

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire conception et systèmes (Electronique, signaux et informatique)

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des matériaux

Présentée et soutenue le : 29/03/2019 par :

Rabab BEKKARI

Etude de l'effet des paramètres de synthèse et de la nature du dopant sur l'orientation de la croissance et les propriétés physiques des films minces et des nanoparticules de ZnO

JURY

| | | |
|------------------|---|-----------------------|
| Aziz ETTOUHAMI | PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat | Président |
| Larbi LAANAB | PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat | Directeur de Thèse |
| Boujemaâ JABER | PES, CNRST/UATRS - Rabat | Co-Directeur de Thèse |
| Mounir FAHOUME | PES, Université Ibn Tofail, Faculté des sciences Kénitra | Examineur |
| Ahmed MZERD | PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences Rabat | Examineur |
| Nejma FAZOUAN | PES, Université Hassan II, Faculté des Sciences et Techniques Mohammedia | Rapporteur |
| Lahoucine BAHMAD | PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat | Rapporteur |

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciements

Les travaux de cette thèse ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre la Faculté des sciences de l'Université Mohammed V Rabat et le Centre national de recherche scientifique et technique (CNRST), Rabat, Maroc, sous la direction de Monsieur **Larbi LAANAB**, directeur de thèse et Monsieur **Boujemaâ JABER** Co-directeur de thèse.

Tout d'abord, je voudrais adresser mes remerciements les plus sincères et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur **Larbi LAANAB**, Professeur à l'Université Mohammed V de Rabat non seulement pour avoir dirigé cette thèse, mais surtout pour ses précieux conseils, sa rigueur scientifique, sa disponibilité et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur **Boujemaâ JABER** Co-directeur de ma thèse, responsable de la division UATRS au sein de CNRST-Rabat, qui a accepté de m'accueillir, qui a cru en moi, et m'a aidé afin de mener à bien ce travail, de m'avoir donné tous les moyens pour le réaliser.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le professeur **Aziz ETTOUHAMI**, responsable de la structure de recherche LCS de l'Université Mohammed V de Rabat, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Madame **Nejma FAZOUAN**, Professeur à l'Université Hassan II, Faculté des Sciences et Techniques Mohammedia, pour l'intérêt qu'elle a porté pour ce travail en acceptant de participer au jury en tant que rapporteur.

Je remercie vivement, Monsieur **Lahoucine BAHMAD**, Professeur à l'Université Mohammed V de Rabat, d'avoir accepté de rapporter ce mémoire de thèse.

Que Monsieur **Mounir FAHOUME**, Professeur à l'Université Ibn Tofail Kénitra, trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait de participer en tant qu'examinateur dans la soutenance de ce mémoire de thèse.

Il m'est particulièrement agréable de remercier à Monsieur **Mohamed MZERD**, Professeur à l'Université Mohammed V de Rabat, qui a bien voulu examiner ce travail et participer au jury.

Je désire en outre remercier le Centre national de recherche scientifique et technique (CNRST) et le personnel de la Division de l'UATRS pour l'utilisation de leurs équipements et leur assistance technique.

Enfin, je ne saurais terminer cette liste sans adresser un remerciement particulier à ma famille qui m'a soutenu dans l'ombre tant matériellement que moralement, sans qui ce travail n'aurait jamais pu voir le jour.

Que tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la synthèse par sol-gel et la caractérisation de l'oxyde de zinc sous forme de nanoparticule et de couche mince sur des substrats de verre et de silicium. Il s'agit d'étudier l'impact des différents paramètres de synthèse tels que: la concentration du précurseur, température de recuit, nature du solvant, rapport molaire du stabilisant [MEA/Zn], dopage (Li^+ , Na^+ , Ag^+ , Cs^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} et Al^{3+}), le flux de NaOH et la température de synthèse sur l'orientation de la croissance, les propriétés structurales, morphologiques et optiques et ce, par le biais de diverses techniques de caractérisation.

L'étude de la concentration du précurseur et de la température de recuit a révélé que 0.5 M (pour substrat en verre), 1M (pour substrat en silicium) et 500 °C sont respectivement les concentrations de précurseur et la température de recuit optimales pour la production des films ZnO ayant de meilleures propriétés structurales et optiques. Les résultats expérimentaux ont montré qu'il est possible de contrôler l'axe de croissance préférentiel des couches minces de ZnO en faisant varier la nature du solvant et le rapport molaire du stabilisant. En outre, les spectres de transmittance UV visible indiquent que les films ayant une orientation préférentielle sont hautement transparents (plus de 80 %) dans la région visible. En revanche, l'étude expérimentale détaillée sur le dopage des couches minces de ZnO a révélé que les propriétés structurales et optiques de ces couches dépendent énormément de la valence, de l'électronégativité, du rayon ionique et de la concentration du dopant. Nous avons également montré, en étudiant l'influence du flux de NaOH et de la température de synthèse sur les propriétés de photoluminescence des NPs de ZnO, que les spectres PL excités à 280 nm présentent une émission UV centrée à environ 380 nm avec un léger shift optique dépendant de la variation de ces deux paramètres. Dans ce cadre, en se focalisant sur la région visible (de 400 à 650 nm), nous avons pu montrer que l'augmentation de la température de synthèse affecte significativement le type de défauts interstitiels (O_i , Zn_i et V_{oZn_i}) formés dans les nanostructures ZnO. Cependant, la déconvolution de large émission issue de l'excitation à 320 nm, a révélé la présence de deux niveaux profonds. L'origine de ces deux niveaux a été expliquée en se basant sur un modèle de double barrière de Schottky de joints de grains.

Mots-clés: ZnO, sol-gel, couches minces, nanoparticules, orientation de croissance, DRX, MEB, TEM, UV-Vis, PL.

Abstract

In this work, ZnO nanoparticles and thin films were successfully synthesized by sol-gel on glass and silicon substrates. The main objective is to study the impact of various synthesis parameters such as the precursor concentration, the annealing temperature, the solvent nature, the stabilizer molar ratio [MEA / Zn], doping (Li^+ , Na^+ , Ag^+ , Cs^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} and Al^{3+}), the NaOH flow and the synthesis temperature on the growth orientation, the structural, morphological and optical properties. For that various characterization techniques such as XRD, SEM, TEM, UV-Vis and PL have been used to qualify the obtained samples.

Basing on the experimental results, we show that the optimal precursor concentrations and annealing temperature are 0.5M (for glass substrate), 1M (for silicon substrate) and 500°C respectively; when seeking to production of ZnO films with better structural and optical properties. After studying the effect of solvent nature and the stabilizer molar ratio, it appears that it is possible to control the preferential growth axis of the ZnO thin films by varying adequately these tow parameters. In addition, the UV-vis transmittance spectra indicate that the films having a preferred orientation are highly transparent (more than 80%) in the visible region. On the other hand, a detailed experimental study revealed that the structural and optical properties of these films depend enormously on the valence, the electronegativity, the ionic radius and the concentration of the dopant.

The second part of this work deals with the influence of the NaOH flux and the synthesis temperature on the photoluminescence properties of the ZnO NPs. The PL spectra show a UV emission centered at about 380 nm with a slight optical shift depending on the variation of these two parameters. Many signatures of interstitial defects (O_i , Zn_i , and V_oZn_i) are observed in the visible region (from 400 to 650 nm) and are significantly affected by synthesis temperature. The deconvolution of the spectrum in the UV visible region after excitation at 320 nm, revealed the presence of two deep levels whose origin has been explained via a double Schottky barrier model of the grain boundary.

Keywords: ZnO, sol-gel, thin films, nanoparticles, growth orientation, XRD, SEM, TEM, UV-Vis, PL.

Table De Matieres

Liste des figures VII
Liste des tableaux xi
Liste des abreviations & Symboles xiii
Liste des publications xiv
Liste des communications xv
Introduction générale 1

Chapitre I : Généralités Sur Les Propriétés Piézoélectrique Et Photovoltaïque De ZnO

I Introduction 4
II ZnO Pour Les Transducteurs Piezoelectriques 4
 II.1 La piézoélectricité 4
III Les Transducteurs Acoustiques 5
 III.1 Définition d'un transducteur..... 5
 III.2 Les ondes acoustiques 5
IV Choix Du Materiau Piezoelectrique 6
 IV.1 Comparaison des différents matériaux piézoélectriques 6
V ZnO Pour Les Cellules Solaires 7
 V.1 Notions préliminaires sur le rayonnement solaire 7
 V.2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire 8
 V.3 Caractéristiques d'une cellule solaire 9
 V.4 Facteur limitent le rendement 9
VI Les Oxydes Conducteurs Transparents (TCOS) 10
 VI.1 Généralités : qu'est-ce qu'un TCO 11
 VI.2 Critères du choix d'un TCO 12
 VI.3 L'oxyde de zinc (ZnO) 12
 VI.3.1 Propriétés structurales..... 12
 VI.3.2 Structure électronique de bande..... 14
 VI.3.3 Propriétés optiques..... 15
 VI.3.4 Propriétés électriques..... 16
 VI.3.5 Propriétés piézoélectrique..... 16
 VI.4 Différent type de défauts dans ZnO..... 18
 VI.5 Dopage dans ZnO 19
 VI.6 Applications de ZnO..... 20
VII Conclusion 23

Chapitre II : Techniques D'élaborations Et Méthodes De Caractérisation

I Introduction 25
II Techniques D'elaborations 25

| | |
|--|----|
| II.1 Synthèse de ZnO nanoparticules | 25 |
| II.1.1 Notions sur les nanoparticules | 25 |
| II.1.2 Procédés de synthèse | 25 |
| II.2 La méthode Sol-gel..... | 26 |
| II.2.1 Généralités..... | 26 |
| II.2.2 Mécanismes réactionnels..... | 27 |
| II.2.3 La transition sol-gel..... | 27 |
| II.2.4 Vieillissement des gels | 28 |
| II.2.5 Séchage des gels..... | 28 |
| II.2.6 Avantages du procédé sol-gel | 29 |
| II.3 Elaborations des couches minces | 29 |
| II.3.1 Notion de couche mince | 29 |
| II.3.2 Techniques de dépôts des couches minces | 30 |
| II.3.3 Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel | 31 |
| II.3.4 Traitement thermique des couches minces | 33 |
| II.3.5 Mécanismes de croissance des couches minces | 34 |
| III Procédure Experimental..... | 35 |
| III.1 Elaboration des couches minces de ZnO..... | 35 |
| III.3.1 Préparation des substrats..... | 36 |
| III.3.2 Préparation du sol | 37 |
| III.3.3 Dépôts des couches..... | 39 |
| III.3.4 Traitement thermique des couches minces | 39 |
| III.2 Synthèse des nanoparticules de ZnO..... | 40 |
| IV Méthodes De Caractérisation | 40 |
| IV.1 Mesure structurale | 41 |
| IV.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)..... | 41 |
| IV.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB) | 43 |
| IV.1.3 Microscopie Electronique en Transmission (MET) | 45 |
| IV.2 Mesure optique | 46 |
| IV.2.1 Spectrophotométrie UV Visible | 46 |
| IV.2.2 Spectroscopie de photoluminescence (PL)..... | 52 |
| V Conclusion | 53 |

Chapitre III : Effet Des Paramètres De Synthèse Sur Les Propriétés Structurales Et Optiques Des Films Minces ZnO Préparés Par Voie Sol Gel

| | |
|---|----|
| I Introduction..... | 54 |
| II Détails Experimentaux..... | 54 |
| III Effet De La Concentration Du Precurseur Et Temperature De Recuit..... | 54 |
| III.1 Effet de la concentration du précurseur..... | 55 |
| III.1.1 Propriétés structurales | 55 |
| III.1.2 Propriétés optiques | 69 |
| III.2 Effet de la température de recuit | 62 |

| | |
|--|----|
| III.2.1 Propriétés structurales..... | 62 |
| III.2.2 Propriétés optiques..... | 64 |
| IV Effet De La Nature De Solvant Et Rapport Molaire Du Stabilisant | 65 |
| IV.1 Effet du solvant..... | 65 |
| IV.2 Effet du rapport molaire du stabilisant | 69 |
| V Conclusion | 73 |

Chapitre IV: Etude Des Effets De La Valence, Du Rayon Ionique Et De La Concentration Du Dopant Sur Les Propriétés Structurales Et Optiques Des Films Minces De ZnO

| | |
|--|-----|
| I Introduction..... | 75 |
| II Dopants Monovalents | 75 |
| II.1 Effet de rayon ionique | 75 |
| II.1.1 Diffraction des rayons X..... | 75 |
| II.1.2 Analyse par microscopie électronique à balayage..... | 77 |
| II.1.3 Spectrophotométrie..... | 79 |
| II.2 Effet de la concentration du dopant Li | 80 |
| II.2.1 Diffraction des rayons X | 81 |
| II.2.2 Spectrophotométrie | 83 |
| III Dopants Bivalents | 84 |
| III.1 Effet du rayon ionique | 84 |
| III.1.1 Diffraction des rayons X..... | 84 |
| III.1.2 Analyse par microscopie électronique à balayage..... | 87 |
| III.1.3 Spectrophotométrie | 88 |
| III.2 Effet de la concentration des dopants Cu et Ni sur les propriétés structurales et optiques | 89 |
| III.2.1 Les analyses DRX | 90 |
| III.2.2 Spectrophotométrie | 94 |
| IV Dopants Trivalents | 96 |
| IV.1 Effet de concentrations de dopants Al..... | 96 |
| IV.1.1 Diffraction des rayons X..... | 96 |
| IV.1.2 Analyse par microscopie électronique à balayage | 97 |
| IV.1.3 Spectrophotométrie..... | 98 |
| V Conclusion | 101 |

Chapitre V :Influence Des Paramètres De Synthèse Sol Gel Sur Les Propriétés De Photoluminescence Des Nanoparticules De ZnO

| | |
|---|-----|
| I Introduction..... | 103 |
| II Procedure Experimentale | 103 |
| III Effet Du Debit De NaOH..... | 103 |
| III.1 Diffraction des rayons X | 104 |
| III.2 Analyse par microscopie électronique en transmission..... | 105 |
| III.3 Photoluminescence | 105 |

| | |
|---|-----|
| IV Optimisation De La Temperature De Synthese | 110 |
| IV.1 Photoluminescence (PL)..... | 111 |
| V Conclusion | 113 |
| Conclusion Générale | 114 |
| Références Bibliographiques | 117 |
| Annexe | 115 |

Liste des figures

Chapitre I

| | |
|--|----|
| Figure I.1. Illustration de l'effet piézoélectrique direct (a) et inverse (b) | 4 |
| Figure I.2. Organigramme des classes cristallines | 5 |
| Figure I.3. Onde longitudinale et onde transversale..... | 6 |
| Figure I.4. Représentation de l'irradiation du rayonnement solaire | 8 |
| Figure I.5. a) Transmission d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} < E_g$ dans un matériau semi-conducteur. b) Absorption d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} = E_g$ et formation d'une paire électron-trou. c) Absorption d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} > E_g$, formation d'une paire électron-trou et thermalisation de l'électron par émission de chaleur (phonon). | 8 |
| Figure I.6. Schéma d'une jonction p-n représentant : la zone de charge d'espace (ZCE), les zones quasi-neutres (ZQN), les différents porteurs de charge, les sites dopants et le champ électrique E. La courbe inférieure montre la probabilité de collecte des porteurs photogénérés en fonction de la position..... | 9 |
| Figure I.7. Courbe V-I d'une cellule solaire | 10 |
| Figure I.8. Représentation des structures cristallines possibles du ZnO : (a) rocksalt, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. | 13 |
| Figure I.9. Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique..... | 13 |
| Figure I.10. Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) | 15 |
| Figure I.11. Le spectre de Photoluminescence ZnO obtenu à une longueur d'onde d'excitation de 350 nm, montrant la bande d'émission verte..... | 15 |
| Figure I.12. Création d'un dipôle élémentaire induit par une contrainte mécanique suivant la direction [0001] de la phase hexagonale de ZnO | 16 |
| Figure I.13. Un exemple de la structure du ZnO en couches minces orientée perpendiculaire à la surface du substrat | 17 |
| Figure I.14. Représentation schématique des défauts profonds et peu profonds dans la bande interdite | 19 |
| Figure I.15. Semi-conducteur dopé n | 20 |
| Figure I.16. Semi-conducteur dopé p | 20 |
| Figure I.17. Un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO | 21 |
| Figure I.18. Représentation schématique d'un transistor de spin à effet de champ réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé..... | 22 |
| Figure I.19. Structure d'une cellule CIGS | 23 |

