$$L = \sqrt{\left(\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2\right)} \dots\dots\dots(I-1)$$

Alors que le paramètre u (sans unité) pour la structure wurtzite hexagonale peut être exprimé en fonction des deux paramètres a et c comme indiqué dans l'équation suivante [36].

$$u = \frac{c^2}{3a^2} + \frac{1}{4} \dots\dots\dots(I-2)$$

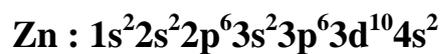
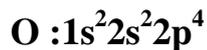
On remarque une corrélation entre le rapport c / a et le paramètre u en ce que lorsque le rapport c / a en croissant, le paramètre u augmente de sorte que ces quatre tétraédriques. Les distances restent presque constantes par déformation des angles tétraédriques interactions polaires à longue distance. D'après les rayons ioniques du cation et de l'anion ; la structure est relativement ouverte et les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0.95 Å de rayon. En couches minces, ZnO a une structure polycristalline avec une orientation préférentielle le long de l'axe c (002) perpendiculaire à la surface du substrat (perpendiculaire au plan (a , b)); on peut privilégier cette orientation en ajustant soit l'épaisseur de la couche, soit la température du substrat, soit la concentration du dopant [37-39].

Dans la structure wurtzite hexagonale, la distance  $d_{hkl}$  séparant les plans réticulaires d'indices (hkl) et les constantes de réseau a et c sont écrites comme l'indique l'équation suivante [40].

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \left(\frac{2}{a}\right)^2 \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{3}\right) \left(\frac{l}{c}\right)^2 \dots\dots\dots(I-3)$$

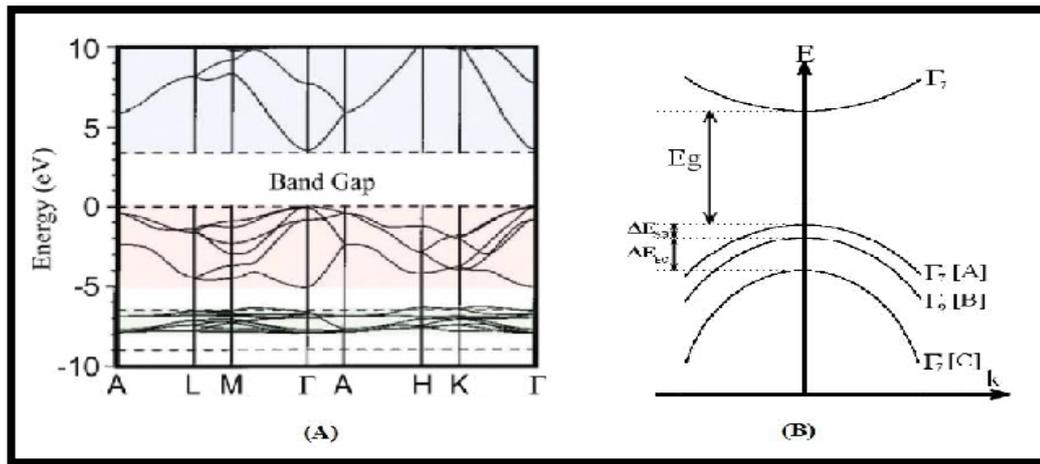
## II.2 Propriétés électroniques de bande

L'oxyde de Zinc est composé d'atomes de Zinc et d'oxygène appartenant aux colonnes II et VI du tableau des éléments périodiques. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc forment la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. La largeur de la bande interdite pour le ZnO (différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence) est de 3.37 eV à la température ambiante et 3.44 à basse température [41-45]. Cette valeur peut varier avec la température. Lorsqu'on introduit des atomes étrangers, ils peuvent occuper les sites de Zn, de O ou se mettre en position interstitielle (entre deux atomes du réseau). De même, sans le dopage, les atomes en excès de Zn peuvent aussi se mettre en positions interstitielles (Zni). Dans le réseau de ZnO, il y a aussi des places vacantes (non occupées) de l'oxygène. On appelle ces imperfections «défauts de structure ». Leurs énergies sont toujours situées dans la bande interdite. Le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle très important. Ils peuvent modifier considérablement leurs propriétés pour obtenir des matériaux à paramètres ajustés pour des applications particulières en modifiant simplement les caractéristiques du dopant (type, nature, température, concentration, technique de dopage, etc.) [46].

La figure I.7- a illustre l'allure de la structure de bande de ZnO. Elle montre que ZnO est un semi-conducteur à gap direct [47], ce gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) dont le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même axe  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV, elle peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3.3eV et 3.4 eV [48,49]. Il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultantes des états 2P de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4S du Zinc [50].



**Figure. I-7 : Structure de bande du ZnO (a) en tenant compte du champ cristallin et (b) du couplage spin-orbite [29].**

La figure I-7-b montre que la bande de valence peut être divisée en trois sous bandes par l'interaction spin-orbite, dominée par les trois transitions possibles de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction(BC). Un deuxième effet qui résulte de la décomposition de la bande de valence est la création de trois types d'excitons (paires électron- trou lié).En suivant les règles de sélections, les différents excitons qui peuvent exister sont:

- A- Exciton résultant de l'interaction coulombienne d'un trou dans la sous bande  $\Gamma_9$  (BV) et un électron de la bande  $\Gamma_7$ (BC).
- B- Exciton résultant de l'interaction coulombienne d'un trou dans la sous bande  $\Gamma_7$  (BV) et un électron de la bande  $\Gamma_7$  (BC).
- C- Exciton qui résulte de l'interaction coulombienne qui s'établit entre un trou de la sous bande de valence  $\Gamma_7$  (BV) et un électron de la bande  $\Gamma_7$  de conduction.

Les écarts énergétiques  $\Delta E_{AB}$  et  $\Delta E_{BC}$  sont déterminés par les deux équations suivantes de J. Hopfeld[52] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_{AB} = \frac{\delta + \Delta}{2} - \sqrt{\left(\left(\frac{\delta + \Delta}{2}\right)^2 - \frac{2}{3} \delta \Delta\right)} \dots\dots\dots(I - 4) \\ \Delta E_{BC} = 2 \sqrt{\left(\left(\frac{\delta + \Delta}{2}\right)^2 - \frac{2}{3} \delta \Delta\right)} \dots\dots\dots(I - 5) \end{array} \right.$$

Ou' :

$\delta$  et  $\Delta$  représentent la contribution de l'interaction spin-orbite et sont constants, les écarts énergétiques sont  $\Delta E_{AB} = 9,5$  meV et  $\Delta E_{BC} = 39,7$  meV [53].

### II.3 Défauts intrinsèques

Dans la structure hexagonale de type würtzite de ZnO, il existe deux types de défauts, les défauts profonds et peu profonds. Pour les défauts peu profonds, il y a ceux qui sont proches de la bande de conduction et ceux qui sont proches de la bande de valence et qui ont un effet sur les propriétés optoélectroniques de ZnO [25]. Donc il existe divers types de défauts qui peuvent donner lieu à de la luminescence [24,54]:

Les défauts présents dans la matrice de ZnO font apparaître entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), des niveaux énergétiques (Figure I.8).

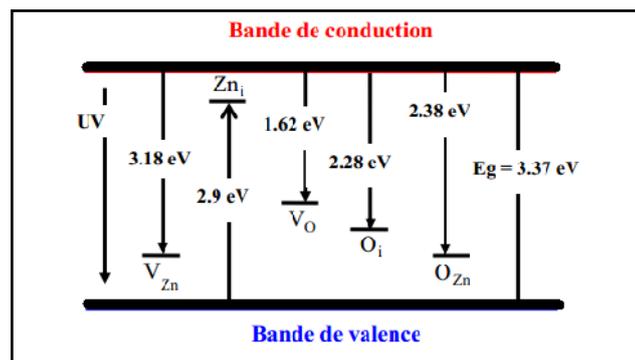
$V_{Zn}$  : Lacunes de zinc neutres.

$Zn_i$  : Zinc-interstitiel-neutre (octaèdre et tétraèdre).

$V_O$  : Lacune d'oxygène neutre.

$O_i$  : Oxygène interstitiels.

$O_{Zn}$  : Oxygène anti site.



**Figure I.8: Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie Des défauts [55-56].**

Ces niveaux rendent possible la luminescence dans le domaine du visible. En général, le domaine spectral du bleu/vert (400-500 nm) est dû à des états provenant de défauts du zinc qu'ils soient interstitiels ( $Zn_i$ ) ou lacunaires ( $V_{Zn}$ ). Le domaine du vert/rouge (500-800 nm) est associé aux défauts impliquant l'oxygène. En raison du grand intérêt du semi-conducteur de posséder un large gap tel que : ZnO, ZnS, ZnSe et GaN ils peuvent être facilement dopés n et difficilement p, sauf pour le ZnTe qui a un comportement opposé, c'est-à-dire facilement dopée p et difficilement dopée n. La cause

principale de cette difficulté de dopage de type p est due à la compensation des dopants par les défauts natifs existant dans le matériau tels que  $Zn_i$  et  $V_O$  [24].

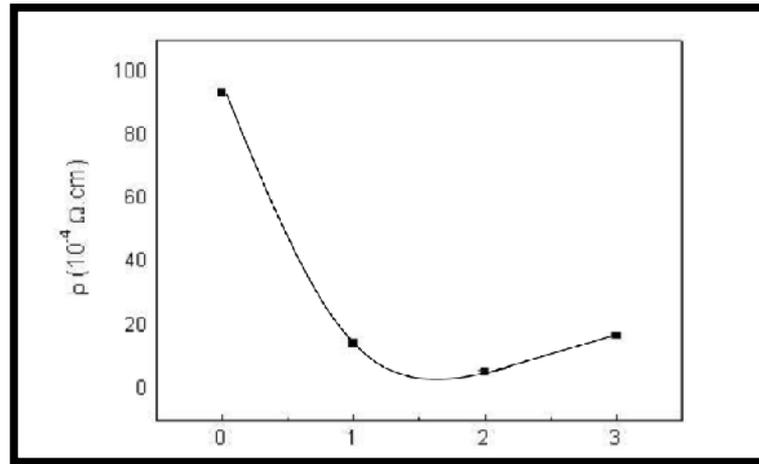
L'oxyde de zinc de type p peut être obtenu dans plusieurs réactions :

- Par la réaction des lacunes de zinc.
- Par la substitution des atomes de la colonne I (Li, Na et K) dans les sites du zinc [57].
- Par la substitution des atomes de la colonne V (N, P et As) dans les sites de l'oxygène [58,59].

#### II.4 Propriétés électriques

D'une manière générale, l'oxyde de zinc est un matériau systématiquement de type n, quel que soit le procédé de croissance utilisé. Cette conductivité de type n est dans la littérature à la fois attribuée à des défauts intrinsèques et extrinsèques et en fonction des conditions d'élaboration et de traitement thermique.

Un paramètre très important qui influe énormément sur les propriétés électriques, surtout sur la capacité de l'oxyde ZnO à conduire l'électricité ou à la générée, est le type et la concentration du dopage. Par exemple, dans le cas du dopage à l'yttrium (Y), la résistivité est inférieure à celle du ZnO non dopé, ceci est dû à la contribution des ions  $Y^{3+}$  substituant les ions  $Zn^{2+}$ . Dans le cas d'un dopage à l'aluminium (Al), la résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant et atteint sa valeur minimale à 2% de Al. En suite, elle augmente à nouveau (figure I-9).



**Figure. I-9. Résistivité électrique des films de ZnO : Al en fonction de la concentration du dopant (Al) [60].**

Cette diminution a été expliquée par l'augmentation du nombre de porteurs de charge provenant des ions  $\text{Al}^{3+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations  $\text{Zn}^{2+}$ . L'accroissement de la concentration est dû à une diminution dans la mobilité des porteurs résultants de l'excès d'Al [60]. Les mobilités des électrons rapportées dans le cas des couches minces de ZnO, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30  $\text{cm}^2/\text{V.s}$ . D'un autre côté, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  [61]. Les propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la résistivité électrique, la concentration des porteurs de charge et la mobilité sont déterminées généralement par des mesures de l'effet Hall. Le tableau I.2, présente les différentes propriétés électriques des couches minces de ZnO réalisées par différentes méthodes de dépôt.

Nous remarquons que les propriétés électriques de ZnO dépendent de la méthode de dépôt et des conditions de préparation (précurseur, type du substrat, température de dépôt, environnement...)

**Tableau I.2 caractéristiques électriques de ZnO préparé par plusieurs techniques de dépôt [73].**

<i>Méthodes</i>	<i>Température de dépôt(°C)</i>	<i>Type</i>	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	$n_v(cm^{-3})$	$\mu(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$	<i>Réf</i>
<b>Spray</b>	<b>450</b>	<b>n</b>	<b><math>6.00 \cdot 10^4</math></b>	-	-	[62]
	<b>350</b>	<b>n</b>	<b><math>2.70 \cdot 10^3</math></b>	<b><math>6.80 \cdot 10^{15}</math></b>	<b>0.34</b>	[63]
	<b>500</b>	<b>n</b>	<b><math>1.62 \cdot 10^{-1}</math></b>	-	-	[64]
	<b>450</b>	<b>n</b>	<b><math>2.70 \cdot 10^{-2}</math></b>	-	-	[65]
<b>CVD</b>	<b>320</b>	<b>n</b>	<b><math>1.25 \cdot 10^{-1}</math></b>	<b><math>6.40 \cdot 10^{18}</math></b>	<b>7.86</b>	[66]
	<b>500</b>	<b>n</b>	<b><math>3.07 \cdot 10^{-3}</math></b>	<b><math>7.41 \cdot 10^{20}</math></b>	<b>1.74</b>	[67]
<b>Sputtering</b>	-	<b>n</b>	<b><math>3.00 \cdot 10^3</math></b>	<b><math>2.56 \cdot 10^{17}</math></b>	-	[68]
	<b>150</b>	<b>n</b>	<b><math>1.00 \cdot 10^3</math></b>	-	<b>3</b>	[69]
	<b>700</b>	<b>p</b>	<b><math>1.62 \cdot 10^{-3}</math></b>	-	-	[70]
<b>Sol-gel</b>	<b>500</b>	<b>n</b>	<b><math>8.40 \cdot 10^4</math></b>	-	-	[71]
<b>PLD</b>	<b>400</b>	<b>p</b>	<b>3</b>	<b><math>1.60 \cdot 10^{17}</math></b>	<b>12.3</b>	[72]

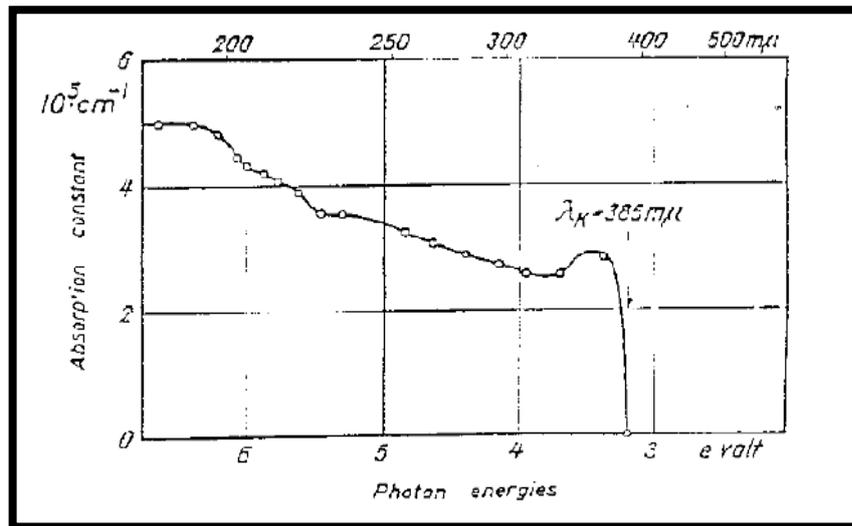
Dans le cas de ZnO pur, la conductivité électrique est de type n. Des études théoriques ont montré que les lacunes d'oxygène et le zinc interstitiels ont des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type n [74,75]. D'autres auteurs indiquent que l'hydrogène interstitiel est aussi un défaut donneur peu profond pouvant être responsable de la présence des électrons libres [75].

## II.5 Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur sont associées aux effets intrinsèques et extrinsèques. Les transitions optiques intrinsèques ont lieu entre les électrons se trouvant dans la bande de conduction et les trous de la bande de valence, y compris les effets d'excitons dus à l'interaction de coulomb. Les propriétés extrinsèques sont liées aux dopants ou aux défauts, qui créent habituellement des états électroniques discrets dans la bande interdite, et influencent les processus d'absorption et d'émission. Ces transitions optiques intrinsèques et extrinsèques sont étudiées par une série des techniques expérimentales, telles que la photoluminescence, la spectroscopie optique ... etc. Comme nous l'avons mentionné auparavant, le ZnO est un semi-conducteur à gap direct considéré comme étant un matériau conducteur transparent. Du fait de sa grande énergie de gap ( $E_g \sim 3.3\text{eV}$ ), le ZnO possède

une transparence optique dans le domaine visible et dans le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 90%. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet.

La figure I-10 montre la forme du spectre d'absorption intrinsèque qui peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption.



**Figure I.10 : Le spectre d'absorption de ZnO pur à la température ambiante [76]**

On observe une montée abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de 385 nm ( $E_g = 3.3$  eV),

L'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement.

Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène. Fons et *al.* [77], ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. Le tableau I. 3 résume les propriétés optiques de l'oxyde de Zinc :

**Tableau I.3 : Récapitulatif des propriétés optiques de l'oxyde de Zinc.**

<b>Coefficient d'absorption</b>	$10^4 \text{cm}^{-1}$
<b>Largeur de la bande excitonique</b>	60 meV
<b>Transmittance</b>	Supérieure à 90 %
<b>Indice de réfraction à 560 nm</b>	De 1.8 à 1.9
<b>Indice de réfraction à 590 nm</b>	De 2.013 à 2.029

## II.6 Effet piézoélectrique de ZnO

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [78]). Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centro-symétriques ce qui engendre un décalage du centre des charges lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition des moments dipolaires. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lors qu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application telle que les résonateurs d'ondes acoustiques et les modulateurs acousto-optiques.

## II.7 Propriétés mécaniques

ZnO est un matériau relativement doux avec une dureté approximative de 4,5 sur l'échelle de Mohs. Ses constantes élastiques sont plus petites que celles des semi-conducteurs III-V pertinents, tels que GaN. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de ZnO sont bénéfiques pour la céramique.

Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le ZnO a le plus haut tenseur piézoélectrique comparable à celui de GaN et AlN. Cette propriété en fait un important matériel pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui requièrent un grand couplage électromécanique.

## II.8 Propriétés magnétiques des couches minces de ZnO

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés “ Semi- conducteurs magnétiques dilués ” (DMS). En particulier, l'objectif est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO et avec des teneurs importantes (de 5 à 40 % suivant l'ion à insérer) [79].

Par exemple l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées au magnésium (Mg) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence. A noter que, dans le cas de Mg, des théoriciens prédisent le passage de l'antiferromagnétisme dans le cas ZnO- type n au ferromagnétisme pour ZnO - type p.

## II.9 Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) [80]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt du cuivre [81].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de  $Zn(OH)_2$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $NH_3$  et  $Zn(OH)_2$  par activation ultrasonique en milieu aqueux [82].

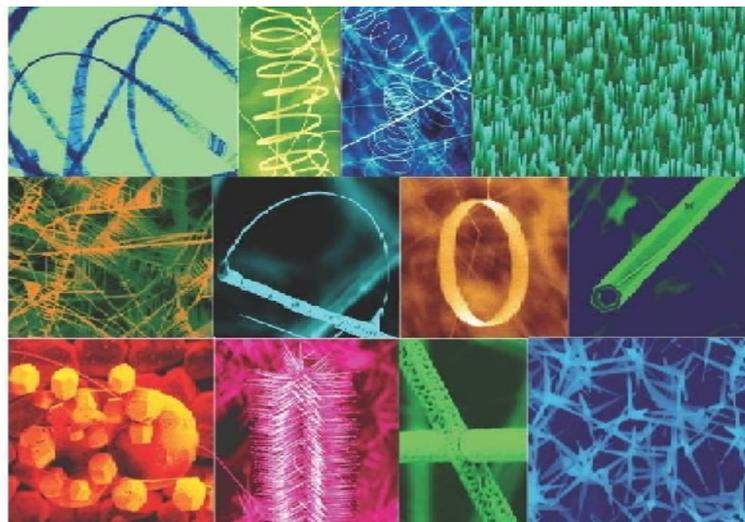
## II.10 Propriétés des nanoparticules de ZnO

Lors que la taille d'un matériau atteint les dimensions nanométriques, ses propriétés physiques changent considérablement sous l'effet du confinement quantique induit par la diminution de taille.

## II.11 Propriétés structurales des nanoparticules de ZnO

Depuis la découverte des nanobelts d'oxydes semi-conducteurs en 2001 [83], les nanostructures ont rapidement évolué en raison de leurs applications importantes en optique, optoélectronique, catalyse et piézoélectricité. Ainsi, la découverte de nouvelles structures a été réalisée par différentes techniques. Nous citons par exemple, la synthèse par voie organométallique et la technique de sublimation thermique en phase vapeur- solide qui consiste à évaporer la poudre de l'oxyde à haute température.

Le ZnO appartient probablement la famille des nanostructures la plus riche de tous les matériaux, les différentes structures de nanoparticules qui ont été réalisées à partir de la poudre de ZnO sont les nanocomes, les nanorings, les nanosprings, les nanobows, les nanobelts, les nanowires et les nanocages, la figure I.11 montre ces nanostructures réalisées par évaporation thermique de la poudre de ZnO en contrôlant la cinétique, la température de croissance et la composition chimique de la source (poudre de ZnO) [84].



**Figure I.11: Différentes formes des nanostructures de ZnO obtenues par évaporation thermique [84].**

Les nanobelts fabriqués par cette technique présentent une grande pureté et uniformité ainsi qu'une bonne qualité structurale exempte de dislocations. C'est pour quoi, ces nanomatériaux ont trouvé plusieurs champs d'application comme dans les détecteurs de gaz et les nano résonateurs [85-86]. La croissance dépend de la composition du matériau source car tout changement entraîne la modification de la morphologie de la nanoparticule résultante. P.X. Gao et Z.L. Wang [87], ont utilisé un mélange de poudre de ZnO et de SnO<sub>2</sub> comme source car la décomposition de SnO<sub>2</sub> à haute température permet de séparer Sn de O. A ce moment là, Sn jouera le rôle d'un catalyseur et permettra d'amorcer la croissance des nanoparticules de ZnO.

### II.12 Propriétés piézoélectriques des nanoparticules de ZnO

Les principaux avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. De ce fait la surface de ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O<sup>-2</sup> et Zn<sup>+2</sup>, le long de l'axe C. L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement (0001) de Zn et négativement (000 $\bar{1}$ ) de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe c [88]. La propriété piézoélectrique des nanocristaux de ZnO a été également étudiée pour leurs applications potentielles dans les systèmes nano électromécaniques. Le coefficient piézoélectrique de nanocristaux de ZnO a été mesuré par AFM (Microscope à Force Atomique). Le coefficient piézoélectrique de la surface (0001) des nanocristaux est beaucoup plus grand que celui de la surface (0001) à l'état massif.

### II.13 Propriétés électriques des nanoparticules de ZnO

Les propriétés électriques de ZnO deviennent intéressantes lorsqu'on passe du massif à l'échelle nanométrique. En général, les propriétés électroniques des nanoparticules sont profondément modifiées et dépendent de la forme, de la taille et de l'état de surface des nanomatériaux. Les nanoparticules de ZnO présentent un intérêt dans de nombreux domaines comme l'élaboration de capteurs photo sensibles dans l'ultraviolet, de capteurs chimiques, ou de laser émettant dans l'ultraviolet. Les études menées sur les nanoparticules de ZnO élaborées par synthèse organométallique ont montré que lorsqu'ils ne sont pas éclairés, les échantillons possèdent une résistance supérieure à 20  $\Omega$  G. Cette résistance diminue à cause de l'effet de l'éclairage montrant ainsi la création de paires électron – trou dans les nanoparticules [89].

### III. Applications d'Oxyde de Zinc ( ZnO )

Les d'applications de ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans plusieurs domaines.

De nos jours, l'utilisation de ZnO sous forme de couches minces est devenue fréquente, que ce soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique.

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de mener à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et l'optoélectronique.

#### III.1 Cellules photovoltaïques:

Par définition, la cellule photovoltaïque désigne le processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. Le principe photovoltaïque a été découvert par le physicien français Antoine Becquerel en 1839. En 1905, Einstein découvrit que l'énergie de ces quanta de lumière est proportionnelle à la fréquence de l'onde électromagnétique. La cellule photovoltaïque, aussi appelée cellule solaire, constitue l'élément de base de la conversion photovoltaïque. Il s'agit d'un dispositif semi-conducteur qui transforme en énergie électrique l'énergie lumineuse fournie par une source d'énergie inépuisable, le soleil. Elle exploite les propriétés des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie de l'électronique : diodes, transistors et circuits intégrés.

La conversion de la lumière en électricité par une cellule photovoltaïque peut être basée sur les mécanismes suivants [90] :

- Le photon absorbé, d'énergie supérieure à l'énergie du gap du matériau semi-conducteur absorbant, libère un électron négatif, laissant un trou positif derrière lui.
- Le déplacement des porteurs de charge vers la zone n pour les électrons et vers la zone p pour les trous sous l'effet d'un champ électrique créé par la jonction p-n.
- La séparation des porteurs de charge se traduit par l'apparition d'un champ électrique et par conséquent, il apparaît une différence de potentiel entre la zone n et la zone p.
- Si on connecte la jonction à une résistance de charge on obtient un courant électrique et le dispositif permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique.

