



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



UNIVERSITE MOHAMMED SEDDIK BENYAHIA-JIJEL  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

**Thèse**

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE :

Physique des Matériaux

Présentée par :

***M<sup>me</sup> AYACHI MESSAOUDA épouse ZIOUNE***

**THEME**

***Elaboration et caractérisation des couches minces  
de ZnO non dopées et dopées aux métaux de  
transition***

**Devant le jury :**

**Président : Z.TAKKOUK**

Professeur Université de JIJEL

**Rapporteur : F.AYAD**

M.C. (A) Université de JIJEL.

**Examineurs : R.MAHAMDI**

Professeur Université de BATNA 2.

**M. A.ABDI**

M.C. (A) ENSEREDD de BATNA

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*A mes très chers parents, source de vie, d'amour, et d'affection*

*A mon mari source d'espoir et de motivation*

*A mes filles Farah et Hanaa, source de joie et de bonheur*

*A mes chers frères et sœurs et leurs enfants*

*A Tous les membres de ma famille*

*A tous mes amis*

*MESSAOUDA .AYACHI*

## *Remerciements*

*Le présent travail a été effectué au sein de l'Université de Mohammed Seddik Benyahia - Jijel. J'aimerais dans Cette page remercier toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ayant contribué à ce travail de thèse.*

*Tout d'abord, je remercie le bon dieu de m'avoir donné la force et la patience pour terminer ce travail.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur **Fayçal AYAD**, maître de conférences A à l'Université de Mohammed Seddik Benyahia - Jijel, d'avoir accepté de diriger cette thèse. Je le remercie pour toute son aide précieuse particulièrement pour le temps consacré au diverses consultations et discussions des résultats et surtout au cours de la phase finale de la correction de ce manuscrit.*

*J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **Zahi TAKKOUK**, Professeur à l'Université de Mohammed Seddik Benyahia - Jijel, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de thèse.*

*Je remercie également monsieur **Ramdane MAHAMDI** Professeur à l'Université Mustapha Ben Boulaid Batna 2 pour l'honneur qu'il m'a fait et l'intérêt qu'il a manifesté en accepté de participer au jury de cette thèse.*

*Je voudrais également remercier monsieur **M.Amir ABDI** maître de conférences à Ecole Nationale en Energies Renouvelables, Environnement et Développement Durable de Batna pour l'honneur qu'il m'a fait en participant au jury de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer mon grand remerciement à Monsieur **David STRIVAY** Professeur à l'Université de Liège -Belgique de m'avoir accueilli dans son laboratoire, qui a mis à ma disposition tous les moyens de caractérisations disponibles au laboratoire.*

*Je remercie vivement Monsieur **Djelloul ABDEKADER**, Maitre de Recherche au CRTSE, pour son aide dans la réalisation de mon travail notamment dans l'interprétation des résultats.*

*Je remercie vivement Monsieur **Abdallah TRAD KHODJA**, Maitre de Recherche au CRTSE, pour son aide.*

*Un vif remerciement en toute gratitude va à **Mlle Zahira BOUKHEMIKHEM** Attache de Recherche au CRTSE pour le soutien que vous m'avez apporté lors de la réalisation de ce travail.*

*J'adresse ma profonde reconnaissance à tous mes collègues de travail au centre de recherche **CRTSE** qui m'a permis de bénéficier de moments formidables. Je les remercie pour leurs conseils et encouragements. Je tiens à leur exprimer toute mon amitié.*

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	02
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
<b>I.1.Le ZnO et les TCO</b> .....	05
<b>I.2. Les propriétés de ZnO)</b> .....	06
I.2.1. Propriétés structurales .....	06
I.2.1.1.La structure Rocksalt de ZnO.....	07
I.2.1.2.La structure blende de ZnO .....	07
I.2.1.3.La structure Würtzite de ZnO.....	07
I.2.2. Structure électronique de bande du ZnO.....	11
I.2.3-Propriétés électriques .....	12
I.2.4-Propriétés optiques et luminescence .....	13
I.2.5.Propriétés piézoélectriques.....	14
I.2.6. Propriétés magnétiques .....	14
<b>I.3. Applications de l'oxyde de zinc</b> .....	15
I.3.1.Capteurs de gaz.....	15
I.3.2.Les cellules solaires.....	16
I.3.3.Les Diodes électroluminescentes.....	17
I.3.4.La spintronique et le ZnO.....	18
<b>I.4. Les métaux de transition</b> .....	19
I.4.1.Définition.....	19
I.4.2.Configuration électronique des éléments d.....	19
I.4.3.Les propriétés des métaux de transition.....	20
I.4.4.Comparaison des métaux de transition.....	21

---

I.4.4.1. Rayons atomiques.....	21
I.4.4.2. Température de fusion.....	21
I.4.4.3. Degrés d'oxydation.....	21
I.4.4.4. Énergie de première ionisation.....	21
I.5. Le dopage de ZnO par métaux de transition.....	24
I.5. 1. Semiconducteurs magnétiques dilué.....	25
I.5.1.a. Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.....	25
I.5.1.b. Semi-conducteurs avec éléments magnétiques substituant aléatoirement les cations (DMS) .....	25
I.5.2. Les avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI.....	26
I.5.3. Les semi-conducteurs magnétiques dilués à base de ZnO.....	27
 <b>Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces de ZnO.</b>	
II.1 Méthodes de dépôt des couches minces.....	30
II.1.1 Processus physiques (PVD).....	31
II.1.1.1 Evaporation sous vide.....	31
I. 1.1.2 Pulvérisation cathodique.....	33
II.1.2. Processus chimiques.....	34
II.1.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur.....	34
II.1.2.2. Dépôt chimique en solution .....	34
II.1.2.2.1. Spray.....	34
II.1.2.2.2. Méthode sol gel.....	35
• Le choix de sol gel.....	35

---

1. Préparation de la solution de dépôt.....	36
1.1. Les précurseurs.....	36
1.2. Mécanismes réactionnels.....	36
1.2.1. Réaction d'hydrolyse.....	36
1.2.2. La condensation.....	37
1.3. La transition sol-gel.....	37
1.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	38
2. Dépôt des couches minces par voie sol-gel.....	39
2.1. trempage-tirage ou dip-coating.....	39
2.2. Centrifugation ou Spin coating.....	40
3. Séchage et Traitement thermique.....	42
II.2. Partie expérimentale.....	43
II.2.1. Montage utilisé.....	43
II.2. 2.Préparation de la solution.....	44
II.2.3. Choix de substrat.....	45
II.2.4. Nettoyage des substrats.....	46
II.2.5. Procédure de dépôt des couches minces.....	47
II.3. Techniques de caractérisation.....	47
II.3.1. La diffraction des rayons X.....	47
II.3.2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	50
II.3.3.Microscopie à force atomique (AFM).....	51
II.3.4. Spectrophotomètre UV visible.....	53

---

II.3.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	56
II.3.6.Spectromètre Raman.....	57
II.3.7.Mesures de photoluminescence.....	58
Conclusion.....	59

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

<b>III.1. Couches minces de ZnO dopé au Ni.....</b>	<b>61</b>
III.1.1.La caractérisation structurale par DRX.....	61
III.1.2. Microscopie électronique à balayage M.E.B.....	65
III.1.3.Microscope à force atomique AFM.....	66
III.1.4. Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR).....	68
III.1.5. Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	69
III.1.6. Photoluminescence (PL).....	71
III.1.7.La spectroscopie Raman.....	74
<b>III.2. Couches minces de ZnO dopées aux MT (Ni, Co ou Fe à 2%).....</b>	<b>77</b>
III.2.1.La caractérisation structurale par DRX.....	77
III.2.2. Microscopie électronique à balayage M.E.B.....	80
III.2.3. Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR).....	81
III.2.4. Caractérisation optique par UV visible.....	82
III.2.5. Photoluminescence (PL).....	84
III.2.6.La spectroscopie Raman.....	87
<b>III. 3. Couches minces de ZnO Co-dopées.....</b>	<b>88</b>
III.3.1.La caractérisation structurale par DRX.....	88

III.3.2. Microscopie électronique à balayage M.E.B.....	92
III.3.3. Caractérisation optique par UV visible.....	93
III.3.4. Caractérisation par photoluminescence.....	95
III.3.5. La spectroscopie Raman.....	96
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>98</b>

## Liste des figures

### Chapitre I

Figure I.1 : Structure Rocksalt (B1) ; Zinc blende (B3) ; et Wurtzite (B4) de ZnO.

Figure I.2 : alternance ZnOZnOZnOZnO de la structure hexagonale compact de type Würtzite.

Figure I .3 : Maille élémentaire de ZnO Wurtzite (B4).

Figure I. 4. Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence).

Figure I.5. Schéma des différentes parties constituant d'un capteur solide.

FigureI.6. Schéma de la structure d'une cellule solaire.

Figure I.7. Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO.

Figure I.8. (a) Semi -conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique ; (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques ; (c) Semiconducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

### Chapitre II

Figure II. 1. Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.

Figure II.2 : Schéma de principe de l'évaporation sous vide.

Figure II.3 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

Figure II.4 : Les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel.

Figure. II. 5 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ;  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.

Figure. II.6 : dépôt de couches minces par trempage–tirage.

Figure II .7 : Schéma du principe de spin coating.

Figure II.8: Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin–coating.

Figure. II.9 : Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

Figure II.10 : Le dispositif complet de la technique spin-coating utilisée.

Figure II.11 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires. (hkl).

Figure II. 12 : Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano.

Figure .II.13 : Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

Fig. II .14 : Principe du microscope électronique à balayage.

Figure II. 15. Schéma descriptif AFM.

Figure. II.16 : Schéma montrant le fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Figure II.17: Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.

Figure II.18: Détermination du gap à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de ZnO.

Figure II.19 : Schéma de principe de la photoluminescence.

### Chapitre III

Figure III. 1. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopées et dopées au Ni à 2%,4% et 6%.

Figure III. 2. variation de la taille des grains des couches de ZnO non dopées et dopées au Ni.

Figure III.3. Image de MEB des couches de ZnO (a) ZnO non dopées, (b) ZnO : Ni à 2% et (c) ZnO : Ni à 6%.

Figure III. 4. Images AFM des films (a) ZnO non dopés et (b) ZnO dopés au Ni.

Figure III.5. Spectres FTIR des couches de ZnO non dopées et dopées au Ni.

Figure III.6. Spectres de transmission de ZnO non dopé et dopé au Ni à 2%,4% et 6%.

Figure III.7. Tracés de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $E_g$  pour différentes concentrations de dopage au Ni.

Figure III.8. Spectres de Photoluminescence de ZnO non dopé et ZnO dopé au Ni.

Figure III. 9 Spectres Raman des couches minces de ZnO non dopées et dopées au Ni à 2%.

Figure III. 10. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopées et dopées aux MT (Ni, Co ou Fe à 2%).

Figure III.11 : Evolution du pic de diffraction (002) pour les couches minces de ZnO et ZnO dopées aux Ni, Fe ou Co.

Figure III.12. Image de MEB des couches de ZnO (a) ZnO non dopées, (b) ZnO : Ni à, (c) ZnO : Co ou (d) ZnO : Fe à 2%.

Figure III.13. Spectres FTIR des couches de ZnO non dopées et dopées aux Ni, Co ou Fe.

Figure III.14. Spectres de transmission de ZnO non dopé et dopé Ni, Co ou Fe à 2%.

Figure III.15. Tracés de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $E_g$  pour différents dopants.

Figure III.16. Spectres de Photoluminescence de ZnO, ZnO : Ni, ZnO : Co ou ZnO : Fe à 2%.

Figure III.17. Spectres Raman de ZnO, ZnO : Ni, ZnO : Co ou ZnO : Fe à 2%.

Figure III. 18. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopées et co-dopées aux (Ni-Co), (Fe-Co) ou (Ni-Co).

Figure III.19. Image de MEB des couches de ZnO co-dopées aux : (a) Ni-Co, (b) Fe-Co ou (c) Ni-Fe.

Figure III.20. Spectres de transmission de ZnO non dopé et co-dopé.

Figure III.21. Tracés de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $E_g$  pour de ZnO: Ni-Co, ZnO: Fe-Co ou ZnO : Fe-Ni.

Figure III.22 Spectres de Photoluminescence de ZnO co-dopé aux (Ni-Co), (Fe-Co) ou (Ni-Co).

Figure III.23 Spectres Raman de ZnO co-dopé aux (Ni-Co), (Fe-Co) ou (Ni-Co).

---

## Liste des Tableaux

### Chapitre I

Tableau I.1: Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO Wurtzite.

Tableau I.2 : Caractéristiques structurales des structures de ZnO.

Tableau I.3 : Configuration électronique des éléments d.

Tableau I.4 : Les propriétés des métaux de transition 3d.

Tableau I.5 : Les propriétés des métaux de transition 4d.

Tableau I.6 : Les propriétés des métaux de transition 5d.

### Chapitre II

Tableau II.1 : Les précurseurs utilisés.

Tableau II.2 : Les pourcentages de dopage utilisés.

### Chapitre III

Tableau III.1 Valeurs des paramètres de diffraction des rayons X de ZnO non dopé et ZnO dopé au Ni (position du pic  $2\theta$ ,  $\beta$ , taille de cristallite D, micro contrainte  $\varepsilon$  densité de dislocation  $\delta$ , et paramètres de maille).

Tableau III.2 : Modes Raman de ZnO non dopé et dopé au Ni à 2%.

Tableau III.3: Valeurs des paramètres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopées et dopées aux Ni, Fe ou Co (position du pic  $2\theta$ ,  $\beta$ , taille de cristallite D, micro déformation  $\varepsilon$ , densité de dislocation  $\delta$  et paramètres de maille).

Tableau III.4 : Modes Raman de ZnO non dopé et ZnO dopé aux MT (Ni, Co ou Fe à 2%).

Tableau III.5: Valeurs des paramètres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopées et co-dopées (position du pic  $2\theta$ ,  $\beta$ , taille de cristallite D, micro déformation  $\varepsilon$ , densité de dislocation  $\delta$  et paramètres de maille).

Tableau III.6: Gap optique pour ZnO non dopé et ZnO co-dopé.

**Abstract**

In this work, MT-doped ZnO (ZnO:MT) thin films were deposited onto glass substrate by sol-gel spin-coating method using zinc acetate dehydrate, methanol, and monoethanolamine (MEA) as precursor, solvent, and stabilizer, respectively. Nickel (II) chloride hexahydrate cobalt (II) chloride hexahydrate and iron (II) chloride tetrahydrate served as dopant sources. The structural, morphological and optical properties of ZnO: MT thin films were studied using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscope (AFM), ultraviolet-visible spectrometry, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman, and photoluminescence (PL). XRD patterns indicated that the deposited films had a crystalline hexagonal wurtzite structure with preferred orientation in the (0 0 2) plane and the grain size varied between 31 and 44 nm. All films were found to exhibit a good transparency in the visible range with the maximum transmittance of 90% and it is found that the optical band gap energy is between 3.15 and 3.27 eV. The SEM morphology shows that the all the films are continuous, dense, and distributed over the entire area with good uniformity. AFM topological analysis shows that the average surface roughness decreases with Ni doping. The FTIR spectra show a band at  $454\text{ cm}^{-1}$  attributed to the stretching vibrations of ZnO and confirmed by the Raman spectra which contain the two modes E2 (low) and E2 (high) which associated with the movement of the zinc atoms (Zn), and oxygen (O) respectively. Photoluminescence (PL) of all films showed UV emission assigned to near-band-edge emission of ZnO and visible emissions such as green, orange and red related to oxygen defects.

**Key words:** ZnO -MT, sol-gel spin-coating, structural, morphological, optical, FTIR, Raman, PL

## Résumé

Dans ce travail de thèse, des couches minces de ZnO dopées aux MT (ZnO: MT) ont été déposées sur un substrat de verre par la méthode de sol-gel (spin-coating) en utilisant de l'acétate de zinc déshydraté, du méthanol et de la monoéthanolamine (MEA) comme précurseur de Zn, solvant et stabilisant respectivement. Le chlorure de nickel (II) hexahydraté, le chlorure de cobalt (II) hexahydraté et le chlorure de fer (II) tétrahydraté ont servi comme sources de dopant. Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films minces ZnO: MT ont été étudiées en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), le microscope à force atomique (AFM), les spectrométries ultraviolet-visible (UV-Vis), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Raman, et la photoluminescence (PL). Les spectres DRX indiquent que les films déposés ont une structure cristalline hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle suivant le plan (002) avec une taille des grains qui varie entre 31 et 44 nm. Tous les films présentent une bonne transparence dans le domaine visible avec une transmittance maximale de 90% et avec des valeurs de la bande interdite entre 3,15 et 3,27 eV. La morphologie MEB montre que les couches minces de ZnO non dopées et dopées aux MT sont denses, continues et réparties sur toute la zone avec une bonne uniformité. L'analyse topologique par AFM indique que la rugosité de surface moyenne diminue avec le dopage Ni. Les spectres FTIR présentent une bande à  $454\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'étirement du ZnO et confirmée par les deux modes E2 (bas) et E2 (haut) associés au mouvement des atomes de zinc (Zn) et d'oxygène(O) respectivement des spectres Raman. La Photoluminescence (PL) de tous les films a montré une émission UV liée à la recombinaison électron-trou correspondant à l'émission proche des bords de la bande et d'émissions visibles comme le vert, l'orange et le rouge liées aux défauts d'oxygène.

**Mots clés :** ZnO- MT, spin-coating sol-gel, structurale, morphologique, optique, FTIR, Raman et PL.

## الملخص

في هذا العمل تم تحضير شرائح رقيقة لأكسيد الزنك النقي و المطعم بالمعادن الانتقالية، على صفائح من زجاج و ذلك باستعمال طريقة "محلول هلام مع تقنية التقطير على مسند دوار" . أستعملت أسيتات الزنك ثنائي الاماهة ،الميثانول، كلوريد النيكل سداسي الاماهة، كلوريد الكوبالت سداسي الاماهة ، و كلوريد الحديد رباعي الاماهة و أحادي إيثانول أمين ، كمصدر للزنك، مذيب، مصادر التطعيم و موازن على التوالي .

الخصائص البنيوية والمورفولوجية والضوئية لشرائح الرقيقة التي حضرت، تم دراستها باستعمال انعراج الأشعة السينية ، المجهر الإلكتروني الماسح، مجهر القوة الذرية، مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية ، تحويل فورييه لأطياف الأشعة تحت الحمراء ، مطياف رامان، و اللمعان الضوئي .

أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن جميع الشرائح تبلورت في البنية السداسية المتراسة لأكسيد الزنك ، ولها اتجاه مفضل على طول المستوى (0 0 2) مع متوسط قطر حبيبات يتراوح بين 31 و 43 نانومتر. جميع الشرائح تظهر شفافية جيدة في النطاق المرئي مع اقصى نفاذيته 90% ووجد ان طاقة فجوة النطاق البصري تتراوح بين 3.15 eV و 3.27 eV والتي تختلف حسب نسبة و نوع المطعم . وتشير نتائج المجهر الإلكتروني الماسح أن شرائح أكسيد الزنك الغير مطعمة و المطعمة كثيفة و مستمرة وموزعة على المنطقة بأكملها بتوزيع جيد. تحليل الطوبوغرافيا بواسطة مجهر القوة الذرية يظهر ان خشونة السطح تميل إلى الانخفاض عند التطعيم بالنيكل .

تظهر مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه نطاق عند  $451 \text{ cm}^{-1}$  يعود الى اهتزازات التمدد الاكسيد الزنك والتي اكدتها اطياف رامان والتي تحتوي على الوضعين المنخفض و المرتفع المرتبطين بحركة درات الزنك و الاكسجين. أظهرت أطياف اللمعان الضوئي لجميع الشرائح انبعاث الأشعة فوق البنفسجية المخصصة لإصدار بالقرب من حافة النطاق والانبعاثات المرئية مثل الأخضر والبرتقالي والأحمر المتعلقة بعيوب الأكسجين.

## الكلمات المفتاحية

اكسيد الزنك ، المعادن الانتقالية ،الخصائص البنيوية، المورفولوجية، البصرية، طريقة محلول هلام مع تقنية التقطير على مسند دوار ، رامان ، اللمعان الضوئي.

# **Introduction générale**

Durant ces dernières décennies, les couches minces de ZnO avec différentes nanostructures ont suscité un grand intérêt. Ceci est dû au compromis entre les propriétés optiques et électriques d'oxyde de zinc, sa stabilité thermique et chimique très élevées, sa non toxicité ainsi que son abondance dans la nature. De plus, il présente un gap de 3,3 eV et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [1]. Ces caractéristiques ont rendu les couches minces de ZnO très adéquates pour plusieurs applications prometteuses. Ils peuvent être utilisés comme capteurs de gaz [2] et électrodes transparentes dans les dispositifs optoélectroniques et à cellules solaires [3], les diodes laser [4] et les diodes électroluminescentes [5]. Les éléments dopants peuvent également améliorer les caractéristiques microstructurales, morphologiques et mécaniques du ZnO. Actuellement, un certain nombre de films de ZnO dopés avec divers ions métalliques ont été largement étudiés pour la manipulation de leurs propriétés optiques et électriques. Il a été constaté que le dopage du ZnO avec certains ions métalliques tels que l'indium, l'aluminium, le magnésium, le nickel, le fer, le cobalt et le bore améliore ses propriétés structurales, optiques et électriques [6,12].

Les films minces de ZnO dopé ou non peuvent être synthétisés par de nombreuses techniques telles que la pulvérisation [13], le dépôt chimique en phase vapeur [5], la pyrolyse par pulvérisation [14, 15], et la méthode sol-gel [16]. Ces différentes méthodes jouent un rôle important dans le contrôle de la forme, de la taille, de la morphologie et de la cristallinité des nanoparticules synthétisées. Parmi ces procédés, les procédés sol-gel présentent des avantages notables, notamment l'uniformité de la microstructure en couche mince, une faible température de synthèse et un faible coût.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'élaboration des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) non dopées et dopées par les métaux de transition (MT), préparées par la technique du spin coating, à partir d'une solution de l'acétate de Zinc, sur des substrats en verre. L'objectif visé dans ce travail consiste à étudier l'effet de dopage par (MT) sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films de ZnO.

Cette thèse est composée de trois chapitres, une introduction et une conclusion générale.

Le premier chapitre présente un rappel bibliographique qui commence par une présentation générale des propriétés physiques d'Oxyde de zinc et qui sera suivi par ses principales applications technologiques. Enfin, nous terminerons par une étude bibliographique sur les métaux de transition.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des procédés d'élaboration utilisés pour la réalisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), en l'occurrence, la technique de spin coating. Nous terminerons ce chapitre par une présentation des différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des couches minces.

Les résultats des caractérisations ainsi que leurs discussions feront l'objet du troisième chapitre.

Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

# **Chapitre I : Etude bibliographique**

Ce premier chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de zinc et les métaux de transition. Dans la première partie, nous nous intéressons à ses principaux avantages. Puis nous poursuivons en présentant un état de l'art de ses principales propriétés et ses domaines d'applications. Enfin, nous terminons ce chapitre par étude bibliographique sur les métaux de transition.

### I.1. Le ZnO et les TCO

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont à la fois optiquement transparents et électriquement conducteurs et, en tant que tels, sont un composant essentiel de presque tous les dispositifs photovoltaïques à couches minces. Les TCO sont généralement basés sur une classe limitée de semi-conducteurs à oxyde métallique tels que  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{SnO}_2$ , qui sont transparents en raison de leur large bande interdite et peuvent également tolérer des concentrations de dopage électronique très élevées pour donner des conductivités de 1000 S/cm ou plus. Le défi pour obtenir des matériaux à la fois électriquement conducteurs et optiquement transparents est de comprendre les relations entre la structure fondamentale et les propriétés du matériau afin que ces dernières puissent être découplées de sorte que le matériau conserve sa transparence tout en devenant électriquement conducteur.

La première réalisation d'un matériau TCO a eu lieu il y a un siècle lorsqu'un film pulvérisé de cadmium métal a subi une oxydation thermique incomplète lors d'un chauffage post-dépôt dans l'air [1]. Mais, le premier TCO utile pour des applications pratiques était l'oxyde d'indium dopé étain [ $(\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2)$  (90wt% : 10wt%)], généralement connu sous le nom d'ITO. Pour la plupart des appareils optoélectroniques, en particulier ceux à écran plat, il est essentiel d'avoir une électrode transparente avec TCO. Bien que les films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) déposés par pulvérisation magnétron aient été utilisés pour la plupart des applications d'électrodes transparentes, il existe de nombreux rapports sur d'autres TCO ainsi que des méthodes de dépôt [2,3, 4, 5, 6, 7].

Il est bien connu que, la norme de l'industrie en matière de TCO est l'ITO, ou oxyde d'indium dopé à l'étain. Ce matériau présente une faible résistivité de  $\sim 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  et une transmittance supérieure à 80%. L'ITO présente l'inconvénient d'être onéreux. L'indium, le métal principal du film, est rare (6 000 tonnes dans le monde en 2006) et son prix fluctue en raison de la demande du marché (plus de 800 dollars le kg en 2006). Pour cette raison, des composés binaires dopés tels que l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) et l'oxyde de cadmium dopé à l'indium ont été proposés comme matériaux alternatifs. AZO est composé d'aluminium et de zinc, deux

matériaux courants et peu coûteux, tandis que l'oxyde de cadmium dopé à l'indium n'utilise que de l'indium à de faibles concentrations.

À ce jour, le meilleur candidat proposé est le ZnO (non dopé et dopé), à cause de ses composants non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable ce qui réduit le coût de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO<sub>2</sub> et l'ITO [8]. L'intérêt général de l'oxyde de Zinc peut être démontré aussi par le nombre de publications disponibles dans tous les journaux et revues scientifiques.

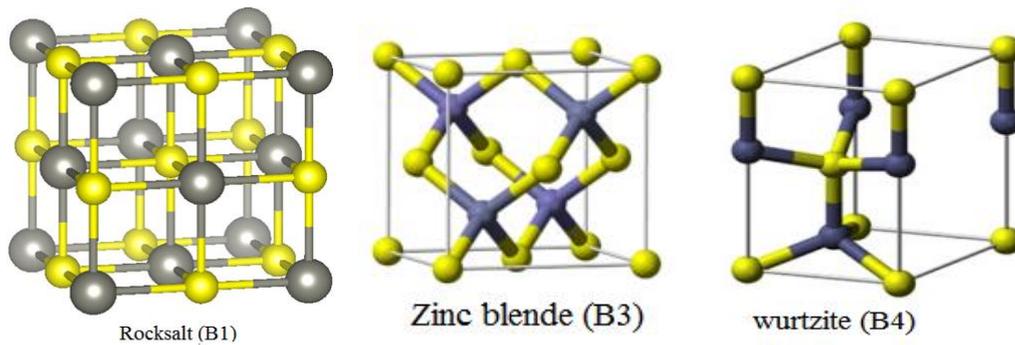
### **Les principaux avantages de ZnO :**

- Sa stabilité thermique et chimique très élevée.
- Ses composants non toxiques (contrairement, par exemple à l'ITO).
- Ses composants très abondants sur terre.
- Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ , parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevée de  $0.54 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (comparés à 0.5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semi-conducteurs  $E_i = 60 \text{ meV}$  à 550 K),
- Un Module de cisaillement très élevé (45.5 GPa) ce qui indique la stabilité du cristal (par exemple: 18,35 GPa pour ZnSe, 32,6 GPa pour GaAs, 51,37 GPa pour Si).

## **I.2. Les propriétés de ZnO**

### **I.2.1. Propriétés structurales**

Comme la plupart des composés semi-conducteurs binaires du groupe-II -VI, l'oxyde de zinc est cristallisé en trois phases cristallographiques différentes : la phase B1 (Rocksalt), la phase B3 (Blende) et la phase B4 (Wurtzite). (Fig. I.3). Dans des conditions ambiantes, la phase stable thermodynamique est la structure Wurtzite. La structure zinc Blende peut être stabilisée lorsque la croissance de ZnO se fait sur des substrats de symétrie cubique sous des pressions élevées tandis que la structure Rocksalt (NaCl) peut être obtenue à une pression très élevée.



**Figure I.1** : Structure Rocksalt (B1) ; Zinc blende (B3) ; et Wurtzite (B4) de ZnO.

### I.2.1.1. La structure Rocksalt de ZnO

La structure Wurtzite ZnO peut être transformée en structure Rocksalt de type NaCl (Figure I.1.a) par application d'une pression hydrostatique externe sur la structure Wurtzite supérieures à 10 GPa [09]. Pour la phase Rocksalt (B1), Les atomes de zinc et d'oxygène vont former deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, séparés par le paramètre du réseau  $a$ . Chaque atome se trouve dans un site octaédrique, c'est-à-dire, chaque atome est entouré de six (6) atomes de nature différente. Les liaisons sont purement ioniques. Le paramètre de maille et le groupe d'espace de ce cristal sont respectivement :  $a = 0,428 \text{ nm}$  et  $Fm\bar{3}m$  (JCPDS No. 77-0191).

### I.2.1.2. La structure Blende de ZnO

La structure zinc Blende de ZnO est métastable et ne peut être stabilisée que par hétéroépitaxie sur des substrats cubiques. Elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, comportant chacun un type d'atome, décalés d'un quart par rapport à la diagonale principale de la maille, les atomes se trouvent dans des sites tétraédriques, c'est-à-dire, chaque atome est entouré de 4 autres de nature différente (Figure I.1.b). Cette structure possède respectivement, pour paramètre de maille et de groupe d'espace,  $a = 0,458 \text{ nm}$  et  $F\bar{4}3m$  (JCPDS 65-2880) [10].

### I.2.1.3. La structure Würtzite de ZnO

La structure Wurtzite (hexagonale) est définie comme étant la structure stable thermodynamiquement à la température ambiante. Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal

(Figure I.2). La maille élémentaire comprend deux côtés  $a = b$  séparés par un angle de  $120^\circ$ . L'axe  $c$  est perpendiculaire au plan formé par les axes  $a$  et  $b$ . Les paramètres de maille et le groupe d'espace sont respectivement :  $a=3.2501\text{Å}$   $c=5.2075\text{Å}$  et  $P63mc$  [11].

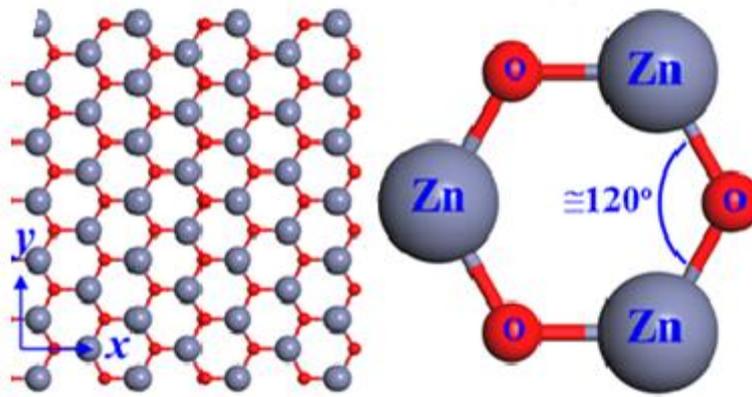


Figure I.2 : alternance ZnOZnOZnOZnO de la structure hexagonale compact de type Wurtzite.

Donc, on peut décrire simplement la structure par deux sous réseaux de type hexagonal compact (HC) l'un de  $Zn^{2+}$  (situés dans les position  $(0; 0; 0)$ ;  $(1/3; 2/3; 1/2)$ ) et l'autre d' $O^{2-}$  (situés dans la position  $(0; 0; 3/8)$ ;  $(1/3; 2/3; 7/8)$ ) décalés d'une distance  $u$  définie par :

$$u = \left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} = 0.375 \quad [I-1]$$

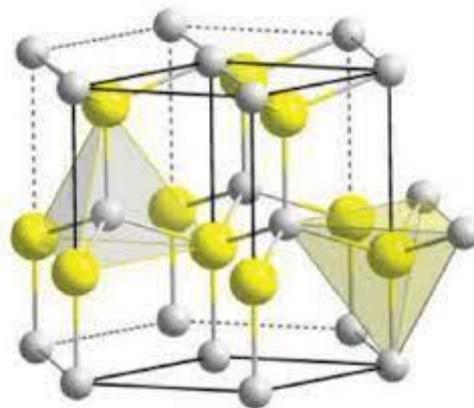


Figure I.3 : Maille élémentaire de ZnO Wurtzite (B4).

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'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'homopolaire des liaisons Zn–O [14].

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{I-2}$$

La condition de stabilité de cette structure est :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad \text{I-3}$$

Où  $R_a$  et  $R_c$  désignent respectivement le rayon de l'anion ( $O^{-2}$ ) et celui du cation ( $Zn^{+2}$ ).

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

➤ Pour une structure hexagonale compacte (H.C), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c \quad \text{I-4}$$

Avec  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$  et  $2R_a < a$

D'après les principales caractéristiques structurales d'oxyde de zinc (tableau I.1), on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [12], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [13].

Réseau	Hexagonale Wurtzite
Paramètres de maille	$a=3.2501\text{Å}$ $c=5.2075\text{Å}$ $c/a=1.6022$ [11]
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{+2}$	Suivant l'axe c $d=1.96\text{Å}$ Pour les autres voisins $d=1.98\text{Å}$
Rayon atomique $Zn^{+2}=0.60\text{Å}$ $O^{2-}=1.38\text{Å}$	$Zn^{+2}:0,70\text{Å}$ $O^{2-}:1,32\text{Å}$ (Pauling)[14] $Zn^{+2}:0,78\text{Å}$ $O^{2-}:1,24\text{Å}$ (Goldsmith)[15] $Zn^{+2}:0,60\text{Å}$ $O^{2-}:1,38\text{Å}$ (Shannon)[16]

**Tableau I.1:** Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO Wurtzite.

Dans le tableau suivant, nous avons résumé les différentes structures de l'oxyde de zinc, dans notre travail, on s'est intéressé uniquement à la structure de type wurtzite.