Chapitre II

| | |
|--|----|
| Figure II.1. Procédés de synthèse des nanoparticules avec les deux approches | 26 |
| Figure II.2. Principales étapes de formation des gels..... | 28 |
| Figure II.3. Les diverses possibilités offerts par la méthode sol-gel..... | 29 |
| Figure II.4. Techniques de dépôt des couches minces | 30 |
| Figure II.5. Schéma du principe de dépôt de la couche mince par dip coating..... | 31 |
| Figure II.6. Les quatre étapes du dépôt par spin coating | 33 |
| Figure II.7. Effet du traitement thermique sur la porosité des films minces..... | 33 |
| Figure II.8. Schéma de principe de l'apparition des contraintes pendant le séchage..... | 34 |
| Figure II.9. Les trois modes de croissance des couches minces. | 35 |

| | |
|--|----|
| Figure II.10. Schéma représentatif du mode de fabrication de nos couches minces non dopées et dopées par spin coating. | 36 |
| Figure II.11. Technique de Spin-coating utilisée au cours de ce travail (Spin-coater type spin150)... | 39 |
| Figure II.12. Le diffractomètre de rayons X utilisé lors de marque Panalytical X'Pert Pro avec le rayonnement Cu-K α (45 KV, 40 mA) fonctionnant dans la géométrie de Bragg-Brentano ($\theta - \theta$). | 41 |
| Figure II.13. Schéma du comportement d'un faisceau de rayons X dans un cristal selon la loi de Bragg | 42 |
| Figure II.14. Microscope électronique à balayage « Quanta 200, FEI » utilisé au cours de ce travail, doté d'un filament type tungstène. Il permet une résolution de 3,5 nm et un grossissement jusqu'à 300000x..... | 44 |
| Figure II.15. Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon. | 44 |
| Figure II.16. Microscopie Electronique de Transmission FEI (TEM, Tecnai G2 12 TWIN, 120 kV) utilisé au cours de ce travail, doté d'un filament type LaB6 et une caméra CCD. Il permet une résolution de 0.35nm. | 45 |
| Figure II.17. Schéma de principe d'un Microscopie Electronique de Transmission (TEM) | 46 |
| Figure II.18. Le spectrophotomètre UV/Vis/NIR (Perkin Elmer Lambda 900) utilisé au cours de ce travail..... | 47 |
| Figure II.19. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau | 47 |
| Figure II.20. Représentation schématique de l'ensemble air/couche/substrat avec les multiples réflexions d'un faisceau incident donnant lieu à un phénomène d'interférences dans une couche mince ZnO..... | 49 |
| Figure II.21. Spectre de transmittance (a) et de réflectance (b) d'un échantillon montrant un profil d'interférence (ou des franges) attribuable au film mince lui-même. | 49 |
| Figure II.22. Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ pour une couche mince de ZnO | 51 |
| Figure II.23. Spectres de transmission UV-Vis de films minces de ZnO non dopés et ceux dopés par Li. Encarts graphique de la dérivée de la transmittance par rapport à la longueur d'onde | 52 |
| Figure II.24. Emission de photon lors de la photoluminescence | 53 |

Chapitre III

| | |
|--|----|
| Figure III.1. Evolution des diagrammes DRX des films de ZnO déposés sur des substrats de verre à différentes concentrations de précurseur..... | 55 |
| Figure III.2. Rapport d'intensité relative des films de ZnO déposés sur des substrats de verre à différentes concentrations de précurseur..... | 56 |
| Figure III.3. Evolution des diagrammes DRX des films de ZnO déposés sur substrat de silicium à diverses concentrations de Zn. | 57 |
| Figure III.4. Rapport d'intensité relative des films de ZnO déposés sur les substrats de silicium à différentes concentrations de Zn. | 57 |
| Figure III.5. Relation entre la taille de particule (a) et les microdéformations (b) des films de ZnO pour différentes concentrations de zinc. | 58 |
| Figure III.6. Images MEB de films minces ZnO / Si élaborés à 0.3, 0.5 et 1M. | 59 |
| Figure III.7. Spectres de transmission optique de films minces ZnO / verre élaborés à 0.5, 0.7 et 1 M | 61 |
| Figure III.8. Les spectres de réflectance des films ZnO / Si à différentes concentrations de précurseurs. | 61 |
| Figure III.9. Spectre DRX de films minces ZnO / Si à différentes températures de recuit. | 62 |

| | |
|--|----|
| Figure III.10. La taille des particules à différentes températures de recuit pour des films de ZnO / Si | 63 |
| Figure III.11. Morphologie des films ZnO / Si à différentes températures de recuit..... | 63 |
| Figure III.12. Les spectres de réflexion des films ZnO / Si préparés à différentes températures de recuit | 64 |
| Figure III.13. Les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces de ZnO synthétisés avec différents solvants. | 65 |
| Figure III.14. Rapport d'intensité relative des films de ZnO obtenus en utilisant différents solvants. 66 | |
| Figure III.15. Image MEB et distribution granulométrique des couches minces de ZnO obtenues en utilisant de l'isopropanol comme solvant | 67 |
| Figure III.16. Spectres de transmittance UV-Vis des couches minces de ZnO avec différents solvants utilisés..... | 68 |
| Figure III.17. Diagrammes DRX de couches minces de ZnO préparées à différents rapports molaires du stabilisant..... | 69 |
| Figure III.18. Rapport d'intensité relative des films ZnO obtenus en utilisant différents rapports molaires Stabilisateur | 71 |
| Figure III.19. Image MEB et distribution granulométrique des couches minces de ZnO obtenues en utilisant $r = 0.5$ | 72 |
| Figure III.20. Spectres de transmittance optique de couches minces de ZnO déposées à différents rapports molaires de stabilisateurs..... | 72 |

Chapitre IV

| | |
|--|----|
| Figure IV.1. Motifs de diffraction des rayons X (a), la position des pics de diffraction de la structure hexagonale ZnO (b) et le rapport d'intensité relative (c) de films minces de ZnO non dopés et ceux dopés avec différents éléments monovalent (Li^+ , Na^+ , Ag^+ et Cs^+)..... | 76 |
| Figure IV.2. Micrographies MEB de couches minces (a) non dopées et dopées à 5% (b) au Li, (c) au Na et (d) au Ag..... | 78 |
| Figure IV.3. Schéma EDS d'un film mince typique de ZnO dopé au Ag à 5%. | 78 |
| Figure IV.4. Spectres de transmission UV-Vis de films minces de ZnO non dopés et ceux dopés..... | 79 |
| Figure IV.5. L'énergie de bande interdite (E_g), des films minces de ZnO non dopés et dopés avec différents éléments. | 81 |
| Figure IV.6. Diagrammes de diffraction des rayons X (a). la position des pics de diffraction de la structure hexagonale ZnO (b) et l'intensité relative (c) de films minces de ZnO non dopé et dopé avec différents concentrations en Li | 81 |
| Figure IV.7. Spectres de transmittance des couches minces de ZnO non dopées et dopées à divers teneurs en Li | 83 |
| Figure IV.8. Diagrammes de diffraction des rayons X (a), la position des pics de diffraction de la structure hexagonale ZnO (b) et le rapport d'intensité relative (c) de films minces de ZnO non dopés et ceux dopés avec des éléments bivalents de différents rayons ioniques (Ni^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{2+}). | 85 |
| Figure IV.9. Variation des paramètres du réseau a et c des couches minces de ZnO non dopés et ceux dopés par Ni, Cu et Fe en fonction d'électronégativité. | 86 |
| Figure IV.10. Modèle schématique expliquant la variation de la longueur de liaison dopant-oxygène en fonction de l'électronégativité du dopant. | 86 |
| Figure IV.11. Images MEB de films minces de ZnO non dopés (a) et ceux dopés à 5% par Cu (b) et par Fe (c). | 87 |
| Figure IV.12. Schéma EDS d'un film mince typique de ZnO dopé au Fe à 5%. | 88 |
| Figure IV.13. Spectres de transmittance UV-Vis des films minces de ZnO non dopés et ceux dopés.88 | |

| | |
|--|----|
| Figure IV.14. L'énergie de bande interdite (E_g), des films minces de ZnO non dopés et ceux dopés avec différents éléments. | 89 |
| Figure IV.15. Diagrammes de diffraction des rayons X de CZO (a) et NZO (a'), la position des pics de diffraction de CZO (b) et NZO (b'), le rapport d'intensité relative de CZO (c) et NZO (c') de films minces de ZnO avec différents concentrations de dopage Cu et Ni..... | 91 |
| Figure IV.16. Spectres de transmittance de couches minces de ZnO non dopées et celles dopées à différents teneurs en Cu (a) et en Ni (b)..... | 95 |
| Figure IV.17. L'énergie de bande interdite (E_g), des films minces de ZnO non dopés et ceux dopés avec différents concentration de Cu (a) et de Ni (b). | 95 |
| Figure IV.18. Motifs de diffraction des rayons X (a). la position des pics de diffraction de la structure hexagonale ZnO (b) et le rapport d'intensité relative (c) de films minces de ZnO non dopé et dopé à différentes teneurs en Al..... | 97 |
| Figure IV.19. Images MEB de films mince de ZnO dopé à 1% par Al | 97 |
| Figure IV.20. Schéma EDS d'un film mince ZnO dopé à l'Al à 5%..... | 98 |
| Figure IV.21. Spectres de transmittance de couches minces de ZnO non dopées et dopées à diverses teneurs en Al..... | 99 |
| Figure IV.21. L'énergie de bande interdite (E_g), des films minces de ZnO non dopés et dopés avec différents concentration d'Al..... | 99 |

Chapitre V

| | |
|--|-----|
| Figure V.1. Les diagrammes de diffraction des rayons X des NPs ZnO obtenues à différents débits de NaOH. | 104 |
| Figure V.2. Rapport d'intensité relative des NP ZnO préparés à différents flux de NaOH. | 104 |
| Figure V.3. Les images TEM représentatives et la distribution granulométrique des nanoparticules ZnO obtenues à différents flux de NaOH: (a, a') hexagonale, (b, b') forme de fuseau, (c, c') nano-colonnes. | 106 |
| Figure V.4. (a) Les bandes d'émission des nanostructures ZnO obtenues à flux de NaOH différents. Sur excitation à 280 nm; (b) les spectres PL de diverses nanostructures dans la gamme UV : 1) nano-colonnes, 2) forme de fuseau, 3) NPS hexagonal..... | 106 |
| Figure V.5. Diagramme schématique du processus de recombinaison radiative et non-radiative dans un matériau de type n. | 108 |
| Figure V.6. (a) Les bandes d'émission des nanostructures ZnO préparées à différents flux de NaOH. Sur excitation à 320 nm; (b-d) émissions de niveau profond adaptées par les fonctions gaussiennes. | 109 |
| Figure V.7. Diagramme schématique illustrant l'origine des bandes d'émission P_1 et P_2 . E_c , E_v et E_F sont, la bande de conduction, la bande de valence et le niveau d'énergie de Fermi, respectivement. | 110 |
| Figure V.8. Les spectres de photoluminescence des nanoparticules de ZnO préparés à différentes températures de synthèse et excités par 280 nm..... | 112 |
| Figure V.9. Diagramme schématique des niveaux d'énergie de défaut et leurs émissions correspondantes. | 112 |

Liste des tableaux

Chapitre I

| | |
|--|----|
| Tableau I.1. Comparaison des différentes propriétés d'AlN, ZnO et PZT | 7 |
| Tableau I.2. Les caractéristiques de la structure ZnO | 14 |

Chapitre II

| | |
|--|----|
| Tableau II.1. Différents paramètres fixée pour la préparation de nos échantillons | 36 |
| Tableau II.2. Caractéristiques des différents réactifs utilisés..... | 38 |

Chapitre III

| | |
|---|----|
| Tableau III.1. Valeurs de l'écart optique (E_g) et de l'épaisseur (d) en fonction des concentrations de précurseurs pour les films ZnO/Si | 62 |
| Tableau III.2. Les valeurs de l'épaisseur d et gap optique pour différentes températures de recuit ... | 64 |
| Tableau III.3. Paramètres structuraux évalués des films minces de ZnO comparés à l'état massif. ... | 67 |
| Tableau III.4. Les valeurs calculées de la bande interdite optique et des épaisseurs des films pour différents solvants. | 69 |
| Tableau III.5. Paramètres structuraux évalués des films de ZnO élaborés à différents rapports molaires MEA comparé au ZnO massif..... | 72 |
| Tableau III.6. Les valeurs du gap optique et de l'épaisseur en fonction du rapport molaire du stabilisant pour les couches minces de ZnO obtenues lorsque le propanol est utilisé comme solvant..... | 72 |

Chapitre IV

| | |
|--|----|
| Tableau IV.1. Paramètres structuraux du film mince de ZnO non dopé ainsi que ceux dopés au Li, Na, Ag et au Cs. | 77 |
| Tableau IV.2. Donnée EDS de film mince typique dopé au Ag à 5%. | 78 |
| Tableau IV.3. Les paramètres structuraux des films minces ZnO non dopé et dopé Li. | 83 |
| Tableau IV.4. Les valeurs du gap optique des couches minces de ZnO non dopées et dopées à diverses teneurs en Li | 84 |
| Tableau IV.5. Paramètres structuraux du film mince de ZnO non dopé ainsi que des films minces de ZnO dopés au Ni, Cu et au Fe. | 87 |
| Tableau IV.6. Donnée EDS de film mince typique dopé au Fe à 5%. | 88 |
| Tableau IV.7. Divers paramètres structuraux de couches minces ZnO dopées au Cu ou Ni. | 93 |
| Tableau IV.8. Les paramètres structuraux des films minces ZnO non dopés et ceux dopés Al. | 96 |
| Tableau IV.9. Donnée EDS de films minces dopés à l'Al à différentes concentration | 98 |

Chapitre V

| | |
|---|-----|
| Tableau V.1. Paramètres structurales évalués des nanoparticules de ZnO élaborées à différentes conditions de croissance..... | 105 |
| Tableau V.2. Les positions des pics UV pour les trois échantillons obtenus à différents niveaux de NaOH | 107 |
| Tableau V.3. Le rapport relatif de I_{uv} / I_{DLE} et I_{P1} / I_{P2} pour les NPs de ZnO obtenues. | 108 |

Liste des abréviations & symboles

ZnO : Oxyde de zinc
OTC: Oxyde transparent conducteur
MEA: MonoEthanolAmine
CZO: Oxyde de zinc dopé cuivre
NZO: Oxyde de zinc dopé nickel
AZO: Oxyde de zinc dopé aluminium
DRX : Diffraction des Rayons X
MEB : Microscope électronique à balayage
MET : Microscopie électronique en transmission
EDS : Analyse dispersive en énergie
UV-Visible : Spectroscopie ultraviolet-visible
PL : Photoluminescence
DLE (Deep level emission) : Emission de niveaux profonds
a & c : Paramètre de maille
D: Taille des cristallites
ε: Microdéformations
δ: Densité de dislocation
d: L'épaisseur du film
I_{r(hkl)}: Rapport d'intensité relative
E_g : Energie de gap
σ: Contraintes de réseau
L: Longueur de la liaison Zn-O
W : Largeur de la région d'appauvrissement
Zn_i⁺: Interstitiel de zinc monochargé
O_i : Interstitiel d'oxygène
V_oZn_i : complexe de lacune d'oxygène et au niveau interstitiel de zinc
B_v : Bande de valence
B_c : Bande de conduction
B_g : Bande de gap
E_F : Niveau de fermi

Liste des publications

- 1) **R. Bekkari**, L. Laânab, D. Boyer, R. Mahiou, B. Jaber, “Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles”, **Materials Science in Semiconductor Processing**, 71, 2017,181–187.
- 2) **R. Bekkari**, B. Jaber, H. Labrim, M. Ouafi, N. Zayyoun and L. Laânab, “Effect of solvents and stabilizer molar ratio on the growth orientation of sol-gel derived ZnO thin films”, **International Journal of Photoenergy**, (2019), 2019, 1-7.
- 3) **R. Bekkari**, L. Laânab and B. Jaber, “Influence of precursor concentration and annealing treatment on the structural and optical properties of sol gel ZnO thin films”, **Moroccan J. Chem.** 4 (2), 2016, 289–298.
- 4) M. Ouafi, B. Jaber, L. Atourki, **R. Bekkari** and L. Laânab, “Improving UV stability of MAPbI₃ perovskite thin films by bromide incorporation”, **Journal of Alloys and Compounds**, 2018
- 5) N. Zayyoun, B. Jaber, L. Laânab, E. Ntsoenzok and **R. Bekkari**, “Effect of solvent on the morphological and optical properties of CuO nanoparticles prepared by simple sol-gel process”, **J. Mater. Environ. Sci.**, 7 (5), 2016, 1791-1797
- 6) **R. Bekkari**, B. Jaber and L. Laânab, “Dependence of the structural, morphological and optical properties of the sol-gel-derived ZnO thin films on the bivalent dopant parameters” (**In preparation**)
- 7) **R. Bekkari**, B. Jaber and L. Laânab, “Effect of monovalent dopants parameters on structural, morphological and optical properties of the sol-gel- derived ZnO thin films” (**In preparation**)
- 8) **R. Bekkari**, B. Jaber and L. Laânab, “Structural, morphological, and optical properties of Al-doped ZnO films” (**In preparation**)

Liste des communications

- 1) **R. Bekkari**, L. Laânab and B. Jaber, “Influence of sol concentration and annealing temperature on the structural and optical properties of nanocrystalline ZnO thin films synthesized by the sol-gel method”. **Smart Materials and structures, 5th International Workshop, 9-12 September 2015, Marrakech, MOROCCO**
- 2) **R. Bekkari**, B. Jaber, D. Boyer, N. Zayyoun and L. Laânab, “Influence of concentration and synthesis temperature on the photoluminescence of ZnO nanoparticles”. **International Meeting: “Nano and Smart Materials for Renewable Energy” 28,29 April 2016, Casablanca, MOROCCO**
- 3) **R. Bekkari**, L. laânab, N. Zayyoun, M. Ouafi, D. Boyer , R. Mahiou and B. Jaber, “Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles”. **1st International Materials Science And Engineering For Green Energy Conference, 10-12 May 2017, Ifran, MOROCCO**
- 4) **Rabab Bekkari**, Boujemaâ Jaber, Hicham Labrim, Mouad Ouafi and Larbi Laânab, “Effect of monovalent dopant ionic radius on the structural, morphological and optical properties of the sol-gel derived ZnO thin films”. **The Second International Materials Science And Engineering For Green Energy Conference, 25-27 April 2018, Rabat, MOROCCO**
- 5) **Rabab Bekkari**, Boujemaâ Jaber, Hicham Labrim and Larbi Laânab, “The optical and structural properties of the sol-gel prepared ZnO thin films doped with Cu at various concentrations”, **The International conference on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Applications (AMPSECA' 2017), 28-30 March 2017, Agadir, MOROCCO**
- 6) **R. Bekkari**, L. Laânab and B. Jaber, “Effect of sol concentration and annealing treatment on the physical properties of ZnO thin films synthesized by the sol-gel method”. **Doctoriales 2014 de la FSR, 06-28 February 2014, Rabat, MOROCCO**
- 7) **R. Bekkari**, L. Laânab and B. Jaber, “Effect of Solvents and Stabilizer Molar Ratio on the Growth Orientation of Sol-Gel-Derived ZnO Thin Films”. **Doctoriales 2015 de la FSR, 19-21 February 2015, Rabat, MOROCCO**
- 8) M. Ouafi, B. Jaber, N. Zayyoun, **R. Bekkari**, A. Ihlal and L. Laanab, “In-situ low temperature chemical bath deposition of CdS thin films: structural and optical properties”. **1st International Materials Science And Engineering For Green Energy Conference, 10-12 May 2017, Ifran, MOROCCO**
- 9) Mouad Ouafi, Boujemaâ Jaber, Najoua Zayyoun, **Rabab BEKKARI**, Abdesslam Elfanaoui, Ahmed Ihlal, Khalid Bouabid and Larbi Laanab, “The effect of the synthesis parameters on the structural and optical properties of CdS thin films prepared by CBD method”. **The International conference on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Applications (AMPSECA' 2017), 28-30 March 2017, Agadir, MOROCCO**
- 10) Mouad Ouafi, Boujemaâ Jaber, Lahoucine Atourki, **Rabab Bekkari** and Larbi Laânab, “Investigating the role of bromide incorporation into methylammonium lead triiodide perovskite thin films to improve their UV stability”. **The Second International Materials Science And Engineering For Green Energy Conference, 25-27 April 2018, Rabat, MOROCCO**

Introduction générale

L'oxyde de zinc (ZnO) est l'un des oxydes métalliques semi-conducteurs les plus intéressants en raison de ses propriétés remarquables : large bande interdite directe (3,37 eV), grande énergie de liaison des excitons (60 meV) et transparence élevée [1-2]. S'ajoute à ces caractéristiques intrinsèques des aspects "pratiques" : l'oxyde de zinc est un composé abondant, non toxique et biocompatible [3]. Ainsi, il est aujourd'hui, comme il était dans le passé, considéré comme attractif dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique et les applications capteurs, ...