Donc, l'effet photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique utilisable de type continu. L'effet photovoltaïque se manifeste quand un photon est absorbé dans un matériau composé de semi-conducteurs dopés p (positif) et n (négatif), dénommé comme jonction p-n (ou n-p). Donc la cellule photovoltaïque comporte deux parties, une partie dopée n et une autre dopée p, lors que la première est mise en contact avec la deuxième les électrons en excès dans le matériau de type n diffusent dans le matériau de type p. Ainsi, la zone initialement dopée n devient chargée positivement tandis que la zone dopée p devient chargée négativement, il se crée donc un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous dans la zone p ce qui forme une jonction p-n. L'ajout de contacts métallique sur les deux zones n et p donne une diode.

Lorsque la diode est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes puis chacun fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et laisse un trou capable de se mouvoir engendrant une paire électron-trou (Figure I.12). Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p à travers la connexion extérieure donnant naissance à une différence de potentiel. Donc sous éclairement, les photons vont générer des paires électrons-trous et donner un courant électrique mesurable. C'est la conversion énergie lumineuse-électricité [91].

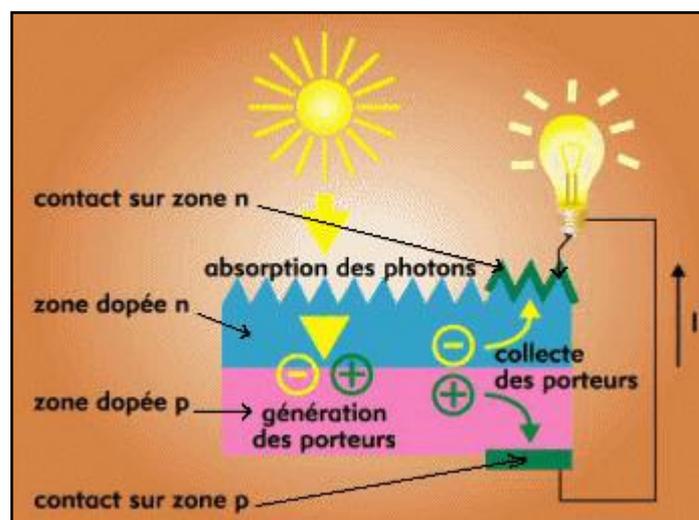
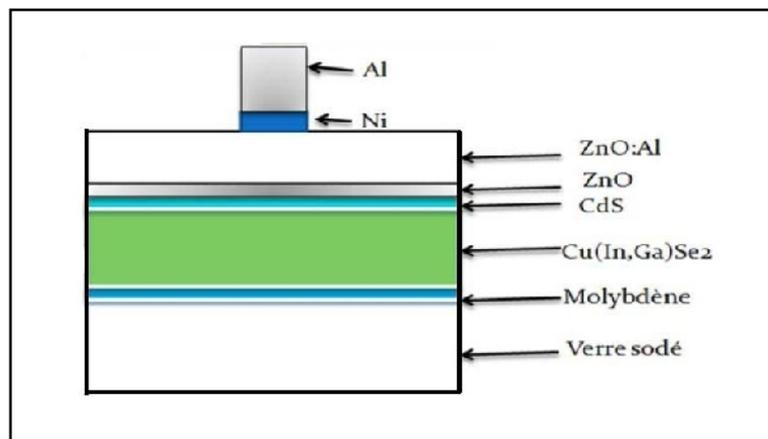


Figure I.12. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Il existe différents modèles de cellules solaires, fabriquées avec divers matériaux semi-conducteurs. Dernièrement, l'oxyde de zinc en forme de couches minces est largement étudié pour fabriquer des électrodes transparentes utilisées dans les photopiles solaires à hétérojonctions [92].

Les progrès réalisés récemment dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables.

On peut citer comme exemple de cellules solaires utilisant le ZnO, la cellule Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> connue sous le nom de CIGS. La structure de base d'une cellule solaire à couche mince CIGS (Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>) est illustrée par la figure (I.13).



**Figure I.13: Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO.**

Éléments principaux dans la photopile en couches minces, à savoir:

- Le substrat: le plus utilisé est le verre ; on peut aussi utiliser des substrats métalliques ou flexibles (type Upolex).
- un contact ohmique inférieur : souvent le Mo
- Une couche absorbante : dans le cas présenté, le CIGS, de type p
- Une couche tampon : souvent le CdS ou bien le ZnS, de type n. c'est à cette interface que se situe la jonction p-n
- Un oxyde transparent conducteur (OTC) : ITO, ZnO
- Un contact ohmique supérieur (grille métallique) : Ni-Al

Cette cellule solaire est composée d'un empilement de couches déposées comme suit. Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé étain) est

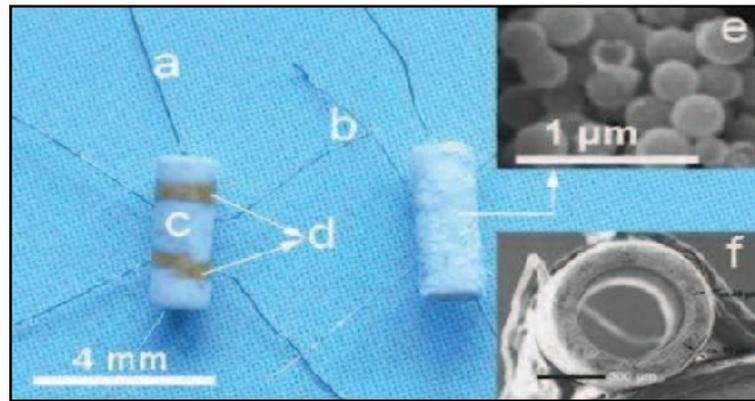
déposée sur une lame de pyrex est utilisé comme contact arrière. Ensuite une couche d'oxyde de zinc " ZnO " non dopée ou dopée Al ou In est déposée sur la couche d'I.T.O.

### III.2. Varistances

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions [93]. Sa taille varie de quelques millimètres sur les cartes électroniques imprimées pour le fonctionnement à basse tension à plus de 1 m pour le fonctionnement à haute tension dans les réseaux électriques. Ces derniers sont constitués d'une pile de résistances individuelles jusqu'à 10 cm de diamètre. Les varistances ZnO ont été développées par Matsuoka au Japon au début des années 1970 [94]. Des varistances à base d'oxyde de zinc ou des éclateurs sont commercialisées comme parafoudres. Ils permettent d'écouler les courants de foudre. La forte (La forte transparence optique de ZnO dans le visible), non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. Par exemple, lorsque le courant est multiplié par 107, la tension n'est multipliée que par 1,8 [95]. Ainsi, en 1989 sur 15 000 parafoudres de ce type installés par Electricité de France (EDF), après 18 mois d'expérimentation, seules deux défaillances ont été constatées et les caractéristiques, vérifiées par des essais, n'avaient pas varié.

### III.3 Capteurs de gaz

Les recherches actuelles, en accord avec les besoins industriels, visent à réduire les dimensions, diminuer la puissance consommée, diminuer le prix et augmenter les performances [96-97]. La Figure I-14 montre un exemple d'un capteur de gaz constitué d'une couche de ZnO en surface d'un tube d'alumine. Les fils en platine sont collés sur les électrodes en Au pour mesurer la variation de la tension du capteur. Les fils chauffants en alliage nickel-chrome permettent de changer la température de l'atmosphère du gaz afin d'améliorer la sensibilité du capteur.



**Figure I.14. Photo d'un capteur de gaz : (a) alliage Ni-Cr pour le chauffage, (b) fil en Pt, (c) tube d'alumine, (d) électrodes en Au, (e) sphères creuses de ZnO recouvrant le tube et (f) image SEM du capteur vue en coupe [98].**

Il y'a plusieurs types de matériaux pour la détection de gaz (polymères, semi-conducteurs élémentaires, organiques, ...). Les oxydes métalliques tels que  $\text{SnO}_2$  [99],  $\text{In}_2\text{O}_3$  [100],  $\text{ZnO}$  [101], sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz d'environnement. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur ( $\text{CO}$ , hydrocarbures,  $\text{H}_2$ ...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur morphologie, de leur état de surface ou de leur composition. On citera à titre d'exemple certaines références bibliographiques relatives à l'utilisation de couches sensibles de capteurs de gaz à base de  $\text{ZnO}$  pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone [102-103].

Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent, par exemple, l'utilisation de nanostructures telles que des nano fils de  $\text{ZnO}$  qui ont été élaborés par électrodéposition, une technique moins chère et très intéressante du moment qu'elle permet un contrôle de la qualité et des propriétés électriques des nano fils de  $\text{ZnO}$  [104-106] ou le contrôle de l'augmentation de la porosité du  $\text{SnO}_2$  [107-108]. Le principe de la détection de gaz par un matériau semi conducteur est basé sur des réactions d'oxydation et de réduction entre l'élément sensible et le gaz conduisant à la variation de la conductivité électrique du matériau (dépendance de la conductivité électrique avec le nombre de défauts en oxygène dans le réseau cristallin des matériaux). Les gaz à détecter peuvent être l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ), l'oxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), le gaz du pétrole liquéfié (LPG), le dichlore ( $\text{Cl}_2$ ), le dioxyde d'azote

(NO<sub>2</sub>), le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), le monoxyde de carbone (CO), l'oxygène (O<sub>2</sub>), l'ozone (O<sub>3</sub>). A titre d'exemple, M. Yang et al [109], Y. J. Li et al [110], X. Liu et al [111], M. Hjiri et al [112], L.M. Li et al [113], et A. Forlea et al [114], ont étudié la détection des gaz O<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, éthanol, méthanol, acétone en utilisant des couches minces et nanoparticules de ZnO non dopées et dopées aluminium (Al) et cobalt (Co). Ils ont démontré que le ZnO est un très bon candidat pour la détection de ces gaz. Ils ont trouvé que les couches de ZnO dopées Al et Co présentent une grande sensibilité comparée avec le ZnO non dopées.

La figure I.15 illustre une utilisation des capteurs chimiques qui sont généralement des systèmes simples constitués d'une couche sensible permettant la reconnaissance du gaz avec lequel elle interagit et d'un système détecteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique, optique ou autre. Souvent, les deux fonctions sont intimement liées. Ce type de capteurs de gaz à base de ZnO peut servir pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone [115-117].

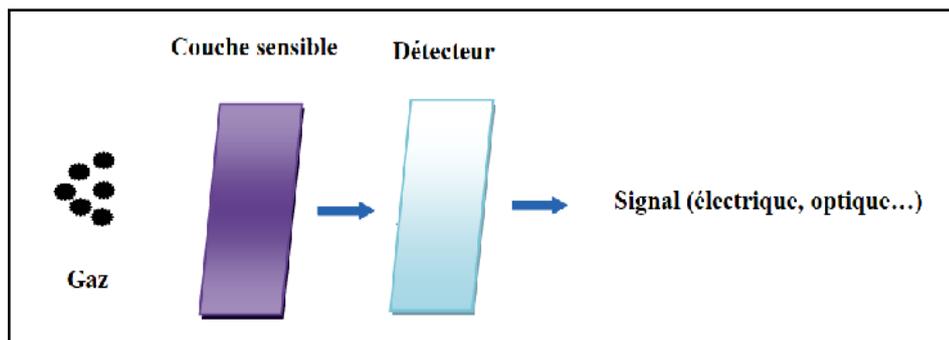


Figure I. 15. Schéma de principe d'un capteur de gaz.

### III.4 Optoélectroniques dans les régions visible et UV

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tels que le ZnO en optoélectronique. Les objectifs principaux sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en émetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres part, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire le diamètre de

focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de tête de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité [118].

L'énorme potentiel pour l'usage de ZnO dans les applications optoélectroniques peut être expliqué par les données rapportées dans le tableau I.4.

**Tableau I.4: Comparaison des propriétés principales des composés semi-conducteurs**

Matériau	Structure cristalline	paramètres de lamaille		Energie degap (eV)	Energie de cohésion (eV)	Energie de fusion (eV)	Energie d'excitons (eV)
		A(A)	C(A)				
ZnO	Wurtzite	3.25	5.207	3.37	1.89	2248	60
ZnS	Wurtzite	3.82	6.261	3.8	1.59	2103	30
ZnSe	Zincblende	5.66		2.7	1.29	1793	20
GaAs	Zincblende	5.65		1.43	-	-	4.2
GaN	Wurtzite	3.19	5.185	3.39	2.24	1973	21
6H-SiC	Wurtzite	3.18	15.117	2.86	3.17	>2100	-

### III.5 Optoélectronique dans les hétérostructures à base de ZnO

Le formidable essor des filières industrielles assises sur le développement de la microélectronique et de l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron : sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage d'information par des matériaux magnétiques, mais elle a été jusqu'à dernièrement complètement ignorée dans les semi-conducteurs. Un effort important de recherche se développe actuellement afin d'utiliser simultanément la charge et le spin de l'électron. L'espoir est de réaliser l'intégration simultanée des capacités de stockage et de traitement de l'information, mais aussi d'exploiter, à terme, la nature quantique de l'état de spin pour l'intégration ultime conduisant à l'ordinateur quantique. Les matériaux semi-conducteurs magnétiques sont particulièrement bien adaptés pour cette application.

Les prédictions théoriques les plus récentes montrent que des alliages semi-magnétiques à base de ZnO pourraient être ferromagnétiques avec  $T_C > 300K$ . Ce résultat, s'il était observé expérimentalement, ouvrirait ainsi la voie extrêmement prometteuse de l'injection de courants de spins polarisés dans des hétéro-structures semi-conductrices non- magnétiques [119].

### III.6 Diodes électroluminescentes (LED)

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED), l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap de 3.37 eV (367 nm) qui se situe dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le spectre UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 meV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est de 20 meV, il est possible de fabriquer un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nano laser. Le principe de la diode électroluminescente(LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Donc la diode électroluminescence travaille à l'inverse de la cellule solaire. La LED est une jonction de semi-conducteur p-n. Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,37eV), l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diode électroluminescente émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60meV contre 21meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante. Cependant, contrairement au GaN, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type p, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études portent actuellement sur des hétéro-structures avec la jonction n-ZnO/p-GaN [120], pour profiter des avantages du ZnO et du GaN (figure I.16).

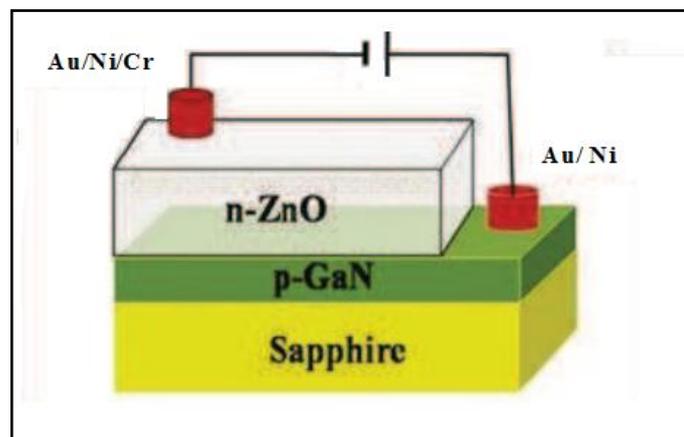


Figure I.16. Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [121].

La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tels que Mg par exemple permet d'améliorer la valeur du gap et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de gap prédéfinies[122].

### III.7 Générateurs d'électricité :

Une application des nanofils de ZnO est la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique en se servant de leurs propriétés piézoélectriques. En effet, lors de l'effet piézoélectrique, de l'énergie est générée par le mouvement de surfaces organisées en nanofils ZnO [123]. D'autre part, la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique, comme la fabrication des transistors à effet de champs magnétique [124]. D'après Z.L. Wang [125], un nano générateur peut être basé sur les propriétés piézoélectriques de ZnO grâce au mouvement des surfaces organisées des nanofils ZnO [123], (Figure I.17), et ceci par la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique, à cause de la déformation facile de ces nanofils.

Ces applications ont ouvert un nouveau domaine de recherche nommé la piézotronique qui étudie le couplage des propriétés semi-conductrices et piézoélectriques de certains matériaux.

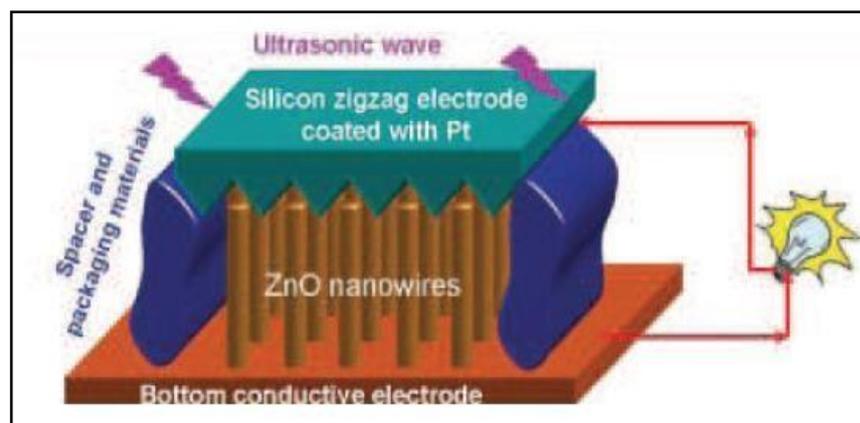


Figure I.17. Nano générateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO[123].

### III.8 Spintroniques

ZnO est un matériau très prometteur pour les applications spintroniques, avec de nombreux groupes rapportant le ferromagnétisme à température ambiante dans des films dopés avec des métaux de transition pendant la croissance ou par implantation ionique [126].

Une autre application prospective de l'oxyde de zinc est l'alliage avec les aimants des atomes comme le manganèse, le cobalt ou le nickel pour préparer des semi-conducteurs magnétiques dilués. Ces alliages sont intéressants comme matériaux pour la spintronique, promettant possibilité d'utiliser le spin des électrons pour les dispositifs électroniques.

### III.9 Photodétection

Les détecteurs de rayonnement sont des convertisseurs d'information. Un photo détecteur absorbe un signal optique et le transforme en signal thermique, mécanique ou dans la majorité des cas en signal électrique. Pour ce dernier cas, on distingue principalement deux types de photo détecteurs: Les passifs qui génèrent un signal électrique sans l'aide d'une source d'énergie auxiliaire comme les cellules photovoltaïques et les photodétecteurs actifs qui nécessitent une tension de polarisation comme les photoconducteurs, les photodiodes et les phototransistors. Une cellule photoconductrice est constituée d'un semi-conducteur photosensible placé entre deux électrodes sur lesquelles une différence de potentiel est appliquée. Quand la surface du photoconducteur est éclairée par des photons d'énergie suffisante, la densité des charges libres augmente par effet photoélectrique. Les technologies d'imagerie électronique sont basées sur la détection photonique [127].

### III.10 La photocatalyse

Un catalyseur, est une substance généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement auto nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons) et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut deux étapes [128]:

- Production de paires électron/lacune positive. Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.
- Séparation des électrons et des lacunes. La durée de vie des paires électron-lacunes est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires pour la dépollution. Le photocatalyseur est au cœur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse comme par exemple ZnO, TiO<sub>2</sub>.

#### IV. Conclusion

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur II-VI de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitoniques de 60meV, il est piézoélectrique, bon conducteur, absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. Ces caractéristiques lui procurent des propriétés Physico-chimique intéressantes à l'échelle nanométrique. L'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications dans d'innombrables domaines allant du photovoltaïque aux systèmes de détection. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux utilisés pour l'amélioration des nouvelles technologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique.

**References**

- [1] D.C. Look, *Mater sci Eng B*, 80 (2001) 382.
- [2] K. A. EllmerKlein, « ZnO and its applications in Transparent Conductive Zinc Oxide-Basics and Applications in Thin Film Solar Cells », Springer Series in Materials Science. Eds. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, Germany, 104 (2008) 1.
- [3] J.L. Chen, D. Chen, Z.H. Chen, « Optimization of the process for preparing Al-doped ZnO thin films by sol-gel method », *Sci. China Ser. E Tech. Sci*, 52 (2009) 88.
- [4] Z. L. Wang, « Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications », *J. Physic Condens. Matter*, 16 (2004) R 829.
- [5] K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger, S. Niki, « Interactions between gallium and nitrogen dopants in ZnO films grown by radical-source molecular-beam epitaxy », *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 4139.
- [6] C. Gumus, O.M. Ozkendir, H. Kavak, Y. J. Ufuktepe, *optoelect. Adv. Mat*, 8 (2006) 299.
- [7] M. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, 292 (2001) 1897.
- [8] L. Béaur, « Propriétés excitoniques de puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O », Thèse de doctorat, université de Montpellier 2, (2011).
- [9] T. Ohgaki, N. Ohashi, S. Sugimura, H. Ryoken, I. Sakaguchi, Y. Adachi, H. Haneda *J. Mater. Res*, 23 (2008) 2293
- [10] E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito and T.J. Fukuda, *Cryst. Growth*, 260 (2004) 166.
- [11] S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, W.J. Fan, H.S. Kwok, X.H. Zhang, et al., *J. Appl. Phys*, 98 (2005) 013505.
- [12] A. Raidou, M. Aggour, A. Qachaou, L. Laanab and M. Fahoume, « Preparation and Characterisation Of ZnO Thin Films Deposited by Silar Method », 12 (2010)125.
- [13] T.D. Malevu, R.O. Ocaya, « Synthesis of ZnO nano-particles using a zinc-air cell and investigation of the effect of electrolyte concentration », *Int. J. Electro-chem.Sci*, 9 (2014) 8011.
- [14] K .L. Chopra . S. Major, and D.K . Panday, *Thin Solid Films*, (1983) 102.

- [15] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. Cho and H. Morkoc, « A comprehensive review of ZnO materials and devices », *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 041301.
- [16] S. Desgreniers, *phy. Rev. B*, 58 (1998) 14102.
- [17] H. Bouchama, *memoire de magister université d'Oran Es-Sénia*, 2007.
- [18] Z. Charifi, H. Baaziz, A.H. Reshak, *Phys. Stat. Solidi.B*, 244 (2007) 3154.
- [19] A. Ashrzafi, C. Jagadish *J. Appl. Phys*, 102 (2007) 071101.
- [20] A. Segura, J.A. Sans, F.J. Manjon, A. Munoz, M.J. Herrera-Cabrera, *Appl. Phys. Lett*, 83 (2003) 278.
- [21] J.A. Sans, A. Segura, F.J. Manjon, B. Mari, A. Munoz, M.J. Herrera- Cabrera, *Micro-electron. J*, 36 (2005) 928.
- [22] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B*, 53 (1996) 11425.
- [23] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, « Zinc-blende wurtzite polytypism in Semi- conductors », *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 10086.
- [24] D. Sharma, R. Jha, « Transition metal (Co, Mn) co-doped ZnO nanoparticles: Effect on structural and optical properties », *Journal of Alloys and Compounds*, 10 (2017) 1016.
- [25] M.S. Kim and al, « Growth and characterization of seed layer-free ZnO thin films deposited on porous silicon by hydrothermal method », *Electronic Materials Letters*, 8 (2012) 75.
- [26] Malek, M., et al., « Sonicated sol–gel preparation of nanoparticulate ZnO thin films with various deposition speeds: the highly preferred c-axis (002) orientation enhances the final properties. *Journal of Alloys and Compounds* », 12 (2014) 582.
- [27] J. JOUSSOT-DUBIEN, « *Nouveau Traité de Chimie Minérale* », vol. V, Masson & Cie. Paris, (1962).
- [28] S. Suwanboon, *Naresuan university journal*, 16 (2008) 173.
- [29] R.M. Pasquarelli, D.S. Ginley, R. O'Hayre, « Solution processing of transparent conductors », from flask to film, *Chem. Soc. Rev*, 40 (2011) 5406.
- [30] L. Beaur, « *Propriétés excitoniques de Puits Quantiques ZnO/ (Zn, Mg) O* », *Université Montpellier*, (2011).
- [31] R. Kaur, A.V. Singh, R.M. Mehra, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 2335.