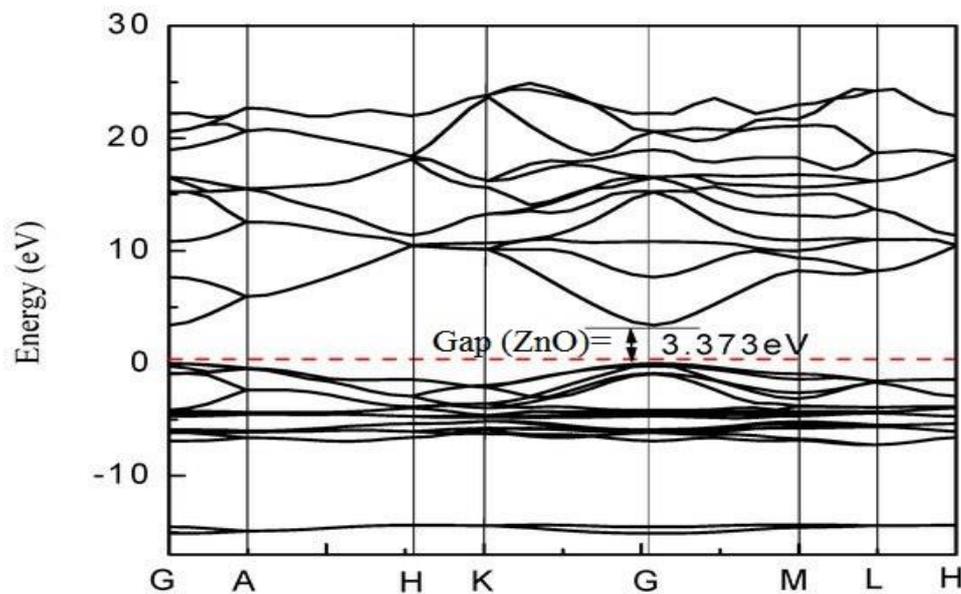
Structure	Maille élémentaire	Groupe D'espace	Paramètre de maille	Position atomique
ZnO type wurtzite	Hexagonale	P63mc	$a=3.2501\text{Å}$ $c=5.2075\text{Å}$	$Zn^{+2}$ (0, 0, 0); (1/3, 2/3, 1/2) $O^{2-}$ (0, 0, 3/8); (1/3, 2/3, 7/8)
ZnO type blende	Cubique	$F\bar{4}3m$	$a = 0,458$	$Zn$ (0 ; 0 ; 0) ; (1/2,1/2,0); (1/2,0,1/2); (0,1/2,1/2) $O$ (1/4, 1/4, 1/4); (1/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 3/4); (3/4,3/4,1/4).
ZnO type rocksalt	Cubique	$Fm\bar{3}m$	$a = 0,428$ nm	$Zn^{+2}$ (0, 0,0); (1/2,1/2,0); (1/2,0,1/2); (0,1/2,1/2) $O^{2-}$ (1/2;1/2;1/2); (0,0,1/2); (0,1/2,0); (1/2,0,0)

**Tableau I.2 :** Caractéristiques structurales des structures de ZnO.

### I.2.2. Structure électronique de bande

La structure de bande d'un semi-conducteur donné est essentielle pour déterminer son utilité potentielle. Par conséquent, une connaissance précise de la structure de bande est essentielle si le semi-conducteur doit être incorporé dans la famille de matériaux considérée pour les applications de dispositifs. Plusieurs approches théoriques avec divers degrés de complexité ont été utilisées pour calculer la structure de bande de ZnO pour ses différents types de Wurtzite, de zinc Blende et de Rocksalt [17].

La structure de Bande de ZnO est liée d'une part à sa structure cristallographique et d'autre part aux configurations électroniques de l'oxygène ( $1s^2 2s^2 2p^4$ ) et du zinc ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ ). Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur du ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La séparation de ces deux bandes est illustrée par la figure I. On constate sur cette figure l'existence d'une bande vide d'environ 3.37 eV à 300 K [18]. Cette bande est la bande interdite ou "gap" du matériau qui correspond à l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un électron pour le faire passer de la bande de valence à la bande de conduction, est déterminante pour les propriétés optiques et électroniques de ZnO. L'autre point remarquable de la figure est que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. Une autre propriété importante du ZnO est sa forte liaison excitonique de l'ordre de 60 meV.



**Figure I. 4.** Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence).

### I.2.3. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à bande directe avec un gap d'énergie de 3,3 eV et une grande énergie de liaison de 60 meV. ZnO est un semi-conducteur intrinsèque c'est-à-dire que l'énergie thermique est suffisante pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Il est naturellement de type n en raison du dopage intrinsèque introduit par le zinc en position interstitielle et les lacunes d'oxygène dans la matrice du ZnO.

Ces dernières années, la communauté de recherche internationale a consacré des efforts importants à la fabrication de ZnO de type p car le ZnO de type p manufacturable trouverait des applications dans les diodes électroluminescentes et les lasers ultraviolets (UV). Il y a eu plusieurs rapports sur la croissance de ZnO de type n dopé avec des éléments du groupe III tels que Al, Sc et In [19]. L'un des obstacles majeurs au développement des dispositifs optoélectroniques à base de ZnO est de réaliser un dopage de type p efficace. Des grands efforts ont été faits pour obtenir des films de ZnO de type p en utilisant un dopant accepteur tel que N, As et P. Cependant, As et P sont des accepteurs profonds et ne contribuent pas de manière significative à la conduction de type p [20]. Les calculs théoriques de la structure de bande électronique suggèrent que l'azote est le

meilleur candidat pour produire un niveau d'accepteur peu profond en ZnO par rapport à P et As [21]. L'azote a été considéré comme le dopant accepteur le plus prometteur en raison de sa faible énergie d'ionisation, rayon ionique approprié, facilité de manipulation, faible toxicité du matériau et l'abondance de la source.

La résistivité de ZnO varie dans la gamme ( $10^{-3}$  -  $10^5$ )  $\Omega \cdot \text{cm}$  [22-23]. La conductivité des couches de ZnO pur est due à la forte concentration en porteurs (électrons) ce qui est attribuée aux défauts dans la structure. Elles dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de couches. La résistivité est encore abaissée par dopage extrinsèque avec des éléments du groupe III (B, Al, Ga et In) [24] et des éléments IV (Pb, Sn) [25] du tableau périodique.

#### **I.2.4. Propriétés optique et luminescence**

L'oxyde de zinc est un matériau qui fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents (TCO). Du fait de son grand gap, ce matériau est susceptible de laisser passer la lumière visible supérieure à 90 %, et il présente une forte absorption des rayonnements ultraviolets. Lorsqu'on passe de l'état massif à l'état de couche mince, les propriétés optiques telles que : l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence ou encore le gap optique différent considérablement. Ces propriétés dépendent de la méthode d'élaboration, la qualité des couches minces, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant. L'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [26], sous forme de couche mince, son indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 en fonction des conditions d'élaboration suivant les auteurs [27-28]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3.4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons; ce phénomène correspond à la catholuminescence, c'est un processus hors équilibre, c'est-à-dire qu'il faut amener le système dans un état excité pour qu'il émette des photons en revenant à son état d'équilibre.

L'étude de la photoluminescence (PL) du ZnO est intéressante car elle peut fournir des informations précieuses sur la qualité et la pureté des matériaux. La luminescence de ZnO dépend fortement de la méthode de préparation et des conditions de croissance. Les spectres PL du ZnO montrent généralement des pics UV et visibles. Les films minces stœchiométriques de ZnO

présentent généralement une forte luminescence UV près de la bande autour de 390 nm liées à l'exciton [29] et une luminescence visible (une émission verte autour de 510 nm) principalement due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, telles que Zn interstitiels et les lacunes d'oxygène [30–31].

### **I.2.5. Propriétés piézoélectriques**

Le cristal de ZnO présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et que à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment dans la structure Wurtzite, les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centro-symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions.

Parmi les semi-conducteurs à liaison tétraédrique, le ZnO a les constantes piézoélectriques les plus élevées avec un couplage électromécanique supérieur à celui de GaN et AlN [32]. Cette propriété en fait un matériau important pour de nombreuses applications telles que les résonateurs d'ondes acoustiques et les modulateurs acousto-optiques [33], les électrodes [34].

### **I.2.6. Propriétés magnétiques**

Le comportement ferromagnétique des semi-conducteurs II-VI dopés aux métaux de transition tels que le CdTe, le CdS, le CdSe, le ZnO, etc, ont attiré les chercheurs en raison de leur application potentielle dans les dispositifs de spintronique [35-36]. Parmi ceux-ci, le ZnO est le candidat le plus populaire pour le semi-conducteur magnétique dilué (DMS) en raison de la prédiction théorique du ferromagnétisme à température ambiante [35].

Plusieurs calculs théoriques ont suggéré que le ZnO de type p dopé au Mn [35 et 37] et le ZnO de type n dopé au Fe / Co / Ni [38] peuvent avoir un ordre ferromagnétique même à température ambiante. De nombreux efforts ont été faits pour introduire des métaux de transition tel que Mn, Fe, Co, Mn, Ni, Cr ou V comme ion de substitution dans ZnO pour obtenir les propriétés ferromagnétiques à et au-dessus de la température ambiante. Plusieurs groupes [39-40] ont observé le ferromagnétisme dans les systèmes ZnO : TM, tandis que d'autres groupes [41-42] n'ont pas observé un tel comportement magnétique dans des échantillons similaires. Ces résultats controversés indiquent que les propriétés magnétiques sont très sensibles à la forme des échantillons et aux conditions de préparation.

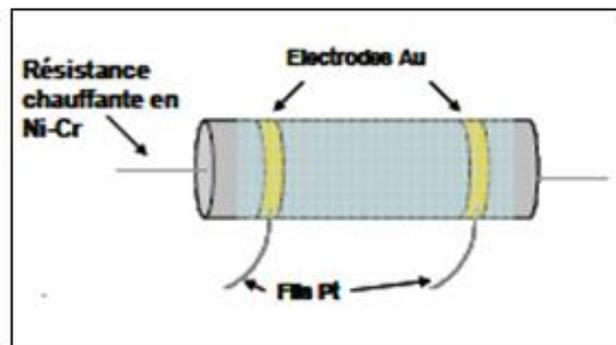
### I.3. Applications du ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur II – VI, car Zn appartient au groupe II et O appartient au groupe VI dans le tableau périodique. L'intérêt majeur de ce matériau est qu'il est très transparent dans le visible et électriquement très conducteur en. Ainsi, cela les rend très potentiellement utiles dans de nombreuses applications technologiques

#### I.3.1. Capteurs de gaz

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physiques telles que la conductivité en surface, l'absorption spectroscopique, etc change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. Nous montrons dans la figure I-5 l'exemple d'un capteur de gaz constitué de :

- une couche sensible d'oxyde/semi-conducteur, qui va interagir directement avec le gaz cible.
- des électrodes afin d'effectuer des mesures électriques et de suivre le processus d'interaction.
- un système chauffant (facultatif) permettra de contrôler et réguler la température de la couche sensible.



**Figure I.5.** Schéma des différentes parties constituantes d'un capteur solide.

Les oxydes métalliques tels que le SnO<sub>2</sub> [43], l'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [44] ou le ZnO [45] sont des semi-conducteurs à grand gap, dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H<sub>2</sub>...) 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.

De nombreuses recherches ont été menées sur le développement de matériaux à base d'oxydes métalliques destinés à être intégrés dans les capteurs chimiques de l'hydrogène ( $H_2$ ), l'oxyde de carbone ( $CO_2$ ), l'oxygène ( $O_2$ ), l'ozone ( $O_3$ ), le monoxyde de carbone ( $CO$ ), l'ammoniac ( $NH_3$ ), l'éthanol ( $C_2H_5OH$ ), le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), le gaz du pétrole liquéfié (LPG), le dichlore ( $Cl_2$ ), le dioxyde d'azote ( $NO_2$ ) [46-47].

Récemment, les capteurs de gaz à base de ZnO [48-49] ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés relativement meilleures de détection des polluants, des gaz toxiques, de l'alcool et de la fraîcheur des aliments [50]. Diverses techniques ont été utilisées pour préparer des nanostructures de ZnO, en fonction du mode de préparation, le ZnO peut faire apparaître différentes nanostructures (nanoparticules, nanotubes, nanofils,...etc.) et ainsi offrir une morphologie adaptée au gaz à détecter en surface. Ceci fait de l'oxyde de zinc un bon candidat pour des applications de détection.

Pour répondre à un besoin croissant et exigeant, les détecteurs doivent être performants. Cela signifie que le capteur doit être sensible à une faible (voir très faible) quantité de gaz ; il doit être sélectif vis-à-vis d'un gaz ; le processus doit être réversible et son temps de réponse doit être le plus court possible ; le dispositif doit être facilement miniaturisé avec à terme, comme objectif, une production industrielle.

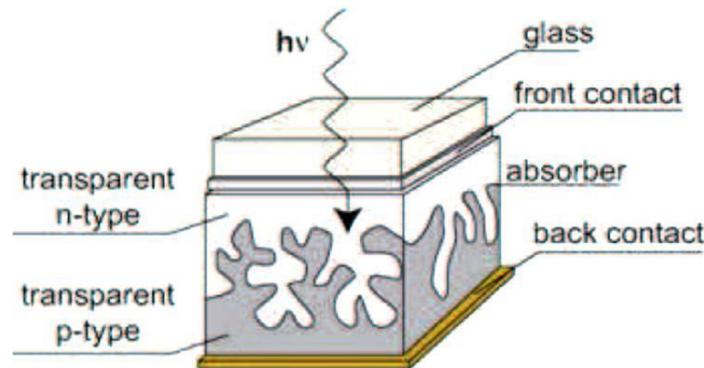
### **I.3.2. Les cellules solaires**

L'énergie solaire photovoltaïque est l'une des énergies renouvelables et la plus utilisée. Elle consiste à convertir directement le rayonnement électromagnétique (solaire ou autre) en électricité, elle se produit au moyen d'un dispositif de conversion appelée « cellule solaire ». Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui permettent de transformer l'énergie solaire en énergie électrique (capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction). Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

- Absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif;
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau semi-conducteur;

- Collecte des particules générées dans le dispositif.

Dans une cellule photovoltaïque, une couche mince de ZnO peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure "front contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière. La structure de base d'une telle cellule est donnée par la figure I.6



**Figure I.6.** Schéma de la structure d'une cellule solaire [51].

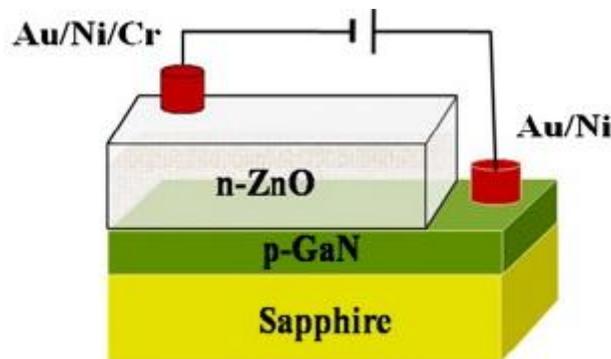
Les progrès réalisés durant les dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. La recherche a montré que l'intégration de ZnO comme semi-conducteur de type n dans cellule solaire peut augmenter le rendement de celles-ci. Afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière, D. Kim, et al [52] montrent dans une étude que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. L'étude a montré en effet que selon le mode d'élaboration, le ZnO peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet, plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau. Ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La rugosité du ZnO dépend de ses paramètres technologiques de dépôt et il est dans ce cas important de les contrôler.

### I.3.3. Les Diodes électroluminescentes

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse (figure I.7). Le procédé repose sur l'émission d'un photon produit grâce à la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semi-conducteur. L'oxyde de zinc a aussi été utilisé dans la fabrication des diodes électroluminescentes, et cela grâce à sa large bande interdite

et sa grande énergie de liaison de l'exciton qui lui permettent d'avoir, à température ambiante, la capacité d'émission lumineuse [53]. Cependant, l'obtention de la couche p pour le ZnO rencontre encore des difficultés [54].

Nous montrons dans la figure I-6 une telle hétérostructure élaborée par J.Y. Lee et al. [55]. Les auteurs ont étudié l'impact du recuit de la structure sur les performances électroluminescentes de cette diode. Ils montrent par exemple qu'aucune émission de lumière n'a pu être observée sans traitement. Par contre lorsque la structure est recuite sous azote, des émissions de lumière bleue et violette apparaissent. A l'opposé lorsque la structure est recuite à l'air, on observe une émission de lumière jaune.



**Figure I.7.** Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [55].

### I.3.4. La spintronique et le ZnO

La spintronique est un nouveau domaine de recherche, qui exploite l'influence du spin sur la conduction électrique et prend racine dans des recherches fondamentales sur les propriétés de transport des métaux ferromagnétiques. Elle s'est développée après la découverte de la Magnétorésistance Géante (GMR) en 1988[56] et est aujourd'hui en pleine expansion. La spintronique associant matériaux magnétiques et semi-conducteurs, elle a des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation de la GMR à la lecture des disques durs.

Aujourd'hui la spintronique se développe sur de nombreux axes. Le transfert de spin, par exemple, permet de manipuler l'aimantation d'un ferromagnétique sans appliquer de champ magnétique mais seulement par transfert de moment angulaire de spin amené par un courant. Il sera appliqué à l'écriture de mémoires magnétiques (MRAM) et aux télécommunications.

## I.4. Les métaux de transition

### I.4.1. Définition

On appelle métaux de transition, les éléments dont l'état atomique possède une couche d partiellement remplie. Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils sont situés au milieu du tableau de Mendeleïev entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement métalloïdes), donc ces éléments ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments. Les métaux de transition représentent une large fraction de la classification périodique, situé entre les groupes 2 et 13 et comporte trois lignes de 10 éléments (éléments 3d, 4d, 5d) dont la première se situe à la quatrième ligne de la classification (Connu sous le nom de bloc d). Ces métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Leur particularité est leurs orbitales d qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité...

### I.4.2. Configuration électronique des éléments d

Les éléments 3d (série1)	éléments	[Ar]	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	Configuration électronique	<b>3d</b> <b>4s</b>	1 2	2 2	3 2	5 1	5 2	6 2	7 2	8 2	10 1	10 2
Les éléments 4d (série2)	éléments	[Kr]	Y	Zr	Nb	Mo	Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	Configuration électronique	<b>4d</b> <b>5s</b>	1 2	2 2	4 1	5 1	5 2	7 1	8 1	10 0	10 1	10 2
Les éléments 5d (série3)	éléments	[Xe]	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	Configuration électronique	<b>5d</b> <b>6s</b>	1 2	2 2	3 2	4 2	5 2	6 2	7 2	9 1	10 1	10 2

**Tableau I.3 :** Configuration électronique des éléments d.

Il existe ainsi trois différentes séries de métaux de transition (3d, 4d, 5d). La première série contient les métaux les plus utilisés. La configuration électronique de l'état fondamental est indiquée dans le tableau ci-dessus pour chaque élément de transition. Leur configuration électronique est en général du type  $(n-1) d^x ns^2$ , avec n variant de 4 à 6 et x de 1 à 10. Mais les configurations stabilisées par interaction d'échange (l'état fondamental est l'état de spin maximal)

interviennent pour le chrome  $3d^54s^1$ , le cuivre  $3d^{10}4s^1$ , l'or  $5d^{10}6s^1$ . Ce que l'on traduit souvent par : un niveau d'énergie à moitié rempli ou totalement rempli a une très grande stabilité. Mais il existe des cas plus nombreux « d'exceptions » en  $5s^1$  dans la deuxième série.

#### **I.4.3. Les propriétés des métaux de transition**

L'une des spécificités de métaux de transition tient à leur propension à former des cristaux au sein desquels ils sont reliés par une liaison appelée liaison métallique. La liaison métallique est assurée par un nuage électronique délocalisé qui s'étend à tout le cristal (on parle de fluide d'électrons). La géométrie des orbitales de la couche d et le fait qu'elle ne soit pas remplie permet ce type de liaison entre cations métalliques, liaison qui se propage du fait des symétries du cristal.

La liaison métallique explique un bon nombre des propriétés des métaux de transition et de leurs alliages, parmi lesquelles leur point de fusion et de vaporisation élevés et leur forte densité. La température de fusion de la plupart des métaux de transition est supérieure à  $1400^\circ\text{C}$  (elle peut même excéder  $3000^\circ\text{C}$ ) à l'exception du cuivre, de l'argent et de l'or. Ce sont les métaux des colonnes du milieu du bloc d qui ont la température de fusion la plus élevée (nombre d'électrons non appariés le plus élevé). La température de vaporisation peut monter jusqu'à  $6000^\circ\text{C}$  pour le tungstène W.

La liaison métallique explique également les propriétés mécaniques des métaux de transition et de leurs alliages. Ils présentent en général une bonne résistance à la traction et une bonne dureté tout en restant ductiles : ils ne sont pas cassants et ne sont donc pas des matériaux fragiles.

Les propriétés électriques des métaux de transition sont à l'origine de leur caractère opaque, de leur coloration et de leur aspect réfléchissant. Le fluide d'électrons libres empêche en effet toute pénétration des ondes électromagnétiques, ce qui entraîne une réflexion spéculaire qui peut être légèrement colorée (or, cuivre) mais qui est le plus souvent argentée.

Les propriétés magnétiques dépendent quant à elles de la répartition des électrons dans les différentes orbitales (règle de Hund). Très logiquement, ce sont les matériaux qui ont un maximum d'électrons non appariés et pas de doublets qui présentent le plus fort paramagnétisme. Les ions des éléments de transition possèdent des propriétés magnétiques tout à fait remarquables qui tiennent à leur structure électronique.

#### **I.4.4. Comparaison des métaux de transition**

##### **I.4.4.1. Rayons atomiques**

Généralement, dans une même période du tableau périodique, les rayons atomiques diminuent au fur -et -à mesure que le numéro atomique augmente. Cela s'explique par le fait que les orbitales sont de plus en plus remplies en électron, et donc plus proches du noyau.

On observe aussi qu'en passant à la période suivante, les rayons atomiques sont plus importants. En effet, on passe aux orbitales d'énergie supérieure, subissant un écrantage plus important, donc plus éloignées du noyau.

Cependant les métaux de transition ont la particularité de posséder des orbitales d partiellement remplies. Ces orbitales, en théorie de valence, agissent comme des orbitales de cœur lorsqu'on les remplit, c'est-à-dire qu'elles se rapprochent du noyau.

Elles finissent par passer en dessous de l'orbitale s de valence. Celle-ci subit alors un écrantage de plus en plus important, éloignant les électrons de l'orbitale s. Les atomes des groupes 8 à 12 possèdent donc des rayons plus importants.

De plus, on observe que des atomes de taille voisine ont souvent une structure et des propriétés physiques proches. La deuxième (4d) et la troisième (5d) série des métaux de transition ont des rayons atomiques très proches, ce qui explique en partie leur comportement similaire.

##### **I.4.4.2. Température de fusion**

Les métaux de transition possèdent des températures de fusion très élevées par rapport aux autres éléments. Leur température de fusion est liée à la force de liaison entre les noyaux au sein du métal, plus ils sont liés, plus ils fondent difficilement.

##### **I.4.4.3. Degrés d'oxydation**

Contrairement aux deux premiers groupes du tableau périodique (les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux), les métaux de transition peuvent former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation. Le nombre de degrés d'oxydation augmente avec le nombre d'électrons de valence. Lorsqu'ils commencent à former des doublets d'électrons, le nombre de degrés d'oxydation diminue. On observe que plus la série est élevée, plus le nombre de degrés d'oxydation et la valeur possible d'un degré d'oxydation sont élevés.

#### I.4.4.4. Énergie de première ionisation

L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale nécessaire pour l'extraction d'un électron de l'enveloppe électronique d'un atome pour former ainsi un ion positif (cation). Dans une même période, l'énergie de première ionisation des atomes augmente au fur-et-à mesure que le numéro atomique augmente. En effet les orbitales sont de plus en plus remplies en électron, et donc plus liées au noyau.

En passant à la période suivante, l'énergie d'ionisation tend à diminuer. Les atomes étant de plus en plus gros, l'écrantage est alors plus important, les électrons sont de moins en moins liés.

Dans le cas des métaux de transition, on observe que l'énergie d'ionisation augmente effectivement avec le numéro atomique. Cependant en passant à la série suivante, l'énergie d'ionisation est supérieure, contrairement au reste de la classification.

Les tableaux ci-dessous résument certaines des propriétés des métaux de transition.

#### A-Première série

Elément	Rayons atomiques (pm)	Rayons ionique (pm)	Température de fusion (°c)	Degrés d'oxydation
<b>Sc</b>	162	74,5	1530	+3
<b>Ti</b>	147	60,5(+4)	1667	+2, +3, +4
<b>V</b>	134	54(+5)	1915	De+2 à +5
<b>Cr</b>	128	44(+6)	1900	De +2 à +6
<b>Mn</b>	127	46(+7)	1244	De +2 à +7
<b>Fe</b>	126	61-78(+2)	1535	De +2 à +6
<b>Co</b>	125	65-74	1495	De +2 à +5
<b>Ni</b>	124	69(+2)	1455	De +2 à +4
<b>Cu</b>	128	73(+2)	1083	De +1 à +3
<b>Zn</b>	134	74(+2)	419,5	+2

**Tableau I.4 :** Les propriétés des métaux de transition 3d.

**B-Deuxième série**

Elément	Rayons atomiques (pm)	Rayons ionique (pm)	Température de fusion (°c)	Degrés d'oxydation
Y	180	90	1530	+3
Zr	147	72(+4)	1857	+2, +3, +4
Nb	146	64(+5)	2458	De+2 à +5
Mo	139	59(+6)	1900	De +2 à +6
Tc*	136	56(+7)	2200	De +2 à +7
Ru	134	36(+8)	2282	de +2 à +8
Rh	134	55(+6)	1960	de +2 à +6
Pd	137	86(+2)	1552	0, +2, +4
Ag	144	115(+1)	1083	de +1 à +3
Cd	151	95(+2)	320	+2

**Tableau I.5 :** Les propriétés des métaux de transition 4d.**C-Troisième série**

Elément	Rayons atomiques (pm)	Rayons ionique (pm)	Température de fusion (°c)	Degrés d'oxydation
La	187	103,2	920	+3
Hf	159	71(+4)	2222	2, +3, +4
Ta	146	54(+5)	2980	De+2 à +5
W	139	60(+6)	3422	De +2 à +6
Re	137	53(+7)	3180	De +2 à +7
Os	135	39(+8)	3045	de +2 à +8
Ir	135	57(+5)	2443	de +2 à +6
Pt	138,5	80(+2)	1769	0, +2, +4
Au	144	85(+3)	1064	+1, +3, +5
Hg	151	102(+2)	-38,9	+1, +2

**Tableau I.6 :** Les propriétés des métaux de transition 5d.

### I.5. Le dopage de ZnO par métaux de transition

Pour modifier leurs propriétés, le dopage des semi-conducteurs est souvent employé. Le dopage est effectué en ajoutant des impuretés dans un semi-conducteur. L'atome d'impureté provoque des effets qui dépendent de la colonne qu'il occupe dans la classification périodique de Mendeleïev, par rapport à la colonne de l'atome qu'il remplace.

- Si l'atome dopant appartient à la même colonne que l'atome qu'il remplace, ils sont isovalents (ou isoélectriques). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage P.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron). C'est un dopage N.

Il est possible de doper la matrice de ZnO généralement avec des éléments métalliques selon les propriétés physiques souhaitées. Nous pouvons citer par exemple:

- (i) pour les propriétés optoélectroniques : Al, In, Ga, Mo, Eu, Er, Yb,...
- (ii) pour les propriétés magnétiques : Cu, Fe, Co, Ni, Mn, ...

Le dopage du ZnO avec des ions magnétiques est une alternative intéressante pour améliorer les propriétés ferromagnétiques, ainsi que les propriétés optiques et électriques, qui sont cruciales pour ses applications pratiques [57,58]. Récemment, il existe de nombreux rapports sur les propriétés des films minces de ZnO dopés par métaux de transition [59, 60, 61, 62,63] connus sous le nom de semi-conducteur magnétique dilué (DMS).

### **I.5. 1. Semiconducteurs magnétiques dilué(DMS)**

Le semi-conducteur magnétique dilué (DMS) est un composé avec des propriétés intermédiaires entre un semi-conducteur non magnétique et un élément magnétique, et est obtenu en dopant un semi-conducteur non magnétique avec des éléments de métal de transition (TM) (par exemple, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu) [64].

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes : les semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semiconducteurs magnétiques dilués dans lesquels les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

#### **I.5.1.a. Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique**

Les différentes familles de semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (Figure I.13.a) sont, par exemple, les chalcogénures à base de chrome ou d'euporium et les manganites. Les chalcogénures à base de chrome ( $ACr_2X_4$ ,  $A=Zn, Cd$  et  $X=S$  ou  $Se$  par exemple) de structure spinelle ont été étudiés au début des années 50 et plus récemment en couches minces (par exemple le composé ferromagnétique  $CdCr_2Se_4$  [65] ou le  $FeCr_2S_4$  Ferromagnétique [66]). Dans ces composés, il existe une compétition entre l'interaction ferromagnétique entre les ions  $Cr_3^+$  et le super-échange antiferromagnétique  $Cr-X-X-Cr$  à plus grande distance.

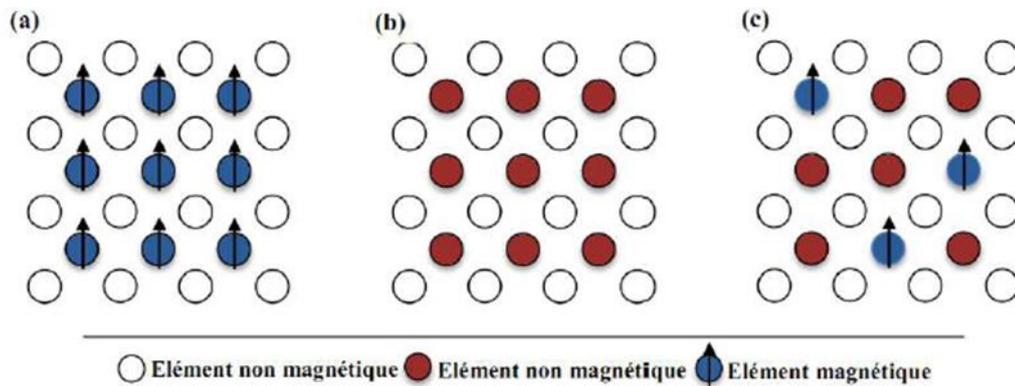
Les chalcogénures à base d'euporium ( $EuO, EuS$ ) ont été étudiés dès les années 60. Il existe, pour ces composés, une compétition entre les interactions antiferromagnétiques (cation-anion-cation) et ferromagnétiques (cation-cation). Les manganites peuvent être aussi présentés comme des semiconducteurs magnétiques. L'ordre ferromagnétique de ces composés réside dans la compétition entre l'interaction ferromagnétique de double échange et l'interaction antiferromagnétique de superéchange.

#### **I.5.1.b. Semi-conducteurs avec éléments magnétiques substituant aléatoirement les cations (DMS)**

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte, nous distinguerons plusieurs types de DMS (Figure I.13.c) :

- le type III-V où l'on trouve entre autre les composés  $GaMnAs$  et  $InMnAs$ ,

- le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe,
- le type IV-VI comme le composé  $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ ,
- le type II-VI comme les composés ZnTMO et le CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition).
- Les oxydes semi-conducteurs tels que  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  et  $HfO_2$ .



**Figure I.8.** (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques.

(c) Semiconducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

### I.5.2. Les avantages des DMSs à base de semi-conducteurs II-VI

Ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car ils possèdent quelques avantages intrinsèques : longue durée de vie (jusqu'à 100 ns) ; des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins ; localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement, en fonction des besoins, du gap, du paramètre de maille et des contraintes.

### I.5.3. Les semi-conducteurs magnétiques dilués à base de ZnO

Comme nous l'avons mentionné précédemment les éléments de transition ont des électrons de valence correspondant à l'orbitale 4s et ont des orbitales 3d partiellement remplies. ZnO possède une structure Wurtzite qui est formée par des liaisons tétraédriques ( $sp^3$ ). Généralement, les ions

des métaux de transition 3d substituent les cations du semi-conducteur hôte et les bandes d du métal de transition s'hybrident avec la bande de valence hôte (O-p) dans le ZnO pour former la liaison tétraédrique.

En 2000, Dietl et al. [67] ont théoriquement prédit que la température de curie  $T_C$  des DMS pourrait être augmenté au-dessus de la température ambiante (RT) pour les DMS de type p, et le ferromagnétisme (FM) était stable dans les DMS basés sur des semi-conducteurs à large bande interdite, c'est-à-dire ZnO et GaN. En utilisant des calculs du premier principe, Sato et Katayama-Yoshida [68] ont théoriquement démontré qu'une matrice ZnO dopée avec des atomes TM tels que V, Cr, Fe, Co et Ni présentait un ordre FM, alors que le dopage avec Ti et Cu aboutissait à un état paramagnétique, qui a ouvert une fenêtre pour des tentatives expérimentales de préparation de DMS avec ferromagnétisme à température ambiante (RTFM).

Le développement de DMS ferromagnétiques à haute  $T_C$  reste donc un défi majeur dans ce domaine. Des tests expérimentaux ont donné des résultats incohérents, un ferromagnétisme à température ambiante a été rapporté pour certains films minces de ZnO dopés au  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{V}^{2+}$  synthétisés par des méthodes de dépôt sous vide telles que le dépôt laser pulsé [69-70], mais plusieurs études signalent également l'absence de ferromagnétisme dans des films similaires [71,72]. Cette classe de matériaux semble être extrêmement sensible aux conditions de préparation des échantillons et de traitement post-synthèse, et la source ultime du ferromagnétisme observé reste controversée.

Une des explications possibles du ferromagnétisme dans ces matériaux est de révéler des défauts qui augmentent la concentration de porteurs libres. Ces porteurs délocalisés peuvent s'hybrider avec les spins localisés d'atomes d'impuretés magnétiques et fournir un couplage d'échange entre des d-spins localisés sur des atomes magnétiques [73]. Une autre voie possible pour induire le ferromagnétisme a été mise en évidence en considérant le codopage, c'est-à-dire la présence simultanée de deux types de défauts [74].