Toutes ces propriétés sont directement liées à la structure, la morphologie, la taille et les défauts dans les cristallites de ZnO, lesquels dépendent largement des conditions de synthèse. ZnO peut être préparé par des méthodes physiques et chimiques sous forme couches minces et nanoparticules. Parmi les méthodes mises en œuvre jusqu'à présent, le procédé sol-gel a attiré beaucoup d'attention en raison de son excellent contrôle de la stœchiométrie, de l'épaisseur, de la taille des nanocristallites et de la facilité d'incorporation de dopants.

ZnO peut être produits dans les phases wurtzite (hcp), rocksalt (fcc) et zinc blende (fcc). Dans les conditions ambiantes, ZnO cristallise dans la phase wurtzite, qui est une structure à coordination tétraédrique avec un réseau hexagonal. Dans cette structure, les films de ZnO présentent des propriétés piézoélectriques pouvant être exploitées plus particulièrement dans des applications de transducteurs. Mais l'un des problèmes majeurs, qui empêchent d'améliorer ces applications, est la difficulté à exciter tous les modes de vibration ZnO. Comme il est bien connu, les films minces de ZnO se développent préférentiellement le long de leur axe c cristallographique, ne permettant qu'une excitation en mode longitudinal. Par conséquent, la croissance de ZnO selon d'autres orientations est un facteur clé pour développer de nouveaux transducteurs à base de ZnO par son excitation en mode transversal.

En outre, les voies de recherches en optoélectronique et en photovoltaïque suscitent un très vif intérêt pour ce matériau, car il fait partie des TCO's (Oxyde transparents et conducteurs) qui sont des matériaux semi-conducteur à grand gap, transparent dans le visible et le proche infrarouge, pouvant présenter une très bonne conductivité lorsqu'ils s'écartent de leur stœchiométrie. Ces doubles qualités de transparence et de conductivité rendent ZnO très prometteur dans le cadre de la réalisation de cellules solaires, comme électrodes transparentes et/ou couches antireflet [4,5].

Toutefois, les applications de ZnO dans ces divers dispositifs nécessitent des propriétés physiques bien adaptées. Le dopage de ZnO avec des éléments sélectifs est l'un des approches efficaces pour améliorer et contrôler ses propriétés structurales, électriques, magnétiques et optiques [6,7]. La nature du dopant joue un rôle fondamental pour répondre aux différentes exigences. En général, l'efficacité de l'élément dopant dépend de ses propriétés intrinsèques notamment son électronégativité, sa concentration et de son rayon ionique.

La littérature montre qu'une grande variété des ions (tels que Li, Ag, Ni, Co, Ti, Cu, In, Al et Sn, etc.) sont récemment testés comme dopants dans ZnO pour améliorer ses propriétés optiques et son comportement électrique. Bien que diverses méthodes de dépôt aient été utilisées pour produire du ZnO dopé, l'effet de la concentration du dopant sur le réseau hôte ZnO n'est toujours pas clarifié et s'avère difficile.

C'est ainsi que l'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'effet des paramètres de synthèse et de la nature du dopant sur l'orientation de la croissance et les propriétés physiques des films minces et des nanoparticules de ZnO élaborés par le procédé sol-gel.

Ce manuscrit est scindé en six chapitres :

Après l'introduction générale, le premier chapitre permettra d'illustrer le cadre de la présente étude. Nous allons tout d'abord définir la piézoélectricité, puis nous aborderons les différents modes de propagation des ondes acoustiques dans les matériaux piézoélectriques. La seconde partie sera consacrée à la description du principe de fonctionnement d'une cellule solaire. Par ailleurs, les propriétés physiques et structurales de l'oxyde de zinc y seront aussi présentées.

Le deuxième chapitre, dressera un état d'art sur les méthodes d'élaboration de ZnO sous forme de nanoparticules ainsi que sous forme des couches minces. La synthèse par la méthode sol-gel adopté dans ce travail sera particulièrement décrite pour mettre en évidence ses avantages et ses inconvénients. La deuxième partie de ce chapitre décrira les démarches expérimentales et les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail.

Dans le troisième chapitre, seront exposés les résultats de l'étude de l'effet des paramètres de synthèse : la concentration du précurseur, la nature du solvant, le rapport molaire du stabilisant et de la température de recuit sur les propriétés structurales et optiques des films minces de ZnO déposés par le procédé sol-gel sur des substrats en verre et en silicium.

Quant au quatrième chapitre, il sera réservé aux résultats de l'étude de l'effet de la valence du dopant (monovalent (X^+), bivalent (X^{2+}) et trivalent (X^{3+})), de sa concentration et de son rayon ionique sur les propriétés structurales et optiques de couches minces de ZnO déposées par le procédé sol-gel sur des substrats en verre.

Enfin, le cinquième chapitre présentera l'étude des effets du flux de NaOH et de la température de synthèse sur les propriétés de photoluminescence des nanoparticules de ZnO préparé par sol-gel. Deux modèles physiques seront développés pour expliquer les résultats de la photoluminescence obtenus.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus, ainsi que les perspectives qui peuvent enrichir et valoriser ce travail de thèse.

Chapitre I : Généralités sur les propriétés piézoélectrique et photovoltaïque de ZnO

I Introduction

Ce premier chapitre introductif a pour objectif d'apporter les éléments bibliographiques nécessaires pour une bonne compréhension du travail de recherche présenté dans cette thèse. Dans la première partie, nous allons tout d'abord définir la piézoélectricité, puis nous aborderons les différents modes de propagation des ondes acoustiques dans les matériaux piézoélectriques. La seconde partie sera consacrée à la description du principe de fonctionnement d'une cellule solaire. Enfin, la dernière partie de ce chapitre présentera l'introduction du matériau faisant l'objet de cette thèse i.e. l'oxyde de zinc (ZnO). Les propriétés physiques de ce composé et les principaux domaines de son application si particulière y seront présentées.

II ZnO pour les transducteurs piézoélectriques

II.1 La piézoélectricité

La piézoélectricité est le couplage entre les phénomènes mécaniques et les phénomènes électriques. On distingue les deux effets piézoélectriques : l'effet piézoélectrique direct et l'effet piézoélectrique inverse. La piézoélectricité est en fait un phénomène réversible (Figure I.1).

- **Effet piézoélectrique direct:** Phénomène caractérisé par l'apparition de charges électriques à la surface de certains cristaux soumis à une contrainte mécanique.
- **Effet piézoélectrique inverse:** Phénomène caractérisé par l'apparition de contraintes mécaniques dans certains cristaux soumis à des charges électriques.

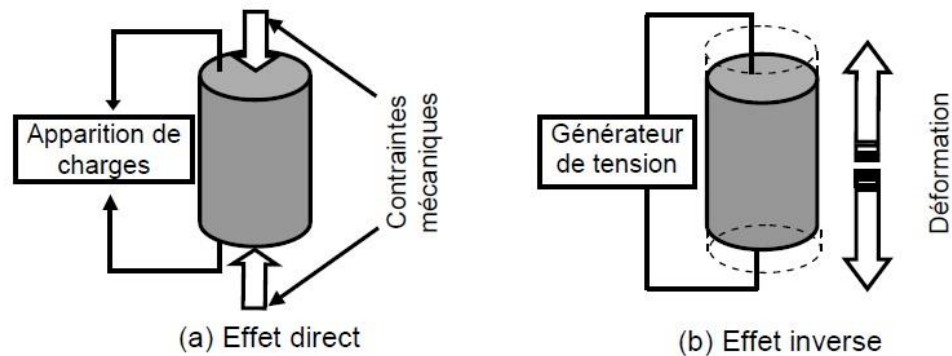


Figure I.1. Illustration de l'effet piézoélectrique direct (a) et inverse (b) [8]

L'origine de la piézoélectricité est liée à la structure cristalline du matériau. En effet on n'observe cette caractéristique que dans certains solides non-conducteurs possédant une anisotropie cristalline caractéristique. Il existe alors un axe privilégié d'apparition des charges électriques : l'axe de polarisation.

La figure I.2 montre que pour observer un effet piézoélectrique au sein d'un matériau, celui-ci doit appartenir à des classes de symétrie cristalline ne présentant pas de centre de symétrie. Parmi les 32 classes cristallines, 21 n'en possèdent pas. Cependant bien que la classe de symétrie 432 n'ait pas de centre de symétrie, il est montré qu'elle n'est pas piézoélectrique,

ce qui limite à 20 le nombre de classes qui sont susceptibles d'être piézoélectriques. Dans ces 20 classes, 10 seront pyroélectriques (polarisation induite par l'absorption d'énergie thermique dans certains cristaux) et parmi ces 10 classes certaines seront ferroélectriques et d'autres non.

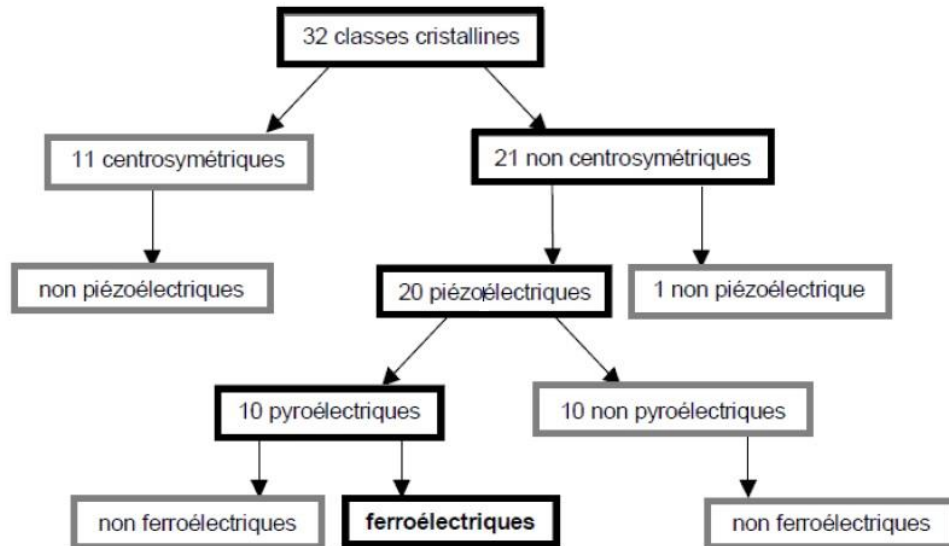


Figure I.2. Organigramme des classes cristallines [9]

III Les transducteurs acoustiques

III.1 Définition d'un transducteur

Le transducteur, dans le sens propre du terme, est un dispositif convertissant une grandeur physique en une autre. Dans le cas de transducteurs électroacoustiques et électromécaniques, c'est l'énergie électrique qui est transformée en énergie acoustique ou mécanique et vice-versa [10]. Le sujet de la transduction électromécanique attire une attention croissante de la communauté scientifique et industrielle depuis les années 1980 avec l'arrivée des microsystèmes (MEMS pour Micro-ElectroMechanical Systems).

III.2 Les ondes acoustiques

a. Généralités

Les ondes acoustiques dans un solide proviennent de l'application d'une force externe, ce qui produira une déformation de celle-ci par le déplacement du matériau [11]. Il existe différentes façons de produire des ondes acoustiques ; par exemple, un solide peut se déformer lorsqu'il est chauffé : phénomène de dilatation thermique. On peut aussi générer une déformation en appliquant à un solide un champ électrique. La déformation du solide est proportionnelle au carré du champ. Les matériaux piézoélectriques sont particulièrement intéressants en ce qui concerne la création d'ondes acoustiques car leur déformation est directement proportionnelle au champ électrique appliqué.

Il existe deux types d'ondes après le déplacement des particules en relation avec la propagation des ondes (Figure I.4) :

- Les ondes longitudinales sont également appelées ondes de compression. Cette appellation est due à la déformation qu'elle fait subir à un milieu lors de son passage. On appelle onde longitudinale une onde qui a la particularité d'avoir sa direction de polarisation, aussi appelée direction du déplacement des particules, parallèle à la direction de propagation de l'onde [12]. Les plans parallèles au sens de propagation de l'onde subissent une succession de compressions et de dilatations.
- Les ondes transversales (ou ondes de cisaillement), cette appellation est elle aussi due à la sollicitation imposée au matériau lors de sa propagation [13]. Contrairement aux ondes longitudinales, la direction du déplacement est perpendiculaire à la direction de propagation. Les plans perpendiculaires au sens de propagation de l'onde glissent les uns par rapport aux autres en conservant leur distance

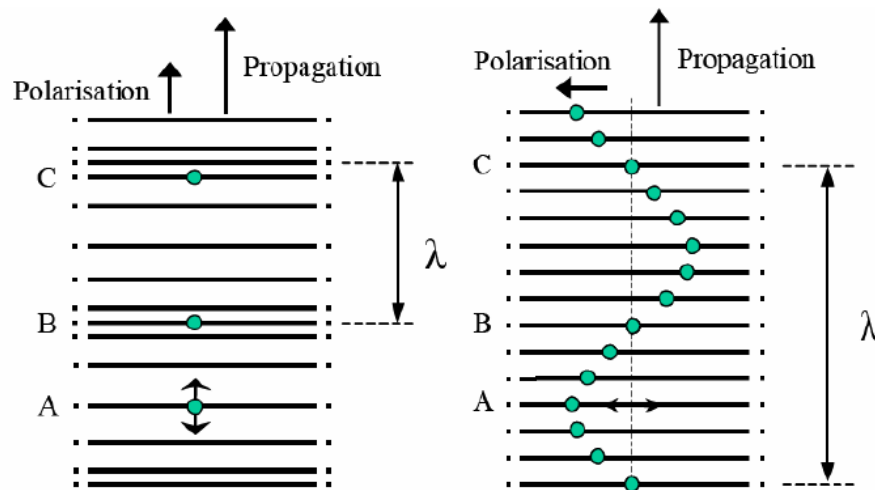


Figure I.3. Onde longitudinale et onde transversale [9].

IV Choix du matériau piézoélectrique

IV.1 Comparaison des différents matériaux piézoélectriques

Les trois matériaux qui sont les plus utilisés pour l'élaboration de dispositifs à ondes acoustiques sont : le nitrure d'aluminium AlN, l'oxyde de zinc ZnO et le zircono-titanate de plomb PZT. Le tableau I.1 présente les principales caractéristiques générales et piézoélectriques de ces trois matériaux.

D'après ce tableau, le PZT présente les meilleures caractéristiques pour rentrer dans la fabrication des transducteurs acoustiques. Mais malheureusement, il contient du plomb, élément qui est aujourd'hui interdit dans les procédés de fabrication en microélectronique [14]. Le choix entre AlN et ZnO est plus délicat. ZnO possède un coefficient de couplage plus élevé qu'AlN mais une vitesse de propagation des ondes beaucoup plus faible. D'autre part, le nitrure d'aluminium présente un désavantage au niveau de son élaboration par rapport à ZnO. Il est

plus facile de contrôler la stœchiométrie et la texture d'une couche mince de ZnO qu'une couche mince d'AlN.

Tableau I.1. Comparaison des différentes propriétés d'AlN, ZnO et PZT

| | AlN | ZnO | PZT |
|---|--------------|------------|---------------------------------------|
| Coefficient de Couplage K^2_t (%) | 5.8 | 7.3 | 26.1 |
| Constante diélectrique ϵ | 9.5 | 9.2 | 80-400 |
| Constante piézoélectrique d_{33} (pc/N) | 4.5-6.4 | 12 | 289-380 |
| Vitesse des ondes acoustiques de surface ($m.s^{-1}$) | 6000 | 2800 | 2200 |
| Pertes intrinsèques | Très faibles | Faibles | Elevées, augmentent avec la fréquence |
| Conductivité thermique (W/m.K) | 285 | 54 | 1.4 |
| Résistivité ($\Omega.cm$) | 10^{11} | 10^7 | 10^9 |

En plus de ses propriétés piézo-électriques, ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite, transparent dans le visible et dans le proche infrarouge, peut présenter une très bonne conductivité lorsqu'il s'écarte de leur stœchiométrie. Ces qualités de transparence et de conductivité le rendent très prometteur dans le cadre de la réalisation de cellules solaires, comme électrodes transparentes et/ou couches antireflet.