- [32] Y-S. Kim, W-P. Tai, S-J. Shu, *Thin Solid Films*, 491 (2005) 153.
- [33] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [34] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, « Recent progress in processing and properties of ZnO », *Prog. Mater. Sci*, 50 (2005) 293.
- [35] S.J. Pearton, D.P. Norton, I.Y. Heo, T. Steiner, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 22 (2004) 155504.
- [36] A. Franco Jr, H.V.S. Pessoni, *Physica B: Condensed Matter*, 506 (2017) 145.
- [37] K. Mouhli, K. Taraft, « élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel », mémoire DEA, université de Bejaia, (2010).
- [38] S. Aurore, « matériaux nano hybrides à large bande interdite: étude de synthèse, propriétés et applications », Thèse de doctorat, université de la méditerranée Aix Marseille II, (2007).
- [39] J. El-Ghoul, « élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium », Mémoire master, université de Tunis el manar, (2007).
- [40] Ma LG, Ma SY, Chen HX, Ai XQ, Huang XL, *Appl. Surf. Sci*, 257 (2011) 10036.
- [41] T.D. Malevu, R.O. Ocaya, « Effect of annealing temperature on structural, morphology and optical properties of ZnO nano-needles prepared by zinc air cell system method », *Int. J. Electrochem. Sci*, 10 (2015) 1752.
- [42] D.E. Motaung, I. Kortidis, D. Papadaki, S.S. Nkosi, G.H. Mhlongo, J. Wesley-Smith, G.F. Malgas, B.W. Mwakikunga, E. Coetsee, H.C. Swart, G. Kiriakidis, S.S. Ray, « Defect-induced magnetism in undoped and Mn-doped wide band gap zinc oxide grown by aerosol spray pyrolysis », *Appl. Surf. Sci*, 311 (2014) 14.
- [43] G. Neumann, *Status Solidi B*, 105 (1981) 605.
- [44] D. Vogel, P. Krieger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B*, 52 (1995) R14316.
- [45] Z.L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter*, 16 (2004) R829.
- [46] A. Mang, K. Reimann, R. Rubenacke, *St Solid State Commun*, 94 (1995) 251
- [47] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko. K. A. Jackson, M. R. Petersen, C. Fiolhais, *Phys Rev. B*, 46 (1992) 6671.
- [48] Z. Xu, H. Deng, J. Xie, Y. Li and Y. Li, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 36 (2005) 223.
- [49] A. Janotti, Ch.G. Van de Walle *Rep. Prog. Phys*, 72 (2009) 126501.
- [50] Y. Chen, D. Bagnall, T. Yao, *Materials Science and Engineering B*, 75 (2000) 190.

- [51] K. Daoudi, « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'étain obtenus par voie Sol-Gel Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux. Matière Condensée », thèse de doctorat en cotutelle, Université Claude Bernard-Lyon 1, (2003).
- [52] J. Hopfeld, « Fine structure in the optical absorption edge of anisotropic crystals », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15 (1960) 97.
- [53] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell and W. C. Harsch, Valence band ordering in ZnO, *Phys. Rev.* 60 (1999) 2340.
- [54] M.M. Can, S. Ismat Shah, M. F. Doty, C. R. Haughn and T. Firat, « Electrical and optical properties of point defects in ZnO thin films », *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45 (2012) 104.
- [55] C. G. Van de Walle, *Physica B*, 899 (2001) 308.
- [56] H. Chen, J. Dong and S. Ma, « Violet and blue-green luminescence from Ti - doped ZnO films deposited by RF reactive magnetron sputtering, *Superlattices and Microstructures* », 49 (2011) 76.
- [57] N.R. Aghamalyan, E. Kh. Goulanina, R. K. Hovsepyan, E. S. Vardanyan, A.F. Zerrouk, *Phys. Stat. Sol.* 3 (2003) 425.
- [58] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 232104.
- [59] J. Wang, V. Sallet, F. Jomard, A.M. Botelho do Rego, Elangovan. E. R. Martins, E. Fortunato, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 8785.
- [60] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *Afrique science*, 2 (2006) 245.
- [61] Z. Sofiani, « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007).
- [62] A. Zaier, F.O. Elaz, F. Lakafif, A. Kabir, S. Boudjdar, M.S. Aida, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 12 (2009) 207.
- [63] T.P. Rao, M.C.S. Kumar, A. Safarulla, V. Gansean, S.R. Barman, C. Sanjeeviraja, *Physica B*, 405 (2010) 2226.
- [64] J.H. Lee, B.W. Yeo, B.O. Park, *Thin Solid Films*, 457 (2004) 333.
- [65] T.V. Vimalkumar, N. Pornima, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, *Materials Science and Engineering B*, 175 (2010) 29.
- [66] B.H. Kong, S.K. Mohanta, D.C. Kim, H.K. Cho, *Physica B*, 399 (2007) 401

- [67] S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, X. Hu, X.H. Zhang, S.J. Chua, *Journal of Crystal Growth*, 281 (2005) 571.
- [68] J.T. Luo, X.Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, *Appl. Surf. Science*, 258 (2012) 2177.
- [69] H. Kawamura, H. Yamada, M. Takeuchi, Y. Yoshino, T. Makino, S. Arai, *Vacuum*, 74 (2004) 567.
- [70] S.J. So, C.B. Park, *Journal of Crystal Growth*, 285 (2005) 606.
- [71] C. Y. Tsay, K. S. Fan, S.H. Chen, C. Haotsai, *J. of Alloys and compounds*, 495 (2010) 126.
- [72] G. Epurescu, G. Dinescu, A. Moldovan, R. Birjega, F. Dipietrantonio, E. Verona, P. Verardi, L.C. Nistor, C. Ghica, G. Van Tendeloo, M. Dinescu, « Super lattices and Microstructures », 42 (2007) 79.
- [73] A. Douayar, « Contribution à l'étude des propriétés structurales optiques et électriques des couches minces de l'Oxyde Zinc dopée ( fluor, indium, aluminium et néodyme », These de Doctorat, Université Mohammed V, Rebat-Moroco, (2013).
- [74] M.D. McCluskey, S.J. Jokela, *J. Appl. Phys*, 71 (2009)106.
- [75] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, *Appl. Phys. Lett*, 68 (1996) 403.
- [76] A. Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des science et de la technologie d'Oran (2003).
- [77] M. Krunk, E. Mellikov, *Thin Solid Films*, 33 (1995)1.
- [78] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56<sup>th</sup> Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [79] [http:// www.cn-zinc-oxide.eu/product.htm](http://www.cn-zinc-oxide.eu/product.htm)
- [80] Y. Zheng, N. Jedrecy et J.F. Pétrouff, Y. Bernard et D. Demaille, « Semi conducteurs magnétiques dilués », (2002).
- [81] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K.sohail *Ind. Eng. Chem. Res*, 34 (1995) 2981
- [82] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W.M. Nevvin, *J.A. Chem*, 57 (1953) 2850.
- [83] Y. Iida, *AIST, materials today*, 3 (2003) 14.
- [84] Z.W. Pan et al. *Science*, 291 (2001) 1947.
- [85] Z. L. Wang, *materials today*, (2004) 26.
- [86] E. Comini et al. *Appl. Phys. Lett*, 10 (2002) 1869.
- [87] X.D. Bai et al. *Appl. Phys. Lett*, 82 (2003) 4806.

- [88] A. Yamamoto, T. Kido, T. Goto, Y. Chen, T. Yao, *Solid State Comm*, (2002) 29.
- [89] I. Mora Sero, J. Bisquert. *GDR Nanofils*, Université Jaume I. Castello. Espagne, (2007).
- [90] K. Helali, « Modélisation D'une Cellule Photovoltaïque : Etude Comparative », mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, (2012).
- [91] F. Abdo, « croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques », thèse de doctorat, INSA de lyon (2007).
- [92] A. Desio, K. Chakanga, O. Sergeev, K. Maydell, J. Parisi, E.V. Hauff, «*Solar Energy Materials and Solar Cells* », 98 (2012) 52.
- [93] L.M. Levinson, H.R. Philipp, *Ceram. Bull*, 65 (1986) 639
- [94] M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys*, 10 (1971) 736
- [95] Carole Pages, « Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation », thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse (2007).
- [96] I. Simon NB, M. Bauer and al, « Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance ». *Sensors and Actuators B*, 73 (2001) 1.
- [97] G.S. Korotchenkov SVD, V.I. Brynzari, « Processes development for low cost and low power consuming SnO<sub>2</sub> thin film gas sensors (TFGS) ». *Sensors and Actuators B*, 54 (1999) 202.
- [98] J. Zhang, S. Wang, Y. Wang, M. Xu, G. Xia, S. Zhang, W. Huang, X. Guo, S. Wu, « ZnO hollow spheres: Preparation, characterization, and gas sensing properties », *Sens. Actuator B*, 139 (2009)411.
- [99] L.V. Thong, L.T.N. Loan, N.V. Hieu; *Sensors and Actuators B*, 150 (2010) 112.
- [100] A. Qurashi, E.M. El-Maghraby, T. Yamazaki, T. Kikuta, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147 (2010) 48.
- [101] N. Tamaekong, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant; *Sensors*, 10 (2010) 7863.
- [102] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, 17 (2006) 4995.
- [103] Z.L. Wang, *Adv. Mater*, 15 (2003) 432.
- [104] C. Kiliç, A. Zunger, « Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO<sub>2</sub> », *Physical Review Letters*, 88 ( 2002) 955011.

- [105] D. Raviendra, J.K. Sharma, « Electroless deposition of SnO<sup>2</sup> and antimony doped SnO<sup>2</sup> films, Journal of Physics and Chemistry of Solids », 46 (1985) 945.
- [106] J.B. Yoo, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, J. Appl. Phys, 68 (1990) 4694.
- [107] E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A.M.E. Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, « Synthesis and materials properties of transparent conducting In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by sol-gel spin-coating technique », Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68 (2007) 1380.
- [108] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, « Characterization of transparent conducting Oxides », 25 (2000) 58.
- [109] M. Yang, T. Xie, L. Peng, Y. Zhao, D. Wang, Appl. Phys. A, 89 (2007) 427.
- [110] Y.J. Li, K.M. Li, C.Y. Wang, C.I. Kuo, L.J. Chen, Sens. Actuators, B, 161 (2012) 734.
- [111] X. Liu, K. Pan, W. Li, D. Hu, S. Liu, Y. Wang, Ceramics International, 40 (2014) 9931.
- [112] M. Hjiri, L. El Mir, S.G. Leonardi, A. Pistone, L. Mavilia, G. Neri, Sensors and Actuators B, 196 (2014) 413.
- [113] L.M. Li, Z.F. Du, T.H. Wang, Sensors and Actuators B, 147 (2010) 165.
- [114] A. Forlea, L. Francioso. S. Capone, P. Siciliano, P. Lommens, Z. Hens, Sensors and Actuators B, 146 (2010) 11.
- [115] Z. Fan et al., « ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property », Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5923.
- [116] Z. L. Wang, « Nanobelts, Nanowires and Nanodiskettes of semiconducting oxides. from materials to nanodevice », Advanced Materials, 15 (2003) 432.
- [117] J. X. Wang et al., « Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications, nanotechnology », 17 (2006) 4995.
- [118] A. Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », mémoire de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [119] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science, 287 (2000) 1019.
- [120] K.H. Kim, K.C. Park and D.Y. Ma, « Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering », Journal of Applied Physics, 81(1997)7764.

- [121] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.-H. Lee, H.S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee, « A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-Ga N heterostructure LED », *Thin Solid Films*, 517 (2009) 5157.
- [122] A. Ohtomo et al, «  $Mg_xZn_{1-x}O$  as a II-VI wide gap semiconductor alloy », *Appl. Phys. Lett*, 72 (1998) 2466.
- [123] X.D. Wang, J.H. Song, J. Liu, Z.L. Wang, « Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves », 316 (2007) 102.
- [124] T. Dietl et al, « Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic Semiconductors », 11 (2000) 287.
- [125] Z. L. Wang, « Nanobelts, Nano wires and nanodiskettes of semiconducting oxides. from materials to nanodevice », 15 (2003) 432.
- [126] T. Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, *Science*, 287 (2000) 1019.
- [127] S. Chelouche, « Propriétés des fenêtres optique ZnO:Al pour cellules solaire en couches minces à base de CIGS », mémoire de magister, université Ferhat Abbas-Sétif, Algérie, 2012.
- [128] A. Laplanche, « La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence », *La revue trimestrielle du réseau ecrin*, 60(2005) 20.

## **Chapitre II**

---

Procédures expérimentales

---

## I. Introduction

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de l'oxyde de Zinc, obtenues par la méthode sol-gel à partir de l'acétate de Zinc comme précurseur principal. Nous étudions essentiellement les caractéristiques structurales, optiques et morphologiques de ces couches. Nous recherchons les conditions optimales de préparation des couches minces de ZnO de qualité et avec une texture bien définie. Aussi, afin d'obtenir des couches minces de ZnO reproductibles et ayant une bonne adhérence.

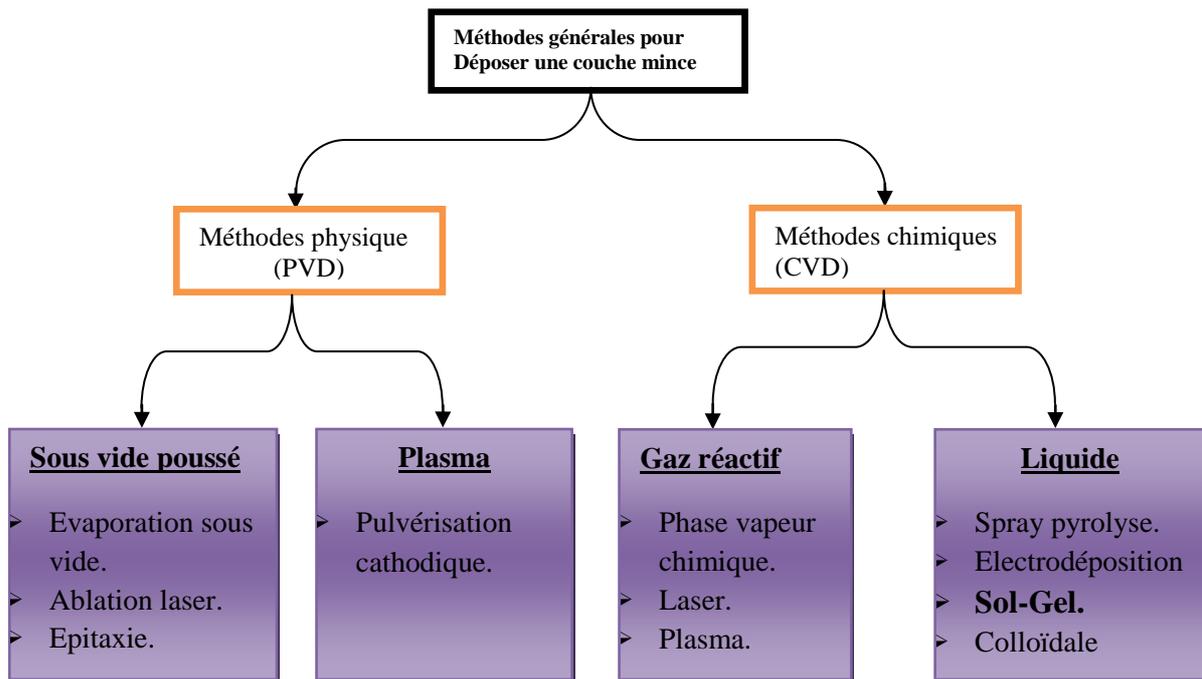
## II. Méthodes d'élaboration des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Plusieurs méthodes d'élaboration sont actuellement utilisées et elles peuvent être classées en deux catégories [1-4].

- Méthodes physiques.
- Méthodes chimiques.

Les couches minces de l'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques et le choix est lié à la diversité des applications de ce matériau. Les procédures utilisées dans l'élaboration des couches minces de ZnO peuvent être basées sur des phénomènes physiques ou chimiques. Pour les méthodes physiques, nous citons la technique PVD (physical vapor deposition), la pulvérisation cathodique, la pulvérisation ionique, l'ablation laser et la technique MBE (molecular beam epitaxial). Quant aux méthodes chimiques, on peut citer : la méthode CVD (chemical vapor deposition), électrochimie, spray pyrolyse et les méthodes colloïdale et sol-gel.

Les techniques les plus utilisées pour dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (figure. II-1) suivant :



**Figure II.1. Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [5].**

### II-1 Procédé sol-gel :

Le procédé sol – gel est connu depuis long temps [6-7]. La méthode sol-gel permet la fabrication d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres et poudres) [8-11], (Figure II.2). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mises en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [12], l'électronique [13], la photochimie et les biomatériaux [14-15]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [16]. 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 [17].

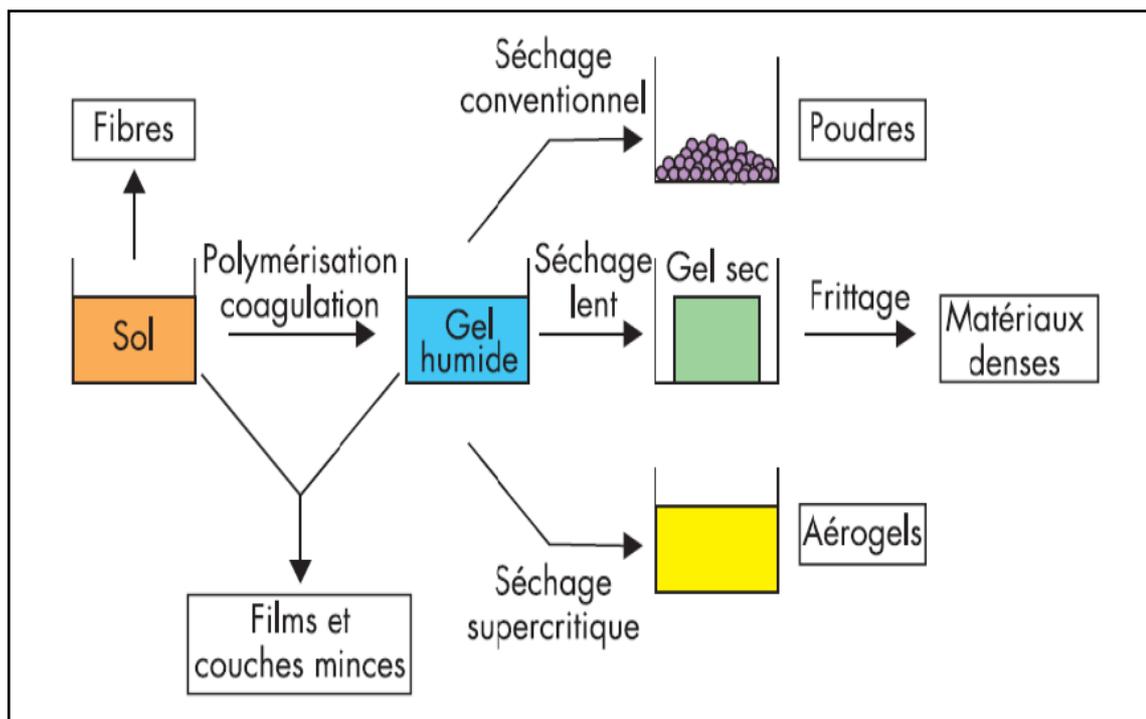


Figure II.2. Etapes et potentiel de la chimie sol-gel [11].

## II.2 Principes physico-chimiques

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

## II.3 Les précurseurs

Les précurseurs constituant ' le sol ' peuvent être de deux natures. Ce sont, soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide, soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant. Quelle que soit sa nature, le précurseur est dissout avant d'être hydrolysé. C'est la polymérisation de ces précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel inter connecté et stable par la formation de liaisons M-O-M. Le système est alors dans l'état gel [18]. En fonction de la nature des précurseurs utilisés on distingue deux voies de synthèses [19].

### II.3.1 Voie colloïdale:

Les précurseurs sont des sels de cation métallique. Dans ce cas l'hydrolyse se fait via la modification du pH de la solution aqueuse.

### II.3.2 Voie métal-organique :

Les précurseurs métal-organiques les plus couramment utilisés sont les alkoxydes métalliques de la formule générale  $M(OR)_n$  où M représente un cation métallique tel que le silicium, le titane, le zirconium, ...etc, n et R une chaîne d'alkyles de type  $(C_nH_{2n+1})$ , dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alkoxyde). L'hydrolyse consiste à remplacer les ligands alkoxydes (-OR) par des ligands hydroxyles (-OH). Les réactions de condensation des ligands hydroxyles produisent des oligomères ou des polymères composés de liaisons de type M-O-M. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes des métaux ont été largement étudiés par plusieurs auteurs [20].

### II.3.3 Mécanismes réactionnels

Le détail 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 (action de l'eau) et la condensation (formation d'un réseau covalent) c'est-à-dire polymérisation [21-24].

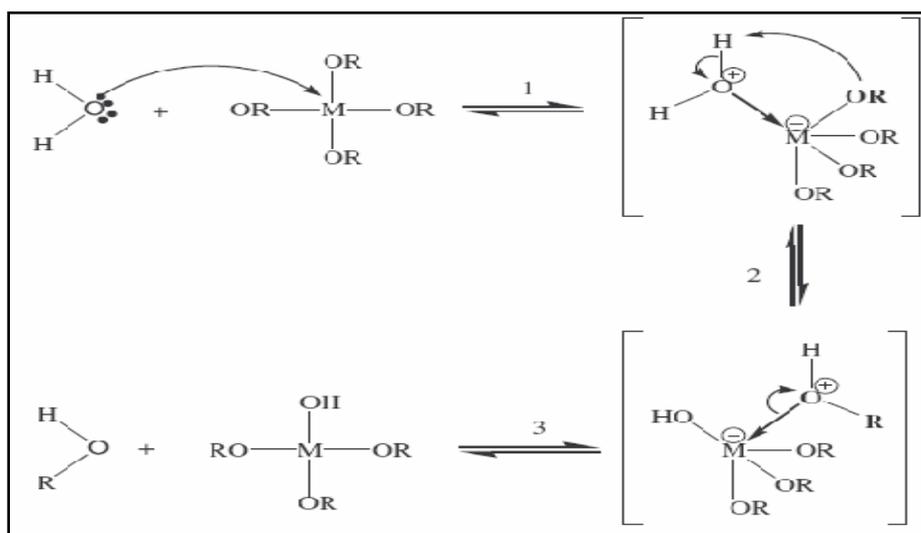
#### II.3.3.1 L'hydrolyse

Une étape dans la dégradation d'une substance, s'effectue par addition de petites quantités d'eau. On utilise habituellement un solvant non aqueux tel que l'alcool pour obtenir une solution homogène. Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR doit déclencher le processus réactionnel [25]. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles -OH:



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand -OH à un ligand -OR [26].

La figure II.3 montre les étapes d'hydrolyse pour un alkoxyde métallique; une substitution nucléophile (étape1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape2) et départ du groupe partant (étape3). 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 ce que l'on appelle la polycondensation.



**Figure II.3. Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques ( $M(OR)_n$ ).**

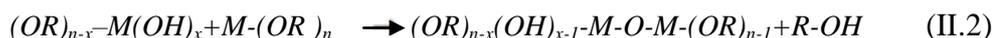
Il y a plusieurs facteurs qui aident à déterminer le taux d'hydrolyse. Ceci est dû à l'augmentation de la densité de charge sur le métal, au nombre d'ions métalliques avec des ponts hydroxo ou oxo-ligand et à la taille des groupes alkyles [27-28]

### II.3.3.2 La condensation

Les groupements OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont, au cours de la condensation par les mécanismes d'alcoxolation ou l'oxolation, entraîner la création des ponts M-O-M [26, 29-30].

#### a) Alcoxolation

La réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont un seulement est partiellement hydrolysé avec élimination d'alcool. Son mécanisme réactionnel est semblable à ce lui de l'hydrolyse.



### b) Oxolation

La réaction se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés:



Le mécanisme reste le même si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau. Tout comme l'hydrolyse, les réactions de polycondensation n'augmentent pas la coordination des centres métalliques.

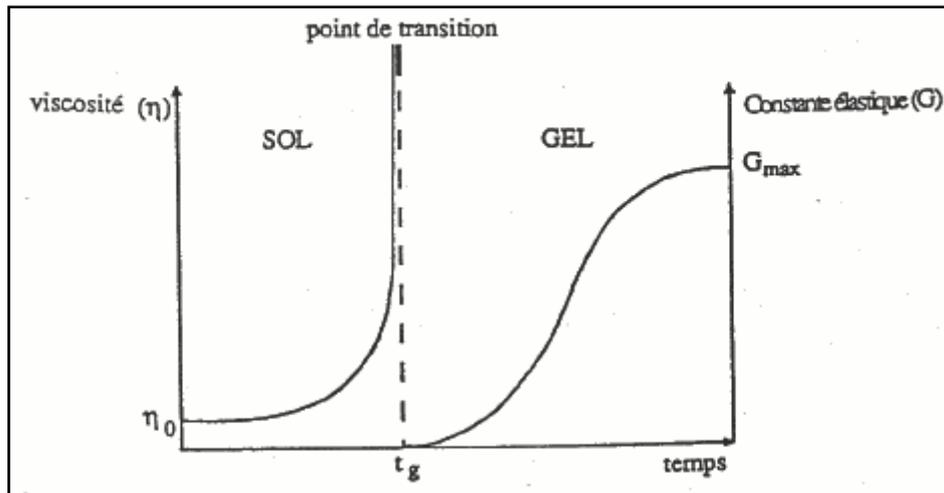
### II.3.3.3 La transition sol-gel

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. 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) [31].

La figure II-4 montre le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb  $G$  (constante élastique) en fonction du temps.

Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante  $G$  tend vers sa valeur maximale. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [32], leur élimination se fait par chauffage thermique.



**Figure II.4. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel [31,33]**

(  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte )

### III. Les procédures expérimentales de fabrication des couches minces ZnO

#### III.1 Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions

La méthode sol-gel est une méthode dite de chimie douce basée sur l'obtention d'un matériau solide à partir d'une solution liquide par des réactions chimiques ayant lieu à température proche de l'ambiante. En effet, la méthode sol-gel fait intervenir en plus des solvants des additifs (catalyseurs) destinés à augmenter la solubilité du précurseur dans le solvant tout en stabilisant la solution. Ces agents catalyseurs sont nécessaires aux réactions de polymérisation. Alors que la méthode colloïdale, elle repose uniquement sur la dispersion des solutés dans des solvants appropriés sans recourir aux catalyseurs généralement toxiques et par la suite aboutir à l'oxyde dispersé dans la solution.