Récemment, des calculs théoriques ont montré que les lacunes d'oxygène jouent un rôle important dans la modification de la structure de bande d'un oxyde hôte et apportent une contribution significative au ferromagnétisme dans les semi-conducteurs oxydes [75,76]. Hsu et coll ont rapporté que l'amélioration du ferromagnétisme était fortement corrélée à une augmentation des lacunes d'oxygène dans le ZnO co-dopé Cobalt préparé par pulvérisation par faisceau d'ions [77]. Des résultats similaires ont été rapportés par Hong et al [78].

Au cours des dernières années, de nombreux chercheurs ont étudié les propriétés structurales, optiques et électriques des films minces de ZnO dopés avec différents MT, le fer, cobalt et le nickel ont été largement utilisés. Ces éléments présentent la propriété remarquable de posséder une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique en dessous de la température de Curie  $T_C$  : ils sont ferromagnétiques, mais la température de Curie de cobalt, 1123 °C est considérablement plus élevée que celle du fer (770 °C) ou de nickel (358 °C). Cette aimantation spontanée augmente lorsque la température décroît et devient maximale à 0 K. La susceptibilité magnétique  $\chi$ , définie par l'équation  $\chi = M(H)/H$  où  $M(H)$  est l'aimantation induite par le champ magnétique  $H$ , dépend fortement de la température. Elle obéit à la loi de Curie  $\chi = C/(T-T_C)$ , où  $C$  : est la constante de Curie du matériau considéré. Pour des températures  $T$  supérieures à  $T_C$ , l'agitation thermique tend à désorienter les moments magnétiques et le matériau perd son aimantation. Une aimantation spontanée ne peut exister que si les moments magnétiques portés par les atomes se mettent collectivement en ordre.

### Conclusion

L'oxyde de zinc a des propriétés très intéressantes, il est, bon semiconducteur, transparent, piézoélectrique, non toxique et abondant sur terre. C'est pourquoi, il trouve des applications dans d'innombrables domaines tels que les cellules solaires, les détecteurs de gaz, les diodes luminescentes, etc. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies.

**Chapitre II : Techniques d'élaboration  
et de caractérisation des couches minces  
de ZnO**

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc, obtenues par la méthode Sol-Gel spin-coating à partir de l'acétate de zinc sur des substrats de verre. Nous étudierons en particulier les caractéristiques structurales, et optiques de ces couches.

Afin d'étudier l'effet de dopage par (MT) sur les propriétés structurales, optiques et photoluminescences des films de ZnO, nous avons préparé une série de couches de ZnO dopées en faisant varier le type de l'élément dopant et le pourcentage de dopage.

Ainsi, ce chapitre est constitué de trois parties:

La première partie est consacrée à la description des méthodes d'élaboration des couches minces, et particulièrement la méthode sol-gel, la technique utilisée dans notre travail.

La deuxième partie traite la préparation de nos échantillons.

Dans la troisième partie, nous présentons les différentes techniques de caractérisations utilisées.

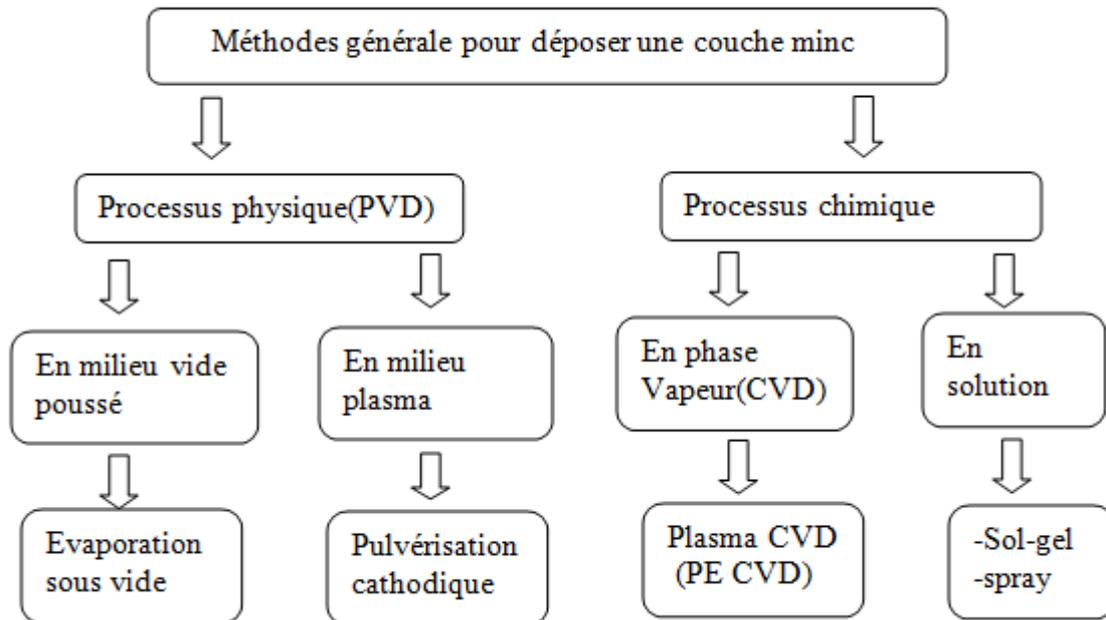
## **II.1 Méthodes de dépôt des couches minces**

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle épaisseur a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelque " $\mu\text{m}$ ".

Les couches minces sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications. Elles peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt.

Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères :

- la nature du matériau à déposer,
- la vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées,
- les contraintes imposées par le substrat
- la stœchiométrie désirée,
- la qualité cristalline et la densité des couches,
- l'adhérence du dépôt sur le substrat,
- enfin, la reproductibilité et le coût de la réalisation



**Figure II. 1.** Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.

### II.1.1 Processus physiques (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche, on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

#### II.1.1.1 Evaporation sous vide

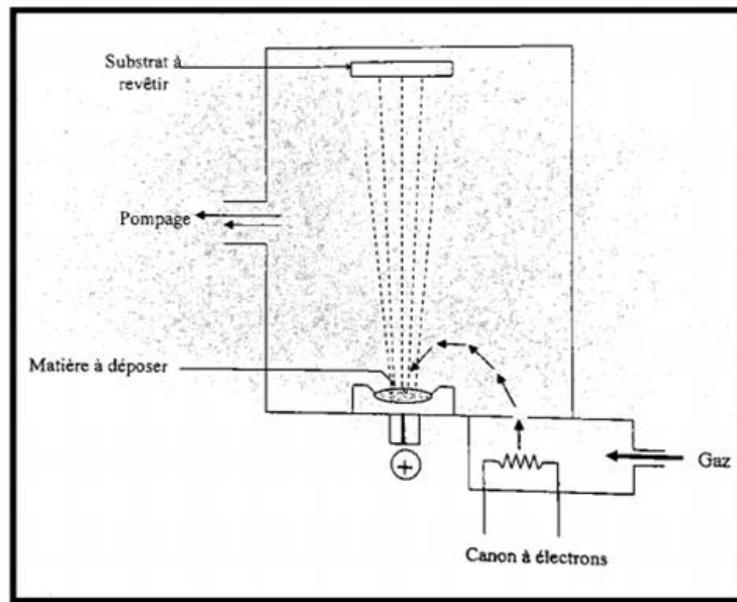
Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température (figure II-2).

Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. La vitesse de dépôt dépend de :

- La température de la source
- La distance entre le creuset et le substrat,

- Le coefficient de collages des espèces évaporées sur le substrat (Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute).

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.



**Figure II.2** : Schéma de principe de l'évaporation sous vide [1].

La procédure peut être réalisée de plusieurs façons (pour chauffer le matériau) qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu :

- ✓ à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule (Evaporation par effet Joule) ;
- ✓ à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV ;
- ✓ à l'aide d'un laser.

### I. 1.1.2 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particule très énergétiques pour les déloger par collision simple ou multiple et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Ce bombardement est obtenu lorsqu'on applique une tension électrique suffisante entre les deux électrodes provoquant l'ionisation de l'atmosphère (composée en général d'argon) et la création d'un plasma de décharge. Les ions présents sont alors accélérés et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible).

Cette technique présente l'avantage de pouvoir fournir des espèces réactives sans avoir à chauffer ni le substrat, ni la cible, ce qui permet de déposer en films minces toutes sortes de matériaux. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

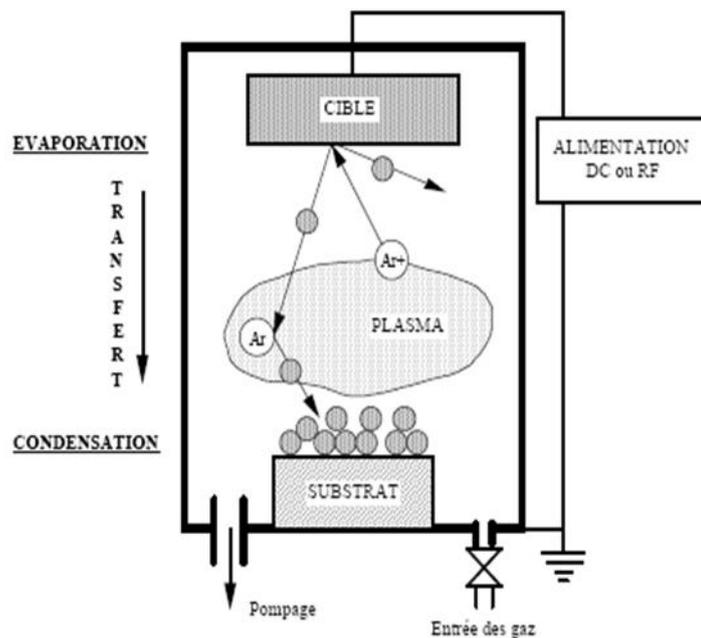


Figure II.3 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [2].

## **II.1.2. Processus chimiques**

### **II.1.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur**

Les techniques de dépôts chimiques en phase vapeur impliquent comme leur nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeux, tels que la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils,...etc. Ceci a donné naissance à des variantes du CVD classique [3]. Par exemple ; l'influence de la pression a donné naissance aux processus : LPCVD qui permet des dépôts à basse pression, ces derniers sont uniformes sur des objets de formes diverses, HPCVD qui contrairement à LPCVD est réalisé à haute pression, APCVD réalisé à pression atmosphérique. A côté de cela la présence d'un plasma a introduit les procédés : PECVD par l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses ce qui augmente la qualité et la vitesse de dépôt [3] et PJCVD correspondant à un jet de plasma.

En plus, la nature des produits volatilisé à donner lieu au procédé MOCVD qui utilise des précurseurs organométallique permettant d'abaisser considérablement les températures de dépôts [4].

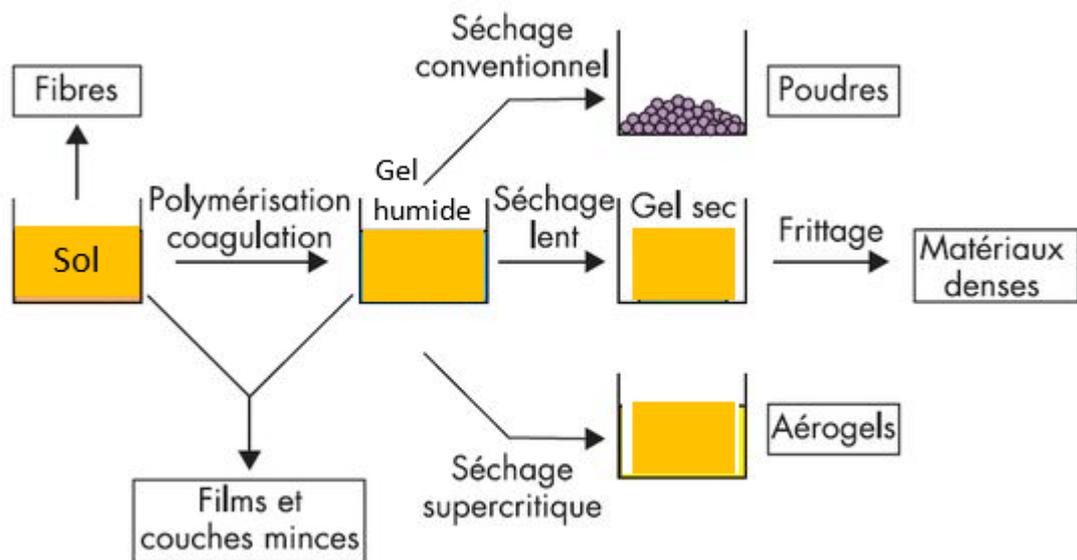
### **II.1.2.2. Dépôt chimique en solution**

#### **II.1.2.2.1. Spray**

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [5,6]. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [7].

### II.1.2.2.2. Méthode sol gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gel », c'est une méthode dite de chimie douce qui repose sur des mécanismes réactionnels contrôlés, prenant place en solution liquide et généralement à température ambiante. Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant: une solution à base de précurseurs en phase liquide (sol) se transforme en un solide (gel) par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation). Le procédé sol-gel présente un potentiel énorme car il peut conduire à des matériaux sous des formes extrêmement variées allant des nanoparticules aux verres massifs en passant par des films minces.



**Figure II.4** : Les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel.

- **Le choix de sol gel :**

Cependant, parmi toutes les techniques, le processus sol-gel est particulièrement intéressant pour les raisons suivantes:

- Sa simplicité
- Sécurité
- Faible coût d'équipements
- Facile de contrôler la composition de film
- Application à faible température
- Grande surface de revêtement (grands substrats)
- Bonne homogénéité.

Dans la réalisation d'une couche mince par voie sol-gel on peut distinguer les trois étapes suivantes :

1. Préparation de la solution de dépôt ;
2. Dépôt de couches minces ;
3. Traitement thermique.

### 1. Préparation de la solution de dépôt

La solution de départ est généralement constituée d'un précurseur, d'un solvant (généralement un alcool), parfois d'un catalyseur (acide ou basique) et d'eau. Le dosage de chaque composé est très précis car les caractéristiques du gel en dépendent. La nature du matériau recherché impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur dépend de la nature chimique du précurseur. Ce dernier est l'élément central de la solution.

#### 1.1. Les précurseurs :

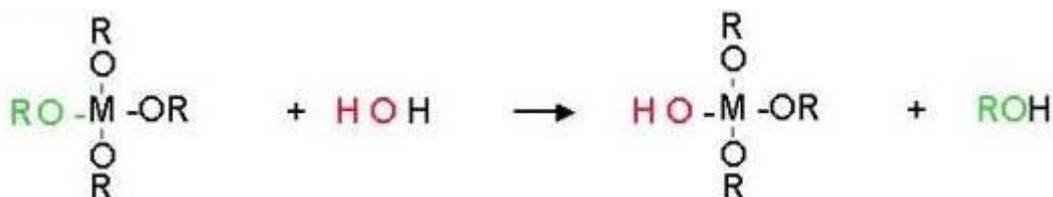
Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formules générale  $M(OR)_n$  où  $M$  désigne un métal de valence  $n$  et  $R$  une chaîne alkyle de type  $(-C_nH_{2n+1})$ . Ils peuvent être d'une très grande pureté et présentent une solubilité élevée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

#### 1.2. Mécanismes réactionnels

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

##### 1.2.1. Réaction d'hydrolyse

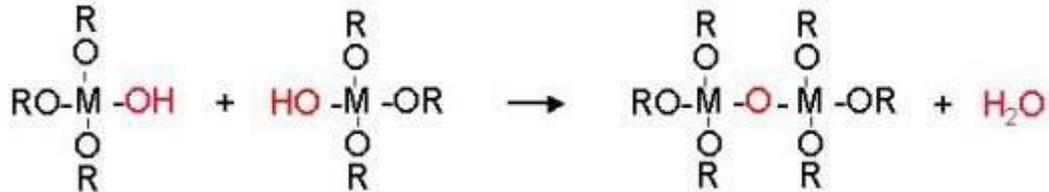
Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives  $M-OH$ , il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol.



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

### 1.2.2. La condensation

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy (ou plus rarement alcoxy) en espèces M-O-M. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation avec élimination d'eau (La condensation des groupes M-OH entre eux libéré d'eau H-OH):



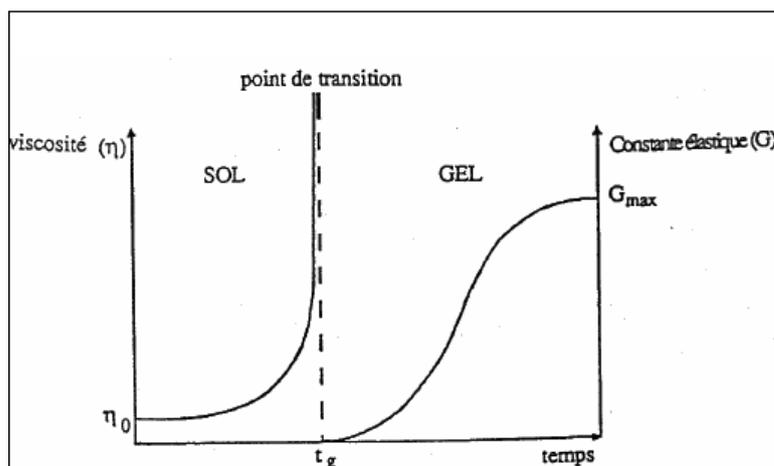
Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

### 1.3. 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.

Le point de transition sol-gel est défini comme l'instant où l'une de ces chaînes polymériques atteint une dimension macroscopique, soit généralement la taille du récipient.

L'état de gélification se caractérise par une divergence de la viscosité; le gel acquiert alors une constante élastique G qui croît jusqu'à une valeur limite (figure II-5). On peut distinguer les gels physiques des gels chimiques suivant la réversibilité ou non des liaisons entre monomères. Les gels chimiques sont non réversibles car les liaisons entre les atomes des monomères sont de nature covalente [8] ; dans le cas des gels physiques, ce sont des liaisons faibles qui assurent la cohésion entre atomes et sont donc réversibles. On peut revenir à l'état liquide par un simple chauffage.



**Figure. II. 5 :** Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ;  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.

#### 1.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible à son environnement, la température, l'humidité, de même que la réactivité des parois du contenant réactionnel, qui peuvent en effet modifier la vitesse des réactions et par suite la viscosité, plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

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

- **Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration** [9]: ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

- **solvant** [10]: les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand  $-OR$  de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter

d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier la cinétique des réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

- **Le pH du sol (choix du catalyseur)** [11] [12] : étant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par  $OH^-$  (hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.

## 2. Dépôt des couches minces par voie sol-gel

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie ou sa taille. Les différentes méthodes présentées dans ce chapitre sont les plus souvent utilisées.

### 2.1. trempage-tirage ou dip-coating

Ceci consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière.

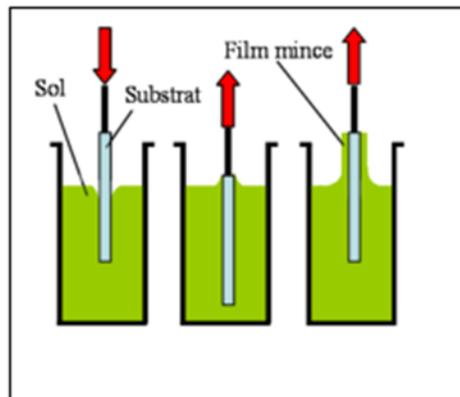
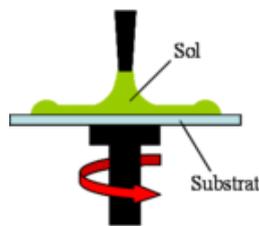


Figure. II.6 : dépôt de couches minces par trempage-tirage.

## 2.2. Centrifugation ou Spin coating

La technique spin coating est parfaitement appropriée pour les substrats présentant une symétrie de rotations. Cette méthode consiste à étaler par centrifugation une solution déposée sur un substrat. La surface plane du substrat est maintenue horizontale et peut tourner autour d'un axe vertical. Cette technique a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et nécessite des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du  $\text{cm}^2$ .



**Figure II .7 :**Schéma du principe de spin coating.

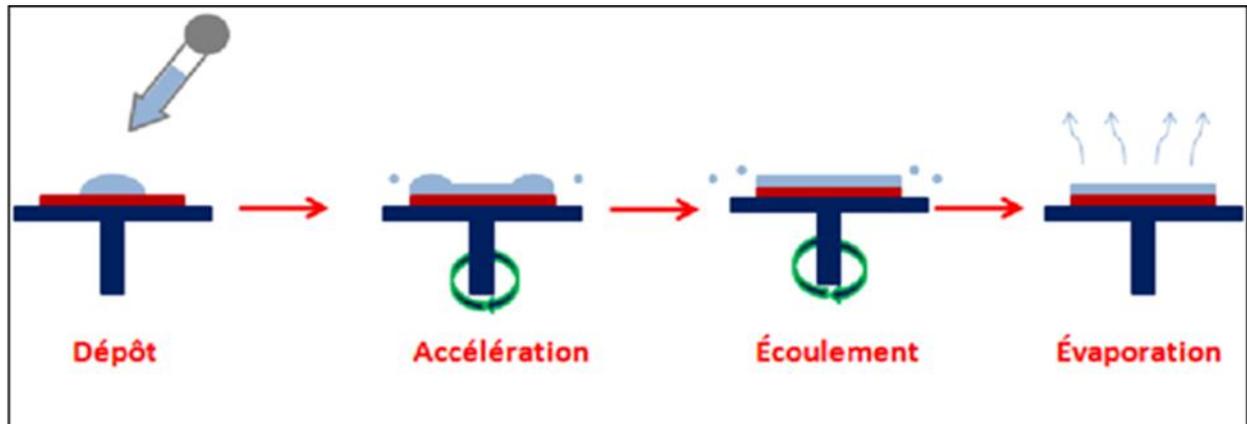
Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases dont la chronologie est schématisée sur la figure II.8.

**1) Le dépôt de la solution :** La quantité de la solution déposée ne doit pas être excessive surtout si la surface plane du substrat est petite. Elle doit être déposée le plus près possible de l'axe de rotation.

**2) L'accélération :** la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.

**3) Ecoulement :** Elle permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme. Plus la vitesse et le temps de rotation sont importants plus l'épaisseur du film déposé sera mince.

**4) l'évaporation des solvants :** Les solvants utilisés sont souvent volatils à basses températures ; leur évaporation accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé et favorise sa densification.



**Figure II.8:** Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating.

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé. Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt [13] : l'épaisseur est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c \left( \frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Avec :

- c une constante
- e la vitesse d'évaporation
- $\eta$  la viscosité de la solution
- $\omega$  la vitesse de rotation
- $\rho$  la densité de la solution

Il est alors possible pour une solution dont la viscosité est donnée, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

C'est cette technique qui a été utilisée pour élaborer les films minces de cette étude. En raison de ces avantages :

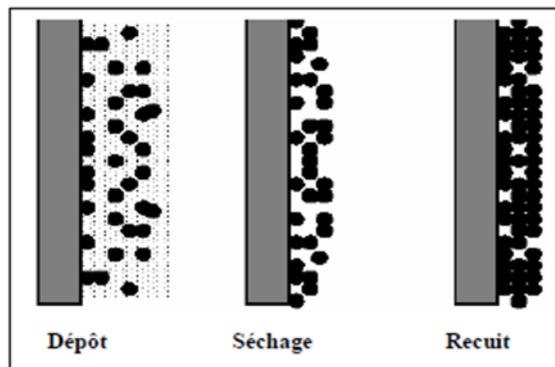
- Seulement de petite quantité de solution est nécessaire ;
- Procédé rapide ;
- Pratique pour l'application multicouche ;
- Equipement disponible commercialement.

Cependant, cette technique présente des inconvénients qui affectent les propriétés des couches minces, notamment :

- Convient mieux pour des substrats circulaires ;
- Revêtement non uniforme sur des très grands substrats ;
- Il est difficile de garder l'appareil propre.

### 3. Séchage et Traitement thermique

L'étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le traitement thermique ou recuit (**Fig. II.9**).



**Figure. II.9 :** Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

#### 3.1. Séchage des couches minces

Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

#### 3.2. Le recuit des couches minces

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Puisque toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin, il faudrait donc leur faire subir un traitement thermique approprié.

Le traitement thermique ou recuit permet d'une part l'élimination des espèces organiques résiduelles après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation [14]. C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 1400 °C.

## II.2. Partie expérimentale

### II.2.1. Montage utilisé

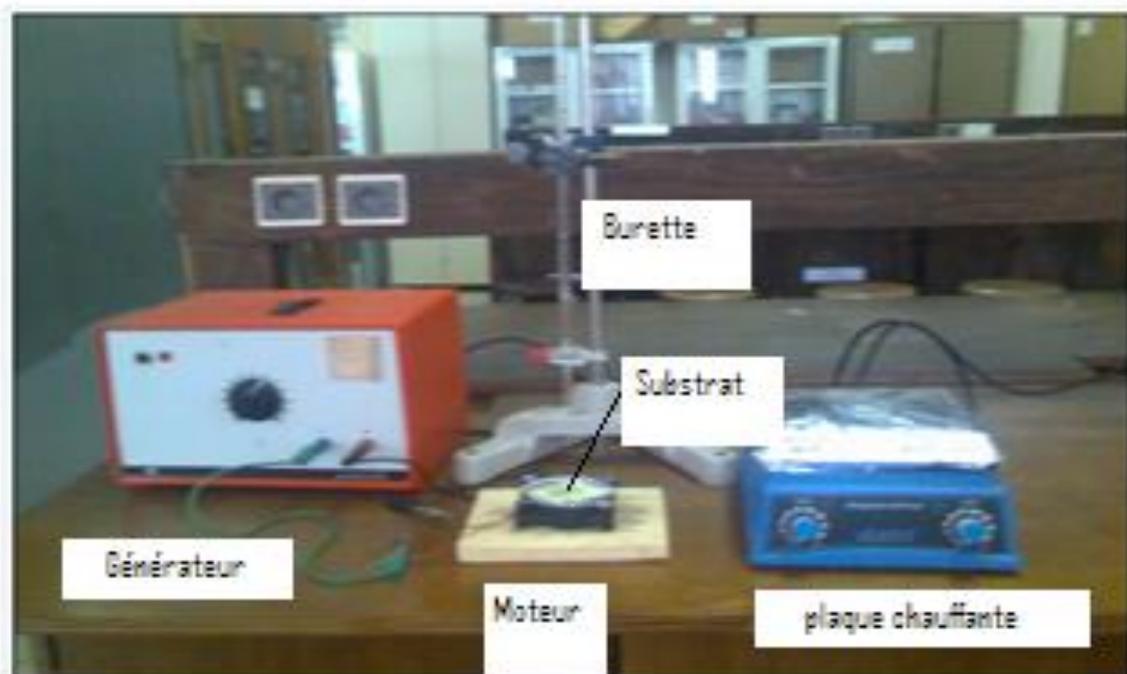
Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire LEM de l'université de Jijel et construit à partir des éléments simples suivants :

**Générateur** : pour l'alimentation du moteur.

**Moteur** : permet la rotation du substrat avec des vitesses variant entre 1600 et 4000 tr/min.

**Burette** : pour déposer quelques gouttelettes de la solution sur le substrat.

**Plaque chauffante**: pour le séchage des couches.



**Figure II.10** : Le dispositif complet de la technique spin-coating utilisée.

## II.2. 2.Préparation de la solution

- Les précurseurs

Précurseurs	La formule chimique	La masse molaire (g/mol)	Apparence
Acétate de zinc dihydraté	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219.5	
Le chlorure de nickel(II) hexahydrate	$\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237.71	
Le chlorure de cobalt(II) hexahydrate	$\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237.93	
chlorure de fer(II) tétrahydraté	$\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	198,81	

**Tableau II.1** : Les précurseurs utilisés.

Pour préparer les solutions de ZnO non dopé et dopé au nickel, fer, et cobalt, on a utilisé de l'acétate de zinc dihydraté comme précurseur de zinc, du méthanol et de la monoéthanolamine (MEA) comme solvant et catalyseur respectivement. Chlorure de nickel(II) hexahydraté, chlorure de cobalt(II) hexahydraté, chlorure de fer(II) tétrahydraté sont utilisée comme sources de dopant de Ni, Co, et Fe respectivement. La concentration d'acétate de zinc était de 0,6 M et le rapport molaire de la monoéthanolamine à l'acétate de zinc a été maintenu à 1.

- **ZnO pure**

On dissout une masse de l'acétate de zinc dihydraté dans un volume du méthanol, A l'aide d'une pipette on ajoute quelque gouttes de Monoéthanolamine (MEA), dont le rôle est la stabilisation et l'élimination des précipitations. Le tout est agité par un agitateur magnétique à température ambiante pendant une heure. On obtient finalement une solution claire et homogène.

Le calcul d'une masse  $m$  dissoute d'un précurseur dans un volume  $V$  de solvant, avec une concentration  $C$  est donné par la relation suivante:

$$m = C \times V \times M$$

Où

$m$  : La masse de l'acétate de zinc dihydraté.

$M$  : La masse molaire de l'acétate de zinc dihydraté.

$V$  : le volume du méthanol.

- **ZnO dopé**

On garde les mêmes quantités de la solution de ZnO pur et on ajoute une masse de dopant, c'est qui équivaut au pourcentage souhaité. Le calcul de la masse de dopant on l'obtient de la relation suivante :

$$m_{dopant} = n_{dopant} \times M_{dopant} \quad \text{et} \quad P = \frac{n_{dopant}}{n_{Zn}}$$

Avec :

$P$  : pourcentage du dopage.

$n_{Zn}$  : nombre de mole de Zn.

$n_{dopant}$  : nombre de mole du dopant.

Les pourcentages utilisés sont indiqués dans le tableau II.2.

Ni	Co	Fe	Ni-Co	Fe-Co	Ni-Fe
2% ,4%,6%	2%	2%	1%-1%	1%-1%	1%-1%

**Tableau II.2** : Les pourcentages de dopage utilisés.

### II.2.3. Choix de substrat

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat/sol et substrat/matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne, et pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au cours des recuits.

Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son importance; par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée.

Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau.

Pour notre étude, nous avons utilisé des lames de verre comme substrat. Le choix de verre comme substrat de dépôt a été fait en raison :

- Du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO (verre= $8.5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , ZnO= $7.2.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat.
- De Leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique dans le visible.
- Des raisons économiques.

#### **II.2.4. Nettoyage des substrats**

Cette étape est très importante pour l'obtention de couches minces de bonne qualité, car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Dégraissage dans un bain de HCl pendant 5min.
- Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- Rinçage à l'eau distillée et puis au méthanol pendant 15 min pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés accrochées à la surface du substrat.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Enfin séchage à l'aide d'un séchoir.

#### **II.2.5. Procédure de dépôt des couches minces**

Le dépôt des couches par spin-coating est réalisé on prélève à l'aide d'une seringue une petite quantité de la solution sur un substrat de verre. Ensuite, le spin-coater tourne à une vitesse angulaire de 2500 tr/min pendant 30 secondes. Une procédure multicouche a été utilisée pour obtenir un dépôt final de 3 couches. Après dépôt de chaque couche, les échantillons ont été séchés à 200°C pendant 15 minutes pour évaporer le solvant. Après le dépôt final, le film a été recuit à 500°C pendant 1 heure.

## II.3. Techniques de caractérisation

### II.3.1. La diffraction des rayons X

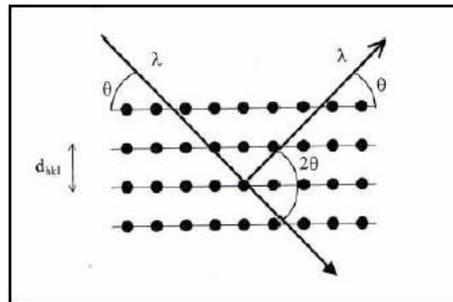
#### II 3.1.1.Principe:

La diffraction des rayons X est une technique non destructive très utile pour la caractérisation des matériaux, elle permet de caractériser surtout la qualité cristalline, la taille des grains et l'état de contrainte des couches. C'est une technique d'analyse classique basée sur l'interaction de faisceaux de rayons X monochromatiques, émis par la source, avec l'échantillon à analyser. Le détecteur reçoit le faisceau diffracté par l'échantillon et l'intensité est enregistrée en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Il est possible d'identifier les phases cristallines par diffraction des rayons X parce que la périodicité de l'arrangement atomique du cristal (structure) est unique d'une phase à l'autre. Donc la diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée [15].

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

Où :  $d_{(hkl)}$  : distance inter réticulaire ;  $\theta$  : angle de Bragg ;  $n$  : ordre de la réflexion ;

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.



**Figure II.11** : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires.

(hkl).

Pour obtenir la valeur des différentes distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de  $\theta$ , pour lesquelles les différents plans atomiques diffractent les rayons X. Les expériences de diffractions des rayons X fournissent des spectres de pics (ou raies) de diffraction, chaque pic correspond à une famille de plans réticulaires d'indice (hkl).

#### II.3.1.2. Appareillage utilisé dans la diffraction

Un diffractomètre (Bruker D8) équipé d'un détecteur et d'une anticathode de Cu de longueur d'onde de  $1.5406 \text{ \AA}$  a été utilisé pour caractériser nos échantillons.

Le système se compose d'un goniomètre Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) entièrement automatique et contrôlé par logiciel. Le mode d'enregistrement comprend la mesure de l'intensité de diffraction provoquée par le mouvement de pas à pas de l'échantillon et du détecteur (voir le schéma fonctionnel de la Figure II.12). Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés dans la gamme de  $2\theta$  comprise entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  avec des pas d'angle de  $0.02^\circ$ .