V ZnO pour les cellules solaires

V.1 Notions préliminaires sur le rayonnement solaire

Le spectre du rayonnement électromagnétique émis par le Soleil est équivalent à celui d'un corps noir ayant une température de 5800 K [15]. L'irradiance de ce rayonnement arrivant sur l'atmosphère terrestre (Total Solar Irradiance, TSI) est de 1.36 KW/m². En traversant l'atmosphère, une partie du spectre est absorbée par les différents gaz (O₃, H₂O et CO₂ notamment) ou particules présents. Ainsi, l'énergie solaire disponible en surface de la Terre est réduite, et ce en fonction de la distance traversée dans l'atmosphère par le rayonnement. Cette distance, appelée masse d'air, est fonction de l'angle d'incidence θ du rayonnement par rapport au zénith. La masse d'air vaut [16]:

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \tag{I.1}$$

Afin de standardiser les méthodes de mesure, un spectre a été défini comme référence internationale. Il s'agit du spectre AM1.5G, correspondant à une masse d'air de 1.5 et un angle θ de 48.2° (G pour le global car il tient compte à la fois des radiations directes et diffusés). Les spectres extra-terrestres (AM0) et de référence avec masse d'air (AM1.5G) sont comparés dans la figure I.4

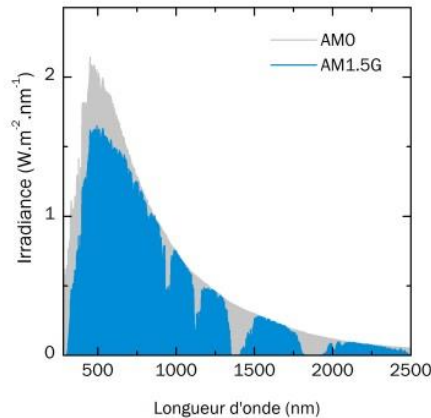


Figure I.4. Représentation de l'irradiation du rayonnement solaire [17]

V.2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

La production d'énergie photovoltaïque dépend des propriétés des matériaux semi-conducteurs. En fait, ces derniers sont capables d'absorber des photons dont l'énergie $E_{\text{photon}} = h\nu$ est supérieure à la largeur de bande interdite $E_g = E_c - E_v$. L'énergie du photon est absorbée par un électron de la bande de valence, qui est transféré dans la bande de conduction laissant derrière lui un trou dans la bande de valence de charge positive. L'absorption du photon génère ainsi une paire électron-trou. La figure I.5 montre les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure à celle de la bande interdite du matériau, l'excès d'énergie est libéré par l'électron sous forme de phonons et donc de chaleur (thermalisation). Si à l'inverse, l'énergie du photon n'est pas suffisante il n'est pas absorbé et traverse le matériau sans transmettre son énergie.

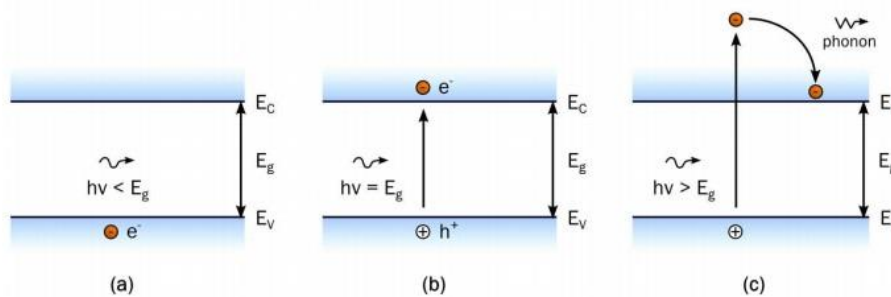


Figure I.5. a) Transmission d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} < E_g$ dans un matériau semi-conducteur. b) Absorption d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} = E_g$ et formation d'une paire électron-trou. c) Absorption d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} > E_g$, formation d'une paire électron-trou et thermalisation de l'électron par émission de chaleur (phonon) [18].

Une fois la paire électron-trou créée, le défi est d'extraire chaque type de porteurs de part et d'autre de la cellule. Si les porteurs ne sont pas extraits suffisamment rapidement il y aura recombinaison entre l'électron et le trou au bout d'un temps caractéristique τ (temps de vie des porteurs) [19]. Pour séparer les porteurs, la présence d'un champ électrique interne est nécessaire.

Pour créer ce champ électrique interne, on utilise classiquement une jonction P/N constituée de deux matériaux semi-conducteurs respectivement dopés positivement et négativement. Le champ électrique formé par cette jonction et présent dans la zone de déplétion (ou zone de charge d'espace, ZCE) permet de séparer les paires électrons-trous générées. Celui-ci conduit chaque type de porteur vers la zone où il est le porteur majoritaire (les électrons vers la zone n et les trous vers la zone p). La figure I.6 présente un schéma d'une jonction p-n, ainsi que la courbe de la probabilité de collecte des porteurs en fonction de la position.

On peut noter que la probabilité de collecte est maximale dans la zone de déplétion car le champ électrique sépare efficacement les paires électron-trou. Dans les zones quasi-neutres, c'est la diffusion qui permet aux porteurs de se déplacer. Ainsi, dans ces zones seuls les porteurs générés à une distance par rapport à la zone de charge d'espace qui est inférieure à leur longueur de diffusion pourront être collectés.

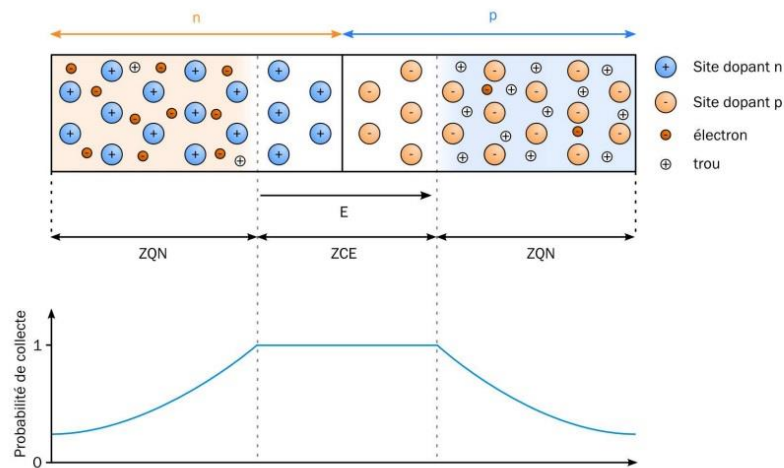


Figure I.6. Schéma d'une jonction p-n représentant : la zone de charge d'espace (ZCE), les zones quasi-neutres (ZQN), les différents porteurs de charge, les sites dopants et le champ électrique E. La courbe inférieure montre la probabilité de collecte des porteurs photogénérés en fonction de la position [20]

V.3 Caractéristiques d'une cellule solaire

La mesure principale pour caractériser une cellule solaire est la mesure de la courbe courant-tension (cf Fig. I.7) sous illumination pour obtenir les caractéristiques électriques.

V_{co} est la tension en circuit ouvert, c'est-à-dire la tension que l'on mesure lorsque l'on branche un voltmètre à haute impédance aux bornes de la cellule solaire illuminée. I_{cc} est le courant de court-circuit, c'est-à-dire le courant que l'on mesure lorsque l'on branche un ampèremètre aux bornes de la cellule solaire illuminée. V_m et I_m sont les valeurs de tension et courant correspondant au point de fonctionnement pour lequel la puissance est maximale. La qualité électrique de la cellule est déterminée par le facteur de forme, ou Fill Factor (FF), donné par le rapport de $V_m \cdot I_m$ sur $V_{oc} \cdot I_{sc}$. Ce rapport vaut 1 et est maximal si la courbe I-V est un rectangle parfait. Le rendement (η) d'une cellule solaire désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini par l'équation ci-dessous [22]:

$$\eta = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{lumière}} \quad (I.2)$$

$P_{lumière}$: illumination sous laquelle la courbe I-V est mesurée.

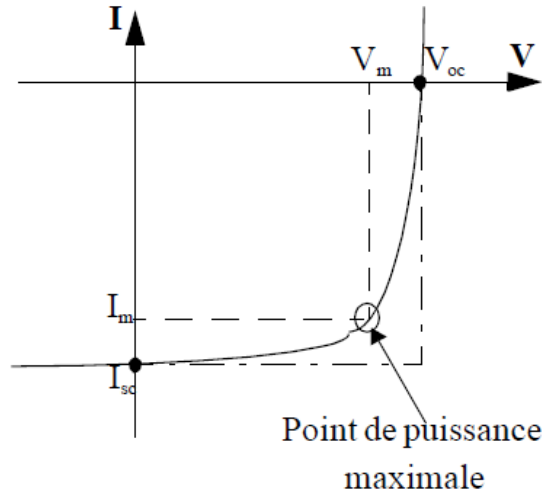


Figure I.7. Courbe V-I d'une cellule solaire [21]

V.4 Facteurs limitant le rendement

En pratique, la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique n'est pas totale. Diverses pertes affectent le rendement d'une cellule. Elles sont dans la plupart des cas dues soit aux restrictions purement physiques liées au matériau, soit aux limitations technologiques induites par le processus de fabrication.

Ces pertes sont évoquées ci-dessous [23-25] :

a. Les pertes énergétiques

La première limitation correspond aux photons utiles dans la conversion.

Les photons dont l'énergie est inférieure au gap du matériau, ne peuvent générer de paire électron/trou, et ne sont donc pas absorbés par la cellule photovoltaïque. Les mécanismes d'absorption assistée par phonons permettent néanmoins de repousser la limite inférieure de l'énergie correspondant au gap du matériau (1.052 eV au lieu de 1.124 eV dans le cas d'une absorption assistée par un phonon dans le silicium. Sous un éclairement de AM 1.5, ces pertes sont évaluées à 23.5% dans le cas du silicium.

Les photons dont l'énergie est supérieure à E_g sont absorbés par le matériau, mais l'excès d'énergie ($h\nu - E_g$) est dissipé sous forme de chaleur par les phonons du réseau : ce phénomène s'appelle la thermalisation. Sous un éclairement de AM1.5, cette perte est évaluée à 33 % dans le cas du silicium.

b. Les pertes optiques

Le rendement d'une cellule dépend aussi à la base du nombre de photons y pénétrant.

A cause de l'épaisseur limitée de la cellule, une part non négligeable de photons, ayant néanmoins l'énergie requise, traverse l'épaisseur de la structure sans être absorbés. Des techniques de piégeage par réflexion sur la face arrière peuvent augmenter de manière significative l'absorption, particulièrement dans le cas des cellules très fines.

c. Les pertes liées à la cellule et au procédé de fabrication

L'équation courant-tension est régie par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle $e^{\frac{qV}{kT}}$. La courbe $I-V$ ne peut donc avoir une forme rectangulaire et, même dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme ne peut dépasser 0.89. Ce terme dépend également fortement des paramètres technologiques modélisés par les résistances série et parallèle qui vont consommer une partie du courant photogénéré et donc affecter le facteur de forme.

A part les pertes énergétiques, qui sont inhérentes au matériau silicium, les principaux facteurs limitatifs du rendement des cellules photovoltaïques sont liés à la qualité du matériau utilisé (notamment à la présence de défauts à la surface ou dans le volume du substrat), et au procédé de fabrication de la cellule photovoltaïque (piégeage des photons incidents, réduction des résistances parasites,...). L'utilisation de substrats de silicium de très bonne qualité, couplée à un procédé de fabrication optimisé, permet d'atteindre des rendements supérieurs à 20%.

VI Les oxydes conducteurs transparents (TCOs)

Les TCOs (transparent conductive oxide) dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes et/ou couche fenêtre. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérés.

VI.1 Généralités : qu'est-ce qu'un TCO

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [26].

Pour qu'un matériau soit transparent dans le domaine du spectre visible, il ne doit pas absorber la lumière dans la région allant de 380 à 750 nm ; autrement dit, il doit posséder un gap optique supérieur à 3,1 eV [27]. La plupart de ces matériaux présentent donc un caractère isolant. D'autre part, les métaux qui sont des matériaux très conducteurs, réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique, dont la partie du visible, ce qui est dû aux électrons libres. La coexistence de la transparence (qui nécessite une faible densité de porteurs et un fort

gap) et de la conductivité (qui nécessite au contraire une forte densité des porteurs et un faible gap) semble donc impossible et inattendue. Pourtant, un petit nombre d'oxydes, les TCO, possèdent à la fois une grande transparence dans le visible et une conductivité électrique élevée, mais leur existence nécessite certaines conditions [28].

Alors Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [29]. On appelle ces oxydes, les oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide) qui sont les matériaux qui combine à la fois une conductivité électrique et une transparence optique dans le visible.

VI.2 Critères du choix d'un TCO

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique.

Pour comparer les TCOs, Haacke [30] a suggéré un facteur de mérite (Q) qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO. Il a défini ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne T dans le domaine du visible (200 à 800 nm) et la résistance carrée R_S du film TCO.

Ce facteur s'exprimant en Ω^{-1} et il donne par l'équation (I.3)

$$Q = \frac{T}{R_S} \quad (I.3)$$

Le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité, mais il y a autres paramètres qui jouent un rôle clé dans le choix des TCO, tels que les stabilités thermique, chimique et mécanique, la préparation peu coûteux, la toxicité, ... etc [30].

Dans la pratique, les TCO's les plus utilisés sont des oxydes métalliques et principalement l'oxyde d'indium dopé étain ITO, l'oxyde d'étain SnO_2 et l'oxyde de zinc ZnO. Ce dernier présente l'avantage du non toxicité de ses constituants et leur abondance sur la croûte terrestre, ce qui en fait le candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires.

VI.3 L'oxyde de zinc (ZnO)

Dans ce qui suit, on va évoquer de façon succincte quelques-unes des propriétés qui font de l'oxyde de zinc un matériau d'une grande importance tant par l'originalité de ces propriétés physiques que par les domaines d'exploitation dans lesquels il joue un rôle irremplaçable.

VI.3.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc connu sous le nom de zincite à l'état naturel peut se présenter sous trois différentes formes cristallines : la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende, la structure rocksalt comme schématisé sur la figure I.8.

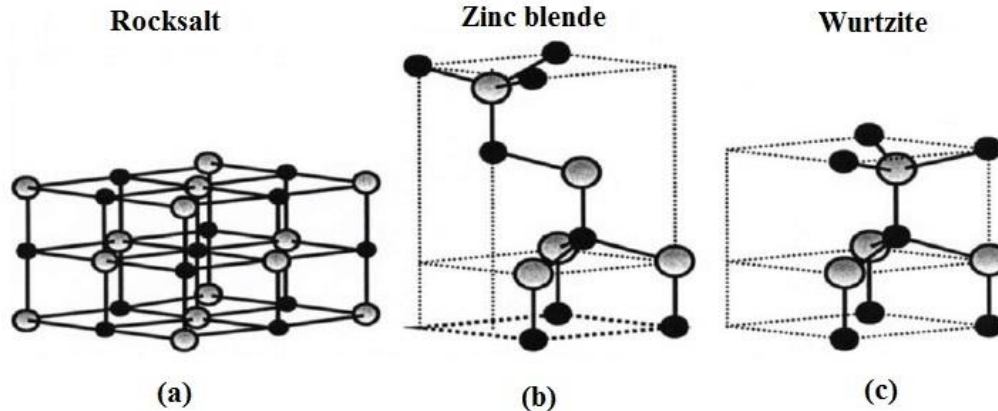


Figure I.8. Représentation des structures cristallines possibles du ZnO : (a) rocksalt, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite [31].

Dans les conditions thermodynamiques normales (à température et pression ambiante), ZnO cristallise selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction [0001] appelé également l'axe c. La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par deux paramètres de réseau $a = 0.3249$ nm et $c = 0.5206$ nm; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe (oz) [32]. Chaque atome de Zn (en site tétraédrique) est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice versa (voir figure I.9). La coordination 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 . En réalité, l'environnement de chaque atome d'oxygène ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins O^{2-} et Zn^{2+} dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO [33].

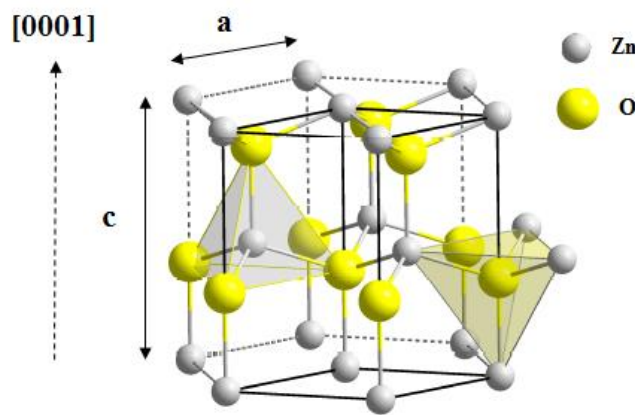


Figure I.9. Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique [34]

Le tableau I.2 présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de la structure cristalline de ZnO. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes du zinc et de l'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [35], laissant des espaces vides de rayon 0.95 Å. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces espaces

interstitiels, par exemple, des dopages par les ions Co^{2+} [36, 37], Mn^{2+} [38, 39], Tb^{3+} [40] ou In^{3+} [41,42] sont possibles. Cela permet ainsi d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc, en termes de semi-conductibilité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques à l'état solide [43-45].