Les éléments intervenant sont:

#### ➤ Acétate de Zinc dihydraté:

Comme un précurseur du Zn, ses propriétés physiques et chimiques sont:

- Formule:  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$
- Forme : poudre
- Couleur: Blanche

- Température de fusion: 237°C
- Masse molaire: 219,49g/mol
- Densité à 20 °C: 1,74 g/cm<sup>3</sup>
- Solubilité dans l'eau à 20°C: 430 g/l

➤ **Acétate de Cobalt tétrahydraté**: comme une source de dopant Co, ses propriétés physiques et chimiques sont:

- Formule:  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
- Forme: poudre.
- Couleur: Rouge violet.
- Température de fusion: 140°C.
- Masse molaire : 249,08g/mol.
- Densité à 20°C : 1,7 g/cm<sup>3</sup>.
- Solubilité dans l'eau à 25°C: 380 g/l.

➤ **2-Methoxyethanol** : comme un solvant (voie sol-gel), ses propriétés physiques et chimiques sont:

- Formule :  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$  ou  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- Forme : Liquide
- Température de fusion: -85°C
- Masse molaire: 76.095g/mol
- Densité: 0.965 g/cm<sup>3</sup>

➤ **Monoethanolamine (MEA)** : Comme un stabilisateur ou additif, ses propriétés physiques et chimiques sont:

- Formule:  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- Forme : Liquide
- Couleur: Incolore à jaune
- Masse molaire: 61,08g/mol
- Densité: 1,01 g/cm<sup>3</sup>
- Point d'ébullition: 170 °C

A fin de préparer les solutions de départ, plusieurs précurseurs chimiques sont utilisés. Chacun de ces éléments est capital pour la préparation de la solution, une modification de la composition ou un dosage inadéquat peut conduire à une solution inutilisable. Cette dernière peut précipiter, recristalliser ou encore s'évaporer rapidement.

De ce fait plusieurs essais doivent être effectués a fin d'ajuster au mieux la composition de la solution ainsi que la quantité de produits ajoutés.

La solution est constituée d'un catalyseur, d'un solvant et d'un soluté. Les précurseurs les plus utilisés dans la fabrication du ZnO sont l'acétate et le nitrate de zinc, dans notre cas nous avons utilisé l'acétate de zinc dihydraté qui a pour avantage de donner une cristallisation plus homogène et moins aléatoire que le nitrate [34].

Beaucoup de solvants ont été utilisés dans la fabrication du ZnO tels que l'éthanol absolu [35-36], le méthanol [37], alcool isopropylique [38] et le 2-methoxyethanol [39]. Dans ce travail nous avons utilisé un seul type de solvant, à savoir le 2-methoxyethanol ayant un point d'ébullition élevé.

Les catalyseurs peuvent être des amines comme le monoethanolamine (MEA) [40-42], le diethanolamine (DEA) [42], ou des acides comme l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique. Généralement, le solvant impose le choix du catalyseur. Dans notre cas nous avons utilisé le monoethanolamine (MEA) qui est le plus adéquat au 2-methoxyethanol.

## III.2 Protocole de synthèse des couches minces de ZnO pures et dopées Co

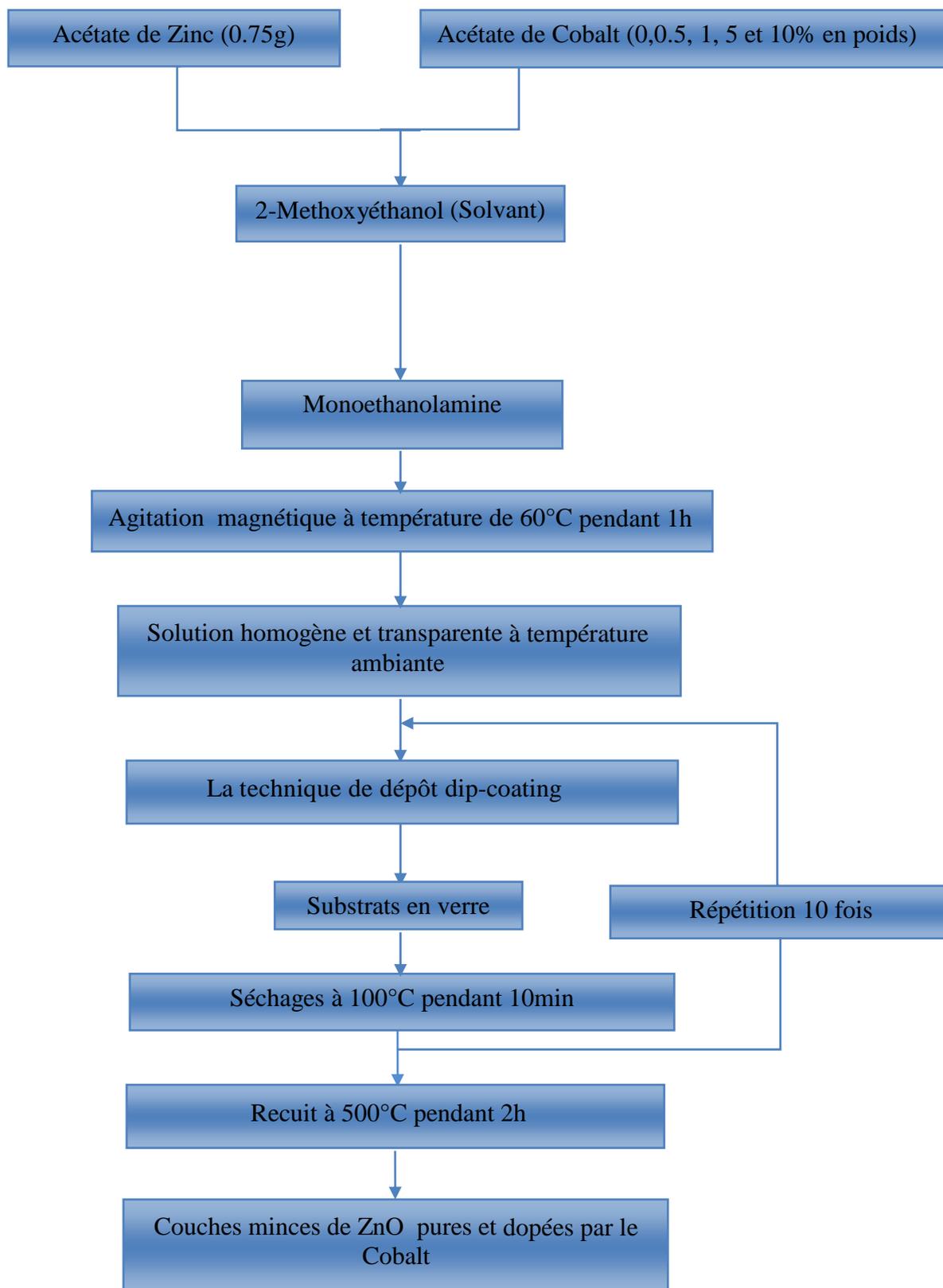


Figure II.5. Processus de préparation des couches minces de ZnO.

### III.3 Préparation de la Solution Sol-Gel de ZnO

Dans notre travail, nous avons utilisé un seul type de solution à partir de l'acétate de zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ) d'une grande pureté chimique (>99%).

#### III.3.1 Préparation de la solution de ZnO pure

Pour élaborer les couches minces de ZnO pures, une solution de molarité 0.17 mol/l a été préparée par la dissolution de l'acétate de zinc dihydraté dans le 2-methoxyethanol dans un bêcher sous agitation magnétique pendant quelques minutes à température ambiante, la solution devient blanche. On ajout goutte à goutte du monoethanolamine (MEA) comme catalyseur à température 60°C, avec une proportion molaire  $n_{MEA} / n_{acétate}=1$ , qui augmente la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente. La solution est ensuite portée sous agitation magnétique (Figure II.6) à 60°C pendant 2h. La solution finale est transparente et homogène. Elle est laissée au repos à l'air libre pendant 24h.



Figure II.6. Solution de ZnO pure sous agitation magnétique

#### III.3.2 Préparation de la solution de ZnO dopée par Co :

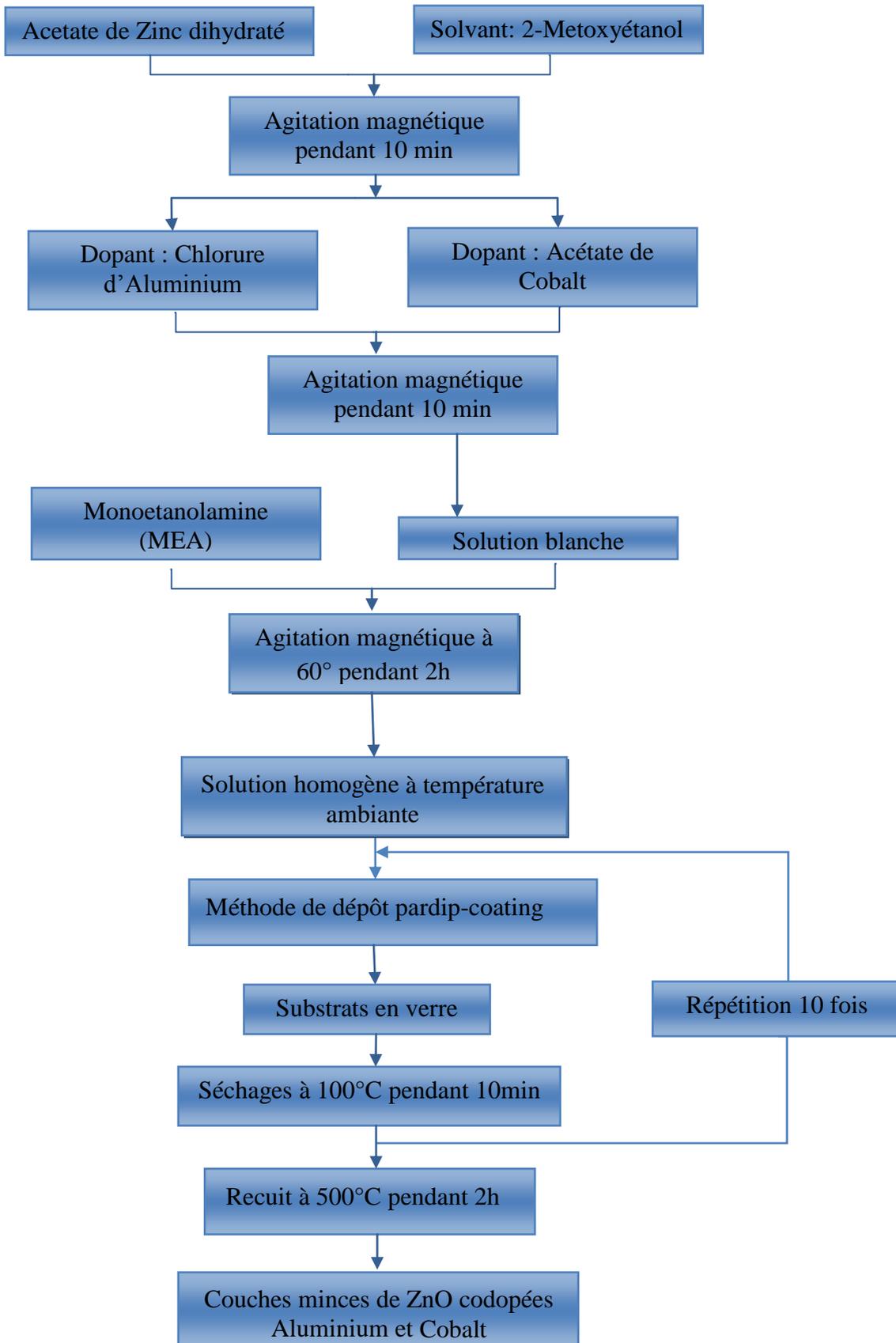
Nous avons suivi le même protocole utilisé pour la préparation de la solution pure. Notons que le précurseur du dopant et l'acétate de zinc dihydraté ont été dissous dans le même solvant (le 2-methoxyethanol).

#### III.3.3 Dépôt des couches minces de ZnO pures et dopées par Co

Le dépôt des couches minces de ZnO par la voie sol-gel est réalisée grâce à un dispositif de trempage-tirage, conçu et réalisé au sein du laboratoire de Cristallographique

de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1. Le substrat est soigneusement disposé au-dessus de la solution contenue dans un récipient. On trempe alors dans la solution le substrat, fixé à une tige à l'aide d'une pince, à une vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié. Une fois le substrat immergé, on laisse quelques secondes se stabiliser la surface du liquide et on le remonte à vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon. Ces dernières sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatiles. L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en verre transparent, ce qui évite la contamination des couches par les poussières extérieures et pour contrôler l'humidité. Une fois déposées, les couches ont subi un séchage à 100°C pendant 10 min suivi d'un recuit à 500°C pendant 2h.

## III.3.4 Protocole de synthèse des couches minces de ZnO codopées Al et Co



**Figure II.7 : Procédure de préparation des couches minces de ZnO codopées Al/Co par voie Sol-Gel en utilisant la technique de revêtement « dip-coating ».**

### III.3.5 Préparation de la solution de ZnO codopées Al et Co

Les couches minces de ZnO codopées Al/Co sont obtenues à partir d'un mélange acétate de Zinc, chlorure d'aluminium, acétate de cobalt, 2-Méthoxyéthanol et Monoéthanolamine (MEA). Le taux de dopage pour l'aluminium est fixé à 1%, cependant différents taux de dopage de cobalt (Co) ont été utilisés (0.5 et 1%). Les étapes de synthèse sont schématisées dans la figure II.7

### III.3.6 Dépôt des couches minces de ZnO codopées Al/Co

Le dépôt des couches a été fait par dip-coating à une vitesse constante sur substrat en verre. Une fois le substrat immergé, on le laisse immobile à l'intérieur de la solution pour permettre à la surface de cette dernière de se stabiliser ainsi on évite au maximum les petites vaguelettes qui peuvent nuire à l'homogénéité de l'épaisseur de la couche. Après 15 seconds, on retire l'échantillon à vitesse constante. Une fois qu'il est complètement sorti, on le laisse immobile au-dessus de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. Après séchage à température ambiante pendant 10min, la couche est homogène, elle subit alors un séchage à 100 °C pendant 10min puis un recuit à 500°C pendant 2h.

## III.3.7 Substrats

### III.3.7.1 Choix du substrat

Il est bien connu que la nature et l'état de surface des substrats conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Dans notre travail, la réalisation des couches de l'oxyde de zinc a été effectuée avec un seul type de substrat en verre (lames de verre). Les substrats sont des lames de verre industriel, de forme rectangulaire (7.7 cm x 2.6 cm) et sont amorphes et non conducteurs. Ils doivent être dépourvus de graisse et de rayure pour assurer une bonne adhérence et permettre un dépôt régulier.

**III.3.7.2 Nettoyage des substrats :**

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et son uniformité (épaisseur constante). Donc avant de tremper les substrats dans la solution, les substrats ont été nettoyés avant leur trempage dans la solution selon le protocole

Suivant :

- 1- Nettoyage dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 5 min à la température ambiante.
- 2- Rinçage avec l'eau distillée.
- 3- Nettoyage avec du méthanol sous ultrasons pendant 5 min pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat.
- 4- Rinçage par l'eau distillée
- 5- Séchage des échantillons, on évite de toucher la surface du substrat, pour éviter toute contamination.

**III.3.8 Dip-coating:**

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire de cristallographique de l'université des Frères Mentouri Constantine- 1. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels certaines modifications ont été apportées de façon à réaliser des films homogènes d'oxyde de zinc. La figure II.8 représente le dispositif de dépôt par dip-coating utilisé dans ce travail :

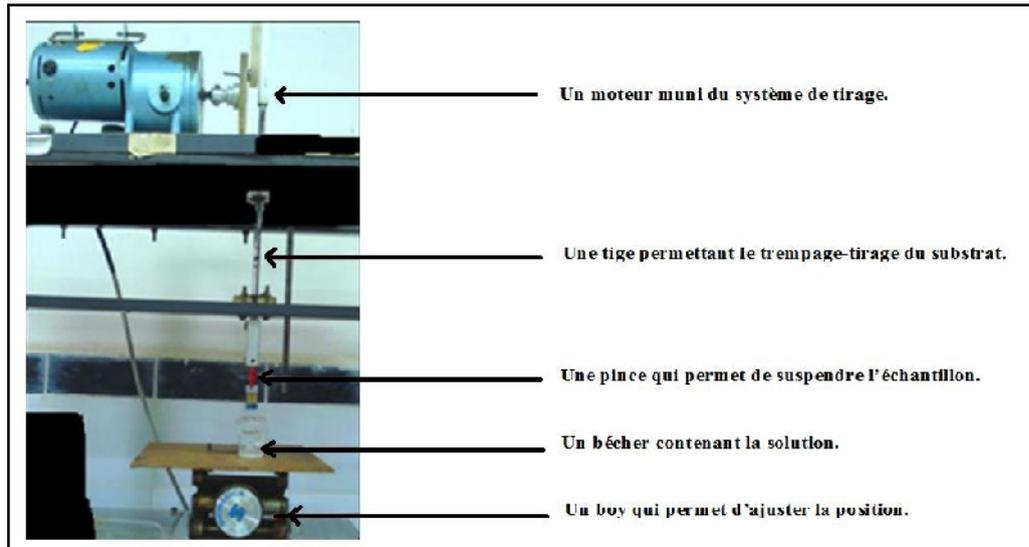


Figure II.8. Photographie du montage expérimental du dip-coating.

### III.3.8.1 Principe de la technique « dip-coating »:

C'est la technique employée durant ce travail de thèse. Cette méthode appelée « dip-coating » ou aussi « méthode de trempage-retrait » est facile à mettre en œuvre. Elle consiste à immerger le substrat dans la solution des précurseurs et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables (vitesse constante) [43], pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. La figure II.9 représente les étapes de dépôt par dip-coating à savoir le trempage et le tirage à température ambiante après l'évaporation du solvant. Cette technique permet d'accéder aux couches épaisses en contrôlant la vitesse, la concentration de la solution, le traitement thermique et le nombre de couches déposées.

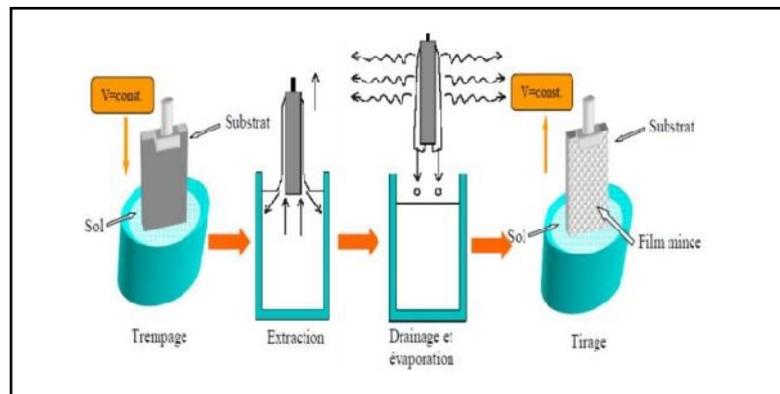


Figure II.9. Les différentes étapes de la technique Dip-Coating [44].

### III.4 Techniques de caractérisation

#### III.4.1 Caractérisation structurale

##### III.4.1.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. Très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau, elle permet la détermination des structures des échantillons étudiés.

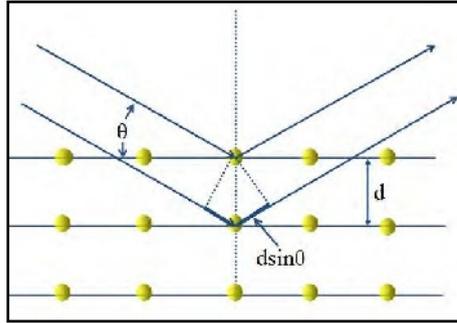
##### III.4.1.1.1 Principes de base de la mesure

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau solide, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristallites. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la figure II.10.

Dans le cadre de notre travail la source des rayons X est une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{Cu}_{K\alpha}} = 1,5406 \text{ \AA}$ ) alimentée par un générateur de tension-courant de 40 kV – 30 mA. Les mesures sont effectuées sous un angle d'attaque de  $0.54^\circ$ , un pas angulaire de  $0.017^\circ$  avec un temps d'acquisition de 0.05s. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle angulaire de  $2\theta = 20^\circ$  à  $2\theta = 80^\circ$ .

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive (diffraction) sont données par la loi de Bragg [45]

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda \quad (\text{II.4})$$

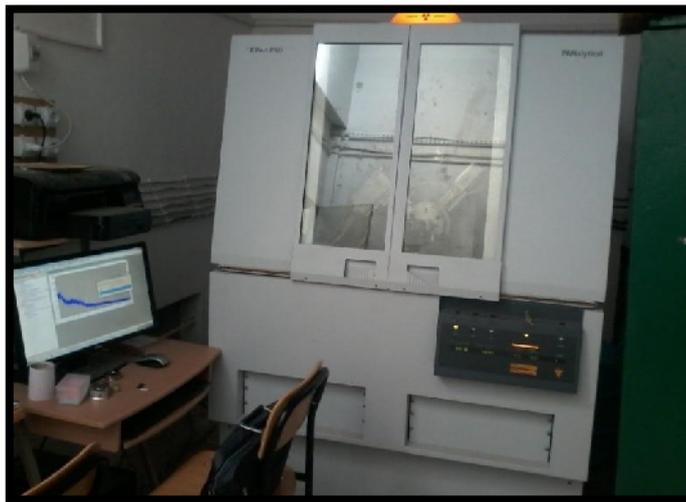


**Figure II.10 : représentation des conditions de Bragg dans un cristal.**

Où

- $d(hkl)$  représente la distance entre deux plans réticulaires  $(hkl)$  du réseau cristallin
- $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident.
- $n$  est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.
- $\theta_{hkl}$  représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Le diffractomètre utilisé dans le cadre de ce travail est de type Panalytical X'PERT PRO du Département de Physique de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1 (Figure II-11). La nature des phases présentes dans les échantillons est déterminée par la comparaison des spectres DRX expérimentaux avec ceux des références dans les bases de données (fichiers JCPDS).



**Figure II.11 : Photographie du diffractomètre Panalytical X'PERT PRO de Université des Frères Mentouri Constantine 1, Algerie).**

**III.4.1.1.2 La taille des cristallites**

Pour déterminer la taille des cristallites des différents échantillons à partir des spectres des rayons x de nos couches, on a utilisé la relation de Scherrer [46-47]:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos(\theta hkl)} \quad (II.5)$$

Où

- D est la taille des cristallites.
- $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau des rayons x.
- $\theta$  est l'angle de diffraction.
- $\beta$  est la largeur à mi-hauteur des plus intenses pics (en radians).

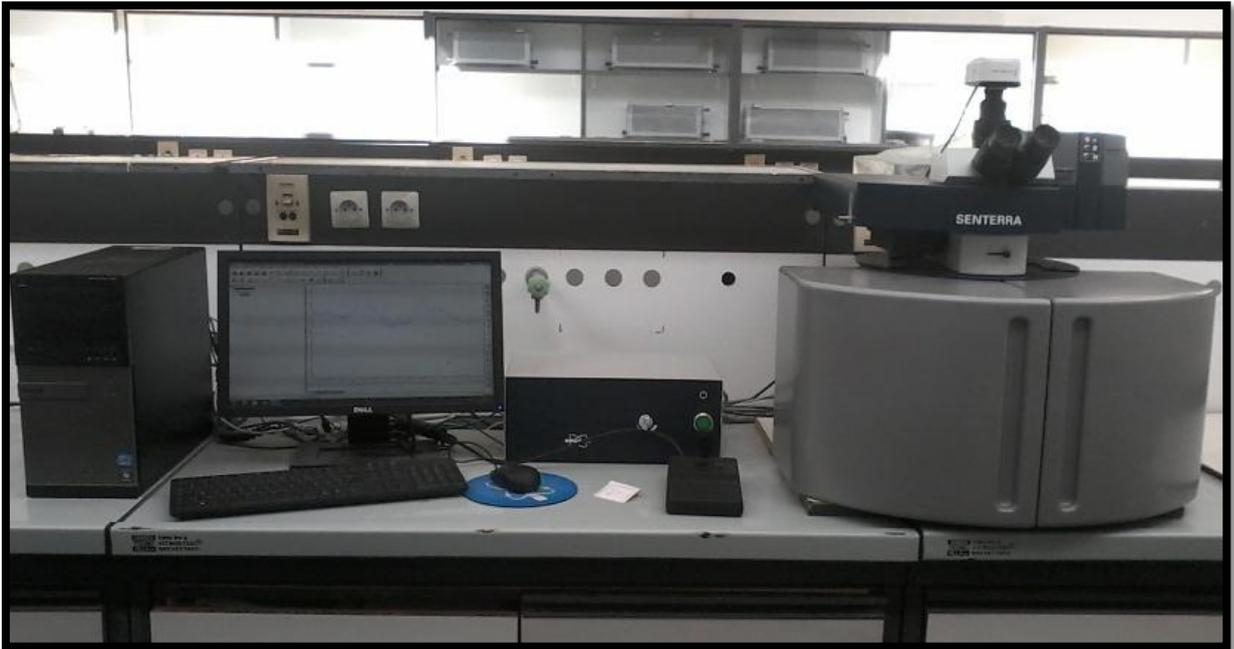
**III.4.1.2 La spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$ , une partie de la lumière est absorbée et une autre partie est diffusée  $\nu_{diff}$  soit avec la même fréquence c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente, c'est la diffusion Raman.

Si

- $\nu_{diff} < \nu_0$  c'est la diffusion Raman de Stokes.
- $\nu_{diff} > \nu_0$  c'est la diffusion Raman de anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible.