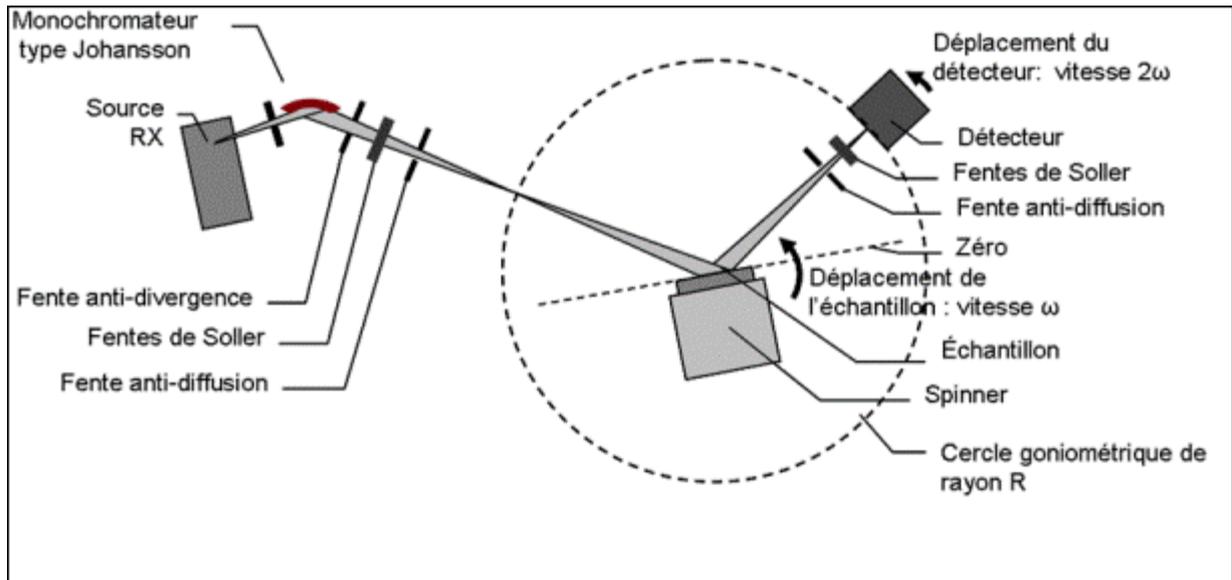


Figure II. 12 : Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano [16].

### II.3.1.3. Détermination de la taille des grains et des paramètres de maille

- **Taille des gains :**

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres des diffractions et en utilisant la relation de Scherrer [17,18] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$$

Où : D est la taille des grains ( $[D] = \text{nm}$ ) ;

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayon X ;

$\theta$  est l'angle de diffraction ;

$\beta$  est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (Figure. II.13).

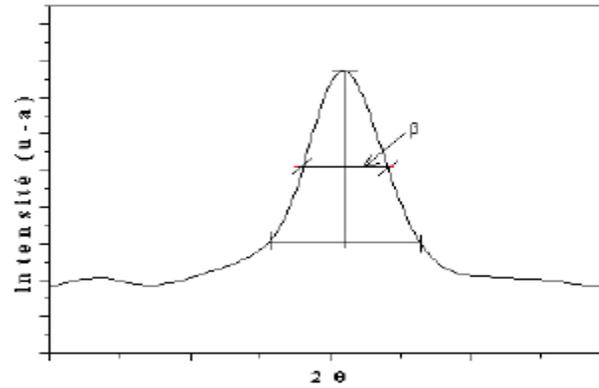


Figure .II.13 : Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

- **Détermination des distances interréticulaire et des paramètres de maille**

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan ( $d_{hkl}$ ) sont calculées au moyen de la relation de Bragg :  $2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda$ , avec  $n=1$ .

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille  $a$  et  $c$ . Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

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

Dans cette formule, on peut déterminer le paramètre  $c$  en prenant les plans pour lesquels  $h=k=0$ ,  $l=2$ . La dernière formule devient :

$$d_{002} = \frac{c}{2}, \quad c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}} ;$$

et aussi le paramètre  $a$  pour les plans  $h=1, k=l=0$  :

$$d_{100} = \frac{\sqrt{3}}{2} a, \quad a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{100}}$$

### **II.3.2. Microscope électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage (MEB en français, SEM en anglais) est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. C'est la plus utilisée parmi les autres techniques de microscopie parce qu'elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement.

#### **II.3.2-1 Principe de la MEB**

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe de l'interaction électron-matière capable de produire des images de haute résolution de la surface de l'échantillon. Le principe consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface à analyser qui en réponse réémet certaines particules telles que les électrons secondaires, électrons Auger, photon X et photons lumineux, ces derniers sont captés par des détecteurs appropriés. L'exploitation de ces émissions permet d'observer la morphologie, la topographie et la microstructure d'un film et la détection qualitative et quantitative des éléments atomiques présents. Le microscope électronique à balayage possède deux types de détecteurs : Un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur d'électrons secondaires qui permet respectivement d'obtenir des informations sur la composition et sur la topographie des échantillons analysés.

La figure ci-dessous montre le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

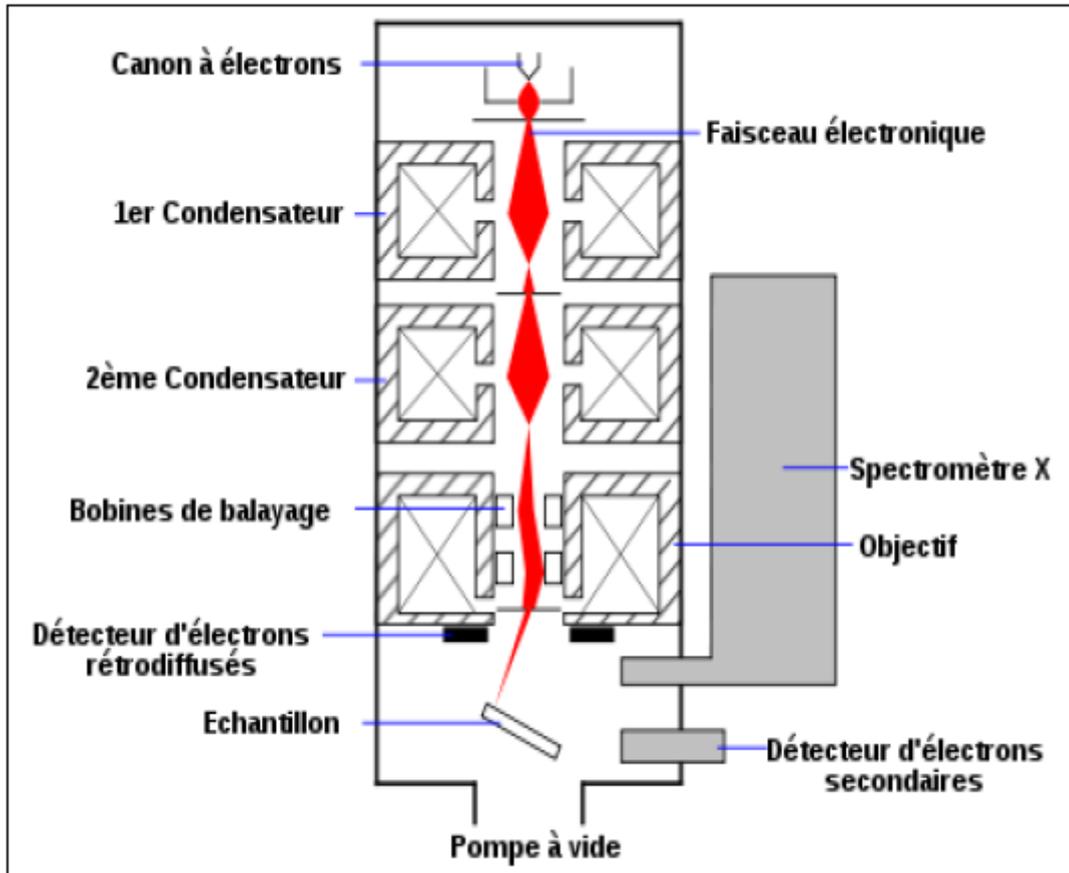


Fig. II .14 : Principe du microscope électronique à balayage.

### II.3.2-2 : Appareillage

Nos échantillons ont été analysés par un microscope à balayage de type FE1-XL30 fonctionnant à 15 kV au sein de l'université du Liège, Belgique.

### II.3.3. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'observation qui analyse la surface point par point en balayant une sonde. Cette dernière est constituée d'une pointe très fine, positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible. Ce type de microscopie fonctionne en mesurant l'interaction attractive ou répulsive entre les atomes constituant la pointe nanométrique et les atomes surfaciques d'un échantillon. Quand la pointe est à proximité d'une surface, les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon entraînent une déviation du levier pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer le trajet exact de la pointe et de mesurer la force

d'interaction entre celle-ci et l'échantillon. L'AFM peut définir une topographie de surface, dans ce cas comparable aux profileurs [19].

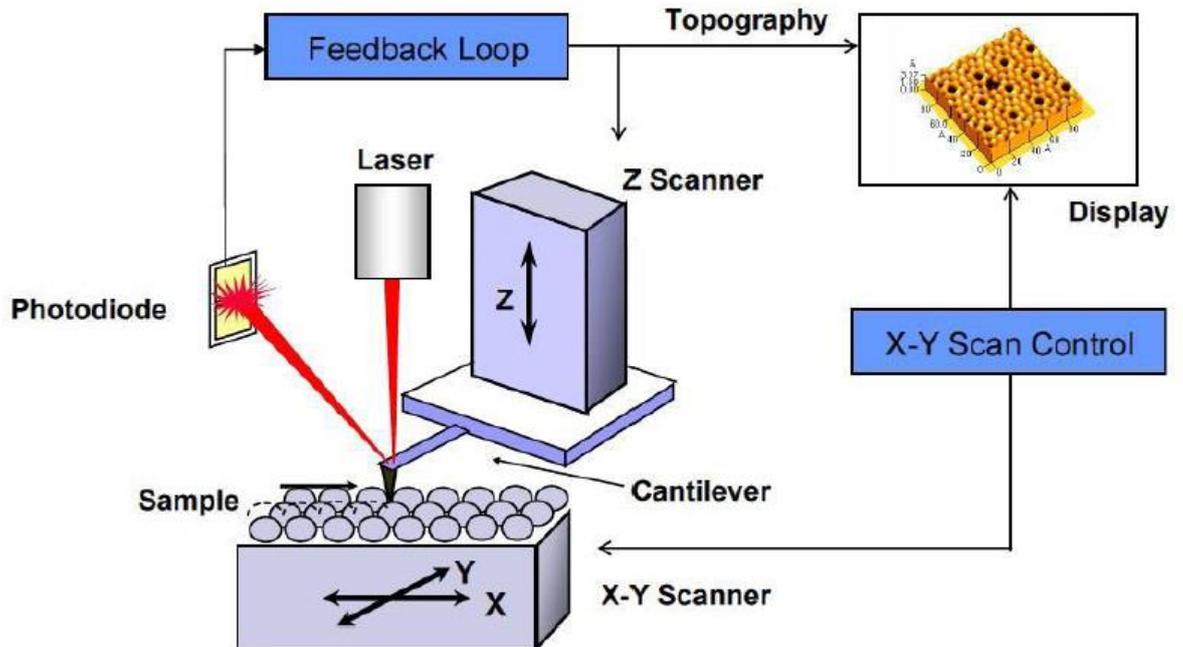


Figure II. 15. Schéma descriptif AFM [19].

IL existe en fait trois modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact, le mode non-contact, et enfin le mode contact intermittent.

Le mode contact ; consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée, et le levier est dévié. L'appareil mesure alors la déviation.

Le mode contact intermittent ; consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude d'oscillation du levier diminue (parce que la fréquence de résonance change). L'appareil mesure cette différence d'amplitude..

Le mode non contact ; consiste à utiliser les forces attractives. La pointe ne touche pas l'échantillon et le levier oscille avec une fréquence proche ou égale à sa fréquence de résonance. La pointe est gardée à une distance fixe de l'échantillon et la déviation du levier n'est due qu'aux interactions attractives entre la pointe et l'échantillon. C'est un mode de fonctionnement essentiellement utilisé sous vide. L'appareil mesure soit sur la déviation soit sur la fréquence de résonance.

La microscopie à force atomique (AFM) permet d'obtenir la valeur moyenne RMS (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches. Cette valeur RMS est en fait la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope. La rugosité RMS (Root Mean square) est définie par [20] :

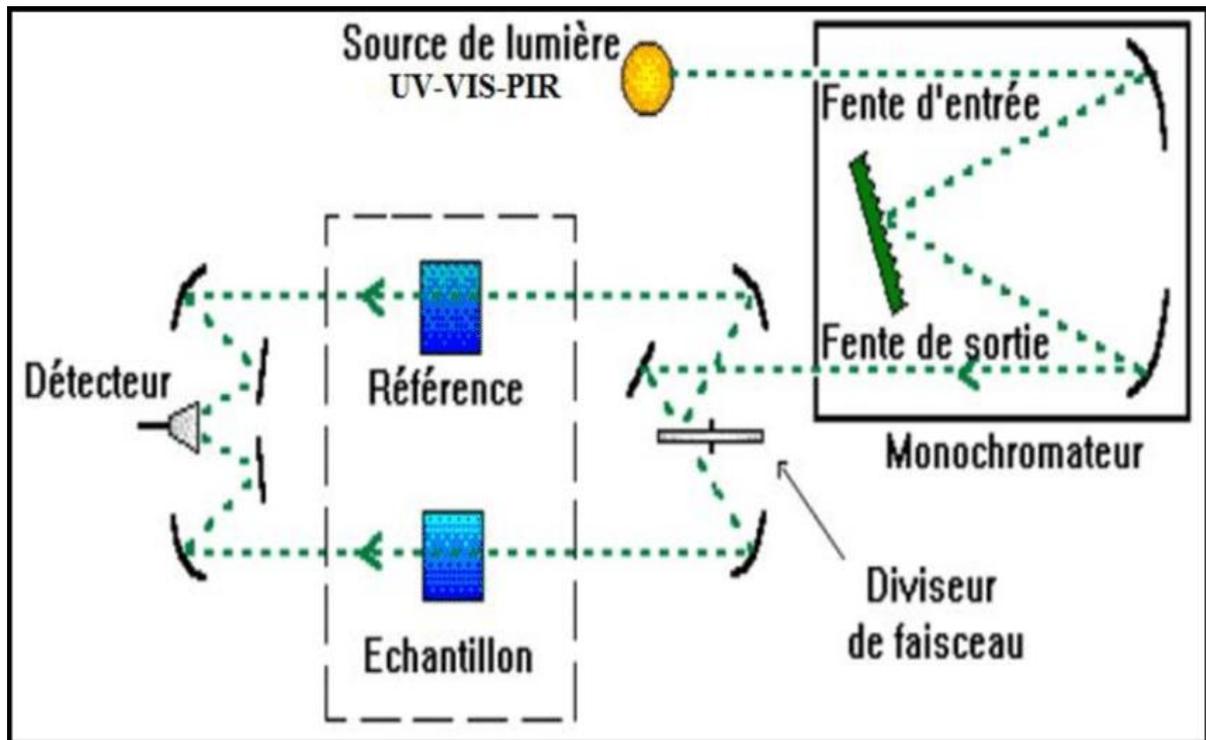
$$RMS = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1,N} (Z_i)^2\right)}$$

Avec  $Z_i$  la hauteur mesurée et  $N$  le nombre de points enregistrés sur un balayage  $1 \times 1 \mu\text{m}$

### **II.3.4. Spectrophotomètre UV visible**

Les propriétés optiques sont pratiquement les plus importantes à déterminer lors d'une caractérisation d'une couche mince. Pour cela nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-VIS de type (Lambda 950) disponible au sein du Centre Spatial de Liège/Université de Liège, Belgique. La spectroscopie UV-VIS est une technique analytique puissante permettant de déterminer les propriétés optiques des matériaux. Le principe de cette technique repose sur la transition des électrons de l'état fondamental à l'état excité, cette transition nécessite l'absorption d'une énergie sous forme d'un photon.

Un schéma de principe de spectroscopie UV-VIS est illustré dans la figure II.16. Le fonctionnement de cet instrument est relativement simple. Un faisceau de la lumière visible et /ou UV est séparé en son composante de la longueur d'onde par un rayon de prisme ou de diffraction. Chaque faisceau monochromatique (longueur d'onde unique) est divisé en deux faisceaux d'intensité égale par un dispositif de demi-miroir : le faisceau de l'échantillon et le faisceau de référence. Les intensités de ces faisceaux de la lumière sont ensuite mesurées par des détecteurs électroniques et comparées. Nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance ou de l'absorption, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et dont la gamme spectrale (200-800nm). En exploitant ces courbes il est possible de calculer l'épaisseur des films, ainsi que des caractéristiques optiques ; détermination de l'énergie du gap ( $E_g$ ), le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, et l'indice de réfraction.



**Figure. II.16 :** Schéma montrant le fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible [21].

#### II.3.4.1. Les spectres de transmittance :

Le coefficient de transmission, est défini comme étant le rapport de l'intensité lumière transmise à l'intensité de lumière incidente [22]. Un exemple de ces spectres est représenté sur la (figure II.17), où nous distinguons deux domaines:

- Un domaine vers de grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de franges d'interférences dues aux réflexions multiple dans la couche de ZnO. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

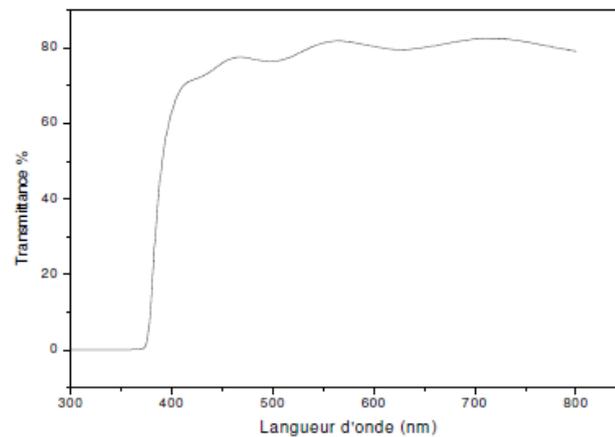


Figure II.17: Spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde.

### II.3.4.2. Les spectres d'absorption

Pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou simplement ; la loi de Beer [23] :

$$T = e^{-\alpha \cdot d}$$

Si on exprime la transmittance, T, en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha(\text{cm})^{-1} = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln\left(\frac{100}{T\%}\right)$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toute les interfaces; air/couche, air/substrat et couche / substrat [24]. Connaissant l'épaisseur de la couche d, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie.

### III.5.3. Détermination du gap optique

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

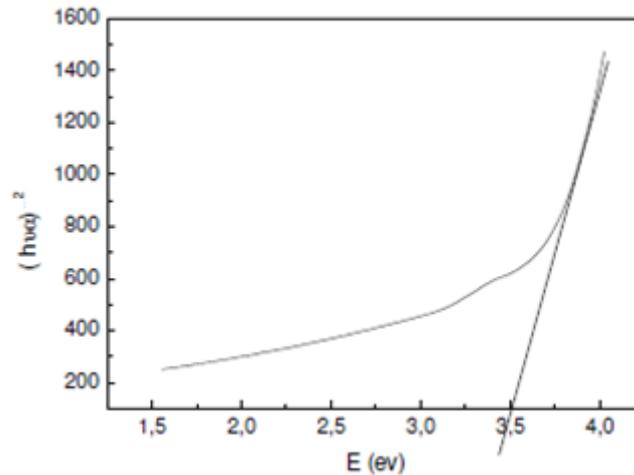
La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante [25-26].

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

Où  $\beta$  est une constante,  $E_g$  est le gap optique [eV], et  $h\nu$  est l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, on a tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $E = h\nu$  (sachant que :  $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(A^\circ)}$  et en prolongent la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de  $E_g$ ).

La représentation graphique de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie (figure III.18), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique  $E_g$ .



**Figure II.18:** Détermination du gap à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de ZnO.

### II.3.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) c'est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de FTIR repose sur l'absorption de radiations lumineuses par la matière, cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons chimiques de tous les composants présents dans les produits analysés. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. La longueur d'onde d'absorption va dépendre de la liaison elle-même (la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie), mais aussi de l'environnement moléculaire dans lequel elle se trouve. Ainsi, une molécule donnée va présenter plusieurs longueurs d'onde d'absorption caractéristiques dans le spectre infrarouge.

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur

l'échantillon un rayonnement infrarouge et on mesure les longueurs d'ondes aux quelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption.

Pour notre étude on a effectué des analyses à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type SHIMADZU 8400 (Université Mohammed Seddik Benyahia - Jijel). Il est piloté par un micro-ordinateur, et sa gamme de travail est de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **II.3.6.Spectromètre Raman**

Comme la FTIR, la spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie moléculaire (vibrationnelle) qui repose sur l'interaction de la lumière avec la matière pour obtenir des informations sur la composition ou les caractéristiques de la matière étudiée. Les informations obtenues par spectroscopie Raman résultent d'un processus de diffusion de la lumière, alors que la spectroscopie IR repose sur l'absorption de lumière. La spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur les vibrations intra- et intermoléculaires et peut fournir des données complémentaires pour mieux comprendre la réaction. Les spectroscopies FTIR et Raman définissent le spectre caractéristique des vibrations d'une molécule, dans le but d'identifier une substance. Cependant, la spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations supplémentaires sur les modes de fréquence et sur les vibrations caractéristiques des réseaux cristallins et des structures moléculaires.

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à soumettre l'échantillon à étudier à une lumière monochromatique et à analyser la lumière qui sera diffusée. Dans ce processus les photons incidents sont absorbés et leur énergie conduit à la formation des photons diffusés et à induire des vibrations des molécules qui constituent l'échantillon [27]. Les photons diffusés sont recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, son intensité est alors mesurée avec un détecteur.

Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés [28]:

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation: c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation: c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation: c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

Les raies Raman (Stokes et anti-Stokes) sont caractéristiques de la composition chimique du matériau, de sa structure cristalline ainsi que de ses propriétés électroniques.

Les spectres Raman de nos échantillons ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre de type BRUKER Université Mentouri, Constantin.

### II.3.7. Mesures de photoluminescence

La spectroscopie photoluminescence est une des techniques de caractérisation non destructive qui permet d'étudier les propriétés physique et électroniques des matériaux, mais également de qualifier la qualité cristalline des couches minces en déterminant la présence de défauts dans le cristal et leur nature. Cette technique consiste en l'excitation d'un échantillon à l'aide d'un faisceau monochromatique.

Dans le cas d'un semi-conducteur, on excite les électrons de la bande de valence à l'aide d'une source radiative monochromatique de faible longueur d'onde de type laser ou lampe avec une énergie supérieure à celle du gap. Ces derniers passent donc de la bande de valence à la bande de conduction. Les paires électrons-trous ainsi créés se recombinent avec émission de photons (figure II.20). La mesure de cette énergie indique la nature de la recombinaison. La configuration expérimentale de la PL nous permet de collecter les photons émis et de tracer le spectre d'émission du matériau. L'étude de ce spectre nous fournira des informations sur ses différentes propriétés telles que son gap, sa composition ainsi que la présence d'éventuels défauts à sa surface.

Les spectres d'émission de photoluminescence de nos échantillons ont été mesurés à la température ambiante, dans l'intervalle 350-700 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre de luminescence Perkin-Elmer LS-50B. Les mesures PL ont été effectuées à une longueur d'onde d'excitation de 325 nm.

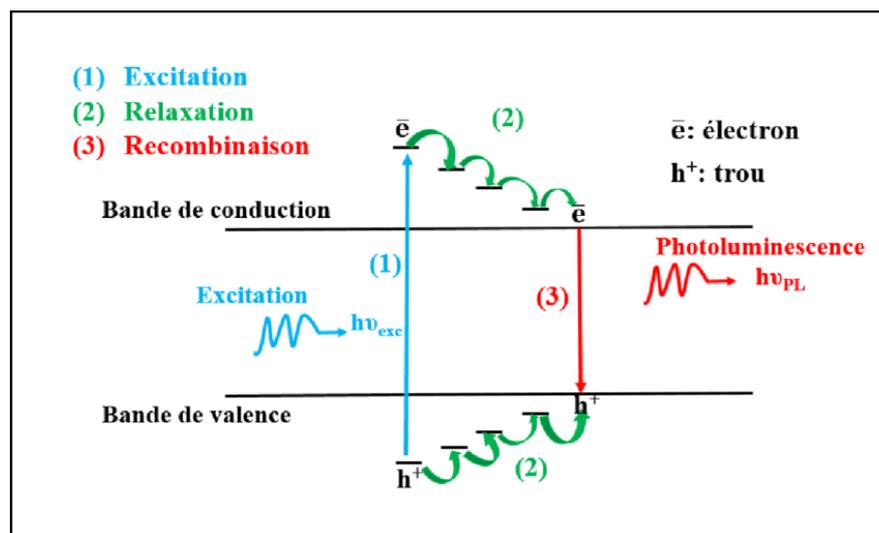


Figure II.19 : Schéma de principe de la photoluminescence.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu sur les méthodes les plus importantes et les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces.

Dans notre cas, nous avons opté pour la méthode sol gel à cause des multiples avantages qu'elle présente tout en explicitant les étapes utilisées pour la préparation de nos échantillons.

Enfin, nous avons décrit les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans notre travail.

Dans le prochain chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus.

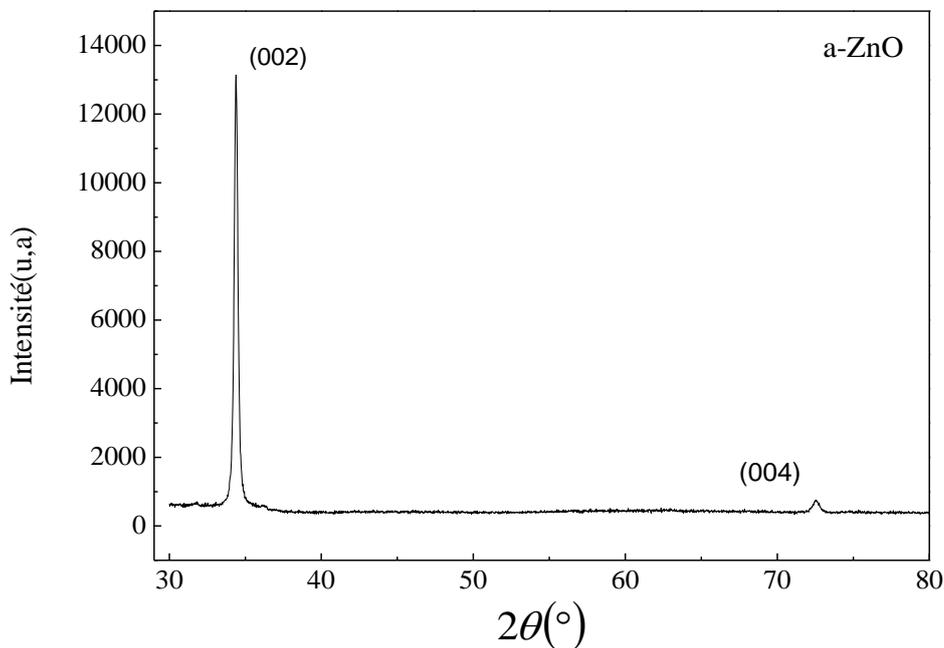
**Chapitre III : Résultats et  
discussions**

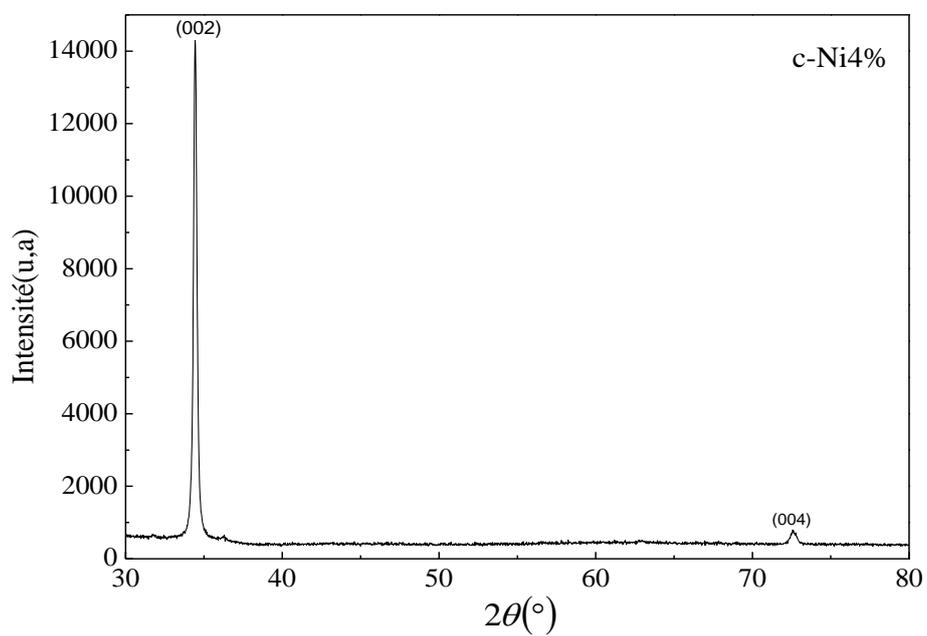
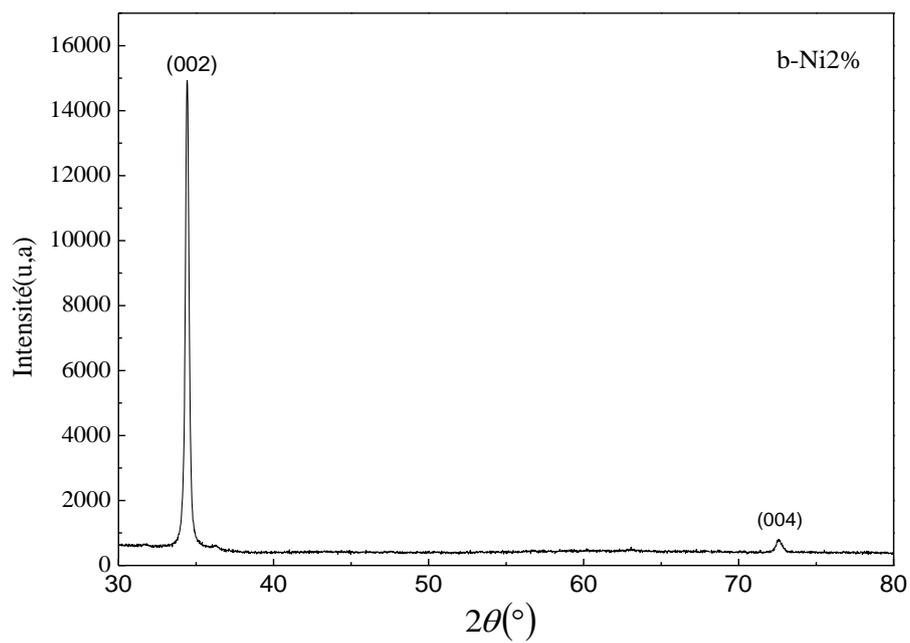
Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) non dopées, dopées et co-dopées aux MT (Ni, Fe et Co), déposées par la technique sol-gel spin-coating sur des substrats de verre. Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques : La diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage et le microscope à force atomique pour identifier les propriétés structurales et morphologiques. Des mesures de transmission optique et de photoluminescence pour déterminer certaines propriétés optiques et luminescentes des échantillons. Enfin, pour identifier les modes des vibrations, nous avons utilisé le Raman et le FTIR.

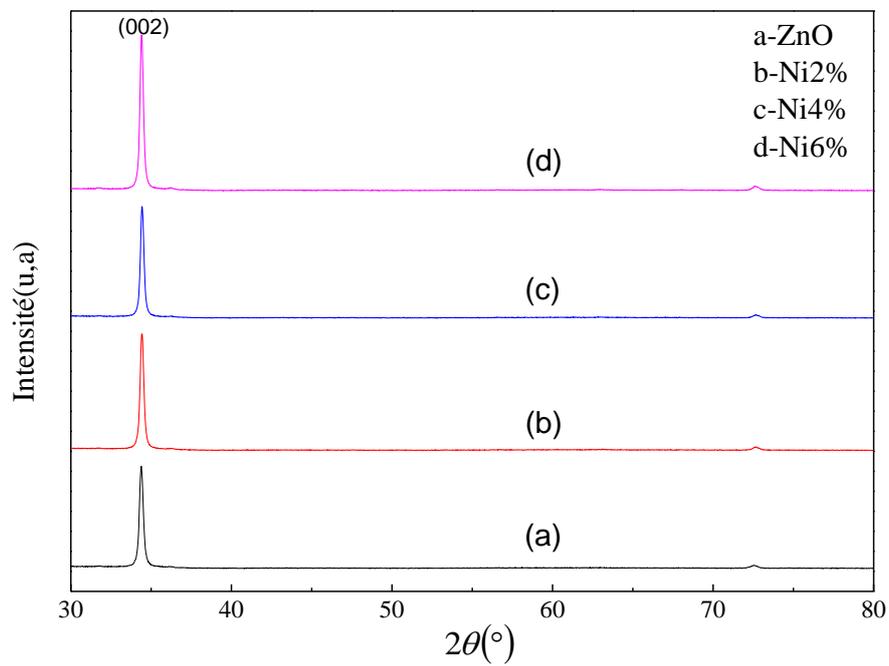
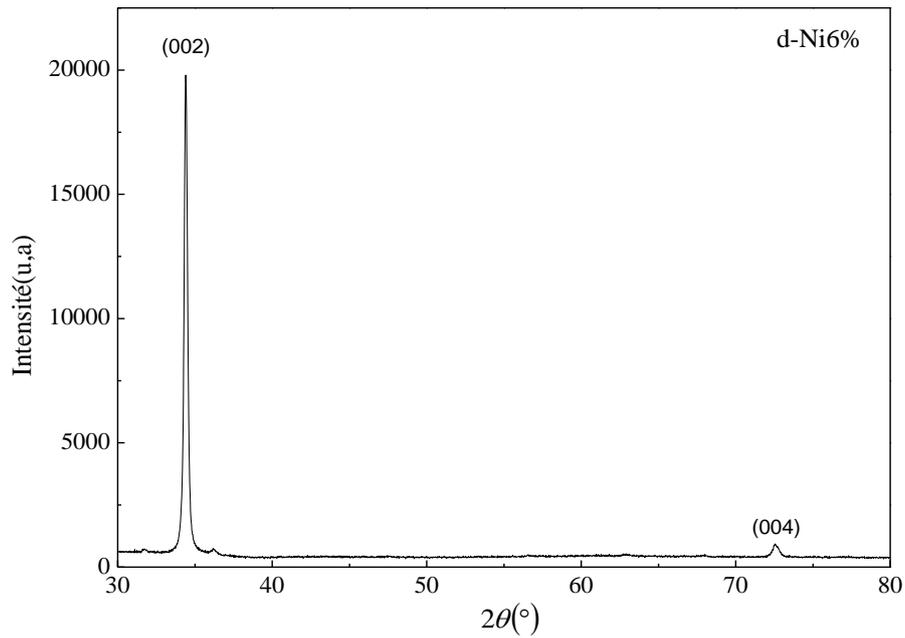
### III.1. Couches minces de ZnO dopées au Ni

#### III.1.1. Caractérisation structurale par DRX

La figure III.1 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des couches ZnO non dopées (Figure III.1.a) et dopées au Ni à 2, 4 et 6% respectivement (Figure III.1 (b, c et d)).