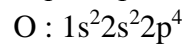
Tableau I.2. Les caractéristiques de la structure ZnO

| Réseau | Hexagonal würtzite | | |
|--|---|--|---------------|
| Paramètres de maille | $a = 3.249 \text{ \AA}$ | $c = 5.206 \text{ \AA}$ | $c/a = 1.601$ |
| Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} | Suivant l'axe c $d=1.96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d= 1.98 \text{ \AA}$ | | |
| Les coordonné de Zn^{2+} et O^{2-} | $\text{Zn}^{2+} : (0,0,\frac{3}{8}) (\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{7}{8})$ | $\text{O}^{2-} : (0, 0,0) (\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2})$ | |
| Rayon atomique | Zn neutre= 1.31 \AA | O neutre= 0.66 \AA | |
| Rayon ionique | $\text{Zn}^{2+} =0.74 \text{ \AA}$ | $\text{O}^{2-} = 1.24 \text{ \AA}$ | |

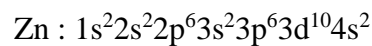
VI.3.2 Structure électronique de bande

La structure de bande est l'une des propriétés des semi-conducteurs les plus importants. Celle de ZnO est caractérisée par :

- Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques 2p de l'oxygène:



- Une bande de conduction (BC) constituée des états 4s du zinc :



L'allure de la structure de bande du ZnO est illustrée dans la Figure I.10. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc [46]. Cette figure indique que ZnO est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.27eV à 300 K [47]. Ce qui correspond à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet de longueur d'onde 380 nm environ.

Cette bande interdite, 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 de ZnO.

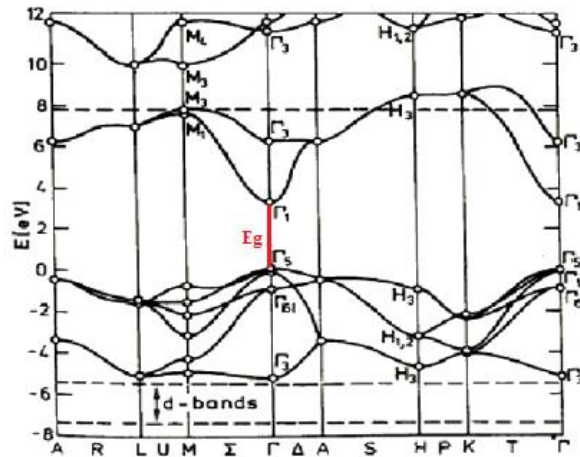


Figure I.10. Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [48]

VI.3.3 Propriétés optiques

Le ZnO est un matériau transparent dans le domaine du visible, il est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90 % [49]. De plus, il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite ; qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [50].

En plus des propriétés de transparence de l'oxyde de zinc, ce matériau présente aussi la propriété de luminescence (Figure I.11). Sous l'effet d'un faisceau lumineux d'énergie supérieure au gap du ZnO ($E > 3.4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. À une température ambiante, le spectre de la photoluminescence de ZnO se compose habituellement d'une bande d'émission dans le proche UV (375 nm) et d'une bande d'émission dans le vert (510 nm), bien qu'on puisse également observer d'autre bande d'émission pour certains cas.

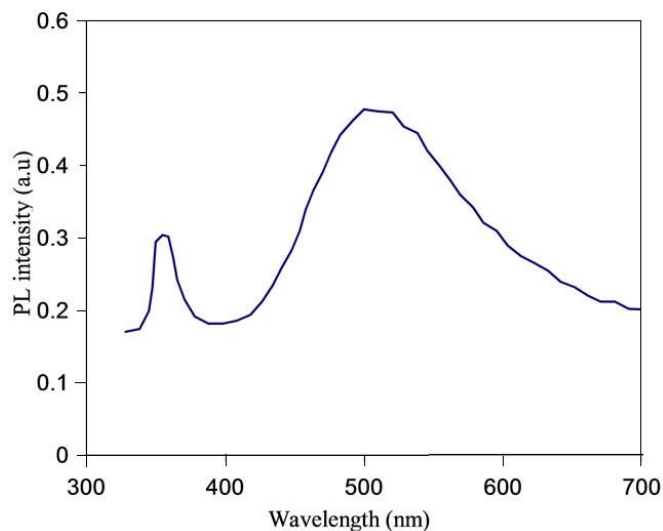


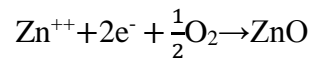
Figure I.11. Le spectre de Photoluminescence ZnO obtenu à une longueur d'onde d'excitation de 350 nm, montrant la bande d'émission verte [51]

VI.3.4 Propriétés électriques

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de la bande interdite est de 3.37 eV à température ambiante, elle varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. De plus le ZnO non dopé présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [52]. Ses propriétés électriques peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène, ou par dopage approprié.

Une conductivité élevée ($>5 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [53]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2 / \text{V.s}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 $\text{cm}^2 / \text{V.s}$. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001[54]

La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage : i) soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les Centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons), ii) soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente.

VI.3.5 Propriétés piézoélectrique

Le comportement piézoélectrique d'un matériau dépend directement de la structure de celui-ci. Lorsqu'une contrainte mécanique conduit au non superposition au niveau de chaque maille des barycentres « négatif » et « positif », la maille se polarise [55].

Comme nous l'avons vu précédemment la structure Wurtzite est non centro-symétrique. Du fait de cette caractéristique, ZnO présente un caractère polaire suivant son axe c. le cristal de ZnO présente deux faces polaires distinctes : la face (0001) ou (+c), considérée comme la face Zinc, et la face (000 $\bar{1}$) ou (-c) comportant les atomes d'oxygène. Cette structure polaire du ZnO, liée à sa structure Wurtzite, entraîne l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. Le ZnO possède ainsi une polarisation non nulle selon l'axe c, appelée polarisation spontanée, de valeur -0.05 C m^{-2} [56]. A cette polarisation spontanée, s'ajoute une polarisation piézoélectrique si le matériau est sous contrainte (voir figure I.12).

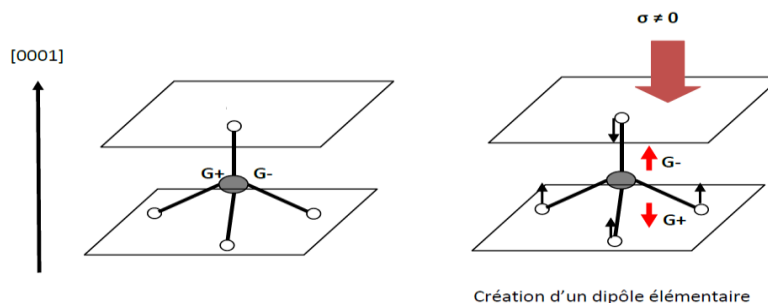


Figure I.12. Création d'un dipôle élémentaire induit par une contrainte mécanique suivant la direction [0001] de la phase hexagonale de ZnO [9].

D'autre part, étant donné que le cristal de ZnO est anisotrope, il cristallise suivant le groupe ponctuel cristallographique 6mm (phase hexagonale). Il possède donc un axe de rotation direct d'ordre 6 (une rotation d'angle $2\pi/6$ autour de l'axe c) et la notation "mm" indique qu'il y a deux familles de miroir qui complètent la symétrie du cristal. L'appartenance à ce groupe ponctuel permet de réduire le nombre de composantes du tenseur du coefficient de piézoélectricité à 5 non nulles. Le tenseur devient [57] :

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{32} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{24} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (I.4)$$

Deux composantes de ce coefficient sont particulièrement retenues et souvent utilisées comme facteurs de qualité de la piézoélectricité d'un matériau [58]:

- d_{31} : la constante transversale qui traduit la polarisation générée dans une direction perpendiculaire à celle de la contrainte appliquée.
- d_{33} : la constante longitudinale qui traduit la polarisation développée dans une direction identique à celle de la contrainte appliquée.

Le choix d'orientation préférentielle est importante car elle permet de prévoir quels types d'ondes acoustiques peuvent être générées avec la couche mince de matériau. Comme il est connu, la croissance de l'oxyde de zinc en couches minces fait apparaître des cristallites selon l'axe c (002) perpendiculaires au plan du substrat (voir Figure I.13), permettant seulement l'excitation en mode longitudinal [59].

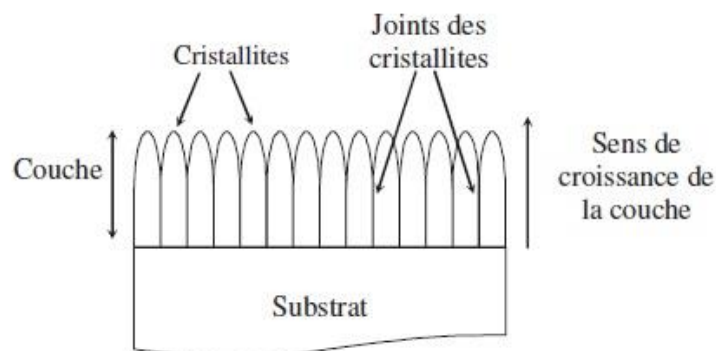


Figure I.13. Un exemple de la structure du ZnO en couches minces orientée perpendiculaire à la surface du substrat [60]

De nombreux chercheurs se sont focalisés sur ce point et ont étudié les paramètres qui déterminent l'orientation. Benramache et al [61] ont fait une étude comparative sur les couches minces nanocristallines de ZnO préparées par pulvérisation ultrasonore et par la méthode sol-

gel, ils ont montré que les films de ZnO conservent la structure hexagonale nanocristalline avec une orientation préférentielle (002) quel que soit la méthode de dépôt. De même Petersen et al [62] ont étudié les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO dopées à l'Eu réalisées par la technique sol-gel et la pulvérisation cathodique sur substrat Si de type (100). Ils ont observé que les films élaborés par procédé sol-gel sont polycristallins avec une orientation préférentielle suivant l'axe c tandis que les films réalisés par pulvérisation présentent une croissance fortement texturée le long de l'axe c. D'autre part, Chaitra et al [63] et Murkute et al [64] ont montré que la température de recuit permet d'améliorer la qualité cristalline de la couche de ZnO mais elle n'affecte pas l'orientation préférentielle. La nature du substrat a également un impact sur la qualité cristalline du ZnO: par exemple un film déposé sur un substrat de kapton montre une plus forte orientation de croissance privilégiée selon l'axe c (002) comparé à un film déposé sur un substrat en verre ou en silicium [65]. De plus Znaidi et al [66] ont étudié l'influence de la concentration du précurseur sur les propriétés structurales et optiques des couches minces d'oxyde de zinc, ils ont observé que tous les films déposés ont une structure hexagonale wurtzite ayant une orientation de croissance préférentielle le long du plan (002). Alors que Sindhu et al [67] ont montré que quel que soit la concentration du précurseur les films de ZnO se comportent comme l'état massif avec une orientation suivant le plan (101). Pour finir Morinaga et al [68] ont suggéré que l'orientation préférentielle des cristallites formant une couche mince est liée à la minimisation de l'énergie libre de surface de chaque plan cristallin, de ce fait les films croissent pour minimiser leur énergie libre de surface. En tenant compte de cette théorie, les couches minces de ZnO croissent facilement suivant l'axe c. La valeur de l'énergie de surface du plan (002) étant de 0.099 eV [69].

En fait, la tendance le long de l'axe c dans ZnO est l'un des problèmes majeurs, qui empêchent de développer des films ZnO à propriétés piézoélectriques. C'est autour de cette perspective que s'inscrit notre travail dans lequel nous projetons de développer des transducteurs acoustiques à base de ZnO. Pour améliorer les performances du transducteur, nous devons faire croître ZnO le long d'autres orientations afin d'exciter le mode transversal.

VI.4 Différent type de défauts dans ZnO

La fabrication des matériaux est un processus qui met en jeu une diversité de paramètres qui doivent être tous bien contrôlés pour aboutir à la synthèse des matériaux parfaits. En pratique, le contrôle de tous les paramètres est impossible, et par conséquent les défauts et les impuretés introduits de façon non intentionnelle doivent exister. Ces défauts ont un effet très important sur les propriétés des matériaux. Ils peuvent introduire des niveaux d'énergies supplémentaires dans la bande interdite, et peuvent aussi être donneurs ou accepteurs. La maîtrise du rôle des défauts et de leurs effets sur les propriétés du matériau reste toujours un champ d'études très vaste aussi bien sur le plan théorique que sur le plan expérimental.

Ces défauts peuvent être extrinsèques réalisés par l'introduction des impuretés qui se placent dans un site de substitution et donnent deux comportements électriques différents accepteurs et donneurs, et les défauts intrinsèques sont les lacunes et les interstitiels qui introduisent des niveaux d'énergies dans la bande interdite. Parmi ces défauts on peut citer :

- Les lacunes, lorsqu'un atome est éjecté de son site cristallin. Il existe ainsi la lacune d'oxygène (V_O) [70] et la lacune de zinc (V_{Zn}) [71].
- Les interstitiels, quand un atome occupe un site différent de celui attribué originalement : interstitiel d'oxygène (O_i) [72] et interstitiel de zinc (Zn_i) [73].
- Les antisites, si un atome d'oxygène (ou Zinc) occupe l'emplacement d'un atome de Zinc (ou oxygène) : Zn_O et O_{Zn} [74].

Les défauts dans la bande interdite sont classés en deux : défauts dits « profonds », dont les niveaux énergétiques sont implantés à quelques centaines de meV ou quelques eV des bandes de valence et de conduction, des défauts dits « peu profond » situés eux à quelques dizaines de meV de ces mêmes bandes [75]. La figure I.14 donne une présentation de la position de ces défauts dans la bande interdite.

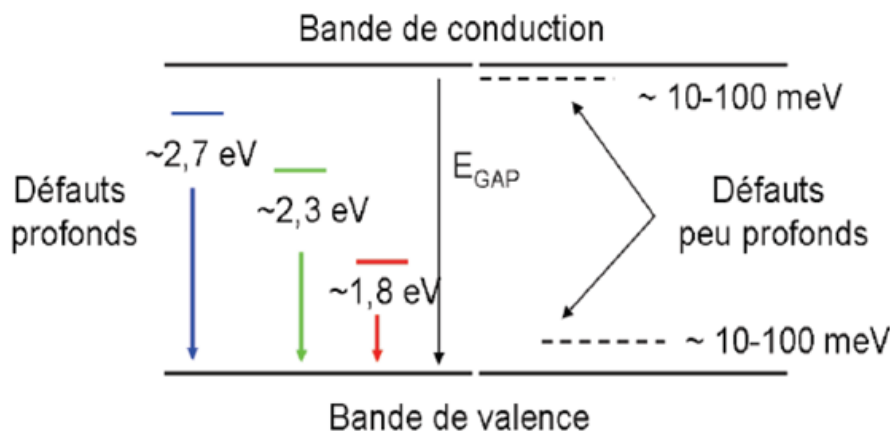


Figure I.14. Représentation schématique des défauts profonds et peu profonds dans la bande interdite [75]

VI.5 Dopage dans ZnO

Deux types de dopage ont été cités dans la littérature : type n et type p. Les semi-conducteurs à large bande interdite tel ZnO sont dopés facilement de type n contrairement au dopage du type p qui reste difficilement à l'obtenir.

a. Dopage type n

Le ZnO avec sa structure wurtzite est naturellement un semi-conducteur de type n suite à une déviation à la stœchiométrie due à la présence de défauts intrinsèques tels les lacunes de l'oxygène (V_o) et le Zn en sites interstitiels (Zn_i).

Le dopage du type n de l'oxyde de zinc s'effectue en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers [76]. Dans ce type de dopage, l'introduction d'atomes donneurs d'électrons conduit à un pseudo-niveau d'énergie apparaissant directement au-dessous de la bande de conduction (voir Figure I.15). De ce fait, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans un semi-conducteur intrinsèque.

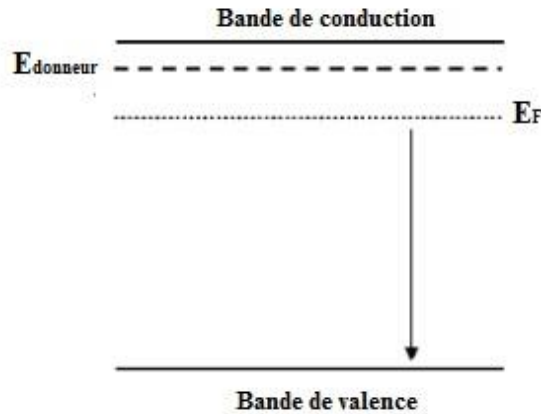


Figure I.15. Semi-conducteur dopé n

b. Dopage type p

Comme il a été déjà mentionné, il est difficile d'aboutir à un dopage de type p pour semi-conducteurs à large gap. Cette difficulté peut être le résultat de plusieurs facteurs. Il est bien connu que l'oxygène interstitiel O_i et le zinc libre V_{zn} sont définis comme étant les accepteurs dans le ZnO, et que ces accepteurs peuvent prendre la place des dopants [78]. La faible solubilité du dopant dans la matrice du matériau peut être une autre possibilité.

Dans le dopage type p, l'entrée d'atomes accepteurs d'électrons conduit à l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence (voir Figure I.16). Ainsi, l'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence [79].

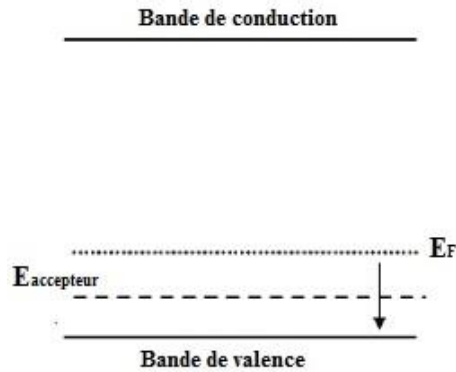


Figure I.16. Semi-conducteur dopé p

VI.6 Applications de ZnO

Les applications de l'oxyde de zinc sont multiples. Pendant de nombreuses années il est utilisé comme additif chimique dans l'industrie du caoutchouc, des céramiques, de la peinture, ou des lubrifiants. Il s'agit d'un matériau biocompatible ce qui lui vaut de pouvoir entrer dans la composition de médicaments et de nombreux produits cosmétiques. Actuellement son utilisation est en revanche accrue dans certaines voies de recherches telles en piézoélectricité,

optoélectroniques et en électronique de spin. On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui.

a. Capteur de pression

En raison de leurs propriétés piézoélectriques, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteur de pression.