La spectroscopie  $\mu$ -Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés par exemple nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines....etc).



**Figure II-12: Photographie du Spectrophotomètre  $\mu$ -Raman Senterra de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1.**

### **III.4.2 Caractérisation morphologique**

#### **III.4.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

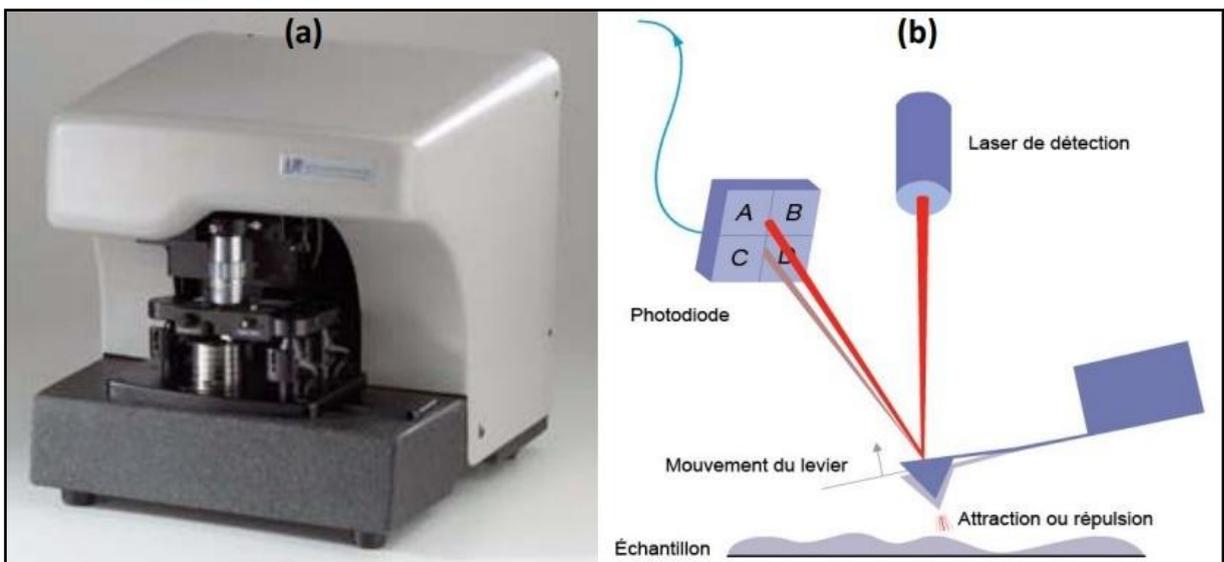
La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau fin d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. Son principe a l'avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface avec une résolution pouvant atteindre quelques nm et une très grande profondeur de champ. Il permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray). L'étude d'une image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique structurale de la surface et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale.

### III.4.2.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La conception d'un microscope à force atomique (AFM) s'appuie sur l'observation suivante : lorsque la pointe d'un tel microscope sonde une surface, les distances de travail de l'ordre de l'angström. Des forces non négligeables s'exercent entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. Un dispositif capable d'amplifier les variations locales de ces forces au cours du balayage devrait permettre une cartographie de force à l'échelle atomique, révélatrice de la topographie de surface. Le dispositif amplificateur le plus simple est un levier auquel la pointe est solidaire. C'est sur ces considérations simples qu'est née l'idée du microscope à force atomique (AFM) qui se résume à la fabrication d'un profilomètre à très haute résolution. Le succès qui a suivi la réalisation fut immédiat. Les avantages sont énormes puisque on peut analyser tout type de matériau, et le plus souvent à l'air libre (il existe maintenant des microscopes fonctionnant en ultra - vide, si l'étude l'impose).

Dans ce travail les analyses AFM de nos échantillons de ZnO ont été réalisées à l'université Ferhat Abbasde Sétif au niveau du laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN). Le type de microscope utilisé est : Pacific Nano technology, advancing Nanotechnology (Figure II.13.a)



**Figure .II.13. (a) Microscope à force atomique (AFM) utilisé [Université de Ferhat Abbas, Sétif 1]. (b) Principe de mesure d'un microscope AFM.**

Tous les microscopes à sonde locale possèdent un certain nombre de caractéristiques communes. L'appareillage (Figure. II.14) est typiquement constitué de:

- 1- Une pointe très fine permettant une mesure locale.
- 2- Un ressort de faible constante de raideur (levier) sur lequel est accrochée la pointe.
- 3- Une méthode de détection de la déflexion du ressort.
- 4- Un système mécanique permettant de déplacer l'échantillon par rapport à la pointe. Ce sont en fait des éléments piézoélectriques de haute précision qui assurent le mouvement en  $z$  et le balayage en  $x$  et  $y$  de l'échantillon.
- 5- Un système de rétroaction, soit pour maintenir la force d'interaction constante ou bien pour fixer la position de l'échantillon en  $z$ . C'est une boucle d'asservissement.
- 6- Une isolation des vibrations extérieures. L'appareillage peut être suspendu par des ressorts ou posé sur un socle en caoutchouc. Un autre moyen d'isoler le microscope des vibrations du bâtiment est de le placer sur une table montée sur coussins d'air.
- 7- Un ordinateur pour acquérir les mesures et les convertir en images.

## 7. Principe de la microscopie à force atomique

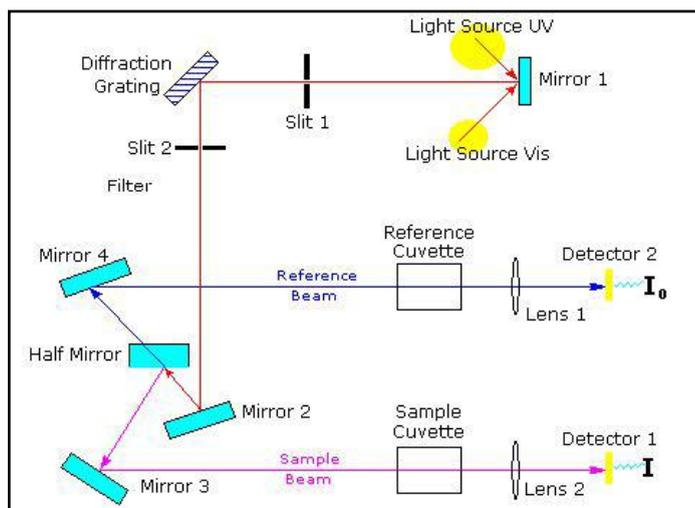
La microscopie à force atomique est l'une des méthodes les plus performantes pour mesurer les reliefs d'une surface et fournir une topographie tridimensionnelle. La mesure est effectuée par simple effleurement d'une pointe très fine (jusqu'à 10 nm de rayon) qui balaye la surface du matériau. Son principe repose sur la détection des forces d'interactions atomiques s'exerçant entre la surface de l'échantillon et la pointe (figure II.13.b). Cette dernière est reliée à un levier flexible dont les déviations, sous l'effet des interactions pointe-surface, sont analysées par un ordinateur qui fournit alors une image de la surface. On peut observer des systèmes très petits (une dizaine de nanomètres). Le contact de la pointe est suffisamment léger pour ne pas endommager le matériau analysé [47].

### III.4.3 Caractérisation Optique

#### III.4.3.1 La spectroscopie UV-Visible

Cette méthode est une technique de caractérisation optique non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe de

spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'onde et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence (Figure II-14).



**Figure II.14 : Schéma de principe d'une spectrophotométrie à double faisceau**

Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission. A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (*le gap*) et les indices optiques. Les courbes expérimentales de transmission et d'absorption et réflexion sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (3101PC- SHIMADZU) à double faisceau sur la gamme de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet ( $\lambda=190\text{nm}$ ) au proche infra rouge ( $\lambda=3200\text{ nm}$ ). Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel UVPC (Figure II.15).

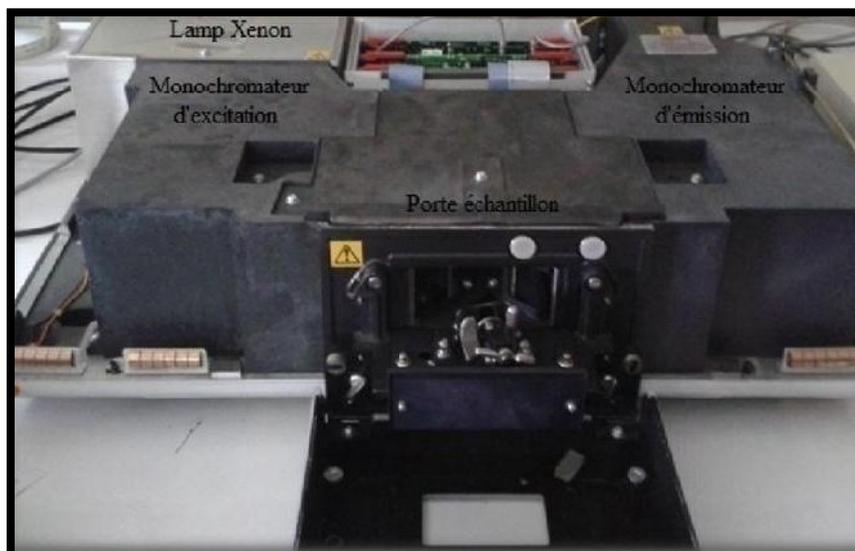


**Figure II.15 : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible Shimadzu type UV3101 PC, de l'Université des Frères Mentouri-Constantine 1**

### III.4.3.2 Spectroscopie de photoluminescence

C'est une technique largement utilisée pour la caractérisation des matériaux semi-conducteurs. Son principe de fonctionnement est simple. On excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement monochromatique (laser) et l'on détecte la lumière émise par cette substance. Généralement l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation.

La spectroscopie de luminescence est une autre technique utilisée pour l'étude de nos couches minces de ZnO pures et dopées Co. Elle consiste à mesurer principalement les spectres d'excitation et d'émission de luminescence. Ces mesures ont été faites à l'aide du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS50B (figure II.16.), piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL WinLab. Nous avons effectué nos expériences au département de laser du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).



**Figure II.16. Photographie du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B.**

#### III.4.3.2.1 Principe du spectromètre de photoluminescence

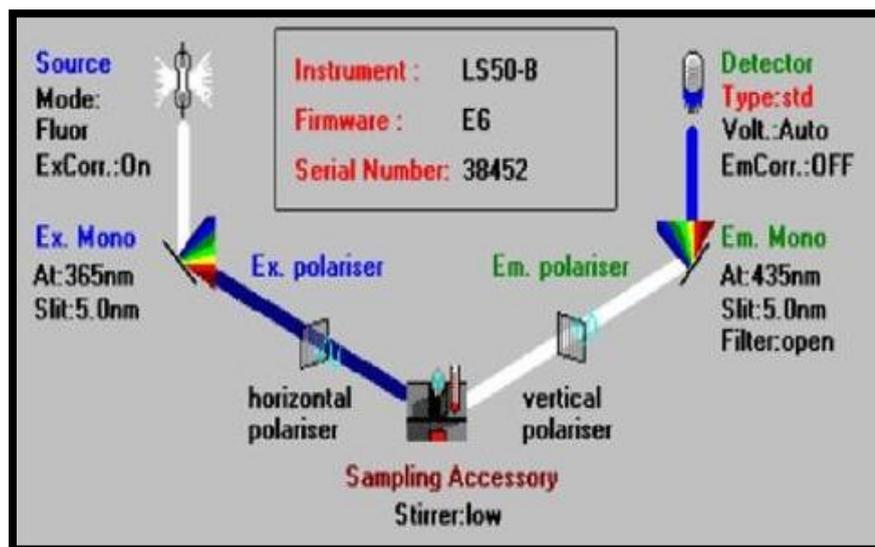
On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultra violet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photo - luminescence), des rayons X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

Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases: l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à deux types d'émission lumineuse:

La fluorescence lors que l'émission suit presque instantanément l'excitation ( $\tau$  de l'ordre de  $10^{-8}$ s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long ( $\tau$  pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours).

Le schéma optique de l'appareil est illustré sur la figure II.17. La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est

de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photo diode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente (beam splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur de l'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur.



**Figure II.17. Différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL Winlab.**

L'intensité du faisceau exciteur, nécessaire à la détermination du rendement quantique  $\eta$ , est mesurée à l'aide de la photo diode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital. Des circuits électroniques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le micro-ordinateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Winlab. Avant d'effectuer les mesures, les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage du spectre et le temps de réponse de l'appareil l'âge sont ajuster. La résolution spectrale dépend de la largeur des fentes. Elle augmente lors que la largeur des fentes diminue. Cependant, pour des fentes très étroites, une faible quantité d'énergie atteint le photomultiplicateur et le bruit peut altérer la qualité spectrale.

### III.4.3.2 Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence

Le spectre d'émission (ou spectre de luminescence) est la variation de l'intensité de l'émission (contenue dans un intervalle unitaire de longueur d'onde) en fonction de la longueur d'onde de cette émission. Lors de la mesure de ce spectre, la longueur d'onde du rayonnement excitateur doit être fixe. Pour mesurer le spectre d'émission, on commence par fixer la longueur d'onde excitatrice désirée à l'aide du monochromateur d'excitation et on effectue un balayage dans le domaine spectral qui nous intéresse au moyen du monochromateur d'émission. On mesure le spectre d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission et en effectuant un balayage à l'aide du monochromateur d'excitation. L'appareil utilisé permet de couvrir un domaine spectral large s'étendant de 200 nm à 900nm. Le logiciel de fonctionnement de l'appareil permet de régler de nombreux paramètres intervenant lors des mesures: la vitesse de balayage, les largeurs des fentes des monochromateurs sont 2,5, 5,10 nm et la tension du photomultiplicateur...etc. Ce spectromètre est doté d'un accessoire qui permet de mesurer les spectres de luminescence d'échantillons de formes diverses (poudres, monocristaux, couches minces).

### III.4.4 Caractérisation électrique

On peut mesurer la résistivité par :

#### III.4.4.1 La méthode des quatre pointes

Des contacts métalliques sont déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon. Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. On applique un courant  $I$  entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et on mesure la tension  $\Delta V$  entre les deux autres points (figure II.17). On utilise cette configuration afin que la mesure ne soit pas gênée par la résistance de contact. Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe - échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes.

La résistivité est donnée par :

$$\rho = \left( \frac{\pi}{\ln 2} \right) d R_i \quad (II.6)$$

Sachant que

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{i=10} R_i}{10} \quad (II.7)$$

Avec

- R est la résistance moyenne carrée.
- d est l'épaisseur de la couche.

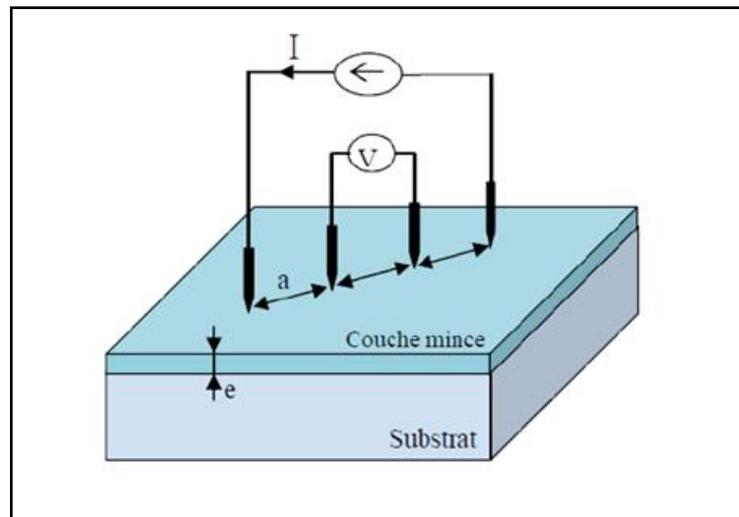


Figure II.18: Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes

**III.5 Conclusion**

Dans ce chapitre, Nous avons présenté les produits chimiques utilisés, le protocole de préparation des échantillons des couches minces de ZnO pures et dopées au cobalt et aussi codopées aluminium/cobalt avec différentes concentrations de cobalt. Les couches de ZnO sont obtenues par la méthode sol-gel et déposées par la technique dip - coating sur des substrats en verre. Afin d'étudier les différentes propriétés physiques de nos couches, différentes techniques d'analyse ont été utilisées telles que DRX, MEB, AFM, UV- Visible, Photoluminescence et conductivité électrique.

**References**

- [1] Z. L. Wang, Y. Lui, Z. Zhang, « *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials* », Synthesis, Kluwer Academic/Plenum Publishers, USA, 1(2002).
- [2] T. Dedova, I.O. Acik, M. Krunk, V. Mikli, O. Volobujeva, A. Mere, « Effect of substrate morphology on the nucleation and growth of ZnO nanorods prepared by spray pyrolysis », *Thin Solid Films*, 520 (2012) 4650.
- [3] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, « Structural and morphological evolution of ZnO cluster films prepared by the ultrasonic irradiation assisted solution route », *Thin Solid Films*, 484 (2005) 160.
- [4] N. Kaneva, I. Stambolova, V. Blaskov, Y. Dimitriev, A. Bojinova, C. Dushkin, « A comparative study on the photocatalytic efficiency of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis and sol-gel method », *Surf. Coat. Technol.*, 207 (2012) 5.
- [5] G. Ferblantier, A. Foucaran, CEM2-CNRS, Université Montpellier II, France, (2002).
- [6] J. Ebelmen, « Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether », *Ann. Chim. Phys, Sér.*, 57 (1846) 319.
- [7] K. Bouzid, « élaboration et caractérisation de couche minces ZnO par pyrolyse pulvérisation par ultrasons et applications », Université Kasdi Merbah-Ouargla, (2012).
- [8] F. Collingnon, *Cahier technologique sol-gel*, Centre de ressources technologiques en chimie. Belgium, 2008
- [9] E. Appert-Botzung, « Nanocristaux organiques inclus dans des couches minces sol-gel », Grenoble, (2003).
- [10] C.J. Brinker and G.W. Scherer, « *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* », Boston : Academic Press, 1 edition ed, May 1990.
- [11] O. Tari, Thèse de Doctorat, Université de Naples Federico II, Italie (2013).
- [12] J.P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Lévy et J.-P. Galaup. *Images de la Physique*, 44 (1998).
- [13] D.B. Wolfe, J.C. Love, K.E. Paul, M.L. Chabinyc, G.M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.*, 80(2002) 222.
- [14] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, *Analytica Chimica Acta*, 71 (1999) 388.
- [15] C. Kittel, « *Introduction to solid state physics* », New York, (1961).
- [16] C.J. Brinker, G.W. Scherer, « *Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol-gel Processing* », Academic press, San Diego, (1990).

- [17] E. Bescher, J.D. Machenzie, « Sol-Gel coating for the protection of brass and bronze », *Journal of sol-gel sciences and technology*, 36 (2003) 1223.
- [18] J. Livage, « *Solid State Chemistry* », 64 (1986) 322.
- [19] J. Livage, « *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* », New York, 8 (1994) 3836.
- [20] A. Langrage, « *Condensation* », *Technique de l'ingénieur, traité d'électronique*.
- [21] D.C. Bradley: *Nature*, 182 (1958) 1211.
- [22] N. Iwata, K. Yamaguchi, T.B. Nishimura, K. Takemura, Y. Miyasaka, « Li-ion battery operated power amplifier MMICs utilizing SrTiO<sub>3</sub> capacitors and hetero junction FETs for PDC and CDMA celular phones », *solid state electronics*, 43 (1999) 747.
- [23] J. Bernard, D. Howvet, J. El Fallah, J.M. Haussonne « Effect of hygrometry on dielectric materials », *journal of the European ceramic society*, 24 (2004) 1509.
- [24] J. Ravez, « Les diélectriques de type pérovskite pour condensateurs céramique », *l'actualité chimique*, 9 (1986) 3.
- [25] A. C. Pierre, « *Introduction au procédés sol-gel* », édition SEPTIMA, Paris, 1992.
- [26] S.G. Lu, K. Li, H.L.W. Chan, C.L. Choy, « Dielectric properties of titanate based ceramic capacitors using electroless Ni as contact electrodes », *Materials chemistry and physics*, 88 (2004) 113.
- [27] J. Gomez, O. Tigli, *J. Mater. Sci*, 48 (2013) 612.
- [28] Z.L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter*, 16 (2004) 829.
- [29] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*, Academic Press, (1990).
- [30] G. Westin, « A study of sol-gel preparation of M-Sb oxides via bimetallic alkoxides or mixed acetate-alkoxides routes », *Doctoral Dissertation in Inorganic chemistry*, Arrhenius Laboratory, Stockholm University: Stockholm, (1994).
- [31] M. Bathat, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 1992.
- [32] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem*, 7 (1997) 859.
- [33] S. Rabaste, « Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nanocristaux semi-conducteurs de CdSe », thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1, 2003.
- [34] M. T. Duffy, W. Kern, *RCA review A*, 25 (1970) 754.

- [35] L. Znaidi, T. Touam, D. Vrel, N. Souded, S. Ben Yahia, O. Brinza, A. Fischer, A. Boudrioua, « ZnO Thin Films Synthesized by Sol–Gel Process for Photonic Applications », 121 (2012) 165.
- [36] N. Baydogan, O. Ozdemir, H. Cimenoglu, « The improvement in the electrical properties of nano spherical ZnO:Al thin film exposed to irradiation using a Co-60 radioisotope », Radiation Physics and Chemistry, 89 (2013) 20.
- [37] B. Rahal, B. Boudine, A.R. Khantoul, M. Sebais, O. Halimi, « Colloidal synthesis of nanostructured pure ZnO and Cd doped ZnO thin films and their characterization », 127 (2018) 6813.
- [38] M.R. Alfaro Cruz, G. Ortega Zarzosa, G. Martínez Castañón, J.R. Martinez, « Characterization of ZnO threads obtained using dip coating method at room temperature », Materials Letters, 78 (2012) 159.
- [39] A. Jain, P. Sagar, R.M. Mehra, « Band gap widening and narrowing in moderately and heavily doped n-ZnO films », Solid-State Electronics, 50 (2006) 1420.
- [40] J. Wang, Q. Yang, Z. Zhuangzhi, G. Jing, L. Maolin, Z. Ying. Smart, Materials and Structures, 16 (2007) 2673.
- [41] L. Yaoming, X. Linhua, L. Xiangyin, S. Xingquan, W. Ailin, Appl Surf Sci, 256 (2010) 4543.
- [42] Y. S. Hoon, L. Dan, S. Dongna, P. Minseo, K. Dong-Joo, Materials Science, 43 (2008) 6177.
- [43] O. Boussoum, « Etude de l'effet d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium », Mémoire de Magister, Université Tizi-Ouzou, 2011.
- [44] A.R. Benmezdad, Memoire de Master, Université Mentouri Constantine, 2012.
- [45] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett, 78 (2001) 1583.
- [46] L. A. Goodman, RCA Rev, 35 (1974) 613.
- [47] A.A. Davydov, A.A. Glebkin, S.S.S.R. Izv Akad Nauk, Neorg. Mater, 8 (1972) 883.

## **Chapitre III**

---

Caractérisation des échantillons élaborés

---

## I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats de notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) non dopées et dopées par le Cobalt et déposées par la technique de dip-coating. Nous avons fixé la température de recuit et varié la concentration des dopants utilisés. L'influence de ces concentrations sur les propriétés structurales, optiques et électriques a été étudiée.

## II. Caractérisation structurale des couches minces élaborées

### II.1 Diffraction des RX

#### II.1.1 Les couches minces de ZnO non dopées

La figure III-1 représente le diagramme DRX d'une couche mince de ZnO pure. On observe huit pics de diffractions situés à  $31.56^\circ$ ,  $34.22^\circ$ ,  $36.04^\circ$ ,  $47.29^\circ$ ,  $56.43^\circ$ ,  $62.71^\circ$ ,  $67.78^\circ$  et  $68.90^\circ$ . Ces pics correspondent respectivement aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) et (112) de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO [1]. Ces pics confirment le caractère polycristallin c'est-à-dire des couches composées de grains orientés selon diverses directions cristallographiques. Nous avons observé une orientation préférentielle selon la direction [002], mais l'intensité des pics selon les deux directions : [100] et [101] sont inférieures par rapport à la direction [002].

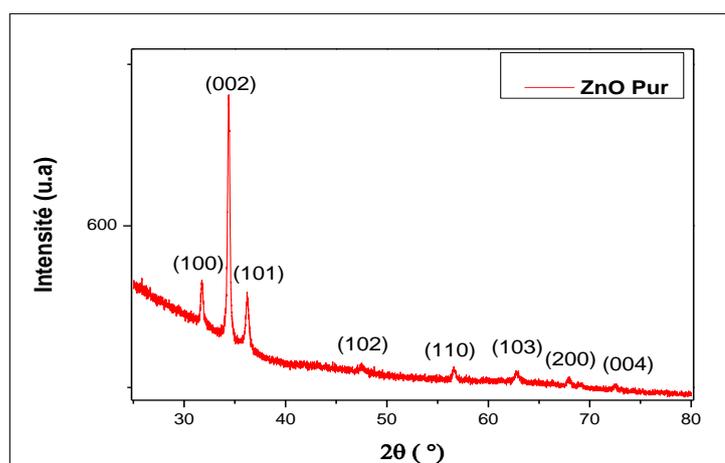


Figure III.1 : Diagramme DRX d'une couche mince de ZnO pure.