**Figure III. 1.** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopées et dopées au Ni à 2%, 4% ou 6%.

Les spectres de DRX des échantillons préparés sont comparés à ceux du JCPDSN 36-1451 de ZnO avec le groupe d'espace P63mc. Les diffractogrammes des Figures III.1 (a, b, c et d) sont attribués à la phase cristalline Wurtzite hexagonale (WZ) de ZnO avec une orientation préférentielle dans la direction (002) située autour de 34,40 °. Ceci est en accord avec d'autres travaux [1, 2,3]. L'absence de pics liés à la phase Ni ou NiO indique l'incorporation de Ni dans le réseau cristallin de ZnO. D'après les diffractogrammes des échantillons, il est évident que l'intensité du pic (002) croît considérablement avec le dopage au Ni. Cela peut s'expliquer par l'amélioration de la cristallinité de ces films. De plus, un décalage du pic vers les plus grands angles est observé pour les échantillons dopés. La position du pic est essentiellement liée aux paramètres de maille.

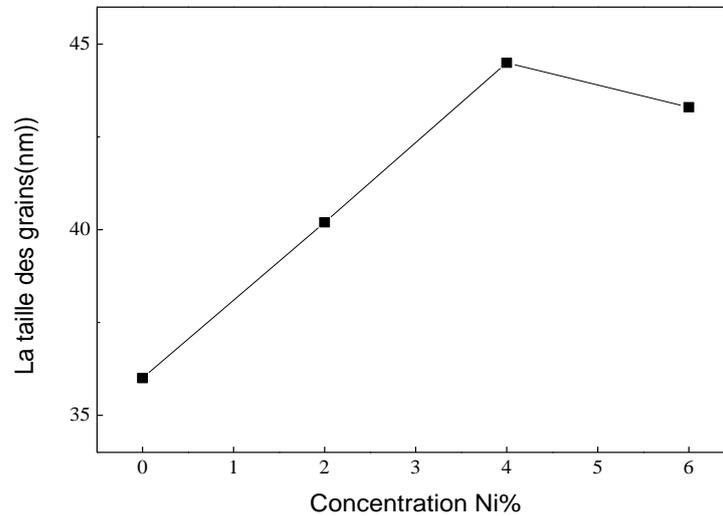
A partir du pic (002), nous pouvons aisément obtenir le paramètre de maille c en utilisant la formule de Bragg. L'autre paramètre important de la structure d'un cristal est la taille moyenne des grains laquelle est déduite en utilisant la formule de Scherrer.

échantillon	2 $\theta$ (°)	$\beta$ (°)	D (nm)	$\varepsilon$ (%)	$\delta \times 10^{14}$ lignes/m <sup>2</sup>	c (Å)	d(Å)
ZnO non dopé	34.36	0.228	36.5	0.358	7.50	5.215	2.607
ZnO : Ni 2%	34.40	0.207	40.2	0.328	6.18	5.210	2.605
ZnO : Ni 4%	34.41	0.187	44.5	0.299	5.05	5.210	2.605
ZnO : Ni 6%	34.38	0.192	43.3	0.307	5.33	5.213	2.606

**Tableau III.1** : Valeurs des paramètres de diffraction des rayons X de ZnO non dopé et ZnO dopé au Ni (position du pic 2 $\theta$ ,  $\beta$ , taille de cristallite D, micro contrainte  $\varepsilon$  densité de dislocation  $\delta$ , et paramètres de maille c).

D'après le tableau III.1, nous remarquons une augmentation de la taille moyenne des cristaux et une réduction de paramètre c des films. La réduction de paramètre de maille c, est tout à fait normale et elle est attribuée à la substitution des ions Zn<sup>2+</sup> de rayon ionique 0,74Å par Ni<sup>2+</sup> de rayon atomique 0,69Å [04,05]. L'augmentation de la taille des grains peut être expliquée par le fait lorsque les ions Ni occupent les sites de Zn, des défauts sont également créés et ils existent de préférence dans la surface. Les défauts peuvent avoir des tailles plus grandes que les ions Ni [6].

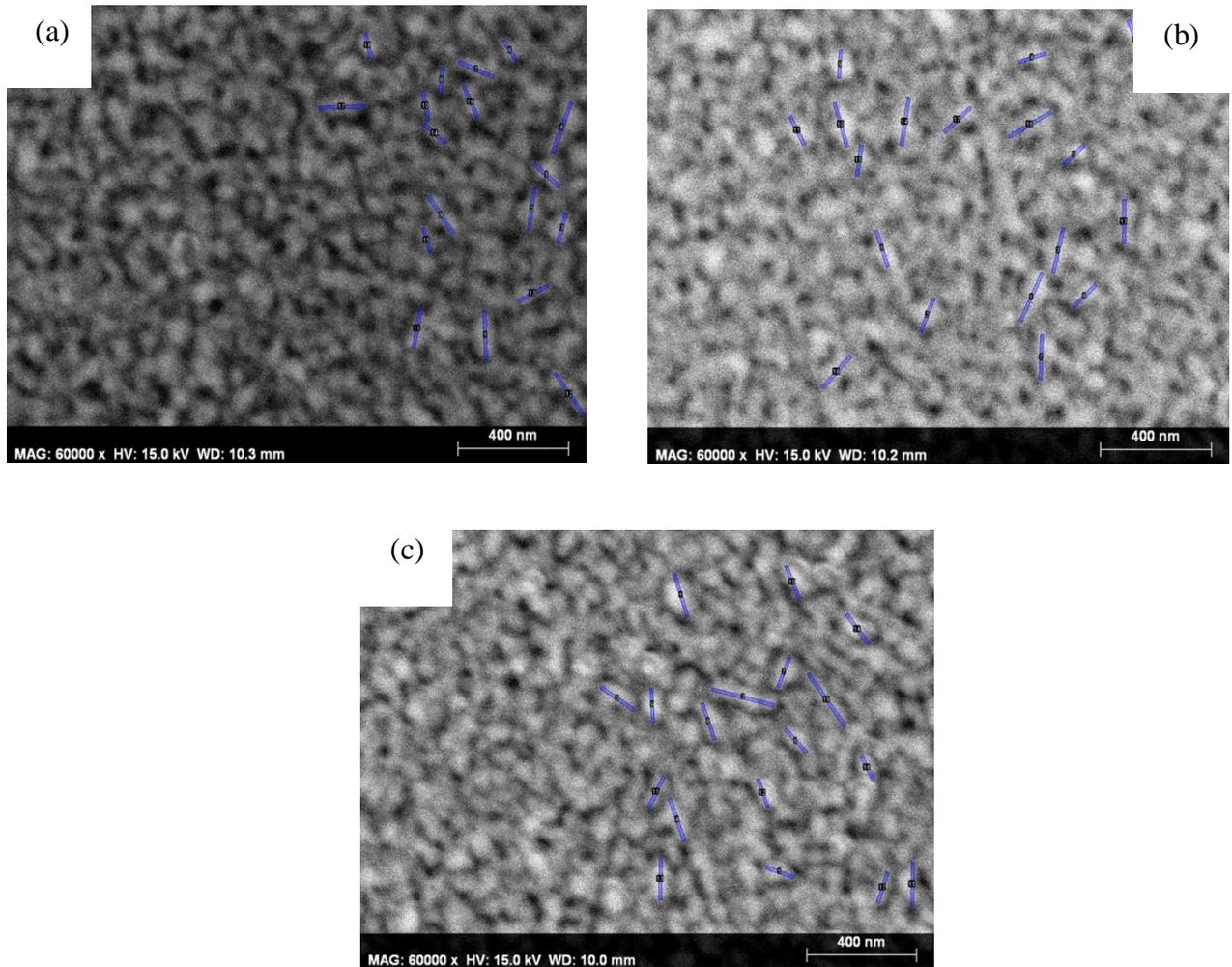
En ce qui concerne le désaccord observé dans les films dopés à 6%, nous pensons que ce comportement est dû au fait que les films ont dépassé la limite de la solubilité. Ce phénomène a été signalé dans d'autres travaux [7,8].



**Figure III. 2.** Variation de la taille des grains des couches minces de ZnO non dopées et dopées au Ni.

### III.1.2. Microscopie électronique à balayage M.E.B.

La figure III.3 présente les analyses par microscopie électronique à balayage MEB des couches de ZnO non dopées et dopées au Ni. Les micrographies MEB montrent bien que tous les films sont denses, continus et répartis sur toute la zone avec une bonne uniformité. Il est également clair que nos couches ont des grains de taille uniforme sous forme de nanoparticules de diamètre moyen d'environ de 140 nm. Cependant, la taille des grains mesurée à partir des images MEB en utilisant le logiciel (Image J) [9] est supérieure à celle calculée à partir des mesures de DRX, ce qui indique que ces grains sont probablement un agrégat de cristallites.



**Figure III.3.** Image de MEB des couches de ZnO (a) ZnO non dopées, (b) ZnO : Ni 2% et (c) ZnO : Ni 6%.

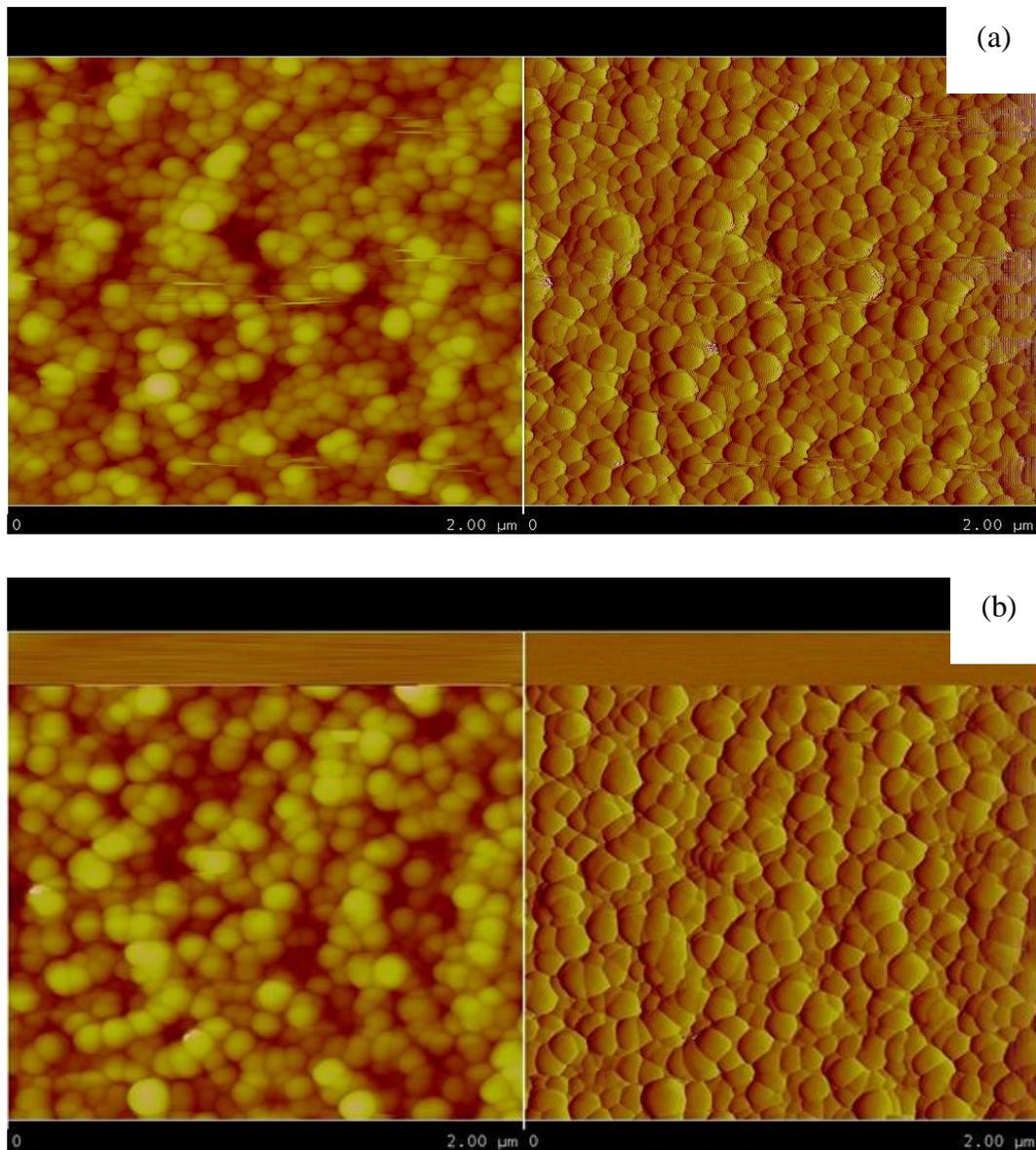
### III.1.3. Microscope à force atomique AFM

La microscopie à force atomique permet de déterminer la topographie de la surface des films (Figure III.4).

Les figures III.4a et III.4b montrent les images AFM bidimensionnelles (2D) à gauche et (3D) à droite des films non dopés et dopés au Ni respectivement. Les images montrent que les films sont uniformes, denses et répartis sur toute la zone avec une surface rugueuse. La forme des cristallites est la même, de petites cristallites forment des agrégats de diamètre moyen d'environ

100 nm. Quelques taches noires également sont observées dans les images AFM 2D des couches minces non dopées et dopées indiquant la présence de quelques vides à la surface des films.

Par conséquent, le dopage au Ni affecte la topographie de surface des films et peut par conséquent affecter les propriétés optiques. La rugosité de surface moyenne diminue avec le dopage au Ni. Ce changement morphologique se produit en raison de l'incorporation d'ions Ni dans la matrice du film de ZnO, entraînant une variation de la déformation du réseau.



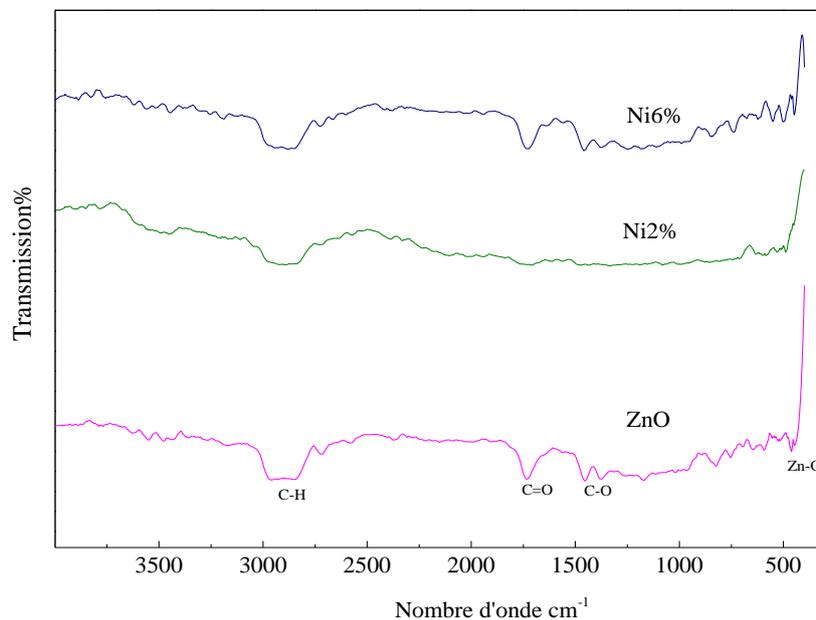
**Figure III. 4.** Images AFM des films (a) ZnO non dopés, (b) ZnO dopés au Ni2%.

### III.1.4. Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) complète les informations obtenues à partir du DRX et du MEB. C'est la combinaison de toutes les données qui nous aide à comprendre, analyser et affiner plus efficacement la structure des films. La spectroscopie FTIR est un outil très utile pour étudier les propriétés vibrationnelles des matériaux synthétisés. Les positions des bandes et le nombre de pics d'absorption dépendent de la structure cristalline, de la composition chimique et également de la morphologie du film.

La figure III.5 montrent les spectres FTIR des films de ZnO non dopés et dopés au Ni, dans la plage de  $4\ 000$  à  $300\ \text{cm}^{-1}$  [10, 11].

Une bande à  $454\ \text{cm}^{-1}$  est observée pour chaque spectre, qui est attribuée aux vibrations d'étirement du ZnO [10, 12, 13]; ces résultats sont en bon accord avec nos résultats de DRX et confirment la formation de la couche de ZnO. La bande autour de  $2900\ \text{cm}^{-1}$  est dûe à un étirement C–H (acétate) [14]. La bande à  $1730\ \text{cm}^{-1}$  correspond aux fréquences d'étirement C = O par contre la bande à  $1424\ \text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'étirement C – O [10, 15].



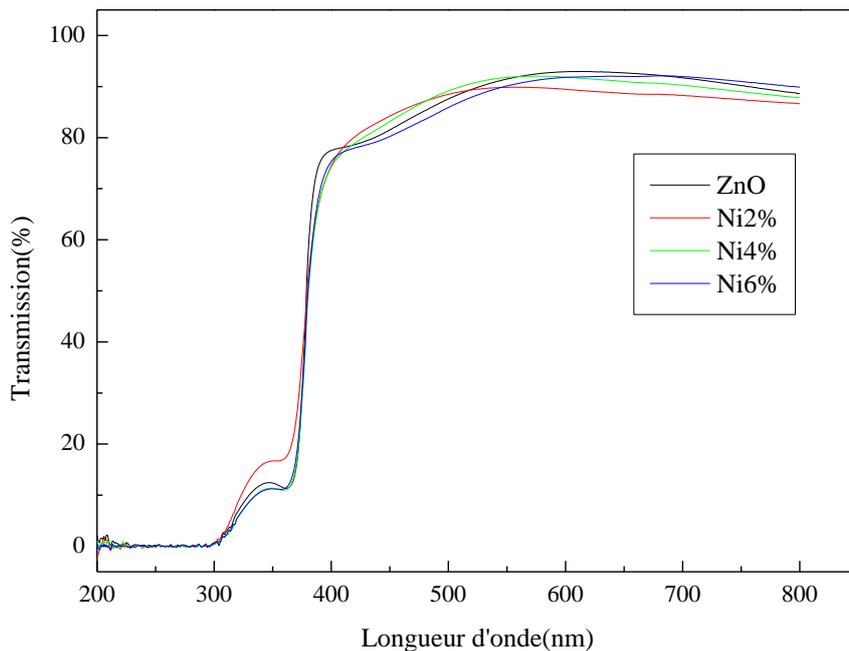
**Figure III.5.** Spectres FTIR des couches minces de ZnO non dopées et dopées au Ni.

### III.1.5. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

La figure III.6 montre le spectre de transmittance optique des couches minces de ZnO (dopées au Ni ou non) dans une gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm. Comme on peut le voir, tous les films sont très transparents dans le domaine du visible (400–700 nm) avec une transmittance de plus de 90% même après dopage au Ni.

Une forte diminution de la transmittance est observée à environ 378 nm, attribuée au seuil d'absorption. Une légère augmentation de la transmission est observée entre 350 et 300 nm, c'est une phase intermédiaire due à la présence des défauts. De plus, aucune dépendance remarquable de la transmittance mesurée avec la concentration de dopage de Ni dans la plage étudiée, en particulier près de ce seuil, n'a été observée [16].

Cela confère aux films ZnO le caractère de matériau transparent et justifie son application comme fenêtres frontales dans les dispositifs optoélectroniques [17, 18].



**Figure III.6.** Spectres de transmission des couches minces de ZnO non dopées et dopées au Ni à 2%, 4% et 6%, déposés sur un substrat en verre.

➤ **Le gap optique**

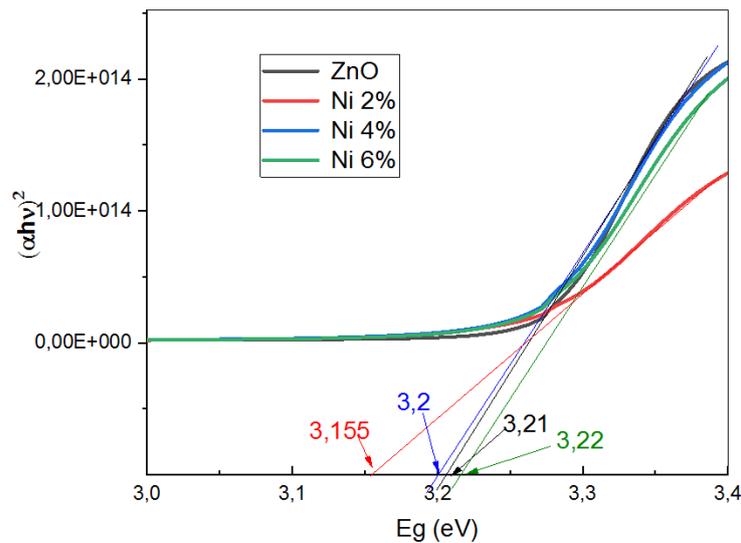
A partir des mesures de transmittance, la bande interdite optique peut être estimée en considérant un semi-conducteur à gap direct. La bande interdite ( $E_g$ ) a été calculée en utilisant la relation (III-1) [19, 20]:

$$(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_g) \dots \dots \dots III - 1$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence du rayonnement incident,  $K$  est une constante et  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite. Le coefficient d'absorption  $\alpha$ , qui est fonction de l'énergie photonique  $h\nu$ , est calculé à partir des résultats du spectre de transmission optique en utilisant l'équation (III-2) [21]:

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{d} \dots \dots \dots III - 2$$

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



**Figure III.7.** Tracés de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $E_g$  pour différentes concentrations de dopage au Ni.

Les courbes de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $E_g$  pour les films minces de ZnO non dopés et dopés au Ni sont représentées sur la figure III.7.

L'énergie de la bande interdite est obtenue en extrapolant la partie linéaire de ce graphique à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ . Comme on peut le voir sur la figure III.8, elle vaut 3,21 3,155, 3,20 et 3,22 eV pour les échantillons non dopés et dopés à 2% ,4% et 6% respectivement.

De manière générale, l'insertion d'un dopant dans la matrice du ZnO a pour effet :

- soit l'augmentation de l'énergie du gap optique attribuée à l'augmentation du niveau de Fermi laquelle est dû à une amélioration de la concentration des électrons après le dopage. C'est ce que l'on appelle effet de Burstein-Moss [22].

- soit la diminution de l'énergie de gap optique attribuée au désordre engendré par les impuretés (dopants) dans la matrice du ZnO. Ces dopants créent des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Les électrons transiteront ensuite de la bande de valence vers ces niveaux d'énergie [23].

Dans notre cas, nous avons rencontré les deux cas, ce qui nous laisse supposer qu'avec 2% et 4% c'est le deuxième cas qui se produit (diminution de l'énergie de gap optique) et que lorsque le dopage augmente (6%), les niveaux d'énergie créés par Ni se remplissent favorisant ainsi l'effet Burstein-Moss.

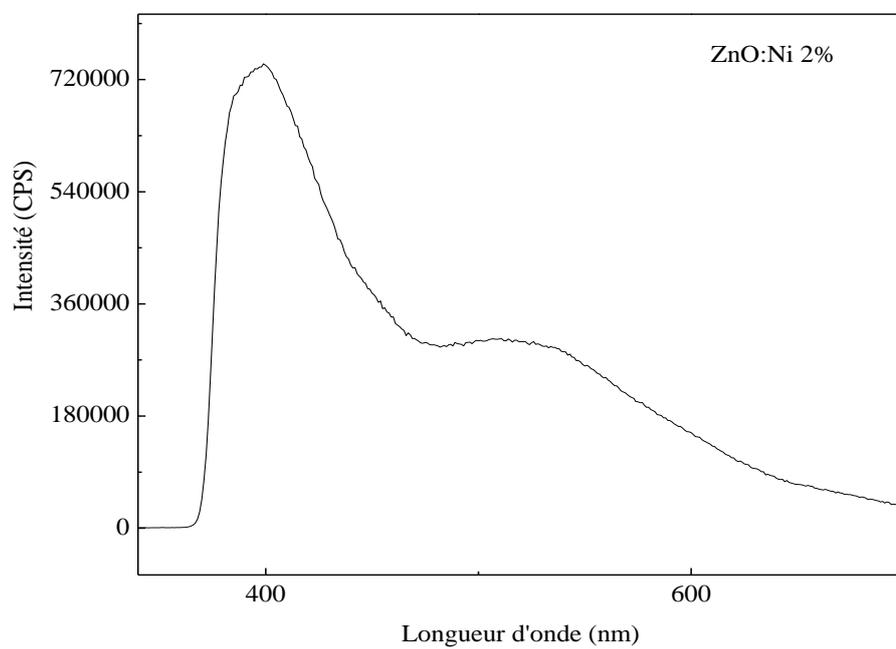
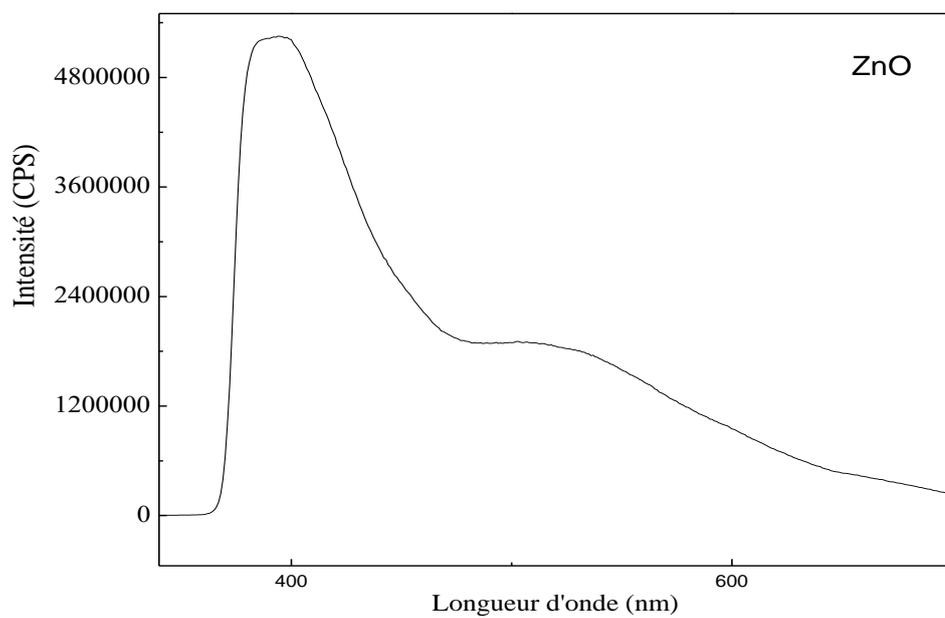
Les valeurs du gap optiques estimées coïncident avec nos résultats de DRX et avec ceux rapportés dans la littérature [24, 25, 26, 27,28].

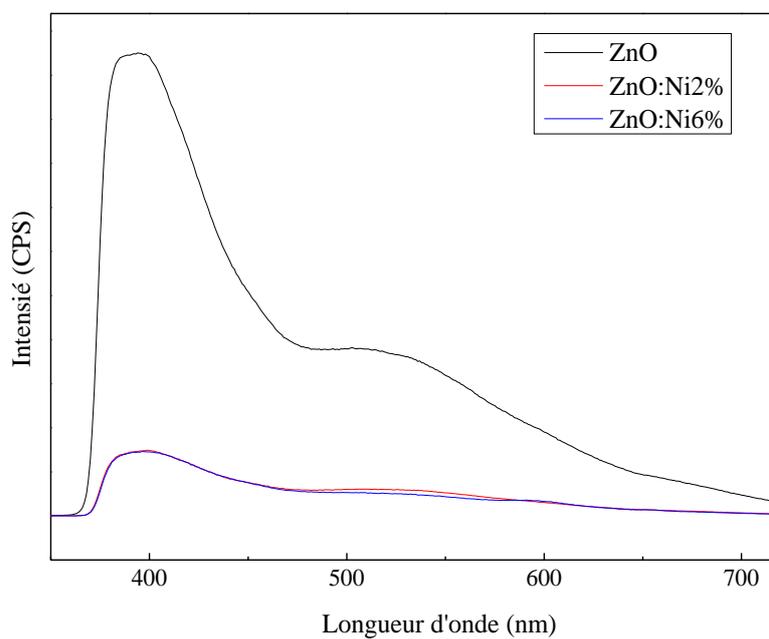
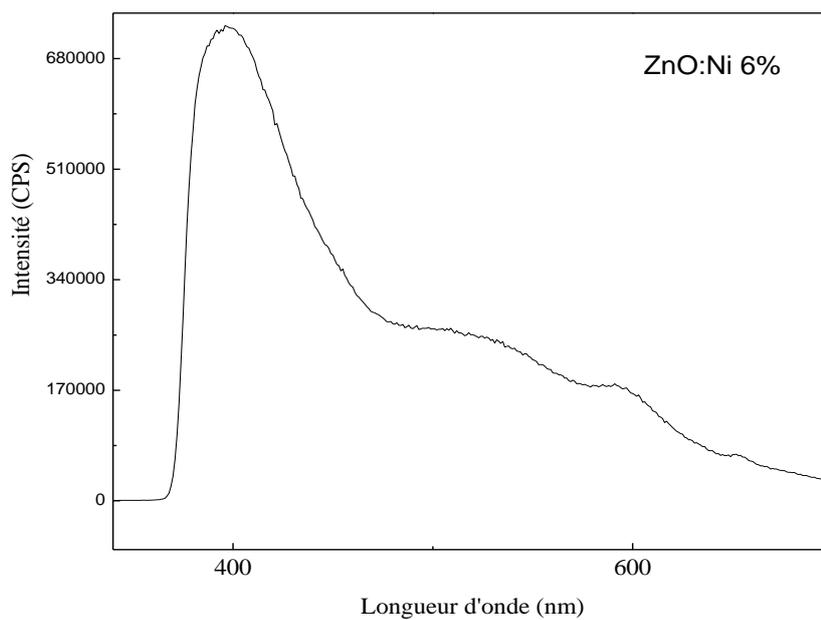
### III.1.6. Photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence est une technique de caractérisation intéressante car elle peut apporter des informations précieuses sur la pureté et la qualité du matériau [29,30].

La figure III.8 montre les spectres PL à température ambiante des couches minces de ZnO non dopées et dopées au nickel. Les mesures PL ont été effectuées à une longueur d'onde d'excitation de 325 nm ( $E \approx 3.82$  eV laquelle est légèrement supérieure au gap de ZnO).

Généralement, la luminescence des films de ZnO présente un pic d'émission dans la région UV dû à une recombinaison excitonique [31, 32] et un ou plusieurs pics d'émission dans le domaine spectral visible, qui sont attribués à des émissions de défauts tels que les lacunes d'oxygène ( $V_o$ ), zinc en interstitiel ( $Zn_i$ ), oxygène en interstitiel ( $O_i$ ) et les lacunes de zinc ( $V_{Zn}$ ) [32,33, 34]. Il est bien connu que différents types de défauts sont responsables des émissions violettes, bleues, vertes, jaunes et oranges. Cependant, l'origine des défauts responsables de ces émissions n'est pas entièrement claire mais il existe encore de nombreuses explications controversées pour ces émissions dans les nanoparticules de ZnO [35].





**Figure III.8.** Spectres de Photoluminescence de ZnO non dopé, ZnO dopé au Ni.

Nos échantillons non dopés et dopés au Ni à 2% présentent une émission UV à 390 nm (3.18 eV), qui est à l'origine de la recombinaison de l'exciton correspondant à la transition proche du bord de la bande (near band-edge NBE) de ZnO [32 ,36] et un pic dans le visible à 510 nm (2.43 eV) qui correspondent aux émissions dans le bleu-vert. Pour les films dopés Ni à 6%, plus de ces pics, deux autres pics à 590 nm (2.1 eV) et 650 (1.9 eV) nm sont observés et qui correspondent aux émissions dans l'orange et le rouge.

Le pic d'émission bleu-vert observé à environ 510 nm (2.43eV) peut être attribué à l'énergie de la transition des électrons du niveau des lacunes d'oxygène à la bande de valence [37,38].

Les émissions orange et rouge centrées à 590 nm (2.1 eV) et 650 nm (1.9 eV) respectivement sont communément attribuées aux défauts d'oxygène interstitiels (excès d'oxygène) présents dans les échantillons [32, 35,39].

De plus, nous remarquons une diminution de l'intensité de la lumière émise avec les films dopés Ni. Ceci est peut être attribué au dopage qui a induit une densité de défauts plus élevée capables de piéger les électrons ce qui conduit à une diminution de l'origine excitonique et par la suite la lumière émise [40].

### III.1.7. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique sensible utilisée pour étudier les défauts structuraux, les modes vibrationnels des liaisons oxygène-métal et l'effet des dopants sur divers modes vibrationnels.

Le ZnO cristallise dans la structure wurtzite, qui appartient au groupe d'espace (P63mc).