La piézoélectricité est un processus physique réversible et on distingue : L'effet piézoélectrique direct où, sous l'action d'une déformation mécanique le matériau voit sa polarisation électrique variée. Ainsi, en appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, il apparaît une d.d.p proportionnelle à la force appliquée. Ceci, permet de mesurer des grandeurs physiques telles que : l'accélération, la pression...etc. Nous avons alors un capteur piézoélectrique [80].

Nous montrons dans la Figure I.17, un exemple de dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO.

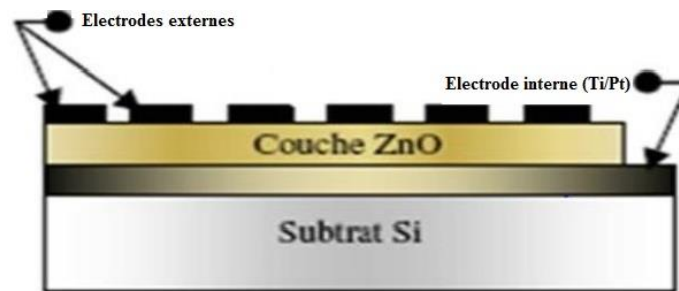


Figure I.17. Un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO [81].

b. La spintronique

La spintronique est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe. Depuis la découverte de la magnétorésistance Géante (GMR) en 1988, la spintronique débouche actuellement sur des applications importantes, la plus connue étant l'utilisation à la lecture des disques durs [83].

Les matériaux fortement polarisés en spin utilisés sont synthétisés en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques. On obtient ainsi des oxydes magnétiques dilués "Diluted Magnetic Semiconductor (DMS)". Parmi ceux utilisés, on peut citer le TiO_2 dopé Co ou le ZnO dopé Co. Le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante [84]. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante est concrétisée, cela ouvrira la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique (spintronic). Ces applications couvrent presque tous les domaines tels que : l'informatique pour les mémoires magnétique du genre MRAM, la supraconductivité (les trains à sustentation magnétique), l'électronique (les transistors à effet de champs magnétique) et aussi bien la médecine (la détection des cellules cancéreuses dans le corps humain).

La Figure I.18 présente un exemple de transistor SFET réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé.

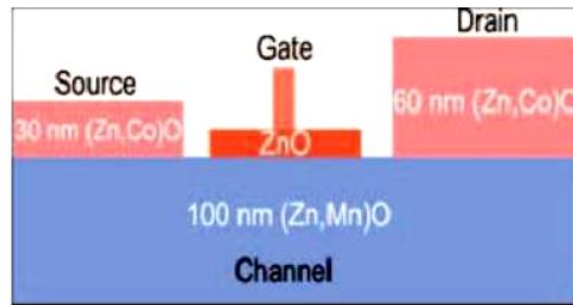


Figure I.18. Représentation schématique d'un transistor de spin à effet de champ réalisé à partir d'oxyde de zinc dopé [83]

c. Cellules solaires

La plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de silicium. Alors, les recherches s'orientaient vers l'utilisation de multiples nouveaux matériaux moins coûteux, comme l'oxyde de zinc (ZnO). Associé à un colorant collectant la lumière visible et un électrolyte, le ZnO peut être utilisé dans la formation de cellules photovoltaïques relativement peu coûteuses appelées cellules de Grätzel (en anglais : Dye Sensitized Solar Cells). Ce type de cellule utilise le plus souvent le dioxyde de titane (TiO_2), mais l'incorporation du ZnO a présenté certains avantages :

- Une transmission entre 380 et 520 nm.
- Une réduction des pertes par réflexion.

On peut citer comme exemple de cellules solaires utilisant le ZnO, la cellule Cu (In, Ga) Se_2 connus sous le nom de CIGS. La structure de base d'une cellule solaire à couche mince CIGS (Cu (In, Ga) Se_2) est illustrée par la Figure I.19. Le substrat est un verre de silicate sodocalcique de 1 à 3 mm d'épaisseur, recouvert sur un côté de molybdène (Mo) qui sert de contact arrière métallique. L'hétérojonction est formée entre les semi-conducteurs CIGS et le ZnO avec une fine couche d'interface constituée de CdS et du ZnO. Le CIGS possède un dopage de type p provenant de défauts intrinsèques, alors que le ZnO est de type n dû à l'incorporation d'aluminium (Al). Ce dopage asymétrique est à l'origine de la région de charge d'espace, qui s'étend davantage dans le CIGS que dans le ZnO.

La couche de CIGS possède une énergie de bande interdite de 1.02 eV (CuInSe_2) ou de 1.65 eV (CuGaSe_2), et joue le rôle d'absorbeur. Le choix de semi-conducteurs ayant des énergies de gap élevées : ZnO ($E_g=3.2$ eV) et CdS ($E_g=2.4$ eV), permettent de minimiser l'absorption dans les couches supérieures, appelées fenêtres. Le ZnO dopé sert également comme contact supérieur pour collecter le courant.

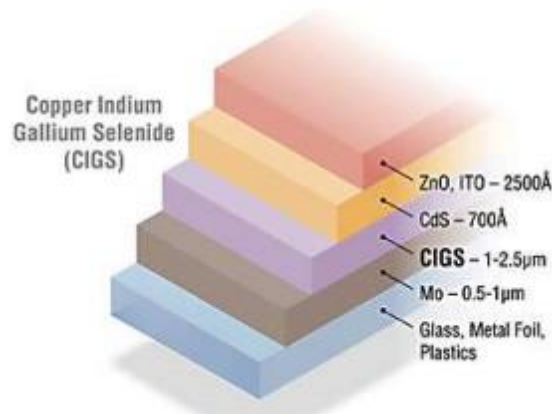


Figure I.19. Structure d'une cellule CIGS [85].

VII Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté, dans un premier temps, un aperçu sur la piézoélectricité, les transducteurs ainsi que les différents modes de propagation des ondes acoustiques. Dans un second temps, nous avons fait un zoom sur le principe de base du fonctionnement de cellule solaire. Finalement, une étude bibliographique générale sur l'oxyde de zinc (ZnO) nous permis d'une part de donner, une présentation de ses propriétés structurales, électriques, optiques, piézoélectrique ainsi que chimiques et catalytiques, afin de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de ce matériau dans certains domaines. Et d'autre part de présenter les différentes applications potentielles de ce matériau.

Nous allons aborder dans le chapitre suivant les techniques d'élaborations et les méthodes de caractérisations des échantillons de ZnO.

Chapitre II : Techniques d'élaborations et méthodes de caractérisation

I Introduction

La fabrication des échantillons efficaces et compétitifs nécessite le développement des techniques d'élaborations et méthodes de caractérisations de plus en plus fiables et simples dans leur mise en œuvre.

Dans ce chapitre, nous verrons dans une première partie un bref historique sur les techniques de synthèse des nanoparticules, puis nous décrirons la voie sol-gel comme technique de synthèse chimique, nous avons également donné une description qualitative sur les couches minces et les différentes techniques de dépôts de ces derniers. La deuxième partie est consacrée à la description des conditions expérimentales selon lesquelles ce travail de thèse s'est déroulé. La dernière partie aborde sur les différentes méthodes d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation de ces échantillons.

II Techniques d'élaborations

II.1 Synthèse de ZnO nanoparticules

II.1.1 Notions sur les nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes conduisant à un nano-objet dont les dimensions sont réduites à l'échelle nanométrique. Sa taille peut être estimée entre 1-100 nm [86]. Elles se présentent sous la forme de poudres, de gel ou de solutions et leur intérêt réside dans leur taille qui leur confère des propriétés inédites. Une évolution des propriétés des matériaux peut être observée pour des dimensions nanométriques inférieures à 50 nm.

II.1.2 Procédés de synthèse

La synthèse des nanoparticules s'effectue aujourd'hui par deux principales approches résumées sur la figure II.1, il s'agit de l'approche dite « ascendante » (en anglais bottom-up) et de l'approche dite « descendante » (top-down). Ci-après, une brève description des différentes méthodes et approches adoptées à cet effet.

- L'approche « descendante » consiste à transformer un matériau massif en petites particules de taille nanométrique. Dans ce cas, les nanoparticules sont principalement fabriquées par réduction de taille des fragments de métaux ou d'oxydes métalliques. Cette approche induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques comme le broyage à haute énergie qu'est l'une des principales techniques utilisées dans cette approche actuellement [87].
- L'approche « ascendante » vis à construire atome par atome ou molécule par molécule une structure nanoparticulaire. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise et contrôlée, permettant de réaliser des nanostructures simples ou élaborées. En général, dans cette approche, on distingue deux catégories de réactions : les réactions de réduction et de décomposition qui peuvent avoir lieu en phase gazeuse, liquide ou solide. Les procédés d'élaboration des nanomatériaux par approche « bottom-up » reposent de façon générale sur des voies de transformation physique et chimique. La voie physique repose sur des procédés d'évaporation par chauffage, pulvérisation plasma,

pyrolyse au laser... et puis condensation sous forme de nanoparticules. Alors que, la voie chimique met en jeu des réactions chimiques produisant une précipitation d'une phase solide sous forme de nanoparticules comme la méthode sol-gel, dont le principe est détaillé ci-après, est celle que nous avons utilisée pour la synthèse des NPs de ZnO.

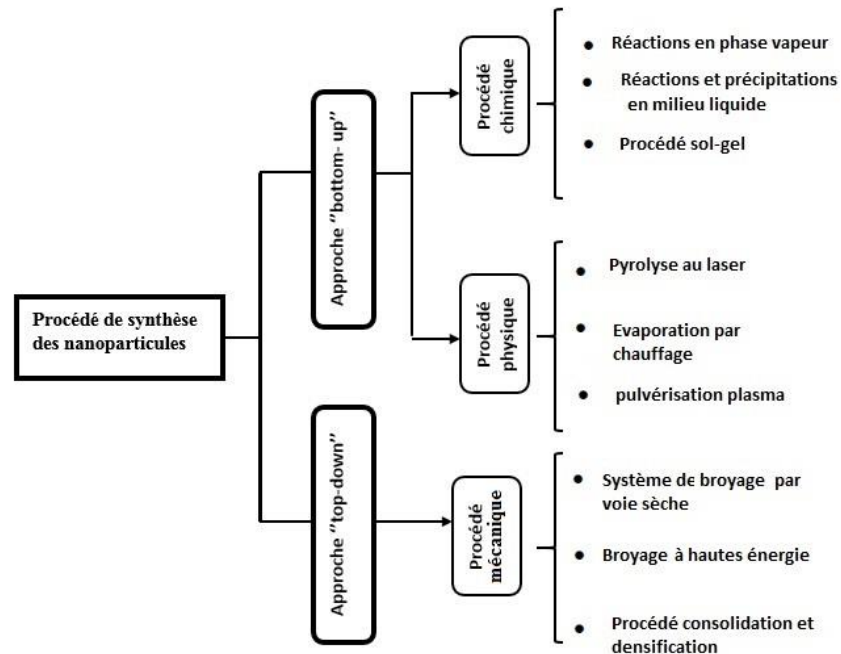


Figure II.1. Procédés de synthèse des nanoparticules avec les deux approches

II.2 La méthode Sol-gel

II.2.1. Généralités

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », est l'une des voies chimiques la plus adéquate pour la synthèse des matériaux type oxydes métalliques tels que les verres et les céramiques. Ce procédé est connu depuis plus de 160 ans à la faveur des travaux du chimiste Ebelmen qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium [88].

La méthode sol-gel consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment des "gels", à partir des "sols", d'où le nom du procédé. Le principe de base de cette méthode repose sur la transformation d'une solution en phase liquide (à base de précurseurs) en un solide par une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, d'où le terme de chimie douce [89].

D'une manière générale, deux voies principales sont possibles pour la synthèse sol gel l'une met en jeu la réaction de sels métalliques en solution aqueuse : c'est la voie inorganique ou colloïdale alors que l'autre se réalise en milieu organique : c'est la voie métallo-organique ou polymérique.

La voie colloïdale est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Cependant, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques. Par contre, la voie polymérique est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [90].

II.2.2. Mécanismes réactionnels

Le mécanisme chimique à la base du procédé sol gel se décompose en deux étapes : i) L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation ; ii) La condensation qui est l'étape de croissance des chaînes [91].

a. L'hydrolyse

L'hydrolyse est une réaction chimique où un groupe OH est attaché à un atome de métal pour produire une liaison M-OH et peut s'écrire comme suit :



Où

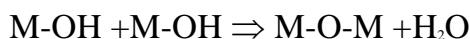
M : un métal

R : un groupement organique alkyle de formule C_nH_{2n+1} .

Il s'agit d'une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique. 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. La solution ainsi obtenue est appelée sol.

b. La condensation

Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M. La réaction peut s'écrire de la façon suivante :



A la fin de la transformation, chaque atome d'oxygène devient un pont connectant deux atomes de métal et un réseau d'oxyde se forme. De même que l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel.

II.2.3. La transition sol-gel

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, la solution passe de l'état liquide (sol) à l'état infiniment visqueux (gel), ce passage est généralement appelée la transition sol-gel (gélification) [92].

Dans le sol, les particules solides réagissent chimiquement entre elles jusqu'à la formation d'un réseau tridimensionnel. Le gel ainsi formé peut être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée incluse dans une phase liquide (Figure II.2).

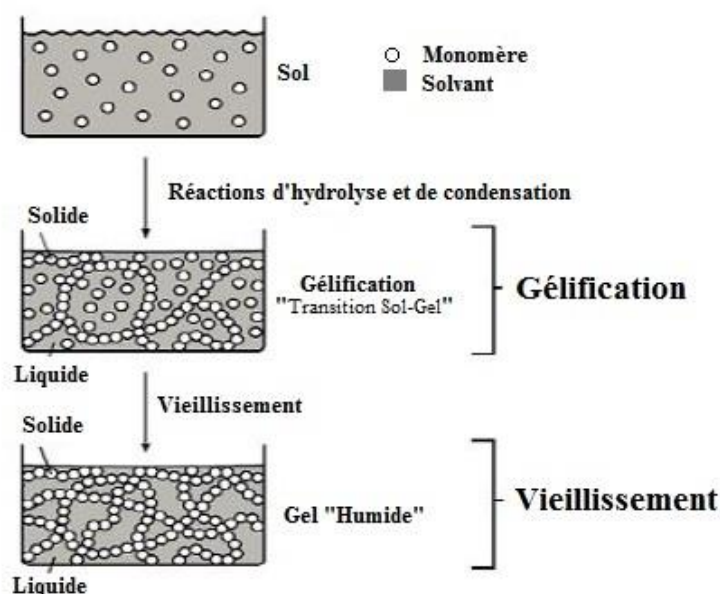


Figure II.2. Principales étapes de formation des gels [93]

II.2.4. Vieillissement des gels

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel; le réseau continu à évoluer car le gel contient encore une fraction non négligeable de groupements réactifs, et les chaînes sont encore flexibles. L'ensemble de processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Trois processus peuvent se produire au cours du vieillissement [94]: i) le renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons, c'est le processus de polymérisation ; ii) le mûrissement c'est le processus de dissolution et de reprécipitation; iii) la synérèse qui est le phénomène de rétrécissement volumique du gel résultant de la poursuite des réactions avec expulsion du solvant.

II.2.5. Séchage des gels

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par de l'air, en tentant de garder au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé [95].

Plusieurs types de séchages sont possibles, les deux principaux sont :

- ☞ Séchage classique (évaporation normale) qui donne un xérogel.
- ☞ Séchage supercritique qui donne un aérogel.

a. Séchage classique

Au cours de ce séchage, le solvant s'évapore du gel à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit obtenu dans ces conditions est appelé un «xérogel ». Lors de ce séchage, il est important que le solvant s'évapore très

lentement car le séchage évaporatif a la caractéristique principale de générer une fissuration du matériau lors de l'évaporation des solvants [96].

b. Séchage supercritique

Au cours de ce séchage, le solvant s'évacue dans des conditions précises et contrôlées ce qui conduit à la formation d'un aérogel. Le matériau obtenu est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible, de plus la structure du réseau du gel est conservée. Lors de cette méthode, il est obligé à travailler avec des températures et des pressions élevées [97].

II.2.6. Avantages du procédé sol-gel

L'élaboration des matériaux oxydes peut se faire par plusieurs méthodes de synthèse, mais la méthode sol gel reste un choix intéressant pour plusieurs raisons. En effet, ce procédé permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations telles que des poudres de taille uniforme, des monolithes, des fibres et, bien entendu, des films ou couches minces (Figure II.3). Il présente, aussi, l'avantage d'être peu coûteux et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [98,99]. En outre, Cette méthode permet d'introduire des dopants à partir de précurseurs organométalliques ou de sels inorganiques [100]. D'autre part, comme il est connu les propriétés des couches dépendent fortement de la méthode de préparation, le procédé sol-gel portent à ce niveau des avantages nombreux : une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution, un contrôle facile de l'épaisseur et une capacité à produire des revêtements de formes complexes [101].

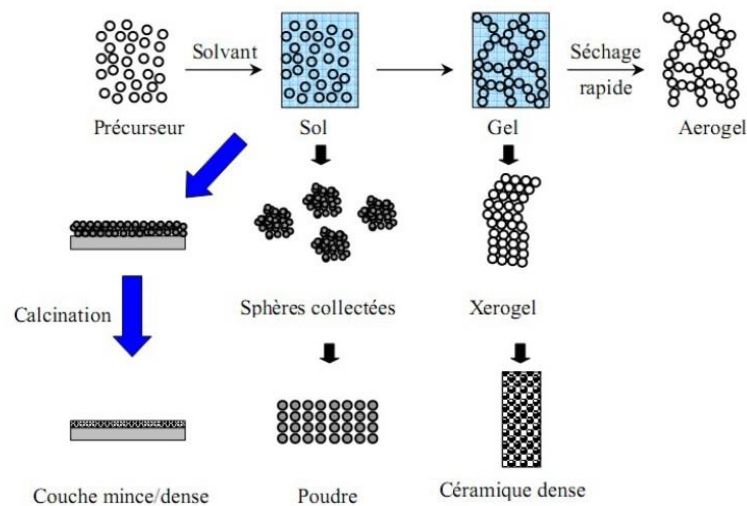


Figure II.3. Les diverses possibilités offerts par la méthode sol-gel [102]

II.3 Elaborations des couches minces

II.3.1 Notion de couche mince

Une couche mince est par définition une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat", dont l'épaisseur peut varier de quelques couches d'atomes à une

dizaine de micromètres. L'épaisseur est une caractéristique essentielle dans les propriétés de la couche [103].