Le pic relatif à l'orientation [002] est plus intense, parce que le plan (002) qui est parallèle à l'axe  $c$  donc normal à la surface libre de l'échantillon est le plan qui exige la plus faible énergie de formation [2].

Les pics de diffraction sont facilement indexés sur la base de la structure hexagonale de ZnO (P63/mc,  $a = 3.249 \text{ \AA}$ , et  $c = 5.206 \text{ \AA}$ , JCPDS 36-1451)[3-4].

Ce même résultat a été rapporté par d'autres chercheurs (Card. JCPDS N° 036-1451[3], (Figure III.2).

<u>Name and formula</u>		<u>Peak list</u>						
Reference code:	00-036-1451	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
Mineral name:	Zincite, syn	1	1	0	0	2,81430	31,770	57,0
Common name:	chinese white	2	0	0	2	2,60332	34,422	44,0
PDF index name:	Zinc Oxide	3	1	0	1	2,47592	36,253	100,0
Empirical formula:	OZn	4	1	0	2	1,91114	47,539	23,0
Chemical formula:	ZnO	5	1	1	0	1,62472	56,603	32,0
		6	1	0	3	1,47712	62,864	29,0
		7	2	0	0	1,40715	66,380	4,0
		8	1	1	2	1,37818	67,963	23,0
		9	2	0	1	1,35825	69,100	11,0
<u>Crystallographic parameters</u>		10	0	0	4	1,30174	72,562	2,0
Crystal system:	Hexagonal	11	2	0	2	1,23801	76,955	4,0
Space group:	P63mc	12	1	0	4	1,18162	81,370	1,0
Space group number:	186	13	2	0	3	1,09312	89,607	7,0
a (Å):	3,2498	14	2	1	0	1,06384	92,784	3,0
b (Å):	3,2498	15	2	1	1	1,04226	95,304	6,0
c (Å):	5,2066	16	1	1	4	1,01595	98,613	4,0
Alpha (°):	90,0000	17	2	1	2	0,98464	102,946	2,0
Beta (°):	90,0000	18	1	0	5	0,97663	104,134	5,0
Gamma (°):	120,0000	19	2	0	4	0,95561	107,430	1,0
		20	3	0	0	0,93812	110,392	3,0
		21	2	1	3	0,90694	116,279	8,0
		22	3	0	2	0,88256	121,572	4,0
		23	0	0	6	0,86768	125,188	1,0
		24	2	0	5	0,83703	133,932	3,0
		25	1	0	6	0,82928	136,521	1,0

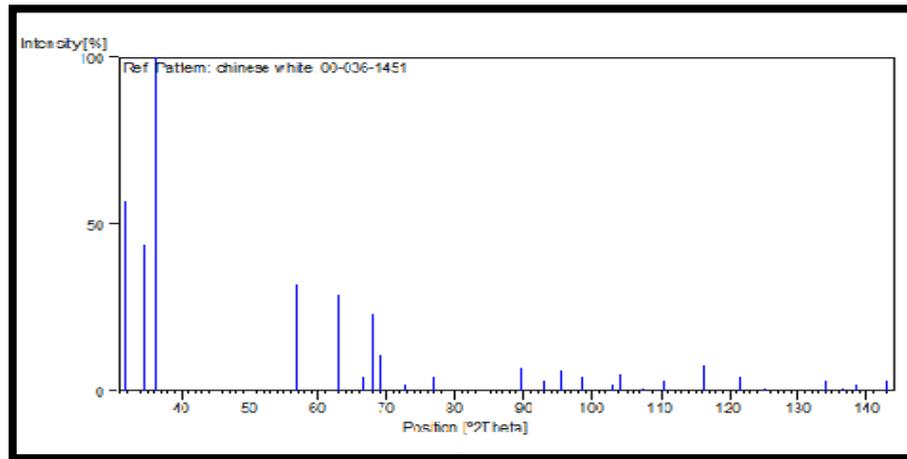


Figure III.2. Fiche JCPDS de ZnO N0 36-1451

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites. Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction. Ces paramètres peuvent être calculés en utilisant les équations suivantes :

**II.1.1.1 Calcul des paramètres a et c**

Les paramètres de maille désignent la dimension d’une maille élémentaire. Dans le cas d’une structure hexagonale comme le ZnO, on s’intéresse à deux paramètres **a** et **c** (figure I.6). Les paramètres de maille (a et c) des couches minces sont calculés en utilisant les deux formules suivantes [5-6]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{la}{c}\right)^2}} \dots\dots\dots (III - 1)$$

$$\sin(\theta_{hkl}) = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \dots\dots\dots (III - 2)$$

Où

- $\theta$  est l'angle de diffraction.
- $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident : Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).
- $d_{hkl}$  est la distance inter-reticulaire et h, k, l sont les indices de Miller.

A partir des deux relations précédentes, on peut déterminer les deux paramètres (a et c) en prenant les deux positions de pics (100) et (002), on trouve

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

$$c = \frac{\lambda}{\sin(\theta_{002})} \dots\dots\dots(III - 4)$$

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

$$a = 3.27 \text{ \AA} \text{ et } c = 5.23 \text{ \AA}$$

**II.1.1.2 Calcul de la taille des cristallites**

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer les tailles des cristallites. Nous avons estimé les tailles des cristallites en utilisant la formule de Scherrer[7-9] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (III - 5)$$

Où

D : la taille des cristallites.

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de RX, qui correspond à la raie  $K\alpha$  du Cu, vaut 1,5406 Å.

$\beta$ : la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction et exprimée en radian (en anglais full width at half maximum FWHM).

$\theta$  : l'angle de diffraction de bragg pour chaque pic de diffraction.

Les valeurs moyennes des diamètres trouvés sont :

Tableau III.1: Positions des pics et tailles des cristallites de la couche de ZnO pure.

2θ (°)	FWMH (°)	(hkl)	D(nm)
31,77	0.19	(100)	43.49
34,37	0.07	(002)	118.85
36,22	0.22	(101)	36.13
47,54	0.50	(102)	17.37
56,58	0.25	(110)	36.10
62,74	0.38	(103)	24.50
67,97	0.38	(200)	25.23
72,53	0.38	(004)	25.94

**II.1.1.3 Calcul des contraintes :**

Les contraintes internes (C) peuvent être calculées à partir des formules suivantes [10].

$$C = \left( 2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right) e_{zz} \dots\dots\dots(III - 6)$$

Avec:  $C_{33}^{couche} = \frac{0.99C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4}$

$$e_{zz} = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

Où :

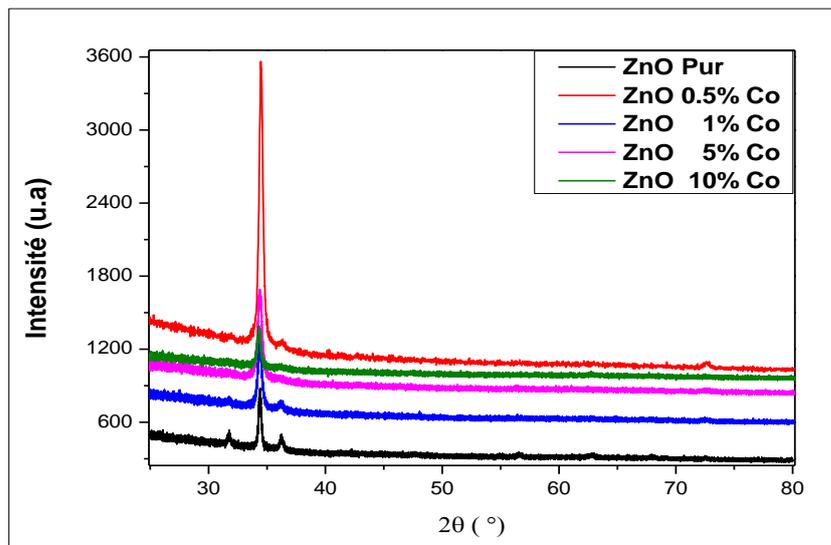
Cij sont les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes [11-12] :

C<sub>11</sub>= 209.7GPa, C<sub>12</sub> = 121.1GPa, C<sub>13</sub> = 105.1 GPa, C<sub>33</sub> = 210.9GPa et C<sub>0</sub>= 5.20661 A°.

**II.1.2 Les couches minces de ZnO dopées au Cobalt (Co)**

La figure III.3. montre la superposition des diffractogrammes de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO pures et dopées par différentes concentrations de Co (0, 0.5, 1, 5 et 10% en poids) et déposées sur des substrats en verre. On observe que pour ZnO dopée Co, toutes les couches obtenues ont une structure hexagonale wurtzite et d'une

orientation préférentielle suivant l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat. En effet, tous les spectres de nos films présentent le même pic dominant (002), et aucun autre pic correspondant aux oxydes de Cobalt n'a été enregistré [13-14]. Ce résultat confirme l'incorporation substitutionnelles des ions de Cobalt ( $\text{Co}^{+2}$ ) dans les sites de Zinc ( $\text{Zn}^{+2}$ ) [15].



**Figure III.3. Superposition des Diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0, 0.5, 1, 5 et 10% en poids).**

Le tableau III. 2 présente les estimations des tailles moyennes des cristallites pour les cinq échantillons, il donne également les valeurs calculées des micro-contraintes  $\sigma$  suivant l'axe (c) ainsi que les paramètres de maille a et c.

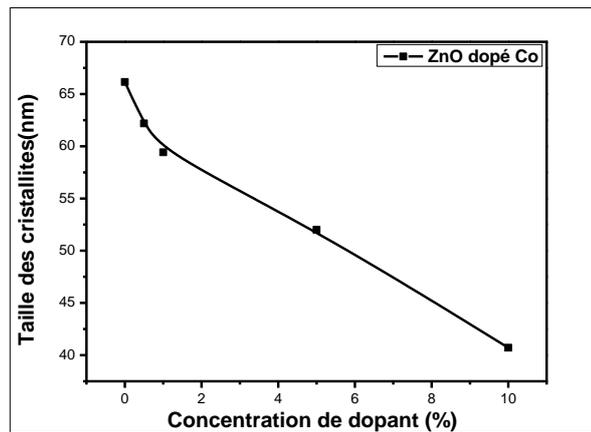
Tableau III.2. Valeurs des tailles des cristallites des nanostructures de ZnO dopé par différentes concentrations de Co (0, 0.5, 1, 5 et 10% en poids).

Echantillon	Phase	2θ (°)	FWHM	hkl	d <sub>hkl</sub> (Å)	D(nm)	D <sub>moy</sub> (nm)
ZnO 0%Co	ZnO	31.77	0.19	100	2.81	43,49	66.16
		34.37	0.07	002	2.61	118,85	
		36.22	0.22	101	2.48	36,13	
ZnO0.5%Co	ZnO	34.45	0.08	002	2.60	104,02	62.19
		36.35	0.41	101	2.47	20,40	
ZnO 1%Co	ZnO	34.36	0.14	002	2.60	59.42	59.42
ZnO5%Co	ZnO	34.30	0.16	002	2.61	52,00	52.00
ZnO 10%Co	ZnO	34.32	0.14	002	2.61	59,42	40.71
		36.11	0.38	101	2.49	22,00	

Tableau III.3. Paramètres de maille et contraintes exercées sur les cristallites de ZnO.

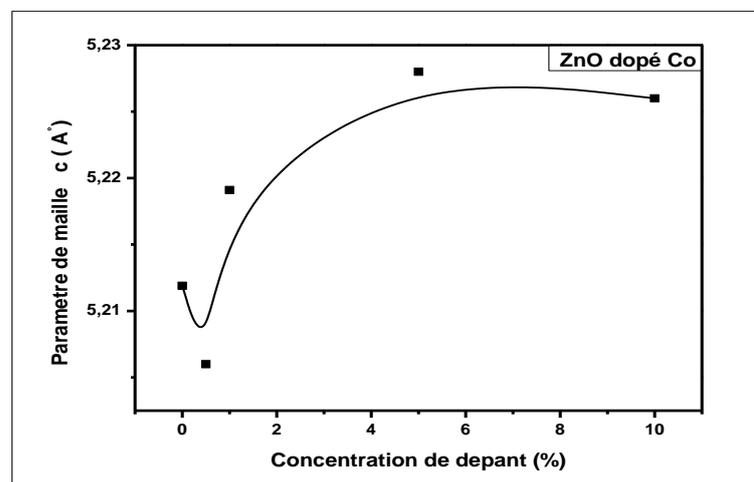
Echantillon	a (Å)	c (Å)	e <sub>zz</sub>	C <sub>33</sub> film	σ(GPa)
ZnO 0%Co	3.25	5.21	- 0.00102	207.942	-0.4532
ZnO 0.5%Co	-	5.21	+0.00116	208.910	-0.5190
ZnO 1%Co	-	5.22	- 0.00240	206.916	1.0586
ZnO 5%Co	-	5.23	-0.00414	205.704	+1.8102
ZnO 10%Co	-	5.23	-0.00372	202.671	+1.5911

Sur la figure III.4 nous avons rapporté la variation de la taille moyenne des cristallites de ZnO en fonction des pourcentages du dopage par le cobalt (0, 0.5, 1, 5 et 10%). Nous avons observé une réduction de la taille des cristallites de 66.16 à 40.71 nm avec l'augmentation de la concentration de dopage en cobalt de 0 % jusqu'à 10%.



**Figure III.4. Variation de la taille des cristallites des couches minces de ZnO dopées En fonction de la concentration de dopage en cobalt (0, 0.5, 1, 5 et 10%).**

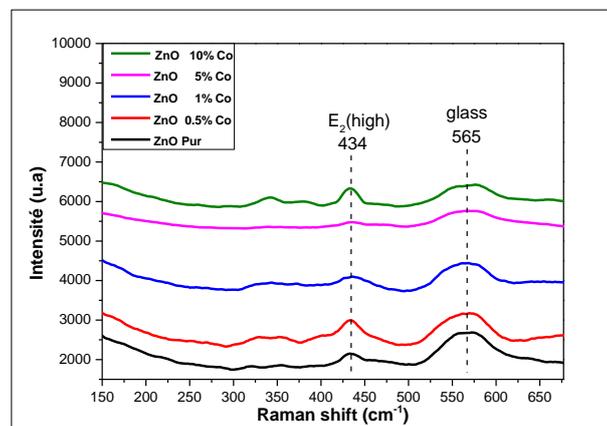
Sur la figure III.5 nous avons observé l'évolution du paramètre de maille  $c$  (Å) des couches minces de ZnO pures et dopées au Co. Nous avons observé une réduction du paramètre de la maille  $c$  de 0% à 0.5% puis une augmentation jusqu'à 5% à 5.23Å et finalement une diminution vers 5.22Å pour 10% de Co



**Figure III.5. Evolution du paramètre de maille  $c$ (Å) des couches minces de ZnO Dopées par différentes concentrations de Co (0,0.5, 1, 5 et 10% en poids).**

## II.2 Spectroscopie Raman

Les spectres de diffusion Raman obtenus avec les échantillons de ZnO dopés Co sont tous identiques et ne diffèrent que par le niveau de leurs intensités relatives (Figure III-6). Ils présentent ainsi tous un seul pic de Raman vers  $434\text{ cm}^{-1}$  dû au mode de vibration  $E_2$  (High), qui est rattaché à la vibration du sous réseau d'atomes d'oxygène dans le cristal du ZnO. Ce mode de vibration est observé dans la structure wurtzite de ZnO [16-17]. Ainsi que, pour tous les échantillons, il y a un mode vibrationnel à environ  $564\text{ cm}^{-1}$  dû au substrat de verre [18-19]. Ce mode a une intensité faible pour les couches de ZnO dopées à haute concentration de cobalt (1 et 5% de Co).



**Figure III.6. Spectres de diffusion Raman sur les couches minces De ZnO pures et dopées Co.**

## III. Caractérisation Morphologique

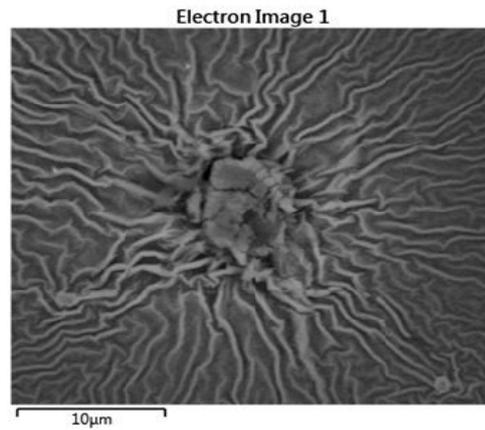
### III.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des échantillons nanostructurés a été étudiée par la technique de la microscopie électronique à balayage (MEB). Les images des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0, 0.5, 1, 5 et 10% en poids), obtenues par la voie sol-gel et déposées par dip-coating, sont illustrées par la figure III.7.

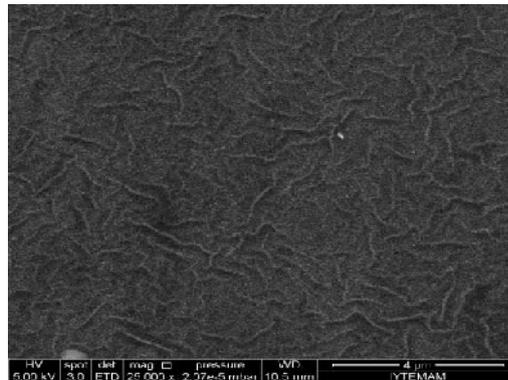
Ces images indiquent que les couches sont de structure granulaire dont les grains sont très petits et nanométriques. On remarque aussi la présence d'îlots à la surface de

tous les échantillons purs et dopés au cobalt, ces derniers se développent avec l'augmentation du taux de dopage en structures de directions aléatoires, jusqu'à avoir la capacité de former des rides (figure IV.6.a, b, d) et une structure de type granulaire (figure IV.6.c,e).

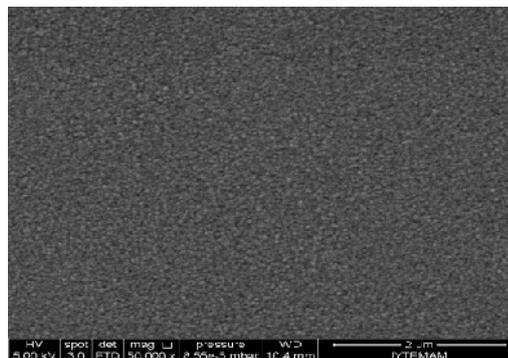
a- ZnO 0 % Co

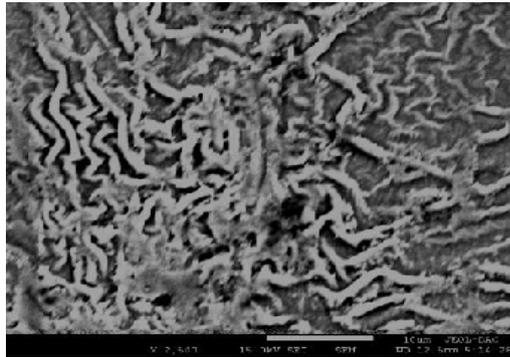
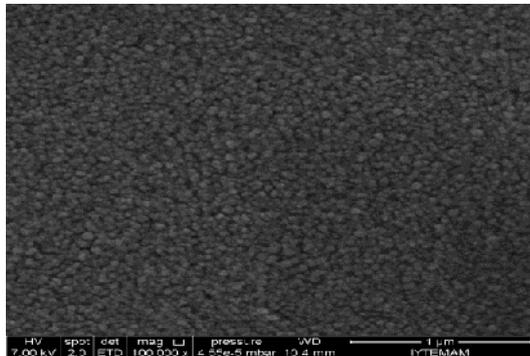


b- ZnO 0,5 % Co



c- ZnO 1% Co



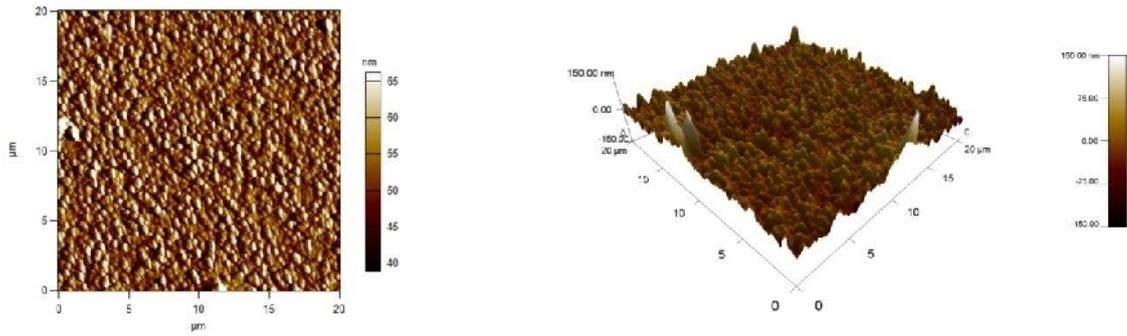
d- ZnO 5 % Coe- ZnO 10 % Co

**Figure III.7. Morphologie des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co ( 0 , 0.5 , 1 , 5 et 10 % en poids).**

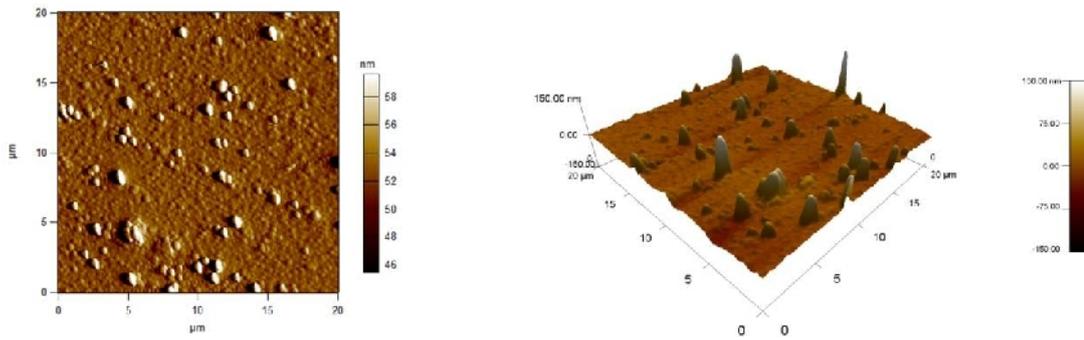
**III.2 Microscopie à force atomique (AFM):**

La figure III.8 représente les images de la microscopie à force atomique à 2D et 3D des couches minces de ZnO pures et dopées par différentes concentrations de Co (0.5, 1, 5 et 10% en poids). Sur ces images, on remarque que les tailles des cristallites formant nos couches sont nanométriques. On peut noter également que l'accroissement du dopage par le cobalt provoque la diminution de la taille des cristallites (nanocristallites).

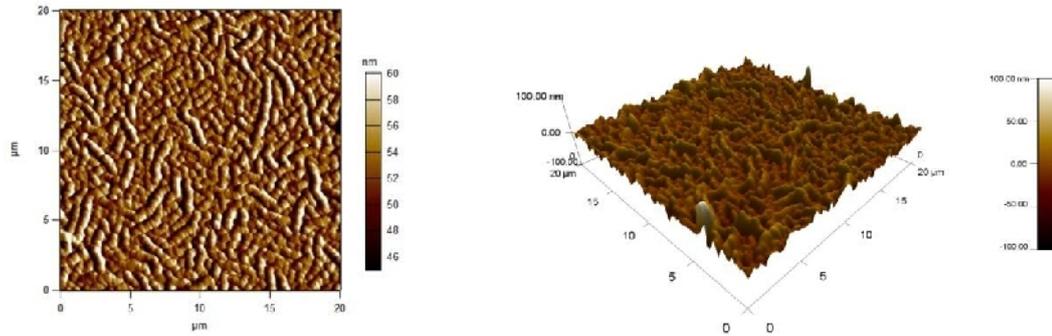
a- ZnO 0 % Co



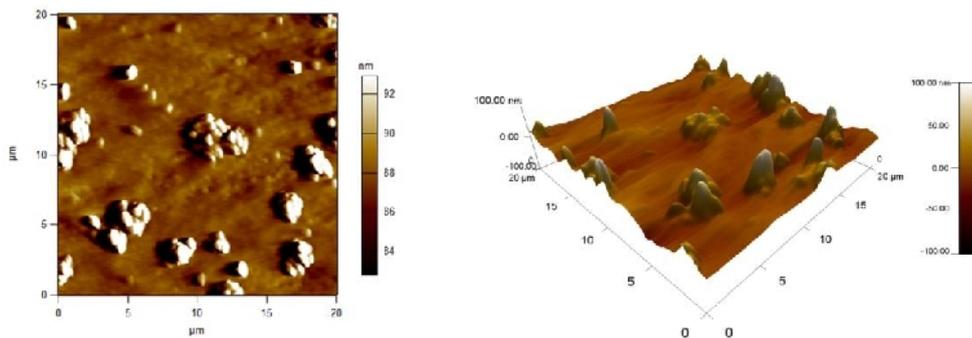
b- ZnO 0,5 % Co

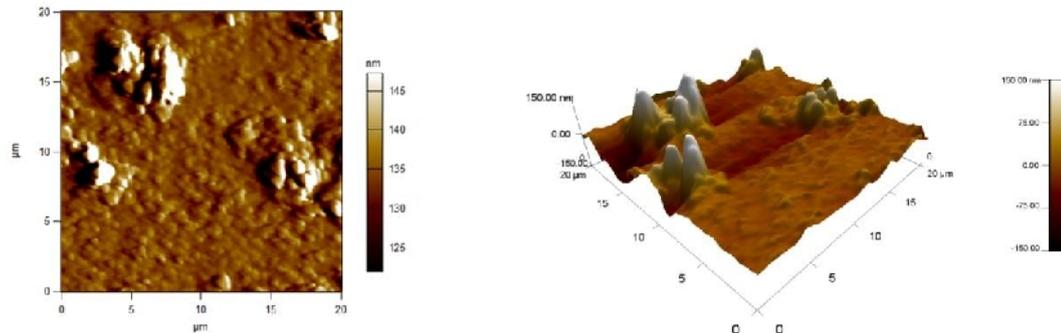


c- ZnO 1 % Co



d- ZnO 5 % Co



e- ZnO 10 % Co

**Figure.III.8. Morphologie des couches minces de ZnO, en deux et trois dimensions pour différents taux de la concentration de cobalt (0, 0.5, 1, 5 et 10 %).**

Les deux valeurs de la rugosité  $R_a$  et  $R_q$  (RMS) de ces couches minces augmentent au fur et à mesure que le pourcentage du cobalt augmente, elles passent de 15.4 et 20.3 nm pour ZnO pur à de 21.1 et 35.8 nm pour ZnO dopée 10%Co. Donc, un minimum de rugosité est obtenu pour un faible pourcentage du dopant Co. La rugosité de la surface d'un film est d'un grand intérêt pour certaines applications, comme exemple, le cas des cellules solaires. En effet, une surface rugueuse permet de convertir plus efficacement la diffusion de la lumière pour avoir des cellules plus performantes [15].