Les phonons optiques au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin peuvent être décrits par la formule suivante :

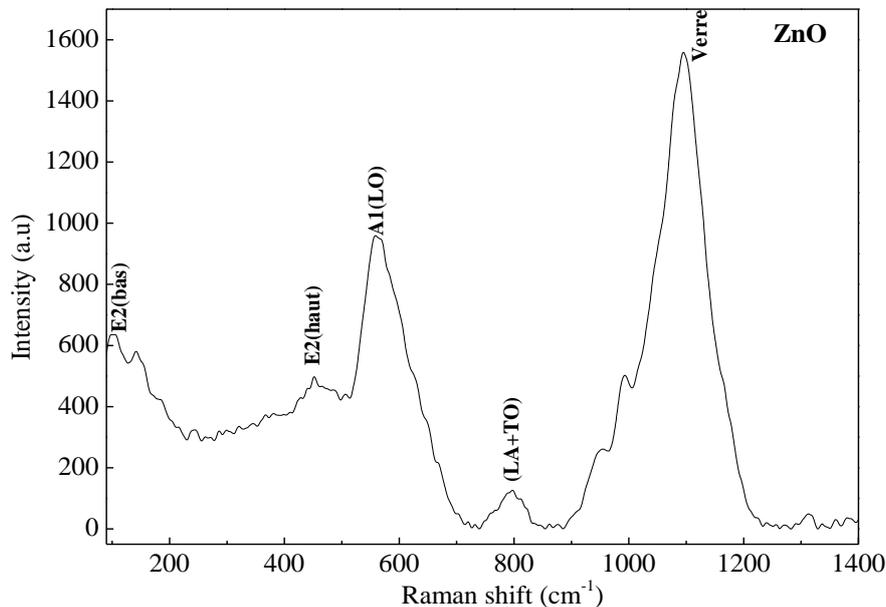
$$\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \text{ [41].}$$

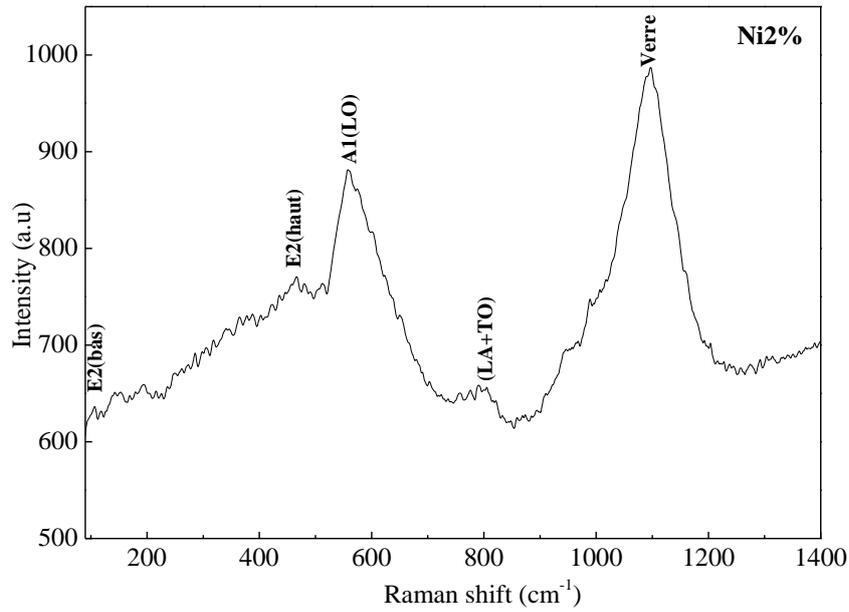
Les modes  $A_1$ ,  $E_1$  et  $E_2$  sont appelés les modes Raman actifs. De plus,  $A_1$  et  $E_1$  sont chacun divisés en modes optiques longitudinaux ( $E_1(\text{LO})$  et  $A_1(\text{LO})$ ) et transverses ( $E_1(\text{TO})$  et  $A_1(\text{TO})$ ) ; pour les vibrations du réseau avec les symétries  $A_1$  et  $E_1$ , les atomes se déplacent respectivement parallèlement et perpendiculairement à l'axe c. Le mode  $E_2$  peut être en mode bas qui est associé au mouvement des atomes de zinc et en mode haut qui est rattaché à la vibration du sous réseau d'atomes d'oxygène. Les deux modes de symétrie  $B_1$  sont des modes Raman non actifs.

Les spectres Raman des films d'oxyde de zinc non dopés et dopés au nickel sont représentés sur la figure III.9. Le tableau III.2 regroupe les différents modes vibrationnels observés et les nombres d'ondes correspondants.

Les spectres Raman font apparaître des pics aux nombres d'ondes  $101\text{ cm}^{-1}$ ,  $452\text{ cm}^{-1}$ ,  $562$  et  $797\text{ cm}^{-1}$ . Les deux pics observés à  $101$  et  $452\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes  $E_2$  (bas) et  $E_2$  (haut) respectivement. Elles représentent la bande caractéristique de la phase hexagonale de type wurtzite [42, 43, 44,45]. Le pic situé à  $562\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration  $A_1(\text{LO})$  [43,45, 46]. Le pic à  $796\text{ cm}^{-1}$  est dû aux modes de vibrations multi-phonons (LA+TO) [47]. Enfin, le pic observé à  $1094\text{ cm}^{-1}$  est attribué au substrat de verre [44].

De plus, il est évident d'après la figure III.10 qu'aucun autre mode vibrationnel supplémentaire correspondant à une phase secondaire n'est présent, ce qui confirme que Ni a été incorporé avec succès dans la structure wurtzite hexagonale des couches minces du ZnO. Ces résultats confirment ceux de la DRX et coïncident avec ceux rapportés dans la littérature [44,48].





**Figure III. 9** Spectres Raman des couches minces de ZnO non dopées et dopées au Ni à 2%.

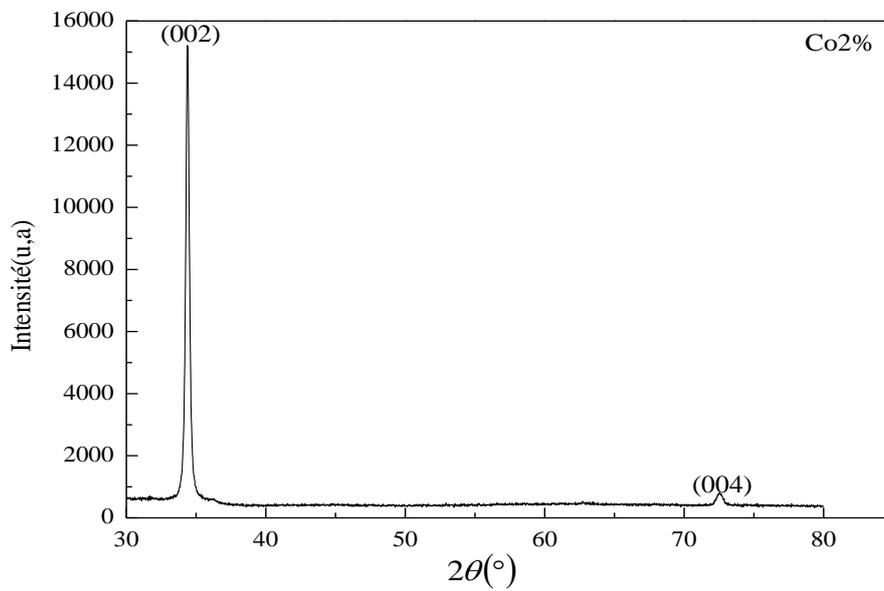
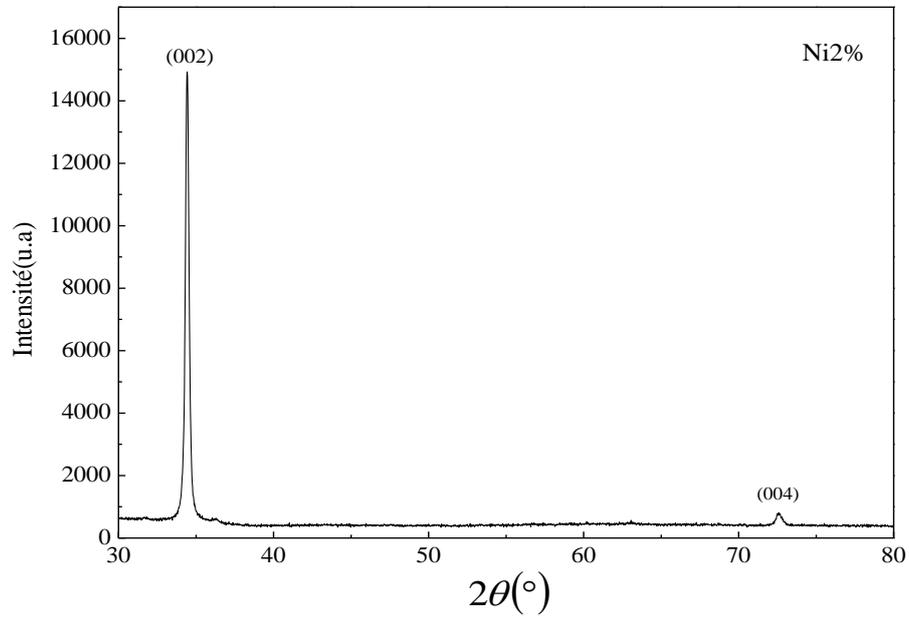
D'après le tableau III.2, les modes Raman des films de ZnO dopés au Ni sont décalés vers le côté de haute fréquence, ceci est dû à la substitution de Zn par Ni provoquant un désordre de composition dans la structure.

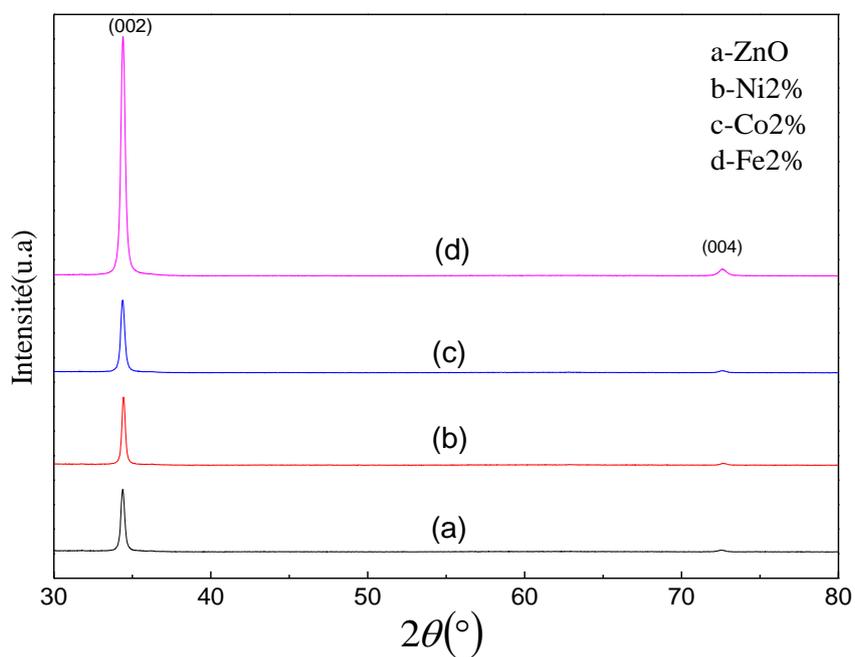
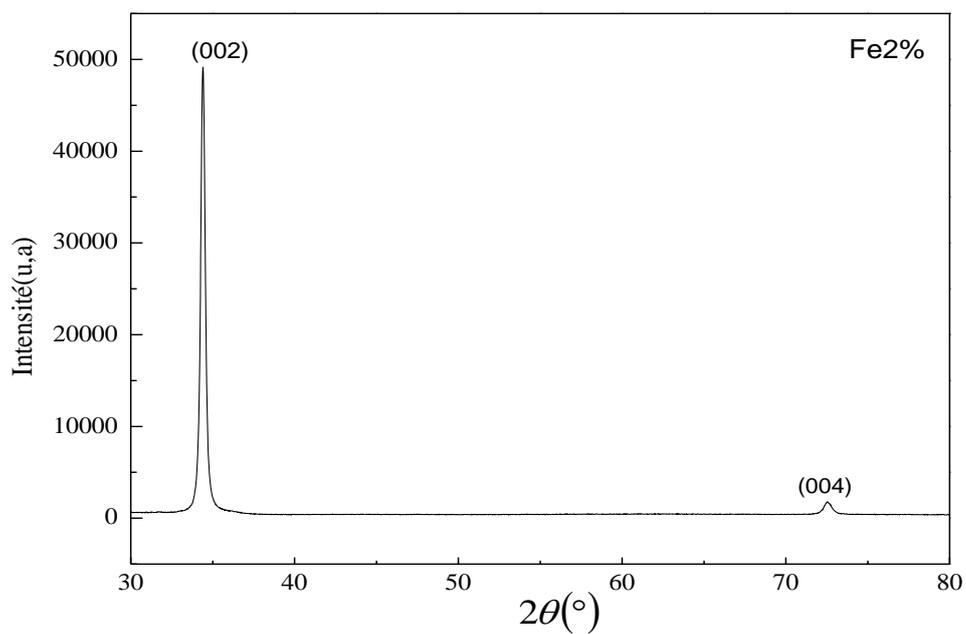
Mode de vibration	ZnO non dopé	ZnO : Ni 2%
E2 (bas)	101 cm <sup>-1</sup>	106 cm <sup>-1</sup>
E2 (haut)	452 cm <sup>-1</sup>	466 cm <sup>-1</sup>
A1(LO)	562 cm <sup>-1</sup>	563 cm <sup>-1</sup>
(LA+TO)	796 cm <sup>-1</sup>	794 cm <sup>-1</sup>
Verre	1094 cm <sup>-1</sup>	1096 cm <sup>-1</sup>

**Tableau III.2 :** Modes Raman de ZnO non dopé et dopé au Ni à 2%.

## III.2. Couches minces de ZnO dopées aux MT (Ni, Co ou Fe à 2%)

### III.2.1. Caractérisation structurale par DRX





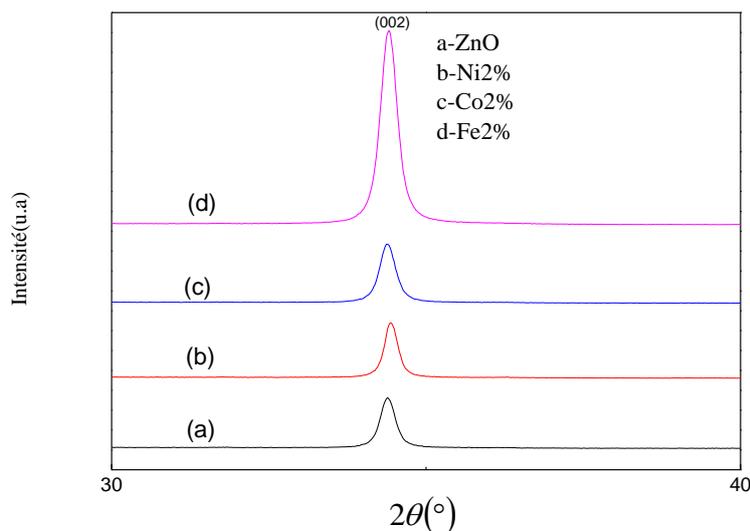
**Figure III. 10.** Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopées et dopées aux MT (Ni, Co ou Fe à 2%).

La figure III.10 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des films de ZnO non dopés et dopés aux MT (Ni, Co ou Fe à 2%) respectivement.

Ces diagrammes présentent un pic autour de l'angle  $2\theta \approx 34,40^\circ$  ; ce pic est attribué au plan (002) de la structure hexagonale wurtzite du ZnO (.JCPDSN 36-1451). Un autre pic a été détecté avec une faible intensité autour de l'angle  $2\theta \approx 72^\circ$  attribué au plan (004). Les films sont bien texturés avec une croissance directionnelle selon l'axe cristallographique c. Aucune phase secondaire attribuée aux nickel, cobalt ou le fer métallique ou à leurs oxydes n'a pu être détecté dans les limites de détection des mesures DRX, indiquant l'incorporation avec succès de ces métaux.

Comme le montre la figure(III.11), la position du pic du plan (002) pour les films minces ZnO : Ni, ZnO : Fe et ZnO : Co sont légèrement décalées vers un angle de diffraction supérieur. Ce décalage est liée au changement dans les paramètres du maille des cellules dans la structure hexagonale du ZnO (tableau III.3) à cause de la substitution des ions  $Zn^{2+}$  par les ions  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Co^{2+}$  de rayons ioniques différents (  $Zn^{2+}$  (0,74 Å),  $Ni^{2+}$ (0.69Å),  $Co^{2+}$ (0.58Å) et  $Fe^{3+}$  (0.64Å)).

Les résultats obtenus sont bien cohérents avec ceux d'autres travaux qui affirment que le décalage des pics vers un angle inférieur ou supérieur dépend principalement de la concentration du dopage aux Ni, Fe ou Co [34, 49.50, 51].



**Figure III.11 :** Evolution du pic de diffraction (002) pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées aux Ni, Fe ou Co.

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains des films. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

échantillon	$2\theta$ (°)	$\beta$ (°)	D (nm)	$\epsilon$ (%)	$\delta \times 10^{14}$ lignes/m <sup>2</sup>	c (Å)	d(Å)
ZnO	34.36	0.228	36.5	0.358	7.5	5.215	2.604
ZnO : Ni2%	34.40	0.207	40.2	0.328	6.18	5.210	2.605
ZnO : Fe2%	34.39	0.263	31.8	0.287	9.89	5.211	2.605
ZnO : Co2%	34.38	0.251	33.2	0.417	9.07	5.212	2.606

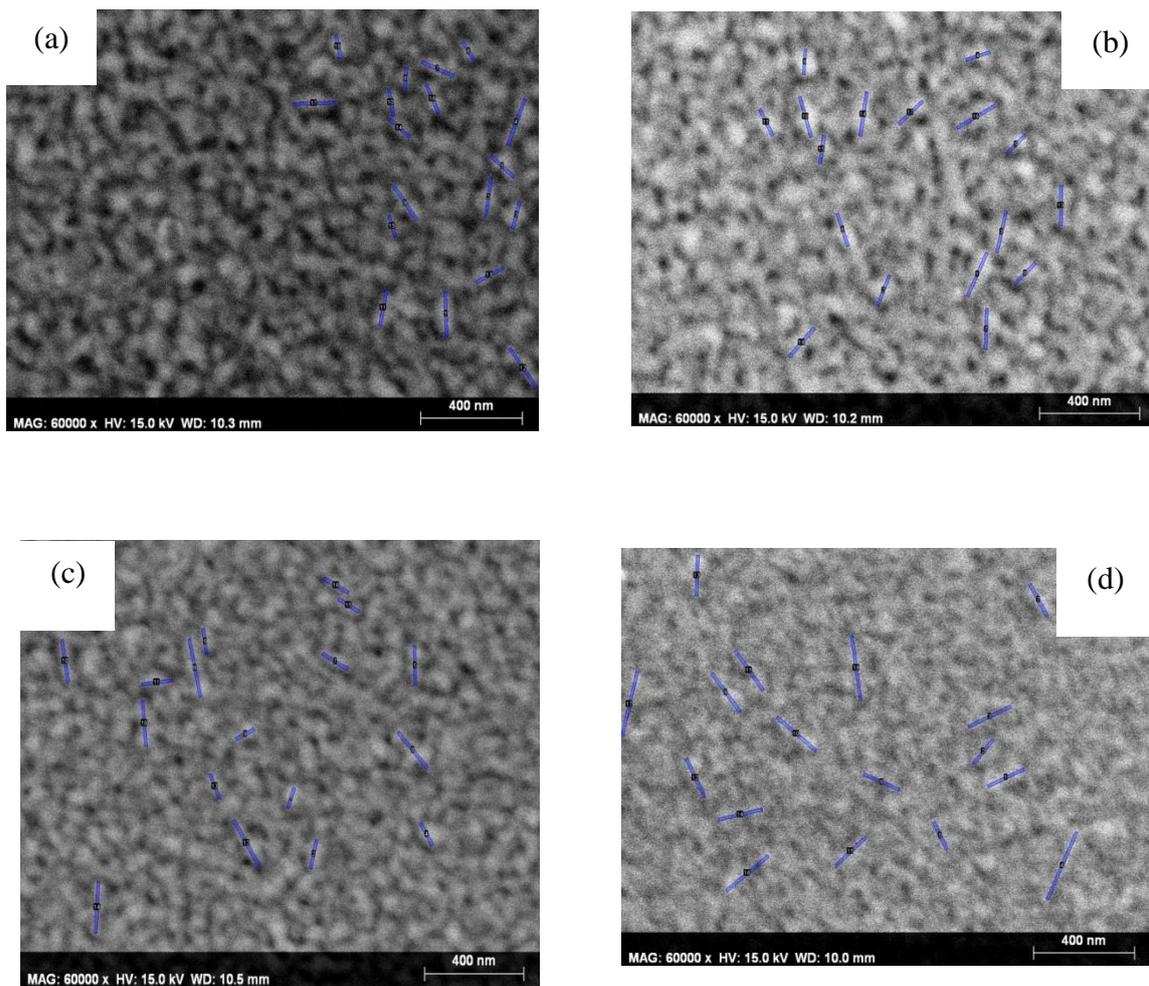
**Tableau III.3:** Valeurs des paramètres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopées et dopées Ni, Fe ou Co (position du pic  $2\theta$ ,  $\beta$ , taille de cristallite D, micro déformation  $\epsilon$ , densité de dislocation  $\delta$  et paramètre de maille c).

Les résultats présentés dans le tableau III.3 montrent qu'après le dopage aux Ni, Fe ou Co, la taille des grains passe de 36.5 nm pour le ZnO non dopé à 31.8 nm et 33 nm pour ZnO : Fe et ZnO : Co respectivement. Cette diminution de taille est due à une distorsion du réseau causée par une différence des rayons ioniques entre le dopant et l'élément remplacé [50, 52, 53,54]. De plus, on remarque que les films dopés au Ni possèdent la tailles de cristallites la plus grande (40.2 nm) par rapport aux autres couches dopées. Ceci comme nous l'avons mentionné précédemment est dû aux défauts induits lors du dopage au Ni.

Ainsi, l'analyse par DRX montre que ZnO dopé aux métaux de transition améliore la qualité cristalline des films [34,55].

### III.2.2. Microscopie électronique à balayage M.E.B.

La morphologie de surface des couches minces de ZnO a été caractérisée par la microscopie électronique à balayage MEB. La figure III.12 présente l'image du MEB des couches de ZnO non dopées et dopées aux MT (Ni, Co au Fe à 2%). Les micrographies MEB présentent une surface granulaire lisse et sans fissures avec une distribution uniforme des grains sur toute la surface. La taille des grains d'environ 170 nm. Cette dernière est supérieure à celle calculée à partir des mesures de DRX, ce qui indique que ces grains sont probablement un agrégat de cristallite.



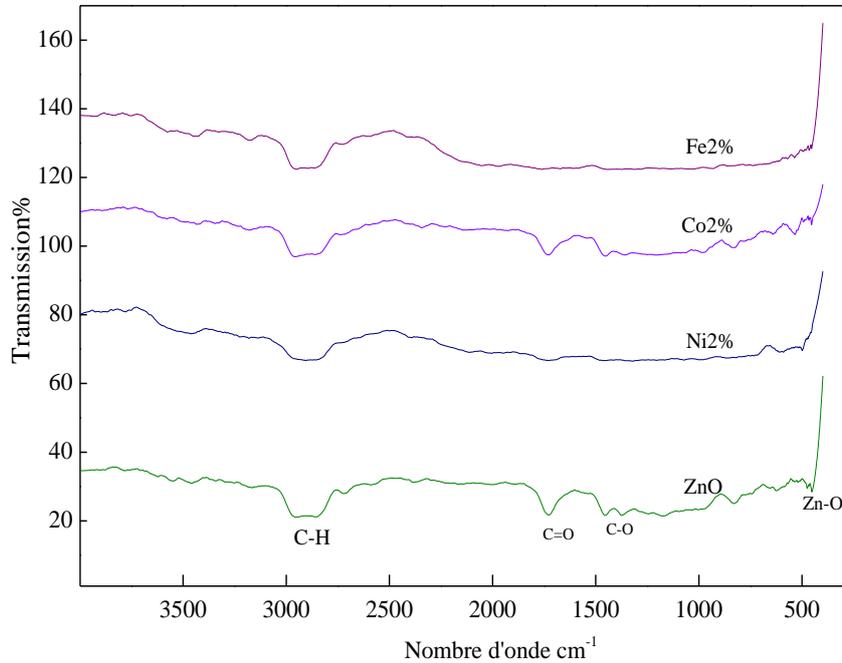
**Figure III.12.** Image de MEB des couches de ZnO (a) ZnO pur, (b) ZnO : Ni2%, (c) ZnO : Co% et (d) ZnO : Fe 2%.

### III.2.3. Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)

La figure III.13 montre les spectres FTIR des films de ZnO non dopés et dopés dans la plage de  $4000$  à  $300\text{ cm}^{-1}$ .

Comme nous l'avons signalé auparavant, une bande à  $454\text{ cm}^{-1}$  est observée pour chaque spectre, laquelle est attribuée aux vibrations d'étirement du ZnO [14, 16, 17]. Aucune bande liée

aux vibrations des oxydes des dopants (Ni, Co ou Fe) n'est détectée. Ces résultats sont en bon accord avec nos résultats précédents.

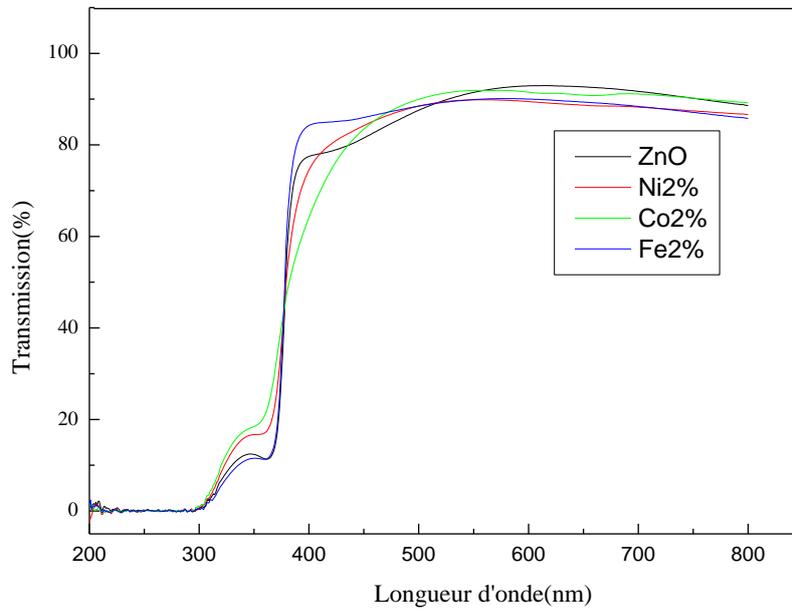


**Figure III.13.** Spectres FTIR des couches de ZnO non dopées et dopées au Ni, Co ou Fe à 2%.

#### III.2.4. Caractérisation optique par UV visible

La figure III.14 montre le spectre de la transmittance optique des couches minces de ZnO non dopées et dopées aux MT (Ni, Co ou Fe à 2%) dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm.

On constate que le spectre de transmission optique des couches minces de ZnO dopées aux MT présente des valeurs de transmittance assez élevées dans la région visible (400-800 nm) (plus de 90%). Une forte absorption a été remarquée dans la région ( $\lambda < 400$  nm). Cette absorption correspond à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.



**Figure III.14.** Spectres de transmission de ZnO non dopé, ZnO : Ni, ZnO : Fe ou ZnO : Co à 2%.

### ➤ Le gap optique

La structure wurtzite du ZnO à une bande interdite directe. La valeur de la bande interdite ( $E_g$ ) des différentes couches a été mesurée par extrapolation linéaire sur l'axe x de  $(\lambda h\nu)^2$  en fonction de l'énergie photonique ( $h\nu$ ). Les valeurs du gap optique  $E_g$  pour les films de ZnO non dopés, ZnO : Ni, ZnO : Fe et ZnO : Co sont 3.21, 3.15, 3.17 et 3.24 eV respectivement et sont illustrées à la figure III.15. La variation de la bande interdite pour les films dopés aux TM est due à la substitution du zinc par le métal de transition dans le réseau cristallin de ZnO. L'absorbance des films peut varier en fonction de quelques facteurs tels que la taille des particules, les lacunes d'oxygène et les défauts de structure des grains induits par les éléments dopants [34, 55,56].

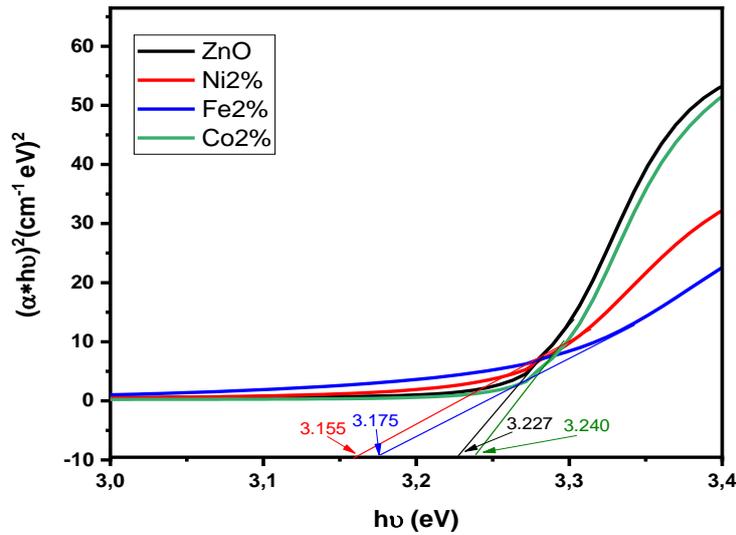


Figure III.15. Tracés de  $(\alpha \cdot \hbar\nu)^2$  en fonction de  $E_g$  pour les différents dopants.

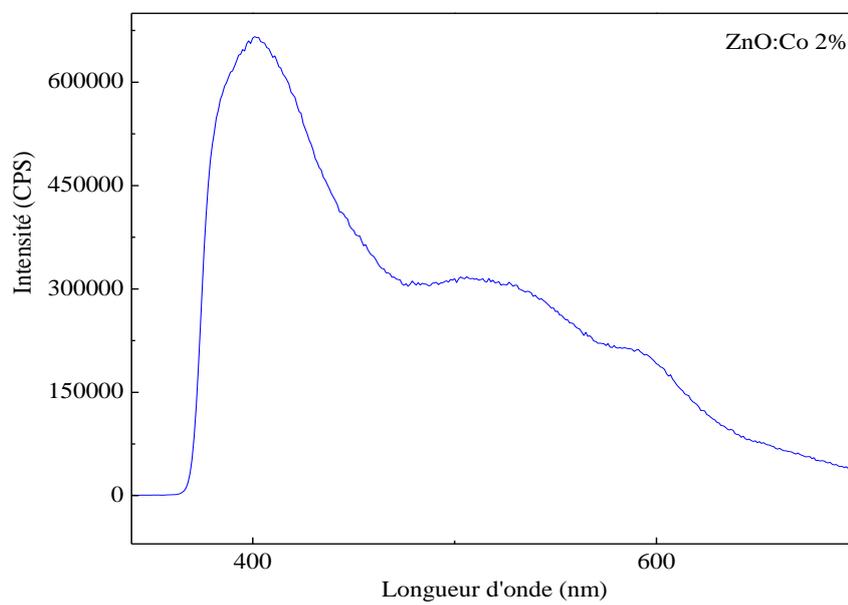
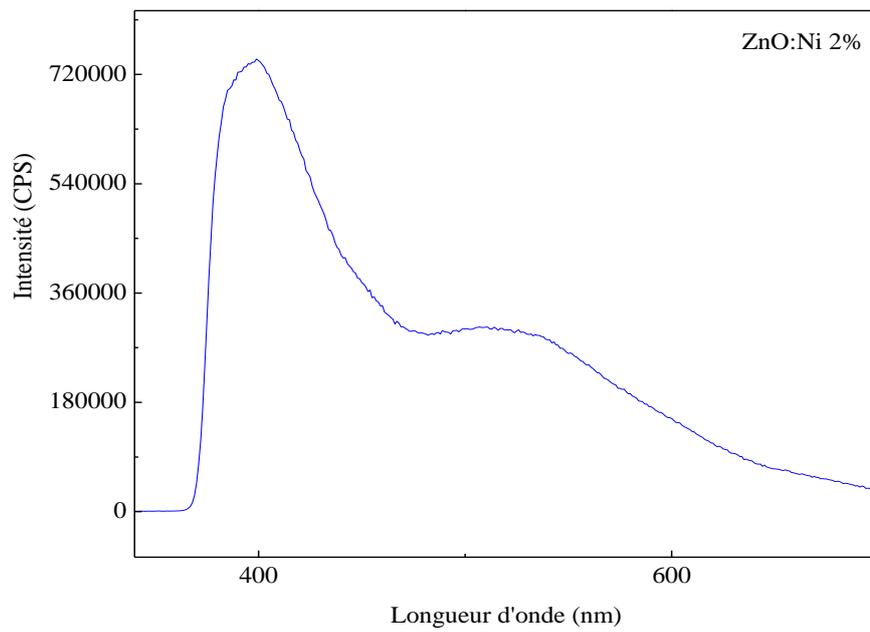
### III.2.5. Photoluminescence (PL)

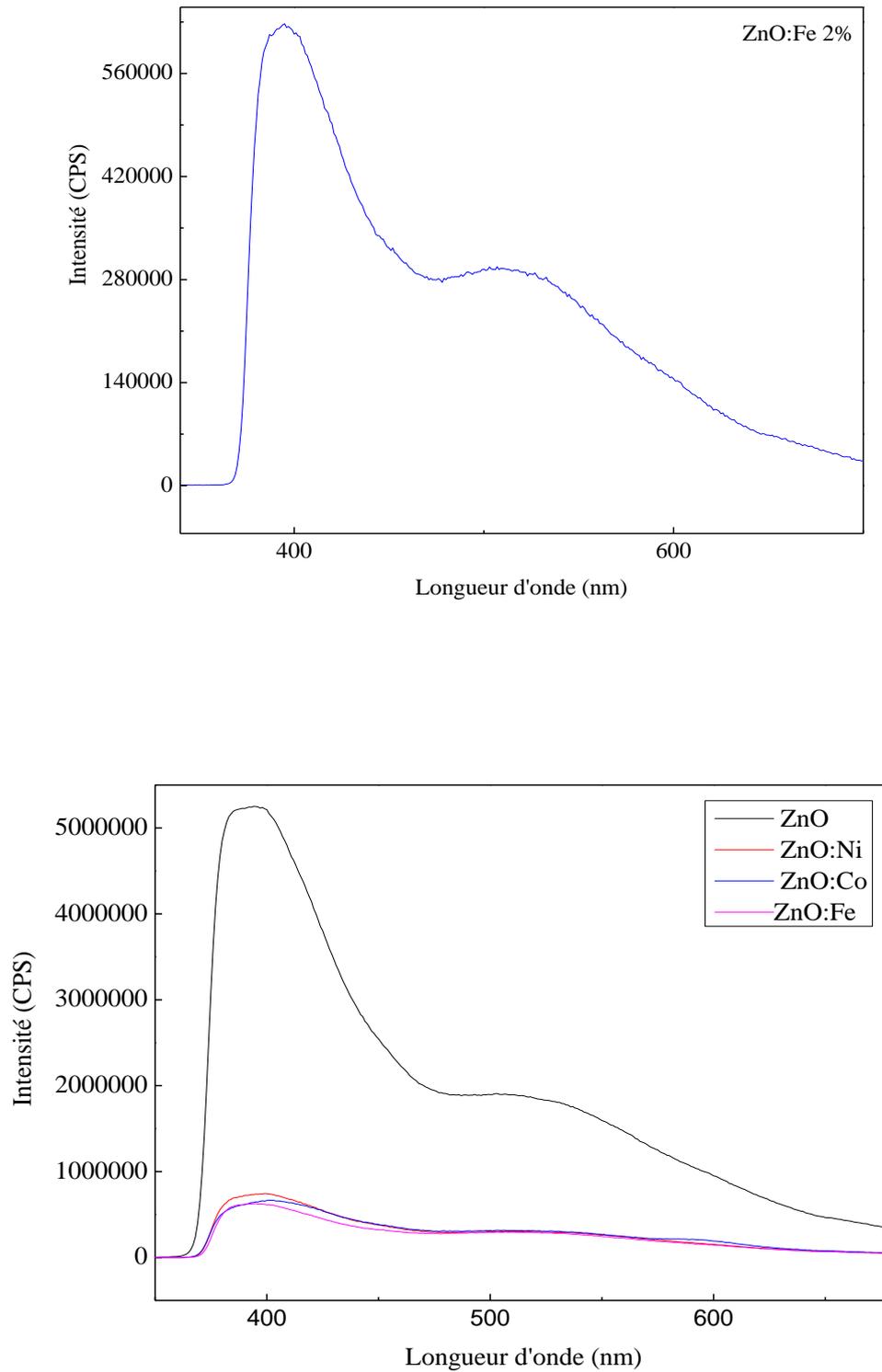
La figure III.16 montre les spectres PL à température ambiante des couches minces de ZnO non dopées et dopées aux MT. Les mesures ont été effectuées à une longueur d'onde d'excitation de 325 nm.