II.3.2 Techniques de dépôts des couches minces

Le choix de la méthode de dépôt est essentiellement conditionné par la qualité recherchée et l'usage des films réalisés. Dans un premier temps, il faut vérifier avec quelle technique on pourra synthétiser le matériau à déposer. Les facteurs qui conditionnent le choix de la technique sont [104-108]:

- ❖ 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.
- ❖ L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- ❖ La reproductibilité et le coût de réalisation.

En effet, une grande variété de techniques de dépôt peut être utilisée influençant différemment les propriétés des films. Ces techniques peuvent être divisées en deux catégories basées sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure II.4).

Les procédés physiques incluent l'ablation laser, la pulvérisation Cathodique "Sputtering", et l'épitaxie par jet moléculaire. Ces procédés présentent beaucoup d'avantages par exemple, les films sont denses, le processus de dépôt est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution. Alors que les principaux avantages des procédés chimique sont de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Parmi les plus classiques ou les plus intéressantes on peut citer : spray pyrolyse, électrochimie et la méthode sol-gel. Dans ce travail, les films ZnO ont été préparés par La synthèse sol-gel spin coating.

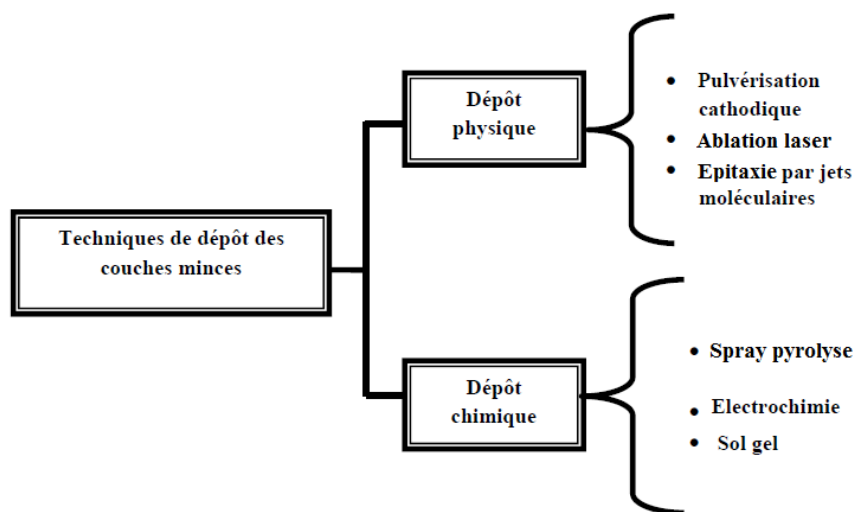


Figure II.4. Techniques de dépôt des couches minces

II.3.3 Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel

Plusieurs procédés ont été développés pour le dépôt des couches minces sur une grande variété de substrats. Parmi ces procédés deux permettent de réaliser des films avec épaisseur contrôlée, il s'agit du trempage-retrait ou « dip-coating » et de la centrifugation ou « spin-coating ».

a. Dip-coating

La méthode de dip-coating est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet de déposer des films très homogènes sur des substrats de grandes surfaces, des deux côtés du substrat et en une seule opération. De plus, elle permet d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur [109].

Le principe de cette méthode est assez simple. Il repose sur le trempage d'un substrat qui est soigneusement lavé et séché, dans une solution de déposition. Et ensuite retiré dans des conditions très constatées et stables (vitesse constante, température ambiante) afin d'avoir une épaisseur de film contrôlée et homogène. Lors de la remontée, une partie de liquide reste à la surface sur le substrat et se solidifie rapidement en un film uniforme et très poreux, suite à l'évaporation du solvant et à la réaction de polycondensation (Figure II.5), ensuite, la couche déposée est introduite dans un four où la température augmente jusqu'à une température correspondante à l'oxyde. Les réactions chimiques continuent d'avoir lieu dans cette étape.

L'épaisseur des couches déposée dépend de différents paramètres [110]:

- ☞ la viscosité du sol,
- ☞ la vitesse de retrait,
- ☞ la concentration de la solution,
- ☞ la pression,
- ☞ la tension superficielle de la solution.

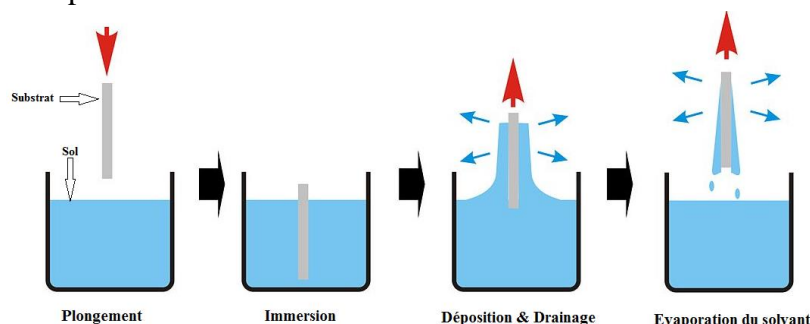


Figure II.5. Schéma du principe de dépôt de la couche mince par dip coating [111]

b. Spin-coating

Le spin-coating ou centrifugation est la technique utilisée dans ce travail. En effet, elle consiste à appliquer un sol de précurseur sur un des côtés d'un substrat en rotation. L'avantage majeur de ce procédé réside dans la facilité de mise en œuvre, pour des investissements modérés

[112]. L'autre intérêt est qu'elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 [113].

Les quatre étapes de la réalisation d'un dépôt par spin coating sont schématisées sur la Figure II.6 [114,115]:

1) Dépôt de la couche :

Cette étape consiste à verser la solution contenant le matériau à déposer dans le centre du substrat monocristallin (silicium) ou amorphe (verre). Le substrat peut être fixé ou tourné de manière appropriée dans le but d'étaler le produit sur la surface du substrat. Typiquement, la quantité versée sur ce dernier est de quelques gouttes, mais il est important de s'assurer que la quantité de sol versé est suffisante pour couvrir toute la surface du substrat et ensuite éviter la présence de zones non polies du matériau.

2) Phase d'accélération :

La deuxième étape consiste à accélérer le substrat en rotation (rotation) à la vitesse de rotation finale souhaitée (habituellement entre 300 et 4 000 tr / min). Il se caractérise par l'expulsion de la solution de la surface vers l'extérieur par un mouvement circulaire. Initialement, la solution est lentement étalée, puis la force centrifuge générée par la rotation du substrat fait en sorte que le liquide diffuse radialement vers l'extérieur et recouvre l'ensemble du substrat.

Lorsque le substrat atteint la vitesse finale souhaitée, la couche devient très mince et les forces de viscosité équilibrent complètement les forces centrifuges.

3) Rotation à vitesse constante

Dans la troisième étape, le substrat tourne à une vitesse constante et les forces visqueuses de la solution dominent le comportement d'affinement de la couche liquide (expulsant l'excès de liquide sous la forme de gouttelettes). Le film liquide s'homogénéise en épaisseur et l'excès de liquide est évacué du substrat par la force centrifuge. En effet, ce dernier agit sur l'écoulement de la solution amincissant celle-ci jusqu'au point où suffisamment de solvant est évaporé et la viscosité augmente à un niveau où l'écoulement cesse.

4) Evaporation :

Dans cette dernière étape, le substrat tourne à basse vitesse, et l'évaporation du solvant domine le comportement mince de la couche. L'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation conduisant à une formation de film gélifié. A ce stade, la solution est gelée sur place et l'effet de la viscosité sur l'écoulement de la solution devient négligeable.

- ☞ facteurs liés au dispositif de centrifugation : plus la vitesse angulaire, l'accélération ou le temps de rotation sont élevés, plus l'épaisseur du film mince diminue;
- ☞ facteurs liés au composé déposé : plus le volume, la concentration ou la viscosité de la solution déposée sont élevées, plus la couche est épaisse.

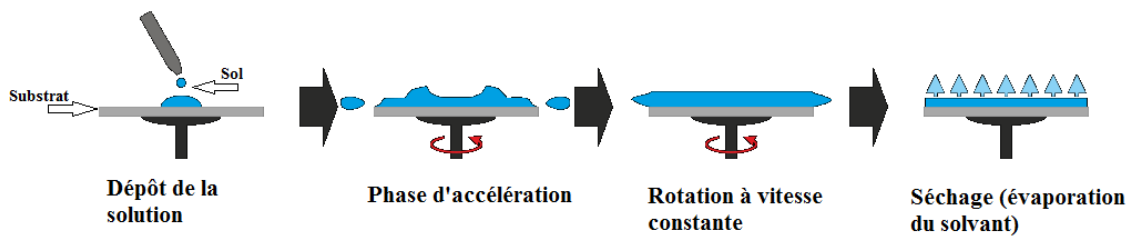


Figure II.6. Les quatre étapes du dépôt par spin coating [116]

II.3.4 Traitement thermique des couches minces

L'étape du dépôt des couches minces est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit (voir la Figure II.7). Le but du séchage est d'éliminer de manière significative tout le solvant. Après séchage, le gel est subit un recuit thermique pour le transformer en un film cristallisé et dense.

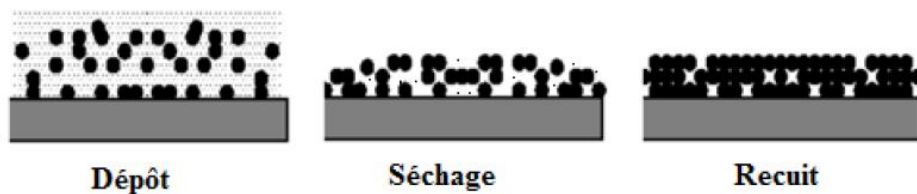


Figure II.7. Effet du traitement thermique sur la porosité des films minces [117].

a. Le séchage

Le séchage des couches déposées est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants restants par diffusion à travers les pores, par conséquent, c'est l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes (forces capillaires induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores) apparaissant lors du séchage (voir la Figure II.8) et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

Les forces capillaires sont données par la relation suivante [118]:

$$C_p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{II.1})$$

Où θ est l'angle de mouillage, γ la tension superficielle du sol et r le rayon des pores.

Lors du séchage, il existe deux facteurs qui rendent cette étape difficile:

- ☞ La présence des pores de dimensions nanométriques.
- ☞ La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles.

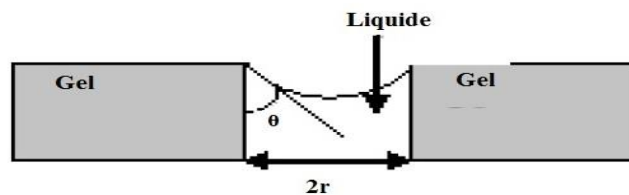


Figure II.8. Schéma de principe de l'apparition des contraintes pendant le séchage [118].

b. Recuit

La phase de recuit est séparée de celle de séchage, cette phase est essentielle à la formation du matériau. Généralement, le recuit permet d'une part l'élimination des espèces organiques résiduelles après séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation [119]. Ce n'est qu'après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer.

II.3.5 Mécanismes de croissance des couches minces

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, la formation d'une couche mince au niveau de la surface du substrat s'effectue par une combinaison de processus de Nucléation et de Croissance.

a. Nucléation

Les espèces de précurseurs qui atteignent le substrat sont physiquement absorbées par la surface de celui-ci. Initialement, ces espèces ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat et se déplacent autour de la surface. En conséquence, elles interagissent les unes avec les autres et forment des clusters, qui sont également appelés nuclei ou îlots, sont instables et ont tendance à devenir désordonnés. Ensuite, dans certaines conditions de dépôt, les clusters entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à se développer. Lorsqu'ils atteignent une taille critique, ces clusters ou îlots deviennent thermiquement stables et le seuil de nucléation est dépassé. Cette étape, qui voit la formation des îlots stables et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.

b. Croissance

La phase finale de la formation d'une couche mince est une étape de coalescence où les îlots commencent à s'assembler les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération est peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité des surfaces des espèces adsorbées.

Ces plus grands îlots continuent à croître, en laissant des canaux et des trous de faibles dimensions entre eux. La structure de la couche dans cette étape change en passant du type

discontinu au type poreux. Progressivement, la couche continue en remplissant les canaux et les trous.

Le processus de croissance d'une couche mince peut être divisé en trois modes [119,120] :

1. Mode Frank-van der Merwe :

Ce mode de croissance bidimensionnelle (2D), ou croissance couche par couche est obtenu quand le substrat et le film ont des paramètres de réseau voisins quand l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche et le substrat (figure II.9 a).

2. Mode Volmer-Weber :

Ce mode de croissance par îlots ou croissance tridimensionnelle (3D) (voir la figure II.9 b), est favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat. En conséquence, les atomes diffusent sur la surface et se regroupent en îlots pour former des couches continues de colonnes (3D).

3. Mode de Stranski-Krastanov :

Ce mode de croissance couche/ îlot est une combinaison des deux modes précédents qui commencent par la croissance 2D puis deviennent une croissance 3D.

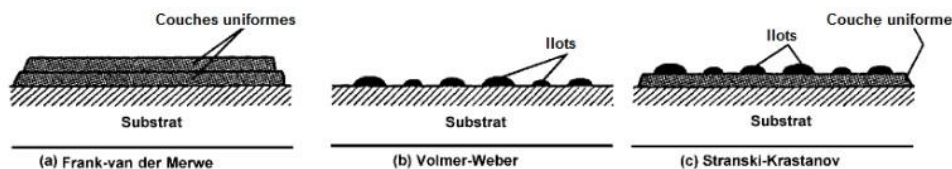


Figure II.9. Les trois modes de croissance des couches minces [120].

III Procédure expérimental

III.1 Elaboration des couches minces de ZnO

Les couches minces de ZnO sont élaborées par le procédé sol-gel. Nous avons opté pour la méthode spin coating pour le dépôt de nos couches, comme nous avons vu précédemment, cette méthode consiste en l'étalement de quelques gouttes versées au centre du substrat (verre ou silicium), par force centrifuge. Grâce à cette force due à la rotation par un « spineur » (ou tournette), le sol tend à recouvrir uniformément toute la surface du substrat. Le liquide en excès est poussé vers l'extérieur du support.

La figure ci-dessous (Figures II. 10) représente schématiquement les étapes suivies pour la préparation de nos films non dopés et dopés par le procédé sol-gel tel que développé pour ce travail.

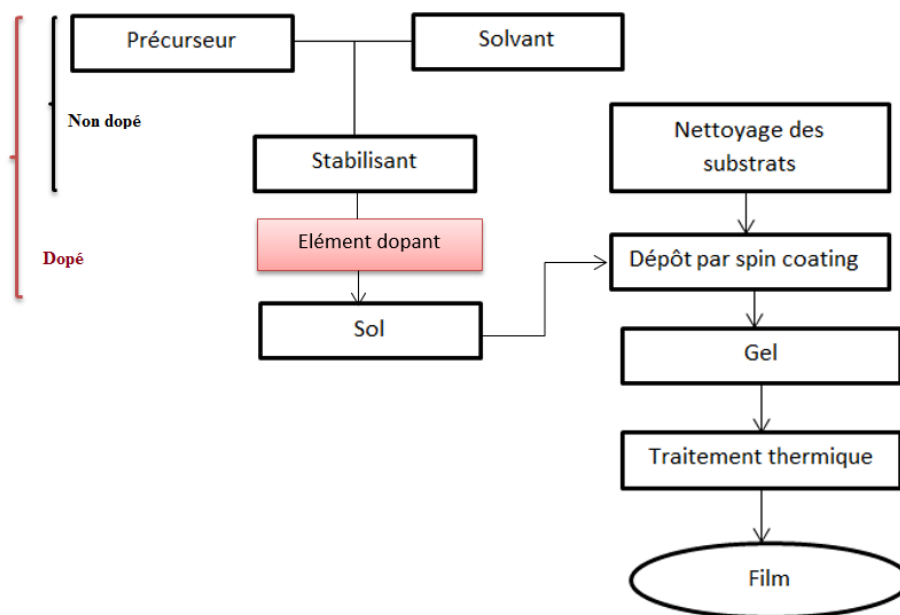


Figure II.10. Schéma représentatif du mode de fabrication de nos couches minces non dopées et dopées par spin coating.

Avant la préparation de nos échantillons, nous avons tenu fixe les paramètres suivants (Tableau II.1)

Tableau II.1. Différents paramètres fixée pour la préparation de nos échantillons

| Paramètre de préparation du sol | Condition de préparation | Paramètre de dépôt | Condition de dépôt |
|---------------------------------|--------------------------|--------------------|-------------------------|
| Température de mélange | 60°C | Spin coating | 3000 tr/min pendant 30s |
| Temps de réaction | 2h | Séchage | 200°C pendant 10 min |
| Précurseur | Acétate de Zinc | Nombre de couche | 5 |
| Stabilisant | MonoEthanolAmine (MEA) | | |
| pH | 6-7 | | |

III.1.1 Préparation des substrats

a. Choix du substrat de dépôt

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer [121]. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le deuxième couple, la première

caractéristique à vérifier est que la composition chimique du substrat ne doit pas provoquer de contamination de la couche mince déposée par la diffusion d'espèces chimiques pendant les recuits post-dépôt.