Les valeurs de la rugosité moyenne ( $R_a$ : Roughness average) et la rugosité minimal ( $R_q$ : Rootmean square) des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0, 0.5, 1, 5 et 10% en poids) sont représentées dans le tableau III.4:

**Tableau III.4. Rugosités des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0, 0,5, 1, 5 et 10% en poids).**

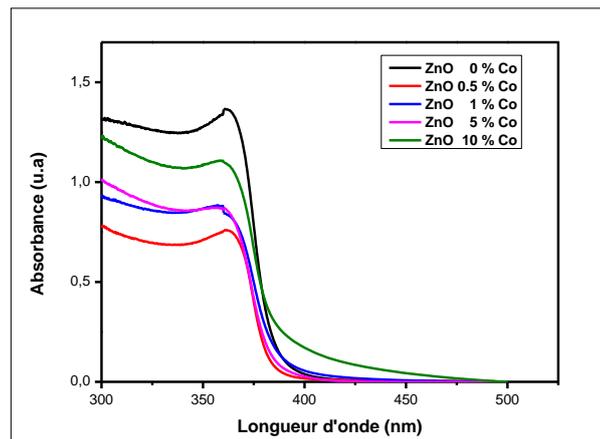
Couches minces	$R_a$ (nm)	$R_q$ (RMS) (nm)
ZnO 0% Co	15.4	20.3
ZnO 0,5% Co	17.8	24.8
ZnO 1% Co	19.1	27.2
ZnO 5% Co	20.3	31.2
ZnO 10% Co	21.1	35.4

#### IV. Caractérisations optiques et électriques des couches minces

##### IV.1 Propriétés optiques et Bande interdite:

##### IV.1.1 Absorption optique :

La figure III.9 illustre les spectres d'absorption optique des couches minces de ZnO déposés avec différentes concentrations de cobalt.



**Figure III.9. Spectres d'absorption optique des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0,0.5, 1, 5 et 10% en poids).**

Il est clairement constaté que toutes les couches de ZnO montrent une forte absorption dans le domaine des UV et ont un seuil d'absorption vers de 375nm. Il est également notable que tous les échantillons présentent un maximum d'absorption vers 350 nm.

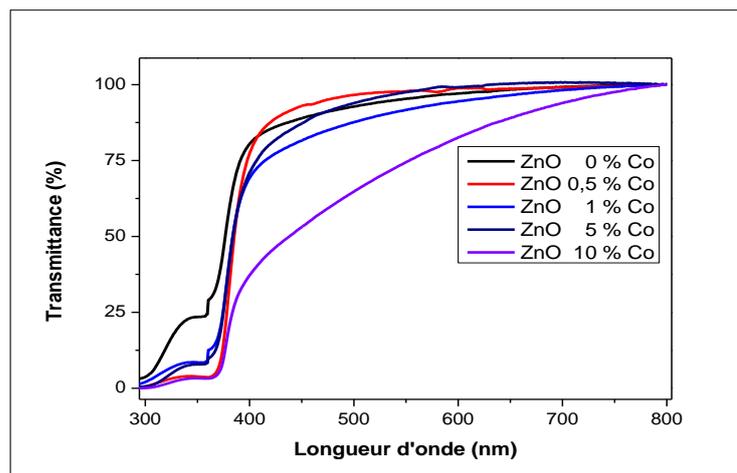
##### IV.1.2 Transmittance optique:

La caractérisation optique par la mesure de la transmission dans l'UV-Visible est réalisée dans le but de son exploitation pour le calcul du gap optique. Les courbes enregistrées représentent la variation relative de la transmission (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) dans le domaine de l'UV-visible. L'exploitation de ces courbes doit nous permettre de déterminer plusieurs caractéristiques optiques des couches minces de ZnO pures et dopées au Cobalt.

Les spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopé et de ZnO dopé au Cobalt à 0, 0.5, 1, 5 et 10% Co déposés sur des substrats de verre ont été

enregistrées en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 300 - 800 nm et sont présentés sur la figure III.10. L'allure générale des spectres est identique, ils sont composés de deux régions:

- Une région caractérisée par une forte absorption correspond à l'absorption fondamentale située à  $\lambda < 370$  nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des couches minces.
- Une région d'une grande transmittance, elle est de l'ordre de 90 à 98 % dans le visible. Cette valeur rapportée par plusieurs auteurs, confère aux couches minces de ZnO le caractère de transparence dans le visible, pour l'ensemble des couches minces sur une large gamme de longueur d'onde de 370 à 800 nm comme rapportée d'ailleurs par plusieurs auteurs.



**Figure III. 10. Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0, 0.5, 1, 5 et 10% en poids).**

**IV.1.2.1 Bande interdite**

Le gap optique des couches minces de ZnO dopées au cobalt a été estimé à partir du tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons en utilisant l'équation de Tauc [20-23]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots(III - 7)$$

Où :

- **A** est une constante
- **hν** est l'énergie des photons.
- **E<sub>g</sub>** est l'énergie de bande interdite optique.
- **n** = 1/2 pour une transition directe permise.
- **α** est le coefficient d'absorption.

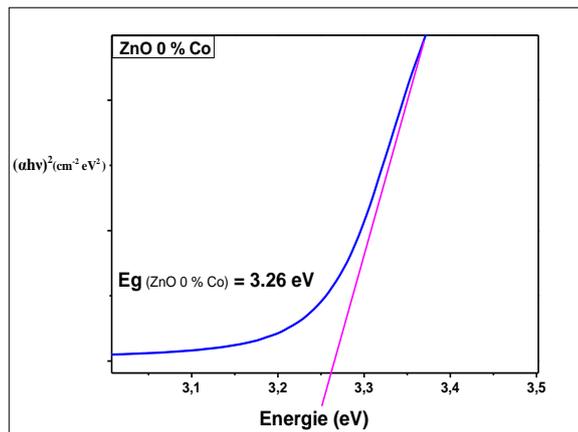
Ce dernier peut être calculé à partir de la transmittance en utilisant l'équation suivante [24-26]:

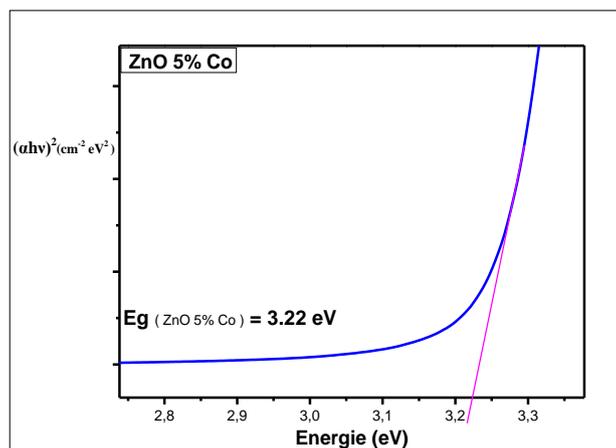
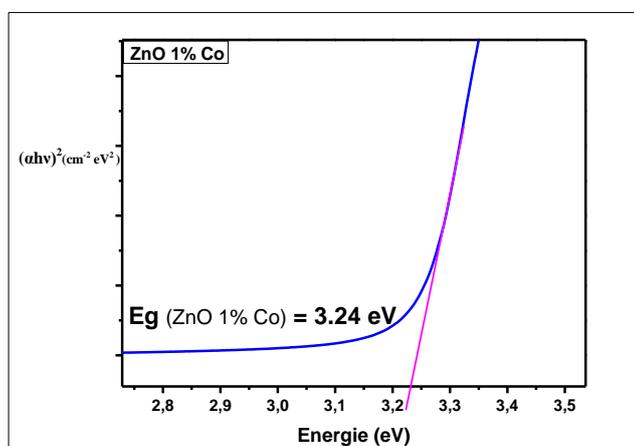
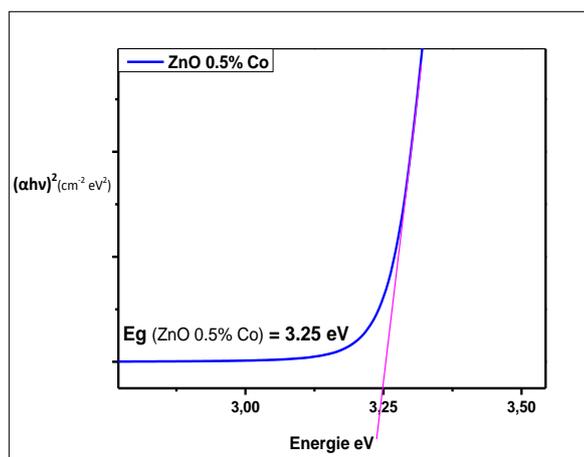
$$\alpha = -\frac{1}{d \cdot \ln T} \dots \dots \dots (III - 8)$$

Où :

- **d**: l'épaisseur des couches
- **T**: la transmission

L'énergie de l'intervalle de la bande interdite déterminée par la méthode optique est obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  vers 0 comme le montre la figure III-1.





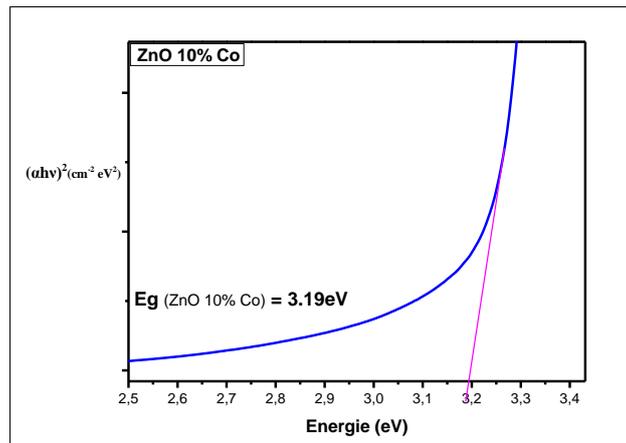


Figure III- 11. Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons ( $h\nu$ ) pour des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0,0.5, 1, 5 et 10% en poids).

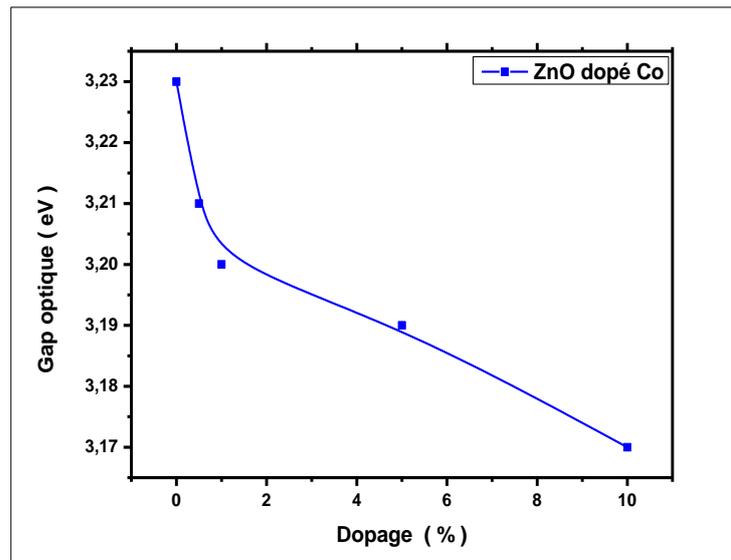
Les valeurs de l'énergie de gap des couches minces de ZnO dopées Co à 0 %, 0.5 %, 1 %, 5% et 10% sont représentées sur le tableau III.5:

Tableau III.5: L'énergie de gap des couches minces de ZnO dopées Co à 0, 0.5, 1, 5 et 10 % en poids

Echantillon	$E_g$ (eV)
ZnO : 0 % $C_o$	3.26
ZnO : 0.5 % $C_o$	3.25
ZnO : 1 % $C_o$	3.24
ZnO : 5 % $C_o$	3.22
ZnO : 10 % $C_o$	2.19

Sur la figure III.12 nous avons rapporté la variation du gap optique en fonction du pourcentage du dopage des couches minces nanostructurées de ZnO pures et dopées au Co. On note que l'énergie de la bande interdite diminue de 3,26 à 3,19 eV avec une augmentation de la concentration de cobalt de 0 jusqu'à 10 %. Cette diminution du gap peut être attribuée aux distorsions provoquées dans le réseau cristallin suite à l'introduction

d'impuretés (dopage). Lorsque la concentration du dopant augmente, le gap optique diminue de plus en plus. Cette diminution du gap avec le dopage peut s'expliquer par la création de niveaux profonds (pièges) dans la bande interdite, ce qui modifie le potentiel cristallin et induit une diminution de l'énergie de bande interdite, suite à l'augmentation du nombre d'électrons libres[25].

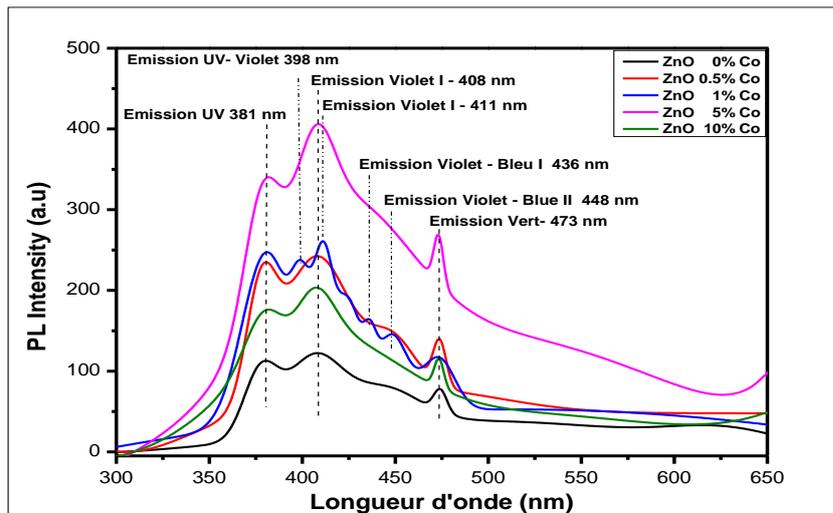


**Figure III.12. Variation du gap optique en fonction du pourcentage de cobalt des couches minces nanostructurées de ZnO pures et dopées Co**

#### IV.2 Photoluminescence (PL)

L'étude des propriétés de luminescence des couches minces nanostructurées de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0, 0.5, 1, 5 et 10% en poids) utilise la spectroscopie de photoluminescence. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B. Les spectres d'émission de luminescence à température ambiante de ces couches minces ont été obtenus dans les mêmes conditions de l'intervalle de 300 à 600 nm sous excitation d'une lampe à Xénon (250 nm). La figure III.13 montre les spectres de photoluminescence, de la série des échantillons des couches minces de ZnO pures et dopées par différents pourcentages de cobalt, obtenus en fonction des longueurs d'onde. Dans le cas général, la

photoluminescence de ZnO présente, un pic d'émission dans l'UV en raison d'une recombinaison des excitons libres et un ou plusieurs pics d'émission dans le violet, bleu et vert (la gamme spectral visible). Nous avons constaté que l'intensité d'émission de nos échantillons augmente progressivement avec l'augmentation du pourcentage du dopant (cobalt) jusqu'à 5%. Cet effet a déjà été observé par plusieurs auteurs, après elle diminue pour 10% de Cobalt.



**Figure III.13. Spectres d'émission à température ambiante des couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations de Co (0, 0.5, 1, 5 et 10% en poids).**

Tous nos échantillons présentent une émission dans l'UV à ~ 381nm (3.25 eV), qui est à l'origine de la recombinaison de l'exciton correspondant à la transition proches des bords de bande (NBE) de ZnO [27-34]. Dans le visible on observe plusieurs pics d'émission situés respectivement à ~398nm (3.11 eV), à ~408nm (3.04 eV), à ~411nm (3.02 eV), à ~ 436nm (2.84eV), à~ 448 nm (2.77 eV), à~ 473 nm (2.62eV) qui correspondent aux émissions dans le violet, bleu et le vert. Ces émissions sont causées principalement par les défauts tels que le zinc en sites interstitiels et les lacunes d'oxygène [35-36].

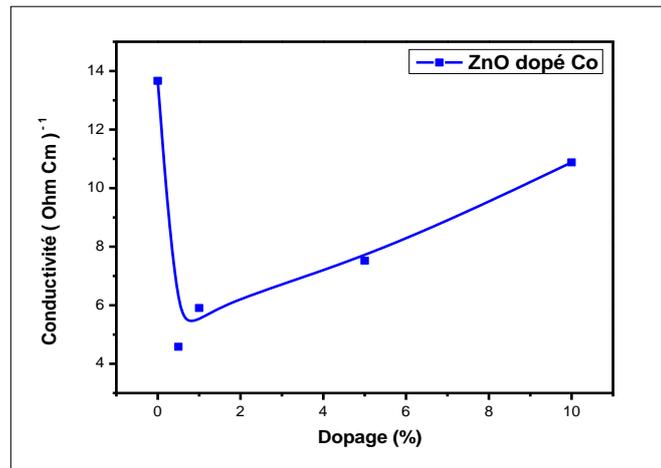
Le pic d'émission violet observé à 411 nm peut être attribuée à l'énergie de transition des électrons de la bande de conduction au niveau de lacune de Zinc  $V_{Zn}$  [37,38].

Le pic d'émission bleu observé à environ 447 nm, peut être attribué à l'énergie de la transition des électrons du niveau zinc en interstitiels  $Zn_i$  à la bande de valence, et l'autre émission bleu qui est environ 473 nm, peut résulter de la transition des électrons du niveau des lacunes d'oxygène ionisées à la bande de valence [39-40]. R. Elilarassi et al. [41] ont rapporté que l'émission à 448 nm peut résulter de la transition d'électrons des niveaux de Zn en interstitiels ( $Zn_i$ ) aux niveaux des lacunes de Zinc ( $V_{Zn}$ ). Mahamuni et al. [42] ont rapporté que l'origine de l'émission bleu-vert peut être attribuée à la transition entre les niveaux des lacunes d'oxygène et les niveaux d'oxygène en interstitiel.

L'intensité de pic d'émission UV diminue lorsque la concentration de dopage de Co augmente, ce qui peut être attribué à des processus de recombinaison non radiative. Des résultats similaires ont été observés dans certains travaux antérieurs [43-49].

### IV.3 Propriétés électriques

Nous avons étudié la variation de la conductivité électrique des couches minces de ZnO avec différentes concentrations du cobalt dans la gamme des concentrations allant de 0% à 10% Co. La figure III-14 montre l'évolution de la conductivité électrique des couches minces de l'oxyde de Zinc en fonction du taux de dopage en Cobalt. On constate que la conductivité des échantillons diminue avec l'augmentation du dopage (entre 0% et 0,5% Co) et atteint la valeur minimale de  $4,58 (\Omega \text{ Cm})^{-1}$ , puis elle augmente pour atteindre sa valeur maximale de  $10,88 (\Omega \text{ Cm})^{-1}$  pour une concentration de 10 % Co. Cette augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la concentration de Co est attribuée à une augmentation du nombre de porteurs de charge (électrons libres) provenant des ions donneurs  $Co^{3+}$  comme pour le cas des ions  $Al^{3+}$  incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de  $Zn^{2+}$  [50].



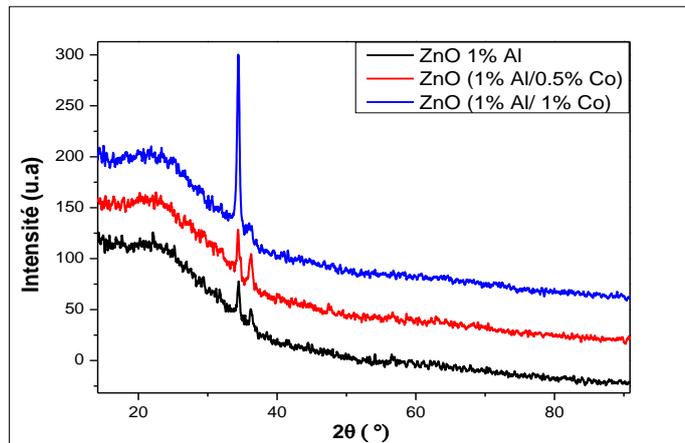
**Figure III-14: Variation de la conductivité des couches minces de ZnO pures et ZnO dopées au Co en fonction du pourcentage de Cobalt**

## V. Caractérisation des couches minces de ZnO codopées Al/Co :

### V.1 Caractérisation structurale

#### V.1.1 Diffraction des RX

La Figure III-15 représente les spectres DRX des couches minces de ZnO 1% Al, ZnO : ( 1% Al / 0.5% Co) et ZnO : (1% Al / 1% Co) déposées sur des substrats en verre. Les deux spectres correspondants à la couche ZnO 1% Al et ZnO : (1% Al / 0.5% Co) montrent la présence de deux pics de diffraction situés à  $2\theta = 34.45^\circ$ ,  $2\theta = 36.30^\circ$  pour le premier et  $2\theta = 34.36^\circ$ ,  $2\theta = 36.19^\circ$  pour le second, par contre le spectre correspondant à la couche ZnO : (1% Al / 1% Co) montre la présence d'un seul pic de diffraction situé à  $2\theta = 34.45^\circ$  correspond au plan (002) de ZnO de structure wurtzite.



**Figure III. 15 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO : Al et ZnO : Al/Co**

Ces couches minces présentent une structure hexagonale de type Wurtzite. On observe que l'intensité du pic (002) augmente lentement pour les deux spectres correspondants aux couches ZnO 1% Al et ZnO : (1% Al / 0.5% Co) mais il y a une forte augmentation dans le cas ZnO : (1% Al / 1% Co). Ceci indique une amélioration de la qualité cristalline et apparition d'une orientation préférentielle suivant l'axe c perpendiculaire au substrat.

Les tailles moyennes des cristallites estimées par la relation de Scherrer sont regroupées dans le tableau III.6 ci-dessous.

**Tableau III.6 : Tailles moyennes des cristallites des couches minces de ZnO : Al et ZnO : Al/ Co.**

Echantillons	Phases	$2\theta$ (°)	FWHM	hkl	$d_{hkl}$	$D(\text{Å})$	$D_{\text{moy}}(\text{nm})$
ZnO 1%Al	ZnO	34.45	0.40	002	2.60	21.80	17.75
		36.30	0.61	101	2.47	13.71	
ZnO 1% Al 0.5%Co	ZnO	34.36	0.20	002	2.60	41.60	31.25
		36.19	0.40	101	2.48	20.90	
ZnO 1%Al 1%Co	ZnO	34.45	0.21	002	2.60	39.61	39.61

Dans le cas du ZnO 1% Al, la taille moyenne des cristallites est faible (17.75 nm) par rapport à la couche de ZnO (1% Al : 0,5% Co) dont la taille moyenne est égale à

31.25 nm, mais les deux tailles sont inférieures à celle de la couches de ZnO ( 1% Al : 1% Co ) qui est de 39.61nm.

Le tableau (III.7) montre l'effet de l'aluminium sur la largeur inter-bande de ZnO massif par plusieurs méthodes.