Tous les spectres contiennent deux pics proéminents. Un pic d'émission UV autour de 390 nm et un pic vert à 510 nm. La bande UV est liée à la recombinaison électron-trou correspondant à l'émission proche du bord de la bande du ZnO [34, 36,38].

Le pic d'émission bleu-vert peut provenir de la recombinaison des trous photo-excités avec les électrons occupant les lacunes d'oxygène ionisé [36, 39, 40,41].

D'après la figure III.16, le dopage affecte de manière significative l'intensité de la lumière émise. D'après nos résultats précédents, lorsque les ions des éléments dopants (notamment le nickel) occupent les sites de Zn, des défauts sont également créés et ils existent de préférence dans la surface. Ces derniers constituent des défauts capables de piéger les électrons ou les trous photo-générés ce qui entraîne des intensités réduites [34].



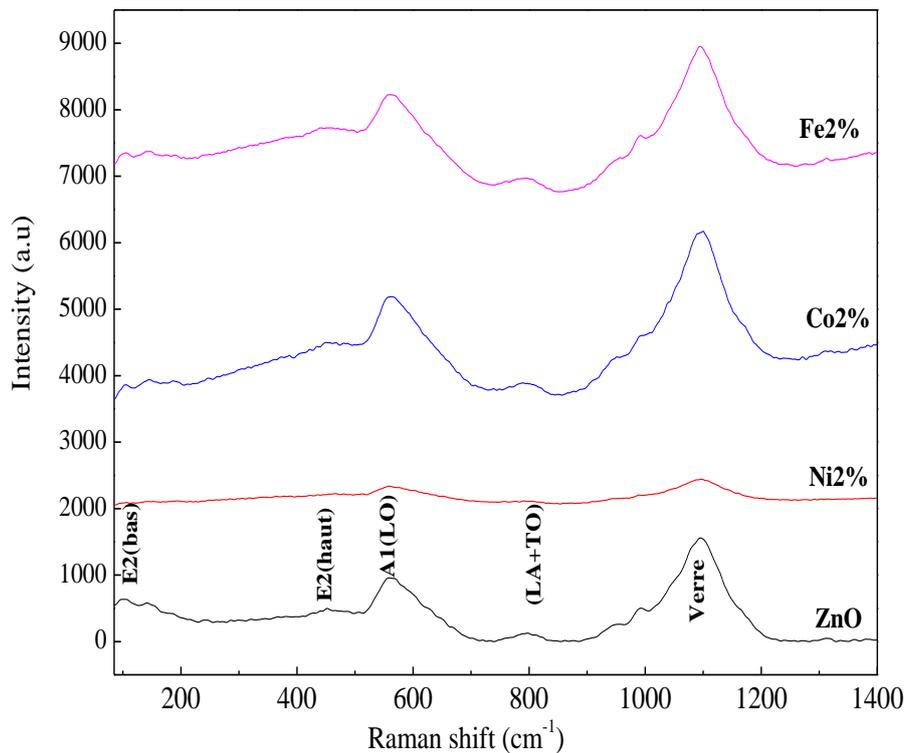


**Figure III.16.** Spectres de Photoluminescence de ZnO, ZnO : Ni, ZnO : Co ou ZnO : Fe à 2%.

### III.2.6.Spectroscopie Raman

La figure III.17 montre les spectres Raman à température ambiante des couches minces de ZnO non dopées et dopées aux MT.

Tous les spectres contiennent les deux modes  $E_2$  (bas) et  $E_2$  (haut) associés aux mouvements des atomes de zinc (Zn) et d'oxygène(O), le mode  $A_1(OL)$ , des modes de vibrations (AL+TO) et un mode attribué au substrat.



**Figure III.17.** Spectres Raman de ZnO, ZnO : Ni, ZnO : Co et ZnO : Fe à 2%

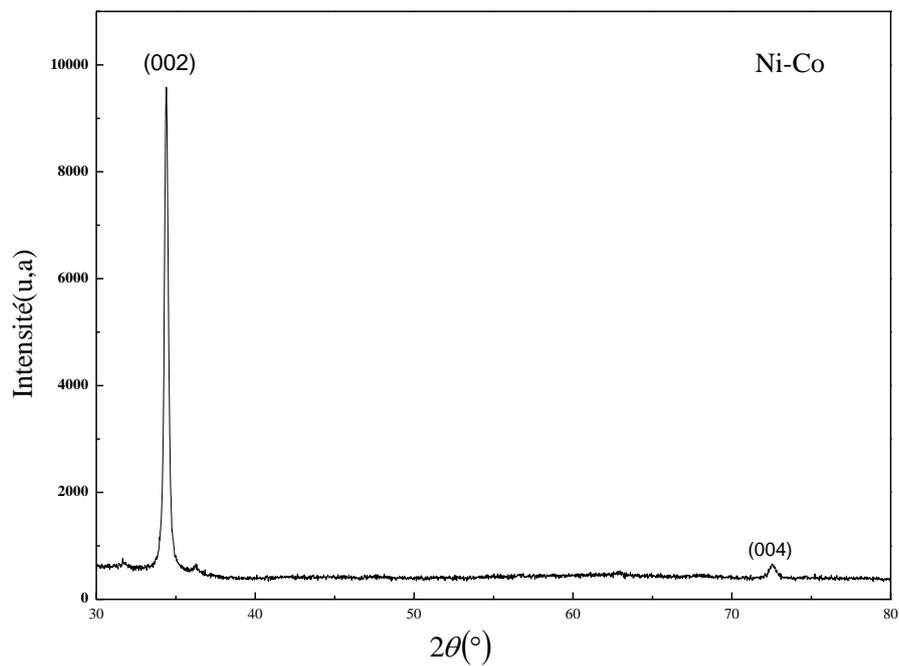
Les décalages de fréquence des phonons dans les spectres Raman des nanostructures de ZnO (tableau III.4) sont dûs au confinement optique des phonons, aux défauts ou aux impuretés du matériau, à la contrainte de traction et au chauffage induit par laser d'excitation [57, 58].

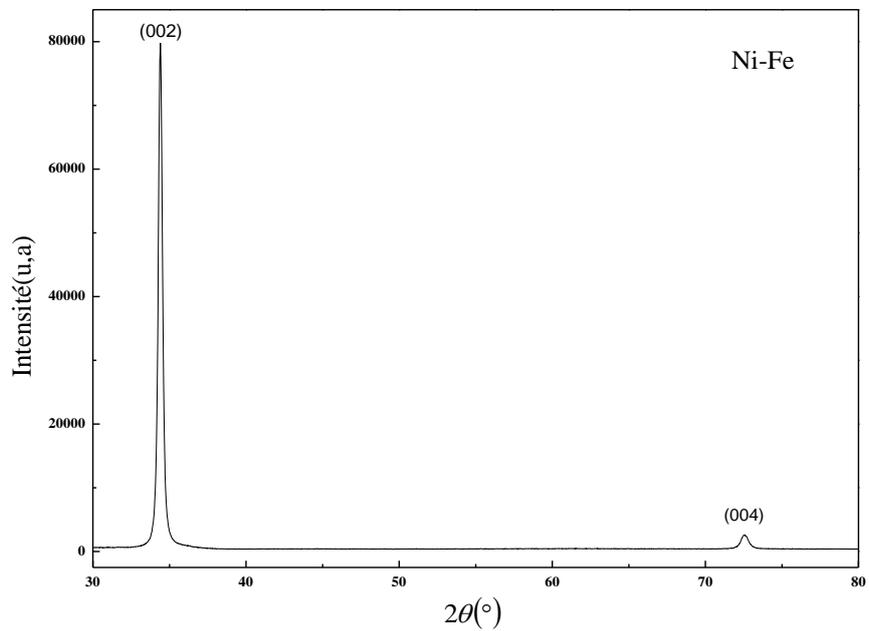
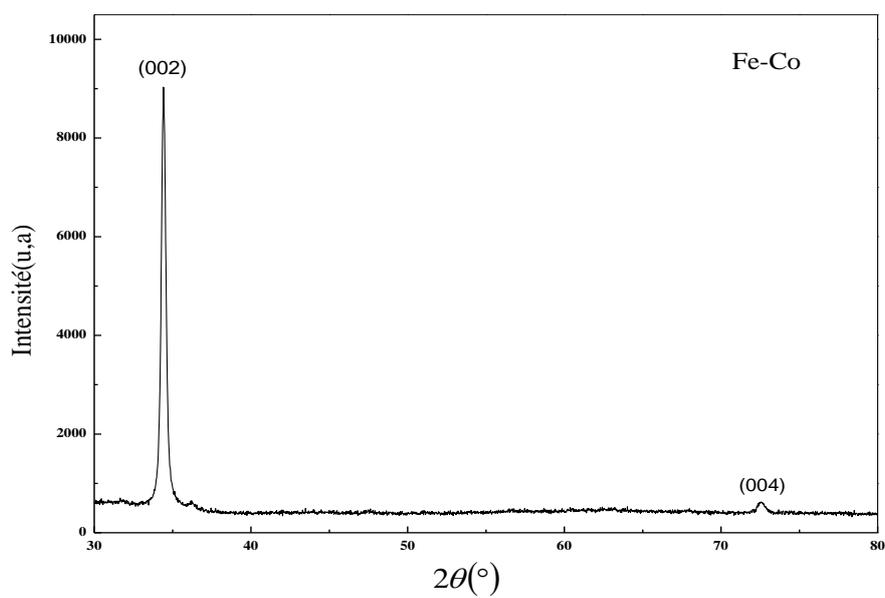
Mode de vibration	ZnO pur	ZnO : Ni2%	ZnO : Co2 %	ZnO : Fe2%
E2 (bas)	101 cm <sup>-1</sup>	106 cm <sup>-1</sup>	104 cm <sup>-1</sup>	104 cm <sup>-1</sup>
E2 (haut)	452 cm <sup>-1</sup>	466 cm <sup>-1</sup>	455 cm <sup>-1</sup>	452 cm <sup>-1</sup>
A1(LO)	562 cm <sup>-1</sup>	563 cm <sup>-1</sup>	561 cm <sup>-1</sup>	563 cm <sup>-1</sup>
(AL+TO)	796 cm <sup>-1</sup>	794 cm <sup>-1</sup>	792 cm <sup>-1</sup>	789 cm <sup>-1</sup>
Verre	1094 cm <sup>-1</sup>	1096 cm <sup>-1</sup>	1095 cm <sup>-1</sup>	1094 cm <sup>-1</sup>

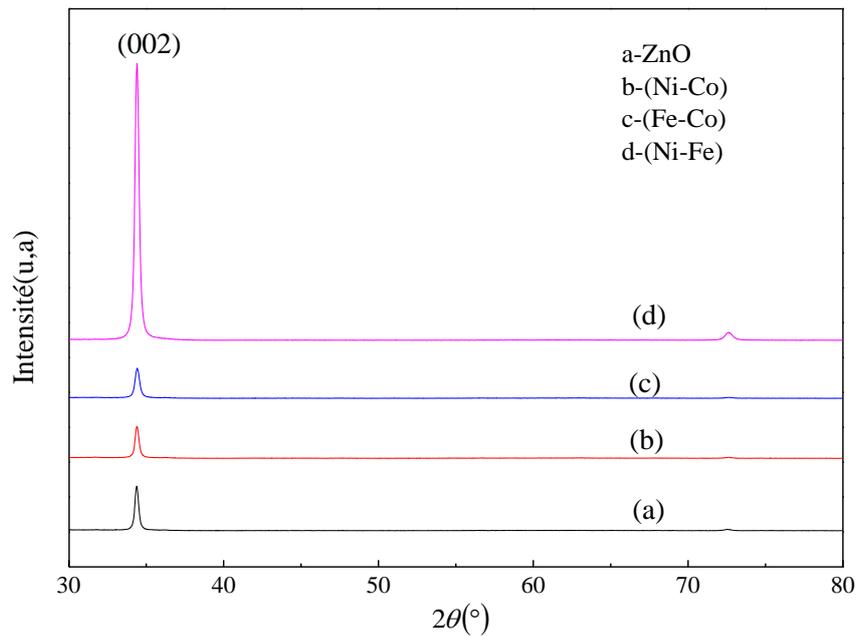
**Tableau III.4.** Modes Raman de ZnO non dopé et ZnO dopé aux MT (Ni, Co ou Fe à 2%).

### III. 3. Couches minces de ZnO co-dopées

#### III.3.1. Caractérisation structurale par DRX







**Figure III. 18.** Spectres de diffraction des rayons X des films de ZnO non dopés et co-dopés aux (Ni-Co), (Fe-Co) ou (Ni-Fe).

Les spectres de diffraction des rayons X des films du ZnO non dopés et co-dopés aux (Ni à 1%, Co à 1%), (Fe à 1%, Co à 1%) ou (Ni à 1%, Fe à 1%) sont représentés dans la figure III.18.

D'après les diagrammes des films co-dopés, deux pics ont été détectés dans la plage entre  $30^{\circ}$  et  $80^{\circ}$ . Le premier pic, situé à environ  $34^{\circ}$ , est attribué à la famille des plans cristallographiques (002) du ZnO wurtzite hexagonal tandis que le second pic à  $72^{\circ}$  correspond à la famille des plans de diffraction (004). Ces résultats sont en accord avec ceux des fichiers références (JCPDSN 36-1451). Tous les films ont une orientation préférentielle suivent l'axe c normale à la surface du substrat. Aucune phase secondaire liée au Ni, Co ou Fe ou à leurs oxydes n'a été détectée. La réduction de paramètre de maille c indiquent que les ions  $Zn^{2+}$  ont été remplacés par les ions  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . Ces résultats s'accordent bien avec ceux rapportés dans la littérature [59].

échantillon	$2\theta(^{\circ})$	$\beta (^{\circ})$	D (nm)	$\varepsilon$ (%)	$\delta \times 10^{14}$ lignes/m <sup>2</sup>	c (Å)	d (Å)
ZnO :(Ni- Co)	34.40	0.242	34.4	0.438	8.45	5.209	2.60
ZnO :(Ni- Fe)	34.40	0.263	31.6	0.419	10.1	5.209	2.60
ZnO :(Fe- Co)	34.42	0.276	30.2	0.362	9.64	5.206	2.60
ZnO	34.36	0.228	36	0.358	7.50	5.215	2.607

**Tableau III.5.** Valeurs des paramètres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO non dopées et co-dopées (position du pic  $2\theta$ ,  $\beta$ , taille de cristallite D, micro déformation  $\varepsilon$ , densité de dislocation  $\delta$  et paramètre de maille c ).

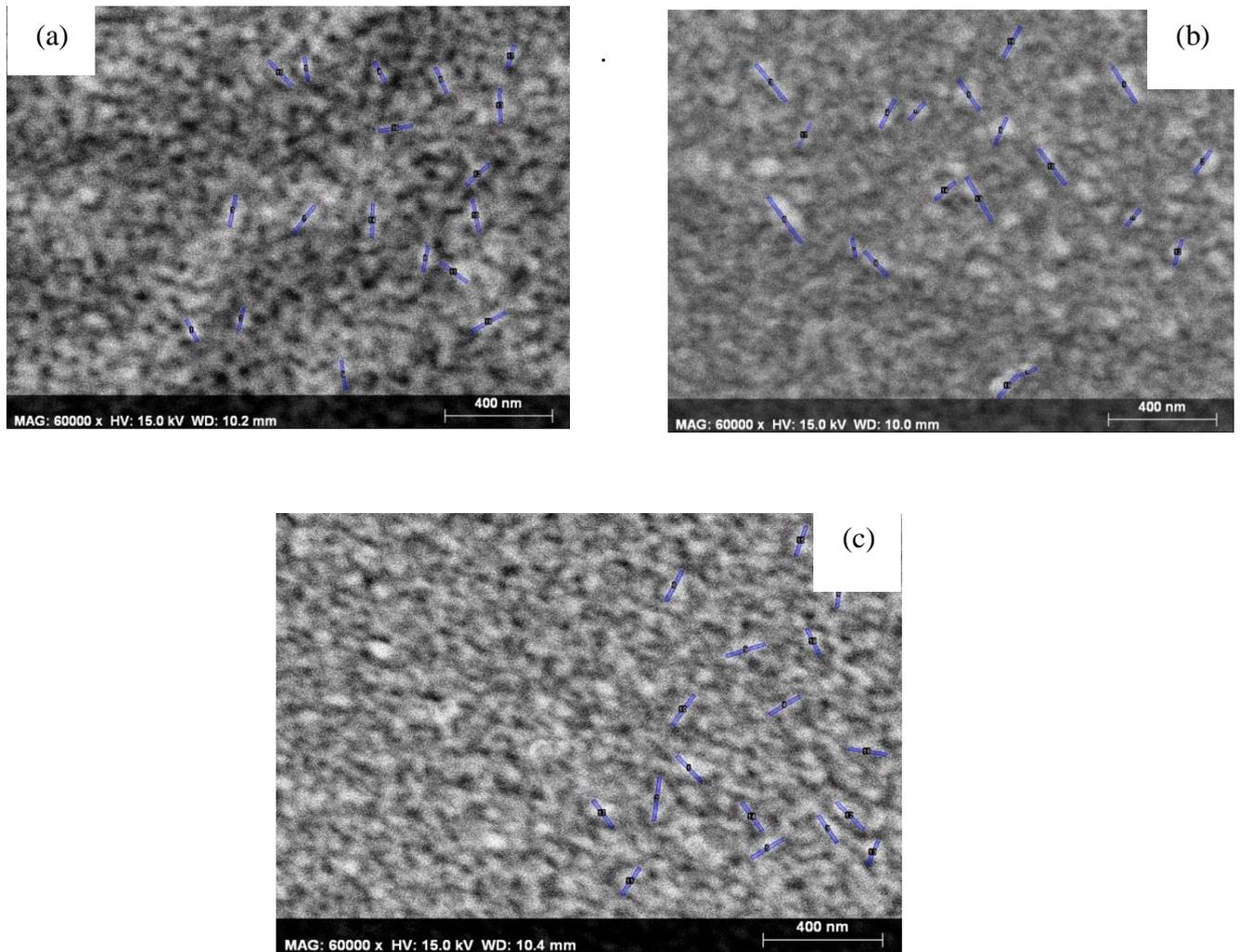
Plusieurs chercheurs affirment que le co-dopage aux métaux de transition détériore la cristallinité des films. D'après le tableau III.5, nous constatons une réduction de la taille des grains et une augmentation des valeurs de la microdéformation et de la densité des dislocations. En effet, l'incorporation de plusieurs dopants (avec des rayons ioniques différents) dans le réseau du ZnO augmente le désordre dans le réseau et qui a pour conséquence une détérioration de la qualité cristalline (diminution de l'intensité du pic de diffraction) [60, 61, 62].

Cependant, pour les échantillons co-dopés (Fe,Ni), nous constatons une augmentation du pic de DRX. Abdullah F et al. [63] ont remarqué que le co-dopage (Fe,Ni) de ZnO augmente sa solubilité par rapport au dopage simple.

On remarque une diminution des tailles des grains après co-dopage. Cela peut être interprété par l'augmentation du nombre de défauts dans le réseau cristallin. Un comportement similaire a également été observé par M. Ashokkumar et al pour des couches minces ZnO co-dopées aux Cu et Ni [62]. En général, les défauts à la surface des grains diminuent la nucléation et empêchent ainsi la croissance des cristallites. Selon Stolyarchuk et al [64], cette diminution est probablement due à une certaine quantité d'atomes de dopant préférant se localiser dans ou à proximité des régions de joints de grains.

### III.3.2. Microscopie électronique à balayage M.E.B.

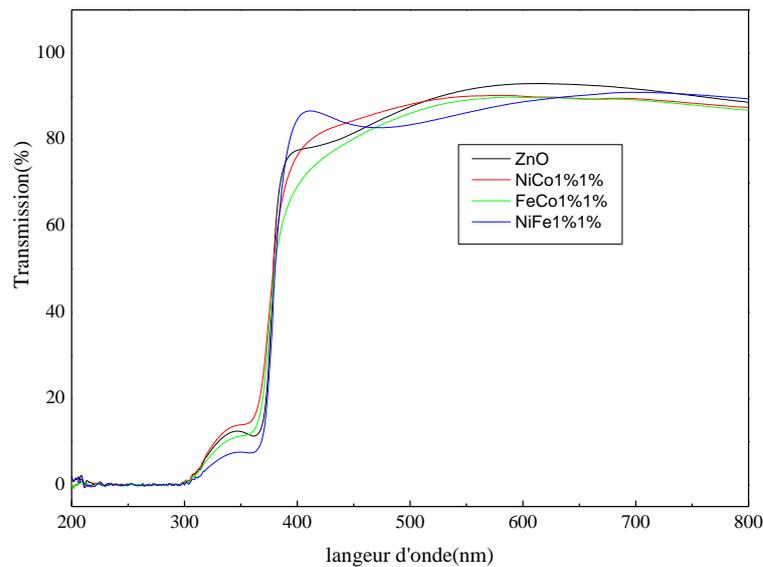
La figure III.19 présente l'image de MEB des couches minces de ZnO co-dopées aux MT (Ni-Co, Fe-Co ou Ni-Fe). Les micrographies MEB de ZnO co-dopé présentent une surface similaire à des couches minces de ZnO dopées aux MT avec des grains de diamètre moyen d'environ 100nm.



**Figure III.19.** Image de MEB des couches de ZnO co-dopées (a) Ni-Co, (b) Fe-Co, ou (c) Ni-Fe.

### III.3.3. Caractérisation optique par UV visible

La figure III.20 montre le spectre de transmittance optique des films dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm. On constate que toutes les couches ont une grande transparence dans le domaine du visible avec une valeur moyenne de transmission autour de 90%. Il convient de noter que la transmission est non affectée par le co-dopage, ce qui indique une bonne incorporation de Nickel, Cobalt et le Fer dans la structure du ZnO.



**Figure III.20.** Spectres de transmission de ZnO non dopé et codopé.

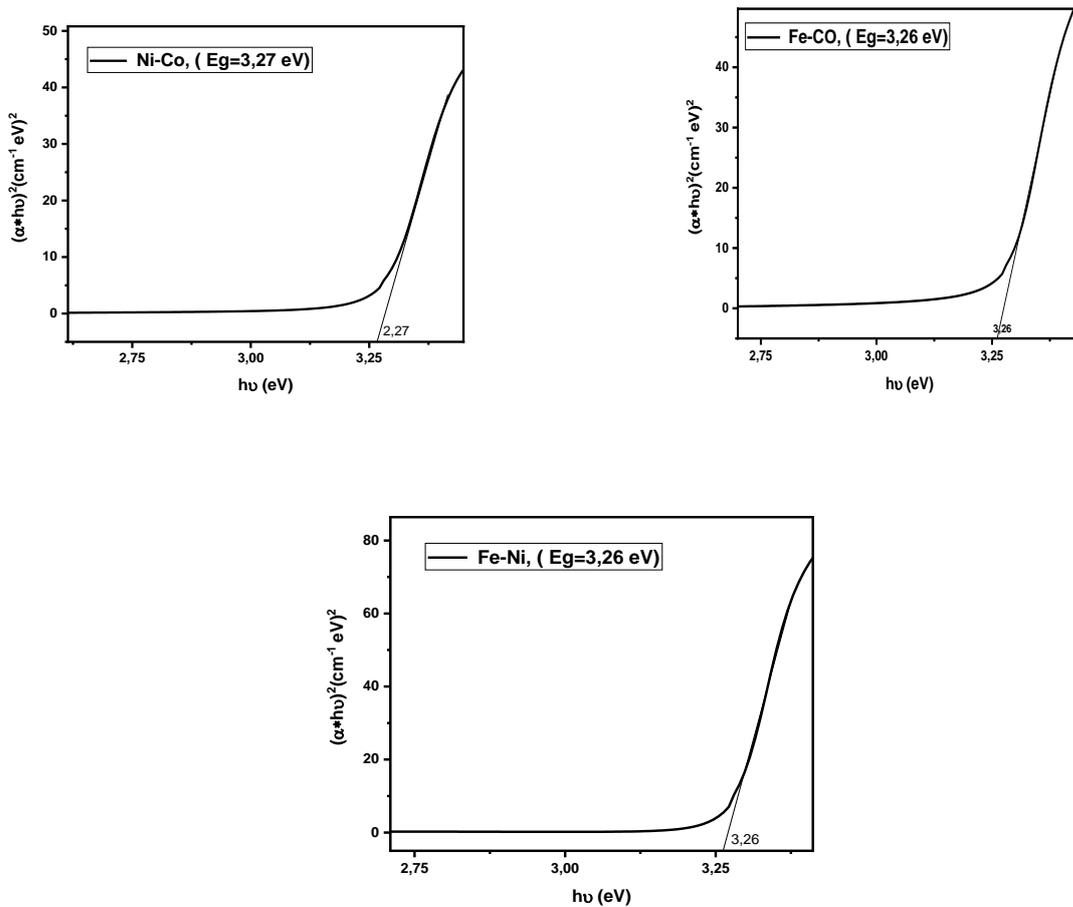
#### ➤ Le gap optique

Les valeurs du gap optique  $E_g$  pour différents échantillons sont représentées dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	Gap optique $E_g$ (ev)
ZnO	3.21
Ni-Co	3.27
Ni-Fe	3.26
Fe-Co	3.26

**Tableau III.6.** Gap optique des films de ZnO non dopés et co-dopés aux (Ni-Co), (Ni-Fe) ou (Fe-Co).

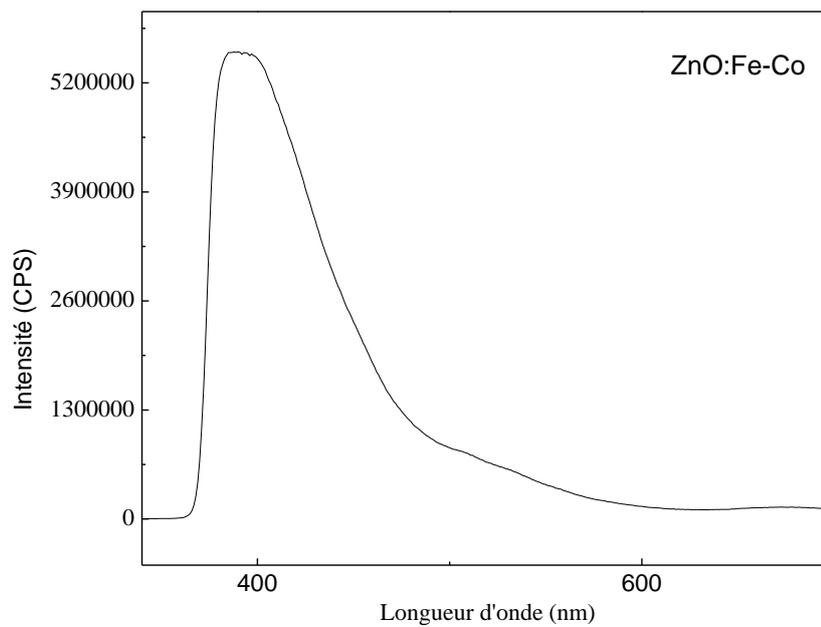
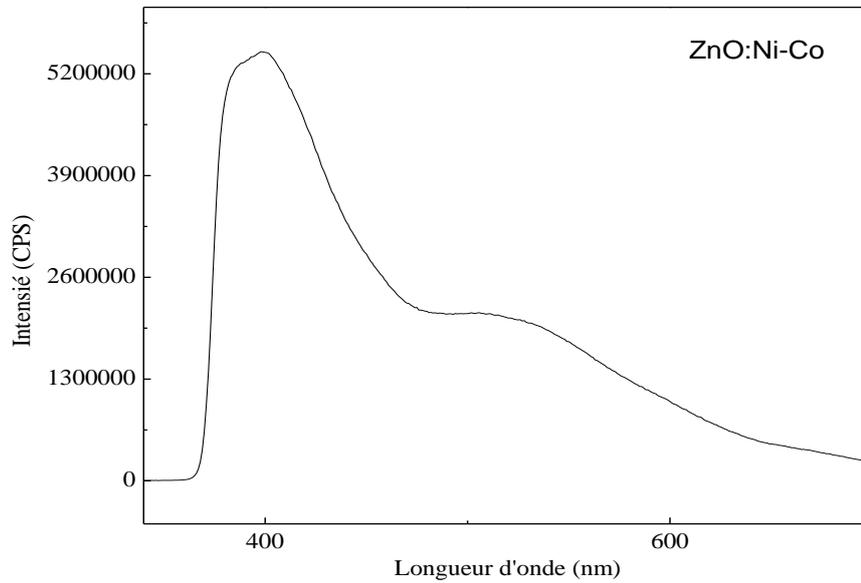
La variation de la bande interdite optique dépend de divers paramètres tels que la concentration des porteurs, la taille des grains et la déformation du réseau. D'après le tableau III.6, les valeurs de l'énergie du gap optique varient de 3,21 à 3,27 eV. Ces valeurs sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature [65,66]. L'augmentation du gap optique pour les films de ZnO co-dopés est due à l'effet Burstein-Moss [67, 68,69]. Ceci est dû à l'augmentation du nombre de porteurs de charge (électrons) provenant des ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  qui sont incorporés dans les emplacements du cation  $\text{Zn}^{2+}$ .

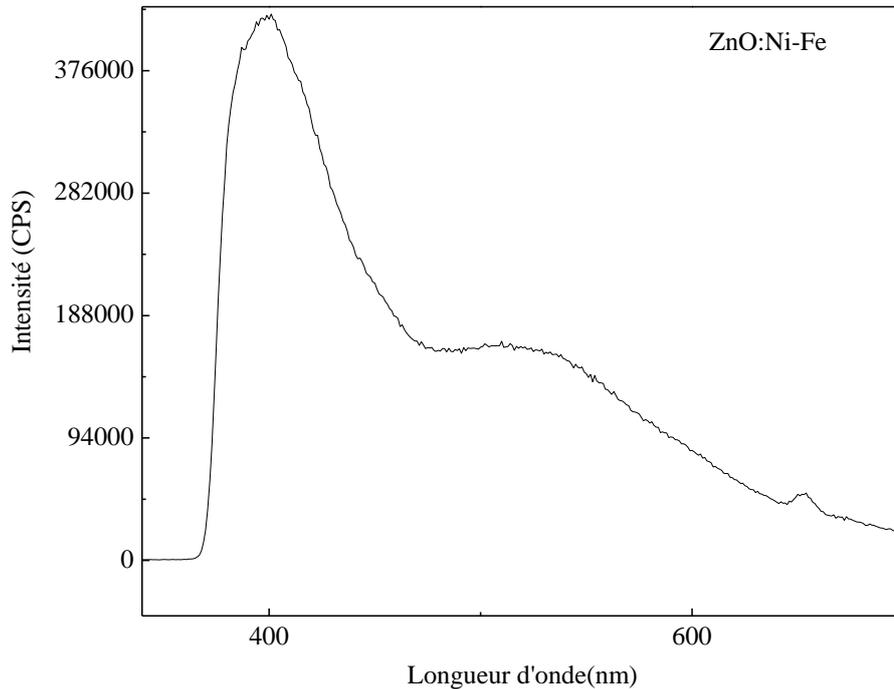


**Figure III.21.** Tracés de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $E_g$  pour de ZnO: Ni-Co, ZnO: Fe-Co et ZnO : Ni-Fe.

### III.3.4. Caractérisation par photoluminescence

La figure III.22 montre les spectres PL à température ambiante des couches minces de ZnO co-dopées aux MT.





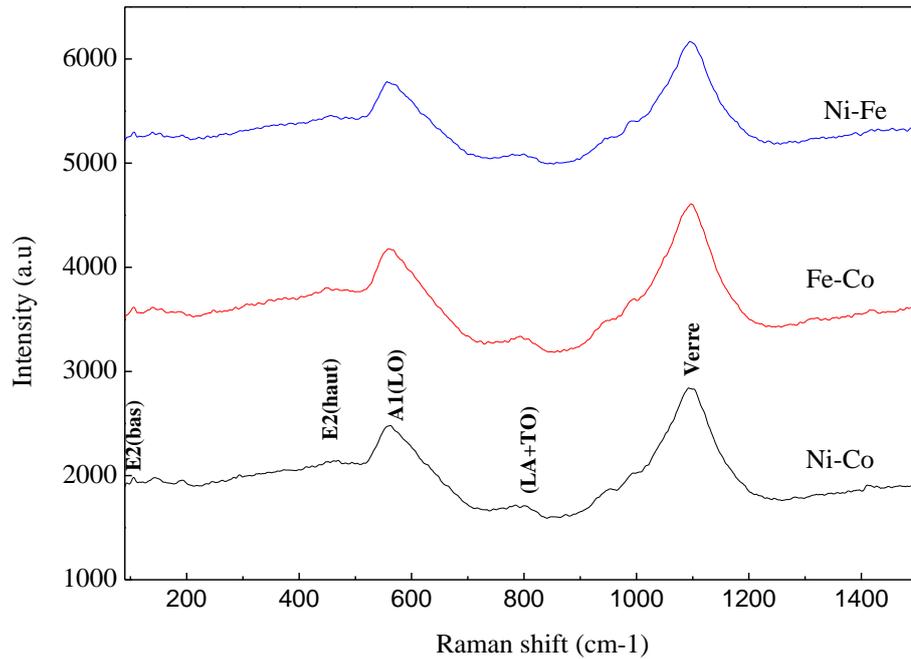
**Figure III.22** Spectres de Photoluminescence de ZnO co-dopé (Ni-Co), (Fe-Co) ou (Ni-Fe).

Pour nos échantillons dopés (Fe, Ni), nous avons remarqué une augmentation de l'intensité de la bande d'émission dans le visible à 650 nm laquelle est attribuée à l'oxygène interstitiel (conformément à nos résultats précédents) lequel va agir comme un centre de recombinaison pour les électrons et donc diminuer l'intensité d'émission UV. Par contre, nous remarquons une intensité réduite d'émission visible et une augmentation de l'intensité d'émission UV pour les autres échantillons. Ce dernier comportement a été évoqué par d'autres chercheurs [70,61].

### III.3.5.Spectroscopie Raman

La figure III.23 montre les spectres Raman à température ambiante des couches minces de ZnO co-dopées aux MT.

Tous les spectres contiennent les deux modes  $E_2$  (bas) et  $E_2$  (haut) associés aux mouvements des atomes de zinc (Zn) et d'oxygène(O), le mode  $A_1(OL)$ , des vibrations (LA+TO) et un mode attribué au substrat.



**Figure III.23** Spectres Raman de ZnO codopé (Ni-Co), (Fe-Co) ou (Ni-Fe).

### Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé des couches minces de ZnO non dopées, dopées et co-dopées aux métaux de transition. Les différentes mesures : structurales, morphologiques et optiques montrent que :

- tous les films ont une structure hexagonale würtzite avec une orientation de croissance privilégiée suivant l'axe c (002) perpendiculaire au plan du substrat,
- l'incorporation avec succès des dopants tels que le Ni, Co ou Fe dans la cellule de ZnO sans l'apparition d'aucune phase secondaire liée à ceux-ci ou à leurs oxydes, n'a pu être détectée.
- le dopage et le co-dopage ont une influence significative sur la qualité des échantillons (taille de grains, paramètres de maille, gap, émission de la lumière ...etc.).

# **Conclusion générale**

Le travail présenté dans cette thèse a porté sur l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc dopées aux métaux de transition en vue d'étudier l'effet du dopage sur leurs propriétés. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé une technique simple, en l'occurrence, le dépôt par spin-coating à partir d'une solution d'acétate de zinc. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration. Le choix de cette méthode est justifié par ses avantages multiples (sa simplicité, faible coût d'équipements...etc.,).

Dans ce cadre, nous avons élaboré trois séries de couches minces. Dans la première série, nous avons fait varier le taux de dopage de Ni (2%, 4% et 6%), tandis que pour la deuxième série, le type du dopant (Ni, Fe<sub>2</sub> ou Co à 2%) et enfin pour la troisième série, le co-dopage (Ni-Co, Fe-Co ou Ni-Fe).

Les couches minces obtenues ont été caractérisées par de diverses techniques : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique, UV-visible, FTIR, Raman et la photoluminescence.

La caractérisation structurale des couches minces de ZnO non dopées et dopées par la diffraction des rayons X a confirmé la formation des cristallites de ZnO de taille nanométrique. Deux pics de diffraction ont été enregistrés pour des angles de diffraction  $2\theta$  égaux à 34 et 72° et qui correspondent aux pics (002) et (004) respectivement de la structure hexagonale wurtzite. Cette analyse par DRX indique que les couches minces ZnO et MZO ont une structure cristalline de haute qualité avec une orientation préférentielle suivant l'axe c. De plus, aucun pic relatif au nickel, cobalt ou le fer métallique ou à leurs oxydes n'a été observé.

Les pics de DRX pour les couches minces ZnO dopées aux Ni, Fe ou Co sont légèrement déplacés vers les valeurs supérieures de  $\theta$ . Ce décalage du diagramme résulte de la substitution des ions Zn<sup>2+</sup> dans la structure hexagonale de ZnO par les ions Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> de rayons ioniques inférieurs.

La taille des grains est déduite de la formule de Debye-Scherrer. Elle varie de 30 à 44 nm pour les différentes séries.

Les images du MEB donne une vue générale de la morphologie des différentes couches minces de ZnO élaborées. Ces images montrent que tous les films sont denses, continus et répartis sur toute la zone avec une bonne uniformité.

L'étude par AFM de la morphologie de la surface des échantillons ZnO dopés au nickel, nous a permis d'avoir une idée sur l'effet du dopage au nickel sur la rugosité surfacique des films.

La caractérisation optique par la spectroscopie UV-Visible, montre que tous les films sont transparents dans le domaine du visible (400–700 nm) avec une transmittance de plus de 90% même après dopage. Une forte diminution de la transmittance est observée à environ 400 nm,

attribuée au seuil d'absorption. De plus, aucune dépendance remarquable de la transmittance mesurée avec le dopage. Les spectres de transmittance peuvent être utilisés pour calculer les valeurs du gap lesquelles varient en fonction du taux et du type de dopage. La valeur du gap pour les échantillons non dopés est égale à 3.22eV, tandis que pour les autres échantillons, elle varie entre 2.15 et 2.27 eV.

Les mesures par FTIR indiquent la présence d'une bande à 454  $\text{cm}^{-1}$ , pour tous les échantillons, qui correspond aux vibrations d'étirement du ZnO.

Les spectres Raman montrent que tous les films contiennent les deux modes  $E_2$  (bas) et  $E_2$  (haut) associés au mouvement des atomes de zinc (Zn) et d'oxygène(O) respectivement, le mode  $A_1(\text{OL})$ , le mode  $(\text{AL}+\text{TO})$  et un mode attribué au substrat de verre.

Deux pics proéminents pour tous les échantillons ont été révélés par la spectroscopie de photoluminescence (PL). Un pic d'émission UV autour de 390 nm (3.18 eV) lié à la recombinaison électron-trou correspondant à l'émission proche des bords de la bande (near band-edge NBE) de ZnO et un pic vert à 510 nm(2.43 eV) attribuée au défaut lié à la lacune en oxygène (VO) . L'émission orange et rouge centrée à 590 nm (2.1 eV) et 650 nm (1.9 eV) sont communément attribuée aux défauts d'oxygène interstitiels (excès d'oxygène) présents dans les échantillons.

En conclusion, le dopage et le co-dopage aux métaux de transition ont une influence significative sur la qualité cristalline des échantillons. De manière générale, le dopage l'améliore tandis que le co-dopage (dopants avec rayons ioniques différents) augmente le désordre dans le réseau du ZnO et qui a pour conséquence une détérioration de la qualité cristalline des films.

Comme perspectives à ce travail, d'autres analyses (électroniques et magnétiques) sont envisagées pour nos échantillons en vue d'une éventuelle utilisation.

**Références et**  
**bibliographies**

**Introduction générale**

- [1] M. Mihailovic, A.L. Henneghien, S. Faure, P. Disseix, J. Leymarie, A. Vasson, D.A. Buell, F. Semond, C. Morhain, J. Zuniga Perez, *Optical Materials* 31, 532–536 (2009).
- [2] S. Roy, S. Basu, *Bull. Mater. Sci.* 25 (6), 513-515 (2002).
- [3] D. Gal, G. Hodes, D. Lincot, H.W. Schock, *Thin Solid Films*, 361-36279-83 (2000).
- [4] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, *Solid State Commun.* 99, 873 (1999).
- [5] K. Haga, F. Katahira, H. Watanabe, *Thin Solid Films*, 343, 145-147 (1999).
- [6] S. Ilic, Y. Caglar, M. Caglar, B. Demirci, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10 (10), 2592-2598 (2008).
- [7] L. Dghoughi, F. Ouachtari, M. Addou, B. Elidrissi, H. Erguig, A. Rmili, A. Bouaoud, *Physica B: Condens. Matter* 405, 2277-2282 (2010).
- [8] P. K. Nayak, J. Yang, J. Kim, S. Chung, J. Jeong, C. Lee, Y. Hong, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 1-6 (2009).
- [9] L. Gao, Y. Zhang, J. Min Zhang, K. Wei Xu, *Appl. Surf. Sci.* 257, 2498-2502 (2011).
- [10] Ganga R. Neupane, Amrit Kaphle, Parameswar Hari, *Solar Energy Materials and Solar Cells*; 201, 110073 (2019).
- [11] Husam S. Al-Salman, M.J. Abdullah, *Materials Science and Engineering*, B 178, 1048–1056 (2013).
- [12] F. Gao, L.-Xin Tan, Z.-H. Wu, X.-Yan Liu, *J. Alloys Compd.* 484, 489-493 (2009).
- [13] T. Minami, T. Yamamoto, T. Miyata, *Thin Solid Films*, 366, 63-68 (2000).
- [14] M. Krunk, E. Melikov, *Thin Solid Films*, 33, 270 (1995).
- [15] F. Paraguay, D.W. Estrada, L.D.R. Acosta, N.E. Antrade, M.M. Yoshida, *Thin Solid Films* 350, 192 (1999).
- [16] G.H. Lee, K.H. Ko, D.O. Park, *J. Cryst. Growth* 247, 119 (2003).

**1<sup>er</sup> chapitre**

- [1] K. Badeker, *Annals of Physics* 22, 749 (1907).
- [2] Ayouchi R., Leinen D, Martin F., Gabas M., Dalchiele E and Ramos Barrodo J.R. *Thin Solid Films* 426, 68 (2003).
- [3] Hartnagel H.L., Dawar A.L., Jain A.K., Jagadish C. *Semiconducting Transparent Thin Films* (Philadelphia, PA: Institute of Physics Publishing) (1995).
- [4] Minami T. *MRS Bulletin* 25, 38 (2000).

- [5] Freeman A.J., Poeppelmeier K.R., Mason T.O., Channg RPH, Marks T J. MRS Bulletin 25,45 (2000).
- [6] Gordon R.G. MRS Bulletin 25, 52 (2000).
- [7] Coutts T.J., Young D.L. , Li X.. MRS Bulletin 25, 58 (2000).
- [8] S.Major, S.Kumar, M.Bhatnagar, and K.L.Chopra, Applied physics Letters 49/7, 394-396 (1986).
- [10] Z. Xin-Yu, C. Zhou-Wen, Q. Yan-Peng, F. Yan, Z. Liang, Q. Li, M. Ming-Zhen, L. Ri-Ping and W. Wen-Kui, Chinese Physics Letters 24, 1032–1034 (2007) .
- [11] Ü. Özgür,a\_ Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke,b\_ M. A. Reshchikov, S. Doğan,c\_ V. Avrutin, S.-J. Cho, , JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 98, 041301 (2005).
- [12] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie.Paris 1962.
- [13] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61, 15019 (2000).
- [14] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 49, 765 (1927).
- [15] V. M. Goldshmidt, Chem. Ber., 60, 1263 (1927).
- [16] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751 (1976).
- [17] U. Rössler, Phys. Rev. 184, 733 1969.
- [18] H. Morkoç et Ü. Özgür. Zinc Oxide : Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley-VCH, (2009).
- [19] Hongen Niana, Sung Hong Hahn , Kee-Kahb Koo, Eun Woo Shin, Eui Jung Kim ,Materials Letters ,63 , 2246–2248(2009).
- [20] Wang LG, Zunger A. Phys Rev Lett , 90,25(2003).
- [21] Park CH, Zhang SB, Wei SH. Phys Rev B 66, 073202 (2002)
- [22] X.L. Xua, S.P. Laua , J.S. Chena, Z. Suna, B.K. Taya, J.W. Chaib, Materials Science in Semiconductor Processing 4, 617–620 (2001).

- [23] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Maily, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, *Thin Solid Films*, 473, 49–53 (2005).
- [24] J. Bian, X. Li, L. Chen, Q. Yao, *Chemical Physics Letters*, 393, 256–259 (2004).
- [25] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouane, M. Troyon, *Materials Chemistry and Physics* 80, 438–445 (2003).
- [26] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975). [27] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348, 165 (1999).
- [28] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35, 1193 (2000).
- [29] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wang, and J. B. Ketterson, *App. Phys. Lett.*, 75, 2761 (1999).
- [30] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, *Appl. Phys.* 79, 10 (1996).
- [31] Hong Seong Kang, Jeong Seok Kang, Jae Won Kim, and Sang Yeol Lee, *Appl. Phys.* 95, 3 (2004).
- [32] Andrea Dal Corso, Michel Posternak, Raffaele Resta, and Alfonso Baldereschi, *PHYSICAL REVIEW B* 50, 15 (1994).
- [33] Toubane Mahdia, Doctorat en science, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, Algérie, 2017.
- [34] Volker Noack, Horst Weller, and Alexander Eychmüller, *J. Phys. Chem. B*, 106, 8514–8523 (2002).
- [35] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science*. 287, 1019–1022 (2000).
- [36] S. kumar, S. Kumar, S. Jain and N. K. Verma, Magnetic and structural characterization of transition metal co-doped CdS nanoparticles, *Appl. Nanosci.* 2, 127–131 (2012).
- [37] T. Mizokawa, T. Mambu, A. Fujimori, T. Fukurama, and M. Kawasaki, *Phys. Rev. B* 65, 085209 (2002).

- [38] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 40, L334 (2001).
- [39] Sharma P., Gupta A., Owens F. J., Inoue A., Rao K. V, *J. Magn.Magn.Mater.*282, 115–121(2004).
- [40] Liu E., Xiao P., Chen J. S., Lim B. C., Li L, *Current Appl. Phys.* 8, 408 – 411 (2008).
- [41] Fukumura T., Jin Z., Kawasaki M., Shono T., Hasegava T., Koshihara S., Koinuma H., *Appl. Phys. Lett.* 78, 958 -960 (2001).
- [42] Risbud A. S., Spaldin N. A., Chen Z. Q., Stemmer S., and Seshadri R., *Phys. Rev. B* 68, 205202-205209 (2003).
- [43] K. Soulantika, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, B.Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* 13 ,553(2003).
- [44] M. C. Jeong, B.Y. Oh, O.H. Nam, T. Kim, J.M. Myoung, *Nanotechnology*, 17, 526 (2006).
- [45] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, *J. Phys. Chem. B* 104, 319 (2000).
- [46] L.A. Patil, A.R. Bari, M.D. Shinde, V. Deo, *Sens. Actuator B* 149,79 (2010) .
- [47] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, *Sens. Actuator B* 967 (2003).
- [48]Tang, H., Li, Y., Zheng, C., Ye, J., Hou, X. and Y.Lv , *Talanta*, 72 , 1593–1597 (2007).
- [49]Eriksson, J., Khranovskyy, V., Söderlind, F., Käll, P., Yakimova, R. and Spetz, A.L. (2009), *Sensors and Actuators B* 137,94–102(2009).
- [50]Tang, H., Yan, M., Ma, X., Zhang, H., Wang, M. and Yang, D. *Sensors and Actuators ,B* 113, 324–328(2006).
- [51] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *C.R. Chimie* 9 , 717-729 (2006) .
- [52]D.Kim, J. Yib, H. Kima, , *Proc. of SPIE* 7603 ,76030G-1-76030G-8(2010).
- [53] L. Yang, *Thèse de doctorat, Université Du Littoral Coté D’opale* (2012).

- [54] Yamina Ghozlane Habba ,these de doctorat, Université Paris-Est (2017).
- [55] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.H. Lee, H.S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee , Thin Solid Films, 517, 5157–5160(2009).
- [56] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas; Physical Review Letters 61, 2472(1988).
- [57.] S. Fabbiyola, V. Saijala, L. John Kennedy, M. Bououdina and J. Judith Vijaya, Int. J. Innov. Technol. Explore Eng. 3, 15–21 (2013).
- [58] S.Ismaila and A.Ainuddinb, AIP Conference Proceedings 2068, 020101 (2019).
- [59] Fei Gao, Xiao Yan Liu , Li Yun Zheng , Mei Xia Li, Yong Mei Bai , Juan Xie , Journal of Crystal Growth 371, 126–129(2013) .
- [60] Ganga R. Neupane, Amrit Kaphle, Parameswar Haria, Solar Energy Materials and Solar Cells ,201, 110073(2019).
- [61] J. C. A. Huang, Applied Physics Letters 87, 132503(2005).
- [62] Siti Hajar Basri1, a, Mohd Arif Mohd Sarjidan1,b and Wan Haliza Abd Majid, Advanced Materials Research,. 895 250-253 (2014).
- [63] Dhruvashi, P.K. Shishodia, , Thin Solid Films, S0040-6090,30179-1(2016).
- [64] F. Pan , C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng, Materials Science and Engineering , 62, 1–35 (2008).
- [65] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, and B.T. Jonker, Appl. Phys. Lett.,81,1471, (2002).
- [66] A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, A. Simopoulos, E. Devlin, G. Kallias, A.P. Ramirez, and R.J. Cava, Phys. Rev. B., 66, 212401 (2002).
- [67] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science 287, 1019 (2000).
- [68] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 39, L555(2000) .
- [69] Ueda, K.; Tabata, H.; Kawai, T. Appl. Phys. Lett. , 79, 988-990(2001).

- [70] Norton, D. P.; Pearton, S. J.; Hebard, A. F.; Theodoropoulou, N.; Boatner, L. A.; Wilson, R. G. *Appl. Phys. Lett.* 82, 239-241 (2003).
- [71] Ando, K.; Saito, H.; Jin, Z.; Fukumura, T.; Kawasaki, M.; Matsumoto, Y.; Koinuma, H. *Appl. Phys. Lett.* 78, 2700-2702 (2001).
- [72] Jin, Z.-W.; Fukumura, T.; Hasegawa, K.; Yoo, Y.-Z.; Ando, K.; Sekiguchi, T.; Ahmet, P.; Chikyow, T.; Hasegawa, T.; Koinuma, H.; Kawasaki, M. *J. Cryst. Growth* 237-239, 548-552(2002).
- [73] Chang G S, Kurmayev E Z, Boukhvalov D W, Finkelstein L D, Moewes A, Bieber H, Colis S and Dinia A 2009 *J.Phys.:Condens.Matter* 21 056002(2012).
- [74] Lathiotakis N N, Andiotis A N and Menon ,*PHYSICAL REVIEW B* 78, 193311(2008).
- [75] H. Weng, X. Yang, J. Dong, H. Mizuseki, M. Kawasaki, Y. Kawazoe, *PHYSICAL REVIEW B* 69, 125219 (2004)
- [76] John.E. Jaffe, Timothy.C. Droubay, S.A. Chambers, *J. Appl. Phys.* 97, 073908(2005).
- [77] H.S. Hsu, J.C.A. Huang, Y.H. Huang, Y.F. Liao, M.Z. Lin, C.H. Lee, J.F. Lee, S.F. Chen, L.Y. Lai, C.P. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 88, 242507 (2006).
- [78] Nguyen Hoa Hong, Joe Sakai, Ngo Thu Huong, Nathalie Poirot, Antoine Ruyter, *Phys. Rev. B* 72, 045336 (2005).

## 2<sup>ème</sup> chapitre

- [1] M.khadraoui, these de doctorat, Université de sidi bel abbes, 2010.
- [2] Amel ZAÏRI, thèse de doctorat, Ecole Supérieure Nationale des Ingénieurs de Tunis(2013).
- [3] H. Katto and Y. Koga, *J. Electrochem. Soc.* 118/B76, (1971) 1619-1623.
- [4] M. T. Duffy and W. Kern, *RCareviewA25*, (1970) 754-770.
- [5] F. Cauillaud, A.Smith&J-F.Baumard, *Jour.Of Europ.Ceram.Societ.*9, 477-452(1992).
- [6] I.Wuled Lenggoro, T. Hata, F. Iskander, M. M. Lunden and K.Okuyama, *Journal of*

Material Research, 15 (3), 733-743(2000).

[7] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).

[8] F. Paille, thèse de doctorat, Lyon (1997).

[9] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : J. of Non-Cristalline Solids 100, 65(1988) .

[10] D. Gallagher and T.A. Ring: Sol-gel processing of ceramic films, Chimia 43, 298(1989).

[11] E.J.A. Pope and J.D. Machenzie : J. of Non-Cristalline Solids 87, 185(1986).

[12] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez : Prog. Solids St. Chem. 18, 259 (1988).

[13] D. Meyerhofer, J. of Appl. Phys. 49, 3993 (1978).

[14] L.C. Klein, Sol-gel Optics: Processing and applications, Kluwer academic publishers, London (1994).

[15]C. Zegadi, A. Abderrahmane, D. Chaumont, Y. Lacroute, K. Abdelkebir, S. Hamzaoui, and M. Adnane ,Surface Engineering and Applied Electrochemistry, Vol. 52, No. 4, pp. 362–69(2016).

[16] Nicolas Gascoïn, Philippe Gillard, Guillaume Baudry, Journal of Hazardous Materials, Elsevier,171,.348-357(2009).

[17] L. A. Goodman, RCA Rev. 35, 613(1974).

[18] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater.6-11(1981).

[19] DJELLOUL Abdelkader, thèse de doctorat, université USTO- ORAN,(2017).

[20]M. Zerdali, Thèse de doctorat, USTO-Oran, (2005).

[21] Attouya Bouzidi,. Thèse doctorat, université de Sidi BelAbbes,(2004).

[22] Ch.BENAZZOUZ, thèse de doctorat, Mentouri – Constantine(2007).

[23] S. Philipe, Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, (1995).

- [24] D. Mencaraglia, Thèse de doctorat d'état, Paris VI (1987).
- [25] A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf, M.S. Aida, , *Optik* 127, 8423–8430(2016).
- [26] H.Moualkia, S. Hariech, M.S. Aida, *Thin Solid Films* ,518 ,1259–1262 (2009).
- [27] ADDALA Samiya, thèse de doctorat ;Université Mentouri-Costantine, (2015).
- [28] GHOMRI Riim, thèse de doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA,(2017).

### 3<sup>ème</sup> chapitre

- [01] M. Sudha, S. Radha, S. Kirubaveni, R. Kiruthika, R. Govindaraj, N. Santhosh, *Solid State Sciences*,S1293-2558(2017)
- [02]M. S. Abdel-Wahab, A. Jilani, I. S. Yahia, and A. A. Al- Ghamdi, *Superlatt. Microstruct.* 94, 108 (2016).
- [03] S. H. Basri, M. A. Mohd Sarjidan, and W. H. Abd Majid, *Adv. Mater. Res.* 895, 250 (2014).
- [4] W. Yu, L. H. Yang, X. Y. Teng, J. C. Zhang, Z. C. Zhang et al, *J. Appl. Phys.* 103, 093901 (2008).
- [5] I. Muniyandi, G.Kumar Mani, P. Shankar and J. B. Rayappan, *Ceramics International*, S0272-8842(2014).
- [6]. R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, ,*Materials Chemistry and Physics* 123, 450–455 (2010).
- [7] Amel Boulassel, these de magister, Université de Jijel, 2012.
- [8] S.Thota,LM.KuKreja,J.Kumar, *Thin Solid Films*, 517, 750–754 (2008).
- [9]. Rasband, W.S., *ImageJ*, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <https://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2018.
- [10]. P. Mitra and S. Mondal, *Prog. Theor. Appl. Phys.* 1, 17 (2013).
- [11]. A. Djelloul, M.-S. Aida, and J. Bougdira, *J. Lumin.* 130, 2113 (2010).
- [12]. T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, and B. Vertruyen, *Mater Lett.* 64, 1147 (2010).
- [13]. S. Kumar, R. Kumar, and D. P. Singh, *Appl. Surf. Sci.* 255, 8014 (2009).

- [14]. S. Senthilkumaar, K. Rajendran, S. Banerjee, T. K. Chini, and V. Sengodan, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 11, 6 (2008).
- [15] M. N. Kamalasanan and S. Chandra, *Thin Solid Films* 288, 112 (1996).
- [16]. A. A. M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu, and F. M. Amanullah, *J. Alloys Compd.* 509, 7900 (2011).
- [17]. M. Y. Ali, M. K. R. Khan, A. M. M. Tanveer Karim, M. Mozibur Rahman, and M. Kamruzzaman, *Heliyon* 6, e03588 (2020).
- [18]. S. Thakur, J. Kumar, J. Sharma, N. Sharma, and P. Kumar, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 15, 989 (2013).
- [19]. B. Subramanian, C. Sanjeevviraja, and M. Jayachandran, *J. Cryst. Growth* 234, 421 (2002).
- [20]. A. Djelloul, M. Adnane, Y. Larbah, M. Zerdali, C. Zegadi, and A. Messaoud, *J. Nano-Electron. Phys.* 8, 02005 (2016).
- [21]. A. Djelloul, M. Adnane, Y. Larbah, and S. Hamzaoui, *J. Opt. Adv. Mater.* 18, 136 (2016).
- [22]. ELIAs. Burstein, *Physical Review* 93.3, 632(1954).
- [23]. A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds* 509,7267–7270(2011).
- [24]. M. Younus Ali , M.K.R. Khan,, A.M.M. Tanveer Karim , M. Mozibur Rahman, M. Kamruzzaman, *Heliyon* 6, e03588(2020).
- [25]. C.-Q. Luo, C.-C. F. Ling, M. A. Rahman, M. Phillips, C. Ton-That, C. Liao, K. Shih, J. Lin, H. W. Tam, A. B. Djuri, and S.-P. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 483, 1129 (2019).
- [26]. A. C. Gandhi, C.-H. Liao, W.-L. Yeh, and Y.-L. Huang, *RSC Adv.* 9, 2180 (2019).
- [27]. A. M. M. T. Karim, M. M. Rahman, M. Shahjahan, and M. K. R. Khan, *Mater. Res. Express* 2, 036402 (2015).
- [28] A. M. M. T. Karim, M. K. R. Khan, and M. M. Rahman, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 41, 184 (2016).

- [29] M.A. Gondal , Q.A. Drmosh , Z.H. Yamani, T.A. Saleh,, Applied Surface Science, 256 ,298–304(2009).
- [30] Davood Raoufi, Journal of Luminescence, 134, 213–219(2013).
- [31] Zhong Lin Wang, JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER, 16, R829–R858(2004).
- [32] Protima Rauwel, Martin Salumaa, Andres Aasna, Augustinas Galeckas, and Erwan Rauwel, Journal of Nanomaterials, 5320625, 12 pages(2016).
- [33] F.M. Li , L.T. Bo , S.Y. Ma, X.L. Huang, L.G. Ma, J. Liu , X.L. Zhang ,F.C. Yang , Q. Zhao, Superlattices and Microstructures, 51,332–342(2012).
- [34] Vijayaprasath, R. Murugana, G. Ravi, T. Mahalingam, Y. Hayakawa, Applied Surface Science ,313, 870–876(2014).
- [35] R. Elilarassin, G.Chandrasekaran, Materials Sciencein Semiconductor Processing,14,179–183(2011).
- [36]A. van Dijken, E.A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh A. Meijerink, Journal of Luminescence,90, 123-128(2000).
- [37] A. El Hichou,, M. Addou, J. Ebothea, M. Troyon, Journal of Luminescence ,113 ,183–190(2005).
- [38] Raghvendra S. Yadav, Priya Mishra, Avinash C. Pandey, Ultrasonics Sonochemistry, 15, 863–868(2008).
- [39] Lili Wua, Youshi Wu , Xiaoru Pan, Fanyuan Kong, Optical Materials, 28 ,418–422(2006).
- [40] Husam S. Al-Salmana, M.J. Abdullah, , Materials Science and Engineering ,B 178, 1048–1056 (2013).
- [41] Frédéric Decremps, Julio Pellicer-Porres, A. Marco Saitta, Jean-Claude Chervin, and Alain Polian, PHYSICAL REVIEW B, 65, 092101(2002).
- [42] C Sudakar, P Kharel, G Lawes, R Suryanarayanan, R Naik1 and V M Naik , JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER, 19, 026212 (9pp) (2007).

- [43] J. S. Thakur, G. W. Auner, V. M. Naik, C. Sudakar, P. Kharel et al, J. Applied. Physices, 102, 093904 (2007).
- [44] R.K. Pandey, Swati Mishra, Rashmi Tiwari, M.P. Sharma, P.K. Bajpai, International Journal of Electrical and Electronics Research, Vol. 3, Issue 4, pp: (27-31)(2015).
- [45] Y. Vijayakumara, P. Nagaraju a, Veeraswamy Yaragani , Saidi Reddy Parne c,Nasser S. Awwad d, M.V. Ramana Reddy, Physics of Condensed Matter, 581 ,411976(2020)
- [46] Muhammad Tariq • Ying Li • Wenxian Li • Zhongrui Yu • Jiamei Li • Yemin Hu • Mingyuan Zhu • Hongming Jin • Yibing Li • Katerina Skotnicova, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30,8226–823(2019).
- [47] Marcel Schumm, thèse de doctorat, Université Julius Maximilians Würzburg,2008.
- [48] L. Wang, Y. Pu, Y.F. Chen, C.L. Mo, W.Q. Fang, C.B. Xiong, J.N. Dai, F.Y. Jian, Journal of Crystal Growth ,284, 459–463(2005).
- [49] Dhruvashi, P. K Shishodia, Thin Solid Films, S0040-6090,30179-1(2016).
- [50] Ganga R. Neupane, Amrit Kaphle, Parameswar Hari, Solar Energy Materials and Solar Cells, 201, 110073(2019).
- [51] K. Chebbah, R. Baghdad, N. Lemée, G. Lamura, A. Zeinert, N. Hadj-Zoubir, M. Bousmaha, M.A. Bezzerrouk, A. Belfedal, H. Bouyanfif, B. Allouche, K. Zellama, Superlattices and Microstructures, S0749-6036,30757-1(2016).
- [52] M.A. Ciciliati, M.F. Silva, D.M. Fernandes, M.A.C. de Melo, A.A.W. Hechenleitner,,E.A.G. Pineda, Materials Letters 159, 84–86(2015).
- [53] R. Ashraf, S. Riaz, Z.N. Kayani, S. Naseem , Materials Today Proc. 2,5384–5389 (2015).
- [54] R. Siddheswaran , R.V. Mangalaraja , Eduardo P. Tijerina, J.-Luis Menchaca , M.F. Meléndrez, Ricardo E. Avila , C. Esther Jeyanthi , M.E. Gomez , Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy ,106 , 118–123 (2013).
- [55] Kezhen Qi, Xiaohan Xinga, Amir Zada, Mengyu Li, Qing Wang, Shu-yuan Liu,Huaxiang Lin, Guangzhao Wang, Ceramics International, 0272-8842(2019).

- [56] T.N. Soitah, Y. Chunhui, S. Liang, *Sci. Adv. Mater.* 2 , 534–538 (2010).
- [57] Rui Zhang, Peng-Gang Yin, Ning Wang, Lin Guo, *Solid State Sciences* ,11, 865–869(2009).
- [58] Khan A. Alim, Vladimir A. Fonoberov, Manu Shamsa, Alexander A. Balandin, *J. Appl. Physics*, 97, 124313 (2005).
- [59] Noubel Guermat , Warda Daranf , Idris Bouchama , Nadir Bouarissa, *Journal of Molecular Structure*, 51, 129134 (2021) .
- [60] Sabiu Said Abdullahi, Yuksel Koseog̃lu, Sadik Guner, Sinan Kazan, *Superlattices and Microstructures* ,83 ,342–352(2015).
- [61 ] G. Vijayaprasath<sup>1</sup>, R. Murugan, S. Asaithambi<sup>1</sup>, G. Anandha Babu<sup>1</sup>,P. Sakthivel, T. Mahalingam, Y. Hayakawa<sup>3</sup>, G. Ravi ,*Appl. Phys A*, 122:122(2016)
- [62] M. Ashokkumar , S. Muthukumaran , *Microstructure, Opt. Mater.* 37, 671–678 (2014). [63 ] Abdullah F, A-Naim ,N. Afify , A. Sedky , S. S. Ibrahim,*Applied Physics A*, 127:486 (2021).
- [64] I.D. Stolyarchuk , G.I. Kleto , A. Dziedzic, *Phys. Chem. Solid State* 18, 302–308 (2017).
- [65] S. Jagtap , K.R. Priolkar , *Sens. Actuators B* 183 411–418 (2013).
- [66] 63- Y. Aoun , B. Benhaoua , S. Benramache , B. Gasmi , *Optik* 126 , 5407–5411 (2015).
- [67] 64- M. Arshad , A. Azam , A.S. Ahmed , S. Mollah , A.H. Naqvi, *J. Alloys Comp.* 509, 8378–8381 (2011).
- [68] K. Chebbah, R. Baghdad , N. Lemée , G. Lamura , A. Zeinert , N. Hadj-Zoubir , M. Bousmaha , M.A. Bezzerrouk , H. Bouyanfif , B. Allouche , K. Zellama , *Superlattices Microstruct.* 104, 553–569 (2017).
- [69] R.N. Ali , H. Naz , J. Li , X. Zhu , P. Liu , B. Xiang , *Alloys Compd.* 744, 90–95(2018) .
- [70] Darshan Sharma , Ranjana Jha ,*Ceramics international*, 43,8488-8490 (2017)

## **Articles Publiés**

M. Ayachi, F. Ayad, A. Djelloul, L. Benharrat, and S. Anas , Synthesis and Characterization of Ni-Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol–Gel Spin-Coating Method, *Semiconductors*, Vol. 55, No. 5, pp. 566–574(2021).