**Tableau III.7 : Comparaison de l'effet d'aluminium sur l'oxyde de zinc pur par plusieurs auteurs.**

Méthodes	Les précurseurs	Les échantillons	Tailles des cristallites (nm)	Eg (eV)	Comparaison entre l'énergie de gap de ZnO pur et ZnO dopé Al	Références
Sol – Gel (dip-coating)	-l'acétate de zinc déhydraté. -chlorure d'aluminium	ZnO Pur	66.16	3.26	Diminution du gap avec les distorsions provoquées sur le réseau de ZnO en raison de l'augmentation de la concentration des électrons	Le présent Travail
		ZnO 1% Al	17.75	3.21		
Sol-Gel (spin-coating)	-Acétate de zinc déhydratée. - Chlorure d'aluminium.	ZnO pur	25	3.25	L'augmentation de la largeur de bande interdite avec le dopage par l'aluminium est bien décrite par l'effet Burstein-Moss	A.Mahroug et al [51]
		ZnO 1%Al	23	3.26		
		ZnO 3% Al	21	3.27		
Sol-Gel (spin-coating)	-Acétate de zinc déhydratée. -Nitrate d'aluminium	ZnO Pur	Films nanocristallins	3.22	Largeur de bande interdite explique par l'effet de Burstien-moss. Tout en assumant l'augmentation de concentration en porteurs qui bloque les plus bas états dans la bande de conduction.	M. Sahalet al [52]
		ZnO 1% Al		-		
		ZnO 2 % Al		-		
		ZnO 3% Al		3,44		
Sol-gel (spray-ultrasonique)	-Acétate de zinc déhydraté. - Nitrate d'aluminium	ZnO pur	-	3.40	La diminution du gap avec le taux de dopage est essentiellement due aux distorsions provoquées dans le réseau suite à l'introduction d'impureté (dopage) et à l'augmentation de la concentration des électrons libres	H. Abdelkader et al [53]
		ZnO 2% Al		3.37		
		ZnO 4% Al		3.30		
		ZnO 6% Al		3.22		
		ZnO 8% Al		3.13		
		ZnO 10% Al		3.21		
Sol – Gel (dip-coating)	- l'acétate de zinc. - Nitrate d'aluminium	ZnO pur	Nanométéique	3.264	-	S. Chelouche[54]
		ZnO 1% Al		3.247		
		ZnO 3% Al		3.227		

## V.2 Caractérisations optiques des couches minces

### V.2.1 Propriétés optiques et énergie de gap:

#### V.2.1.1 Absorption optique :

La figure III-16 montre les spectres d'absorption optique, en fonction la longueur d'onde, des couches minces de ZnO : 1%Al, ZnO :(1%Al /0.5%Co) et ZnO :(1%Al /1%Co). Elles sont transparentes dans le domaine visible et présentent une forte absorption dans le proche ultra violet avec l'apparition d'une large bande excitonique centrée autour de 360 nm. La région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 400$ nm) dans les films de ZnO, qui est due à la transition électronique interbande. Cependant, nous avons observé un décalage du seuil d'absorption vers les énergies basses avec l'augmentation du taux de dopage, surtout entre les couches minces de ZnO :1%Alet les couches minces de ZnO :(1% Al /0.5% Co) ou ZnO :(1%Al /1%Co),Ce décalage est dû à l'augmentation de la concentration de Co.

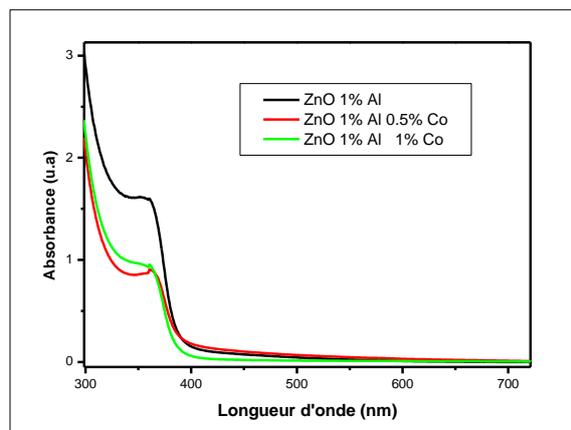


Figure III.16. Spectres d'absorption optique des couches minces de ZnO : 1%Al, ZnO :(1%Al /0.5%Co) et ZnO :(1%Al /1%Co) déposées sur des substrats en verre.

#### V.2.1.2 Transmittance optique :

Nous avons regroupé sur la figure III.17. les spectres de transmission optique des couches minces de ZnO : 1% Al, ZnO :(1% Al / 0.5% Co) et ZnO :(1% Al / 1% Co) déposées sur des substrats en verre. Les mesures ont été effectuées dans le domaine UV-visible, correspondant à la gamme des longueurs d'onde: 200 - 800 nm. Comme on

peut le voir sur cette figure les spectres présentent une région de forte transparence située entre 400 et 800nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 80 à 100 % dans le visible avec une valeur maximale obtenue pour ZnO :1% Al.

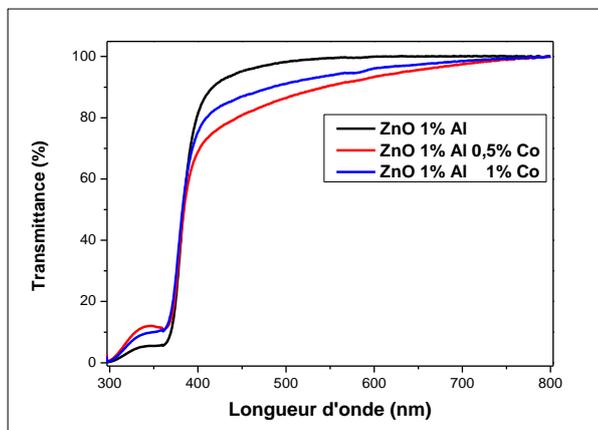
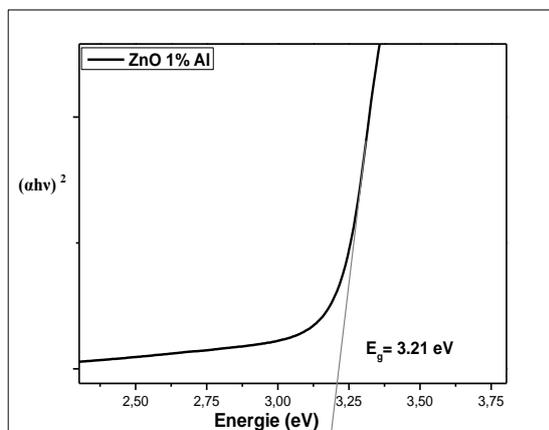
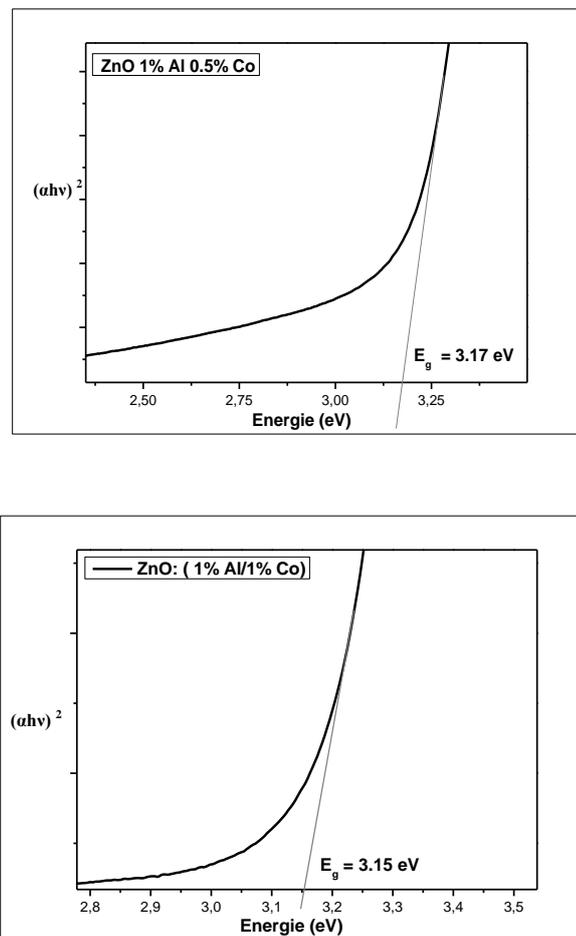


Figure III-17 : Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO : 1%Al, ZnO :(1%Al /0.5%Co) et ZnO :( 1%Al / 1%Co).

### V.2.1.3 Bande interdite

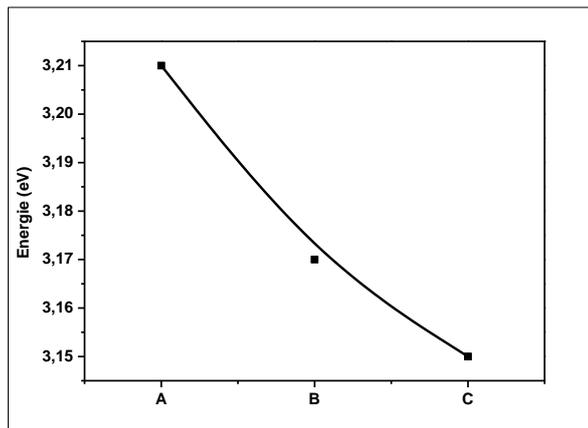
La figure III.18. Montre la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie pour toutes les couches. En extrapolant les courbes  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe de l'énergie, on peut estimer le gap de nos échantillons. Les gaps optiques ainsi déterminés sont estimés à 3.21eV pour ZnO :1% Al, 3.17 eV pour ZnO : ( 1% Al / 0.5 % ) et 3.15 eV pour la couche mince de ZnO : ( 1% Al / 1% Co ).





**Figure III.18. Courbes  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $E_g$  pour des couches minces de ZnO codopées par 1% Al et différentes concentrations de Co.**

La figure III.19 montre la variation du gap optique des couches minces de ZnO : 1% Al, ZnO : (1% Al / 0.5%Co) et ZnO : (1% Al / 1% Co). On constate que le gap diminue de 3.21eV à 3.15eV quand le dopage par le cobalt augmente de 0 à 1% en poids et celui de Al est maintenu constant à 1% Al.



**Figure III .19. Variation du gap optique en fonction du pourcentage de cobalt des couches minces nanostructurées - A) ZnO dopée 1% Al, B)- ZnO : ( 1% Al/ 0.5 % Co) et ZnO : ( 1% Al/ 1% Co).**

## VI. Conclusion

Les couches minces de ZnO pures et dopées par différentes concentrations de Co (0.5, 1, 5, et 10% en poids) ont été élaborées par voie sol-gel et déposées sur un seul type de substrat (verre) par la technique dip-coating. Leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques ont été étudiées.

Les analyses par la DRX ont montré que toutes les couches minces possèdent une structure cristalline hexagonale du type würtzite avec une orientation préférentielle suivant l'axe-c (002). Les cristallites formant toutes nos couches ont des tailles nanométriques et qui diminuent avec l'augmentation du dopage. Ce résultat a été confirmé par les observations par MEB et AFM.

Les spectres de transmission optique de nos couches ont montré que le gap optique diminue quand la concentration de cobalt (dopage) augmente et il passe de 3.26 à 3.19eV. La photoluminescence des couches élaborées a montré des émissions dans les domaines de l'ultraviolet (UV) et du visible.

La courbe représentant la variation de la conductivité électrique de nos échantillons à montré que la conductivité diminuée de  $13.67$  à  $4.58 (\Omega \text{ Cm})^{-1}$  et augmentée à partir de  $1\%$  Co jusqu'à atteindre  $10.87 (\Omega \text{ Cm})^{-1}$  pour un dopage de  $10\%$  Co.

Nous nous sommes intéressés aussi à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO codopées Al/Co.

L'introduction de Co comme codopant dans les couches de ZnO dopées Al permet d'améliorer les propriétés structurales et optiques.

**Références :**

- [1] R. Mariappan, T. Mahalingam, V. Ponnuswamy, *Optik*, 122 (2011) 2216.
- [2] S.Y. Shu, W. Water and J. T. Liaw, *J. Eur. Ceramic Soc.*, 23(2003)1593.
- [3] Base des données JCPDS X' Pert HighScore version 1, (2004).
- [4] H. McMurdie, M. Morris, E. Evans, B. Paretzkin, W. Wong, L. Ettliger, *Powder Diffr.* 1, 76 (1986)
- [5] L.L. Cheng, M.H. Liu, M.X. Wang, S.C. Wang, G.D. Wang a, Q.Y. Zhou, Z.Q. Chen, « *Alloys and Compounds* », 545 (2012) 122.
- [6] S. Cheng, G. Conibeer, « *Thin solid films* », 520 (2011) 837.
- [7] T.H. Sajeesh, A.R. Warriar, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, « *Thin solid films* », 518 (2010) 4370.
- [8] O. Ogah, K.R. Reddy, G. Zoppi, I. Forbes, R.W. Miles, « *Thin Solid Films* », 519 (2011) 7425.
- [9] H. Wiedemeier, F.J. Csillag, *Z. für*, « *Kristallographie* », 149 (1979) 17.
- [10] H.L. Zhu, D.R. Yang, Y.J. Ji, H. Zhang, X.F. Shen, *Journal of Materials Science*, 40 (2005) 591.
- [11] B. Ghosh, R. Bhattacharjee, P. Banerjee, S. Das, *Applied Surface, Science*, 257 (2011) 3670.
- [12] H. Benelmadjat, N. Touka, B. Harieche, B. Boudine, O. Halimi, M. Sebais, *Opt. Mater.*, 32 (2010) 764.
- [13] M. Devika, N. Reddy, K. Ramesh, K.R. Gunasekhar, E.S.R. Gopal, K.T. R. Reddy, *Semiconductor Science and Technology*, 21 (2006) 1125.
- [14] N. Koteswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, G Fisher, R Best and P K Dutta, « *The structural behaviour of layers of SnS grown by spray pyrolysis* », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32 (1999) 988.
- [15] A. Mahroug, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri, Constantine (2015).
- [16] A. Fouchet, thèse de doctorat, université basse normandie de Caen, France (2006).
- [17] A. Khan, *J. Pak. Mater. Soc.*, 4 (2010) 5.
- [18] A. V. Kolobov, Y. Maeda et K. Tanaka, *Journal of Applied Physics*, 88 (2000) 3285.
- [19] A. Milleville, L. Bellot-Gourlet, B. Champagnon, D. Santallier, *Revue d'Archéométrie*, 27 (2003) 123.

- [20] A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chandhuri and A. K. Pal, « Electron Transport Properties and the Burstein- Moss Shift in Indium-Doped ZnO Films », *Thin Solid Films*, 204 (1991) 255.
- [21] T. Gungor, H. Tolunay. *J. Non-Cryst. Solids*, 282 (2001) 197.
- [22] T. Gungor, Ph.D. Thesis, Departement of physics Engineering, Hacettepe University, (2001).
- [23] A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chandhuri, A.K. Pal, « *Thin Solid Films* », 204 (1991) 255.
- [24] D.M. Carballeda-Galicia, R. Castanedo-Pérez, O. Jiménez-Sandoval, S. Jiménez-Sandoval, G. Tores-Dalgado, C.L. Zuniga-Romero, *Thin Solid Films*, 371 (2000) 105.
- [25] C.S. Williams and O. Becklund, *Ashort course for Engineers and Scientist*, John Wiley sons (1972).
- [26] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol*, 569 (1972) 8.
- [27] N. Hasuike, R. Deguchi, H. Katoh, K. Kisoda, K. Nishio, T. Isshiki, H. Harima, *J. Phys. Condens. Matter*, 19 (2007) 365223.
- [28] P. Li, S. Wang, J. Li, Y. Wei, *J. Lumin*, 132 (2012) 220.
- [29] M. Li, J. Xu, X. Chen, X. Zhang, Y. Wu, P. Li, X. Niu, C. Luo, L. Li, « *Superlattices Microstruct* », 52 (2012) 824.
- [30] C. Sudakar, P. Kharel, G. Lawes, R. Suryanarayanan, R. Naik, V.M. Naik, *J. Phys. Condens. Matter*, 19 (2007) 026212.
- [31] S. Shi, Y. Yang, J. Xu, L. Li, X. Zhang, G.H. Hu, Z.M. Dang, *J.Alloys Compd.* 576 (2013) 59.
- [32] A. Fouchet, thèse de doctorat, université basse normandie de Caen. France, (2006).
- [33] J.S. Thakur, G.W. Auner, V.M. Naik, C. Sudakar, P. Kharel, G. Lawes, R. Suryanarayanan, R. Naik, *J. Appl. Phys*, 102 (2007) 093904.
- [34] X. Wang, J. Xu, X. Yu, K. Xue, *Appl. Phys. Lett*, 91 (2007) 031908.
- [35] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voiget, *Applied Physics Letters*, 68 (1996) 403.
- [36] S.A. Studnikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys*, 84 (1998) 2287.
- [37] M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, *Appl. Surf. Sci*, 254 (2008) 2743.
- [38] A.V. Dijken, E.A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink and *J. Lumin*, 454 (2000) 87.
- [39] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, *Mater. Sci. Semi-cond. Process*, 14 (2011) 179.
- [40] N.S. Sabri, A.K. Yahya, M.K. Talari, *J. Lumin*, 132 (2012) 1735.
- [41] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, *Mater. Sci Mater Electron*, 24 (2013) 96.

- [42] S. Mahamuni, K. Bendre, *J. Appl. Phys*, 85 (1999) 2861.
- [43] R. Bhargava, P.K. Sharma, R.K. Dutta, S. Kumar, *Mater. Chem. Phys*, 120 (2010) 393.
- [44] N. Bahadur, A.K. Srivastava, S. Kumar, M. Deepa, B. Nag, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 5257.
- [45] X.T. Zhang, Y.C. Liu, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan, X.G. Kong, *J. Cryst. Growth*, 254 (2003) 80.
- [46] M. Li, J. Xu, X. Chen, X. Zhang, Y. Wu, P. Li, X. Niu, C. Luo, L. Li, *Superlattices Microstruct*, 52 (2012) 824.
- [47] L.R. Reddy, P. Prathap, Y.P.V. Subbaiah, K.T.R. Reddy, J. Yi, *Solid State Sci*, 9 (2007) 718.
- [48] G. Srinivasan, J. Kumar, *J. Cryst. Growth*, 310 (2008) 1841.
- [49] U.N. Maiti, P.K. Ghosh, S. Nandy, K.K. Chattopadhyay, *Phys*, 387 (2007) 103.
- [50] S. Karuppushamy, J. M. Jeong, D. P. Amalnerkar, H. Minoura, *Vacuum* 80(2006) 494.
- [51] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, « Structural, optical and photocurrent properties of undoped and Al-doped ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique », *Materials Letters*, 134 (2014) 248.
- [52] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, « Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al », *Afrique Science*, 02 (2006) 245.
- [53] H. Abdelkader, Y. Fayssal, W. Daranféd, N. Attaf, A. M. Salah, « Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO : Al élaborées par spray ultrasonique », *Revue Nature Technologie*, 06 (2012) 25.
- [54] S. Chelouche, mémoire de magistère, université Ferhat Abbas de Sétif. (2012).

---

## Conclusion générale

## Conclusion générale

---

Dans ce travail, nous avons décrit le processus d'élaboration de couches minces par le procédé sol-gel en utilisant la technique du dip-coating. Les principaux paramètres de synthèse des sols et les conditions de dépôt ont été fixés et nous avons étudié l'effet du pourcentage de cobalt sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de couches minces de ZnO.

L'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc pures et dopées par différents pourcentages de cobalt (0.5, 1, 5 et 10%) on a utilisé le 2-methoxyéthanol comme solvant. Les couches élaborées ont été déposées sur des substrats en verre. Ces couches ont fait l'objet d'études structurales, morphologiques, optiques et électriques.

La diffraction des rayons X (DRX) a montré que le ZnO s'est cristallisé dans la structure hexagonale (wurtzite) et présente une orientation préférentielle selon le plan (002). Les cristallites des couches élaborées ont des tailles nanométriques.

On a observé une légère augmentation des paramètres de maille  $a(\text{Å})$  et  $c(\text{Å})$ . Cette variation est attribuée à l'effet du dopage par le cobalt.

Les spectres Raman indiquent la présence d'un seul mode de vibration de type  $E_2$  (high) principalement associé à des vibrations de l'oxygène de la structure hexagonale des couches minces ZnO.

La diffusion Raman a confirmé les résultats obtenus par DRX. Les caractérisations structurales par DRX et  $\mu$ -Raman ont montré la formation de couches de ZnO de structure hexagonale ainsi que l'introduction du dopant Co.

Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM) ont révélé le caractère nanométrique de nos couches et une rugosité importante à l'interface entre le substrat et la couche de ZnO pure et dopée Co. Ce qui a confirmé les résultats de la microscopie à force atomique.

## Conclusion générale

---

Alors que, pour les échantillons élaborées par voie sol-gel, la spectroscopie UV-visible nous a permis de détecter une diminution du gap optique de 3.26 à 3.19 eV quand la concentration de cobalt augmente (0, 0.5, 1, 5 et 10 % en poids). La photoluminescence des films a montré des émissions ultraviolettes (UV) et visibles liées à des défauts.

La caractérisation structurale par diffraction des RX effectuées sur les couches codopés (Al/Co) révèle que tous les films ont une structure hexagonale de type wurtzite.

Les spectres de transmittance montrent une bonne transparence dans le domaine de visible avec une énergie de la bande interdite de 3.21 à 3.15 eV pour les films codopés Al/Co.

En conclusion, nous pensons que le travail accompli dans cette thèse a montré que les couches minces de ZnO élaborées par voie sol-gel sont de bonne qualité cristalline et possèdent des caractéristiques physiques très compatibles avec celles rapportées dans la littérature. L'étude a permis de mettre en évidence la possibilité de modifier les propriétés des films de l'oxyde de zinc en y insérant un dopant.

# **Elaboration of Thin Films of Cobalt-doped ZnO Semiconductor and study of their structural, optical and electrical properties**

## **Abstract**

The present work consists in the elaboration and characterization of the undoped and cobalt-doped ZnO with different concentrations of cobalt (Co) (0.5, 1, 5 and 10% in weight) thin films in order to improve the structural, morphological, optical and electrical properties of ZnO. The samples were prepared using the Sol-Gel method and deposited on glass substrates by the Dip-coating "Dipping-Drawing" technique.

Structural characterization showed the formation of ZnO of hexagonal structure (wurtzite) with a preferential orientation according to plane (002) and made it possible to determine the nanometric size of the crystallites. The SEM and AFM images revealed the nanometric character of our layers. Raman scattering confirmed the results of the XRD, namely the formation of ZnO with an hexagonal structure (wurtzite).

UV-visible spectroscopy has shown that our layers have a transparency, in the visible, which varies between 80 and 98%. It has shown also that the gap decreases with the increase in doping. The photoluminescence of the films showed ultraviolet (UV) and visible emissions related to defects.

The codoping of aluminum to cobalt allowed us also to improve the structural and optical properties.

**Key words:** Zinc oxide, cobalt, thin films, Dip-Coating, Sol-Gel, DRX, SEM, AFM, Raman, UV-Visible, photoluminescence.

# تحضير الأفلام الرقيقة لنصف الناقل أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت و دراسة خواصهم البنوية و الضوئية و الكهربائية

## ملخص

هذا العمل يشمل على تحضير و دراسة خصائص الأفلام الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعمة و المطعمة بنسب مختلفة من الكوبالت (0.5، 1، 5 و 10% وزنا) من أجل تحسين الخصائص البنوية، المورفولوجية ، الضوئية والكهربائية لأكسيد الزنك. تحضير العينات تمّ باستخدام طريقة المحلول - الهلامي و الموضوع على صفائح من الزجاج باستخدام تقنية طلاء بالتراجع.

أظهرت الخصائص البنوية أن أكسيد الزنك لديه بنية سداسية بنمو مفضل نحو الإتجاه (002) ، و سمح بتحديد حجم نانومتري للبلورات. لقد أظهرت الصور المأخوذة بالمجهر الإلكتروني الماسح و ك ذلك مجهر القوة الذرية بأن الأفلام الرقيقة التي تمّ تحضيرها ذات طبيعة نانومترية. انتشار رامون الطيفي أثبت التوافق مع النتائج المحصل عليها مع أطيف حيود الأشعة السينية بأن أكسيد الزنك يمتلك بنية سداسية. بين التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية أن جميع الشرائح الرقيقة تتميز بشفافية عالية و ذلك في مجال الضوئي المرئي بين 80 و 98 % و زيادة على ذلك الفجوة الضوئية للعينات تتناقص مع زيادة التطعيم. تظهر تقنية الفوتو ضوئيات للأفلام الرقيقة انبعاث الأشعة فوق البنفسجية و الضوئية المتعلقة بالشوائب. التطعيم بالكوبالت و الألمنيوم في أن واحد يؤدي إلى تحسين الخصائص البنوية و الضوئية.

## الكلمات المفتاحية:

أكسيد الزنك، كوبالت، أفلام رقيقة، طلاء بالتراجع، المحلول - الهلامي، أطيف حيود الأشعة السينية ، المجهر الإلكتروني الماسح ، مجهر القوة الذرية، انتشار رامون الطيفي ، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية ، تقنية الفوتو ضوئيات.

## **Résumé**

Le présent travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO non dopées et dopées par différentes concentrations de cobalt (Co) (0.5, 1, 5 et 10 % en poids) à fin d'améliorer les propriétés structurales, morphologies, optiques et électriques du ZnO. L'élaboration des couches a été effectuée par la méthode Sol-Gel et sont déposées sur substrats en verre par la technique Dip-coating «Trempage- Tirage».

La caractérisation structurale a montré la formation du ZnO de structure hexagonale (wurtzite) avec une orientation préférentielle selon l'axe C et a permis de déterminer la taille nanométrique des cristallites. Les images MEB et AFM ont révélé le caractère nanométrique des cristallites de nos couches. La diffusion Raman a confirmé les résultats de la DRX à savoir la formation du ZnO de structure hexagonale (wurtzite).

La spectroscopie UV-visible a montré que nos couches ont une transparence, dans le visible, qui varie entre 80 et 98%. Elle a aussi montré que le gap diminue avec l'augmentation du dopage. La photoluminescence des films a montré des émissions ultraviolettes (UV) et visibles liées à des défauts.

L'ajout d'aluminium au cobalt (codopage) permet d'améliorer les propriétés structurales et optiques.

**Mots clés:** Oxyde de zinc, Cobalt, Couches minces, Dip-Coating, Sol-Gel, DRX, MEB, AFM, Raman, UV-Visible, photoluminescence