Dans le cadre de ce travail, deux types de substrats ont été utilisés :

- **Verre**

Le choix du verre est dû à des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible. Le type de verre utilisé, c'est des simples lames de microscope (ISOLAB : ISO Norm 8037/I), d'une épaisseur de l'ordre de 1 mm.

- **Silicium**

Afin d'étudier l'évolution de l'orientation cristalline des films d'oxyde de zinc et d'améliorer l'interface entre films et substrats, un autre type de substrat a été utilisé, des substrats semi-conducteurs (silicium orientés (100), d'épaisseur de 1mm).

b. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. 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 :

- L'isopropanol à chaud plus les Ultra-sons
- l'acétone aux US
- L'éthanol à chaud plus US

Ensuite, séchés sous une température de 100°C avant d'être stockés soigneusement dans une étuve.

III.1.2 Préparation du sol

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à élaborer des couches minces de ZnO dopé et non dopé. Nous nous limiterons donc à la description de ces deux solutions, les solutions des dépôts sont mélangées à l'aide d'un agitateur magnétique sous différents paramètres de synthèse

L'ensemble des réactifs utilisés lors des élaborations est présenté dans le tableau [II.2](#).

Tableau II.2. Caractéristiques des différents réactifs utilisés.

| Produit | Formule chimique | Masse molaire (g/mol) | Pureté (%) | Utilisation |
|---------------------------|------------------------------|--------------------------|------------|-------------|
| Acétate de Zinc dihydraté | $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ | 219.51 | 98 | Précurseur |
| 2-propanol (Isopropanol) | $(CH_3)_2CHOH$ | 60.10 | 99.9 | Solvant |
| 1-propanol | C_3H_8O | 60.09502 | 96 | Solvant |
| Ethanol | C_2H_5OH | 46.08 | 99.7 | Solvant |
| MonoEthanolAmine (MEA) | $H_2NCH_2CH_2OH$ | 61.08 | 99.5 | Stabilisant |
| Nitrate de lithium | $LiNO_3$ | 68,946 | 99.5 | Dopant |
| Acétate de sodium | $C_2H_3NaO_2$ | 82,0338 | 99 | Dopant |
| Nitrate d'argent | $AgNO_3$ | 169,87 | 99 | Dopant |
| Chlorure de césium | $CsCl$ | 168,36 | 99.9 | Dopant |
| Acétate de nickel (II) | $Ni (CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ | 176.78 | 98 | Dopant |
| Acétate de cuivre(II) | $Cu (CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ | 181,63 | 99 | Dopant |
| Chlorure de fer (II) | $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ | 162,204 | - | Dopant |
| Nitrate d'aluminium | $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 212,996 | - | Dopant |

a. ZnO non dopé

La solution de précurseur (sol) conduisant au dépôt de couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) est obtenue par dissolution d'acétate de Zinc dihydrate : $Zn (CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$.

Tout d'abord, l'acétate de zinc à la concentration choisie est dissous dans le solvant à température ambiante. Ensuite, la solution est chauffée à 60 °C pendant une heure avant d'ajouter le MEA goutte à goutte. Le rapport molaire MEA et l'acétate de zinc (r) varie de 0,5 à 2. Une solution claire et homogène est obtenue après une heure de réaction.

Dans notre travail nous avons étudié l'effet de :

- la concentration du précurseur en préparant des sols à 0.5, 0.7 et 1 mol/l.
- La température de recuit pour une concentration en Zn fixée à 1 mol/l,
- Le solvant et le rapport molaire du stabilisant où la concentration en Zn est fixée à 0.5 mol/l.

b. ZnO dopé

Dans ce travail, nous nous intéressons au dopage des couches minces de ZnO par différentes catégorie de dopants (monovalent (X^+), bivalent (X^{2+}) et trivalent (X^{3+})) par sol-gel. Tout d'abord, nous avons préparé une solution à 0.5 M en dissolvant de l'acétate de zinc déshydraté dans un mélange d'isopropanol et de solution de MEA en respectant le rapport molaire MEA / acétate de zinc 1:1, puis nous avons ajouté le dopant à des concentrations de 1, 5 et 10 %. Tous les sols préparés ont été maintenus sous agitation magnétique continue à 60°C pendant 2 h.

III.1.3 Dépôts des couches

Après la préparation des substrats et des solutions, vient l'étape de dépôt. Les films ZnO ont été déposés sur des substrats en verre ou en silicium à l'aide d'un appareil de marque POLOS spin150 à 3000 tr / min pendant 30 s et ce, dans des conditions normales de température et de pression (voir Figure II.11).



Figure II.11. Technique de Spin-coating utilisée au cours de ce travail (Spin-coater type spin150)

III.1.4 Traitement thermique des couches minces

L'étape de dépôt est successivement suivie de deux autres processus thermiques : le séchage et le recuit. Ils sont nécessaires à l'obtention des films de bonne qualité.

a. Séchage des couches minces

Une fois déposées, les couches minces ont subi un séchage à 200°C pendant 15min, c'est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores (cf. chapitre III).

b. Recuit des couches minces

Généralement, les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Or toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin. Il faudrait donc

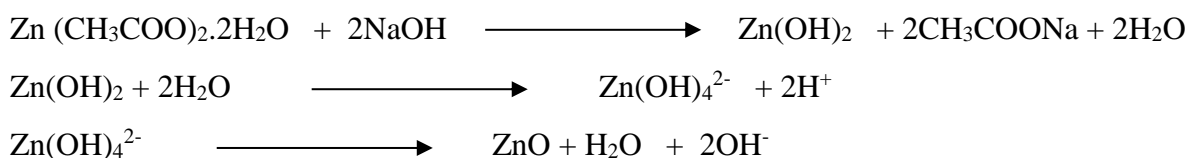
leur faire subir un recuit thermique approprié ; c'est pourquoi une étude approfondie de recuit a été réalisée au cours de ce travail afin d'obtenir les meilleures structures possibles.

Pour étudier l'effet de la température de recuit, nous avons utilisé un four horizontal dans des conditions atmosphériques normales et à des températures variant de 300 à 650°C. A la fin de ces synthèses, les échantillons sont maintenus à température ambiante.

III.2 Synthèse des nanoparticules de ZnO

Pour synthétiser les nanoparticules de ZnO, nous avons utilisé le procédé sol-gel sans additifs organiques supplémentaires ou traitement de recuit ultérieur. Les précurseurs utilisés, pour la synthèse de ces NPs, sont l'acétate de zinc dihydrate (AZDH) et l'hydroxyde de sodium (NaOH). L'eau ultra pure est le solvant souvent utilisé.

Les réactions chimiques mises en jeu sont les suivantes [122] :



a. Conditions d'élaboration des nanoparticules de ZnO

Dans cette étude, la quantité du précurseur de AZDH correspondante est dissoute dans 100 ml d'eau ultrapure sous agitation magnétique et sous chauffage pendant 1 heure; cette étape constitue l'hydrolyse (formation du sol). Ensuite, nous avons ajouté du NaOH sous contrôle de débit et une agitation magnétique lente, en respectant un rapport alcalin ($[\text{OH}^-] / [\text{Zn}^{2+}]$) de 2.5: 1. L'ajout de NaOH mène à la formation des particules collidales de couleur blanche ; c'est l'étape de condensation (formation du gel). Le mélange réactionnel est maintenu pendant 1 heure à une température sélectionnée (variation de 0 à 80 °C) puis refroidi jusqu'à température ambiante. Après cela, le précipité est filtré par centrifugation, lavé avec de l'eau ultrapure et séché par lyophilisation.

IV Méthodes de caractérisation

Après l'élaboration des échantillons, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, servant à observer l'influence des paramètres de dépôts et de les optimiser. À ces fins, ces échantillons obtenus ont été analysés par la diffraction des rayons X (**DRX**), microscopie électronique à balayage (**MEB**), microscope électronique en transmittance (**MET**), le spectrophotomètre (**UV-VIS**) et la spectroscopie de photoluminescence (**PL**).

L'ensemble de ces analyses sont effectuées aux laboratoires UATRS-CNRST à Rabat, Facultés des Sciences Rabat (FSR) et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand.

IV.1 Mesure structurale

V.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode destinée à caractériser les matériaux cristallins. Outre l'identification des structures, des phases, des orientations préférentielles du cristal, elle permet aussi de mesurer les paramètres de maille, la taille des cristallites ainsi que d'examiner l'état de contrainte des dépôts.

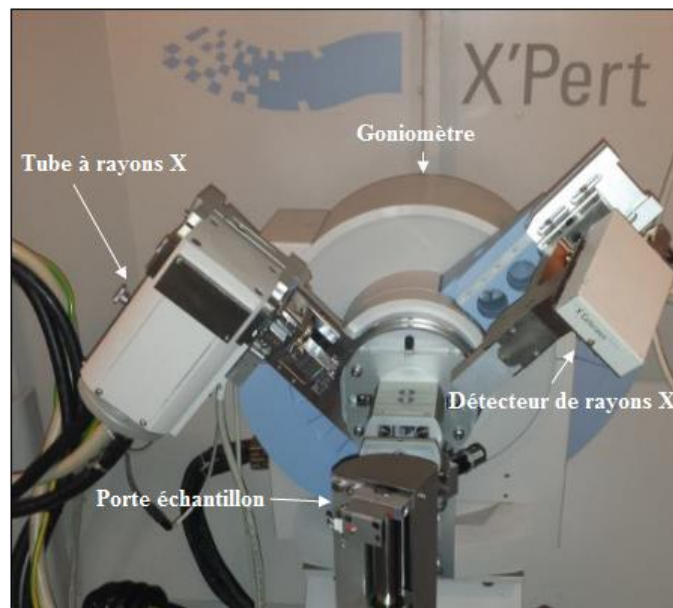


Figure II.12. Le diffractomètre de rayons X utilisé lors de marque Panalytical X'Pert Pro avec le rayonnement Cu-K α (45 KV, 40 mA) fonctionnant dans la géométrie de Bragg-Brentano ($\theta - \theta$).

a. Principe de fonctionnement

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'indice du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré sur la figure II.13 faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurée par le détecteur,

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg qui est définie par la relation:

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

Où n représente l'ordre de diffraction, d_{hkl} la distance interréticulaire, λ la longueur d'onde des photons X

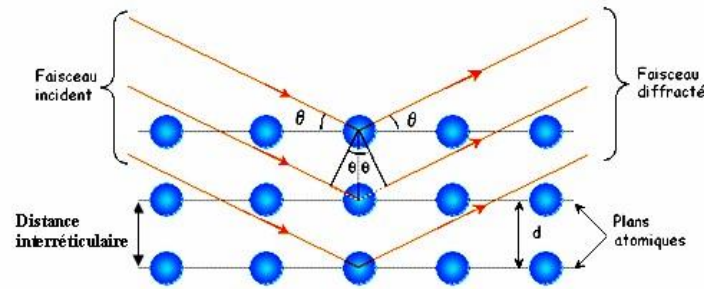


Figure II.13. Schéma du comportement d'un faisceau de rayons X dans un cristal selon la loi de Bragg [123]

b. Détermination du rapport d'intensité relative

Le calcul du rapport d'intensité relative ($I_r(hkl)$) d'un film polycristallin consiste à identifier la tendance d'orientation préférée du film.

Le $I_r(hkl)$ des films de ZnO obtenus est calculé selon la formule suivante [124]:

$$I_r(hkl) = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}} \tag{II.3}$$

Où I_{hkl} est l'intensité du pic (hkl) et $\sum I_{hkl}$ est la somme des intensités de tous les pics de diffraction.

c. Détermination des paramètres de maille

Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la distance interréticulaire et les paramètres cristallographiques sont relié via les indices de Miller hkl suivant la formule ci-dessous [125]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \tag{II.4}$$

A partir des formules (II.2) et (II.4), nous pouvons calculer les valeurs de paramètre de maille a et c :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \cdot \sin\theta_{hkl}} \tag{II.5}$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta_{hkl}} \tag{II.6}$$

d. Détermination de la taille des cristallites, Microdéformations et densité de dislocations

La taille des cristallites (D) des différents échantillons est calculée en utilisant la formule de Scherrer donné par la relation [126]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{II.7}$$

Où

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X,

θ : L'angle de diffraction,

β : Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction enregistrée (FWHM).

Les Microdéformations dans les films peuvent être calculées à partir de formule suivante [127]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{II.8})$$

Pour plus d'informations sur la qualité du cristal, on calcule la densité de dislocation (δ) en utilisant la formule suivante [128]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II.9})$$

Les contraintes de réseau dans les couches minces, peuvent être déterminées en utilisant l'équation suivante :

$$\sigma = \left(2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12}) \right) \times \left(\frac{\varepsilon}{2C_{33}} \right) \quad (\text{II.10})$$

Où C_{ij} les constantes élastiques de ZnO données par les valeurs suivantes [129] :

$C_{11} = 209.7 \text{ GPa}$, $C_{12} = 121.1 \text{ GPa}$, $C_{13} = 105.1 \text{ GPa}$, $C_{33} = 210.9 \text{ GPa}$. ε est la déformation le long de l'axe c.

VI.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est parmi les techniques les plus performantes pour l'étude et de la caractérisation des matériaux en couches minces. Cette technique non-destructive permet de renseigner sur la morphologie de la surface, la structure (aspect colonnaire ou non), la taille des grains, l'épaisseur de la couche ainsi que la composition chimique.

a. Principe d'analyse

Le principe de fonctionnement de cette technique est basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons formé dans un canon. Dans ce dernier, les électrons sont émis par un filament chauffé par effet thermo-ionique. Ils sont ensuite accélérés par une différence de potentiel créée entre une cathode et une anode placée quelques millimètres en avant. Puis, le faisceau va traverser la colonne optique constituée d'un limiteur, de lentilles électromagnétiques et de bobines de balayage qui permettent de dévier le faisceau dans les deux directions X et Y du plan de l'objet. En couplant ce balayage à celui d'un écran cathodique, il est possible d'obtenir une image de la surface. Une dernière lentille électromagnétique permet de focaliser le faisceau à la surface de l'échantillon.

Cette interaction électron-matière est à l'origine l'éjection des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger et de l'émission des rayons X (Figure II.15).

Chaque émission d'électrons ou de rayonnements possède sa propre énergie et donne des renseignements spécifiques sur le matériau.

b. Modes d'imagerie :

Un microscope électronique à balayage peut avoir plusieurs modes d'imagerie suivant les particules analysées :

☞ **Imagerie en électrons secondaires :**

Dans le mode le plus courant, un détecteur d'électrons transcrit le flux d'électrons en une luminosité sur un écran de type télévision. En balayant la surface, on relève les variations de contraste qui donnent une image de la surface avec un effet de relief. La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface. Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit (environ 10 nm). La résolution du microscope est de l'ordre du diamètre du faisceau, soit environ 10 nm. Une grille placée devant le détecteur d'électrons, polarisée positivement (200-400 V), attire les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, qui ont une énergie plus élevée, ne sont quasiment pas déviés par le champ. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante, d'où un effet de contraste topographique.

☞ **Imagerie en électrons rétrodiffusés**

Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important. Le volume d'émission fait donc plusieurs fois la taille du faisceau. La résolution spatiale du microscope en électrons rétrodiffusés est d'environ 100 nm. Les électrons rétrodiffusés traversent une épaisseur importante de matière avant de ressortir (de l'ordre de 450 nm). La quantité d'électrons capturés par les atomes rencontrés et donc la quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent dépend de la nature chimique des couches traversées. Le taux d'émission électronique augmente avec le numéro atomique. On obtient donc un contraste chimique. Les zones contenant des atomes légers (Z faible) apparaissent en plus sombre. En revanche, le taux d'émission dépend peu du relief, l'image apparaît donc "plate". Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont placés au-dessus de l'échantillon, dans l'axe du faisceau primaire, ce qui permet de récupérer le maximum de signal.

☞ **Imagerie en électrons Auger :**

L'énergie des électrons Auger étant généralement faible. Leur parcours moyen est de l'ordre de quelques dizaines d'angströms. De ce fait la spectrométrie Auger peut fournir une analyse de la surface de quelques angströms d'épaisseurs (très utiles pour les éléments légers).

☞ **Analyse chimique élémentaire par spectrométrie de rayons X**

L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique (ce sont les raies caractéristiques). En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents. Le faisceau balayant

l'écran, on peut même dresser une cartographie chimique, avec toutefois une résolution très inférieure à l'image en électrons secondaires (de l'ordre de 3 μm). L'analyse peut se faire par dispersion de longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy), ou par dispersion d'énergie (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy).

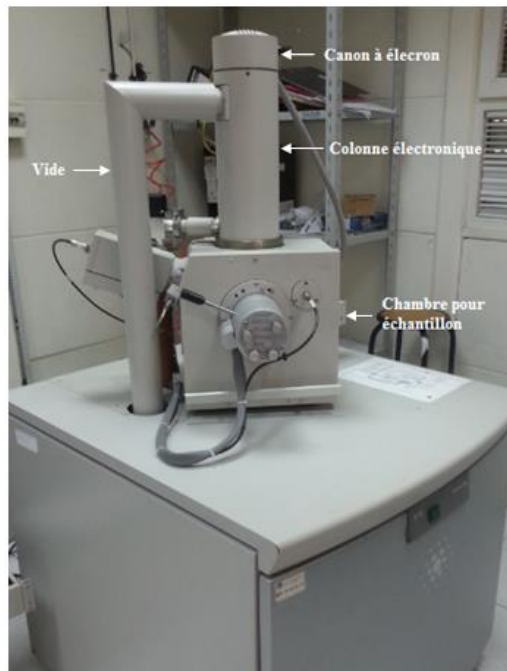


Figure II.14. Microscopie électronique à balayage « Quanta 200, FEI » utilisé au cours de ce travail, doté d'un filament type tungstène. Il permet une résolution de 3,5 nm et un grossissement jusqu'à 300000x.

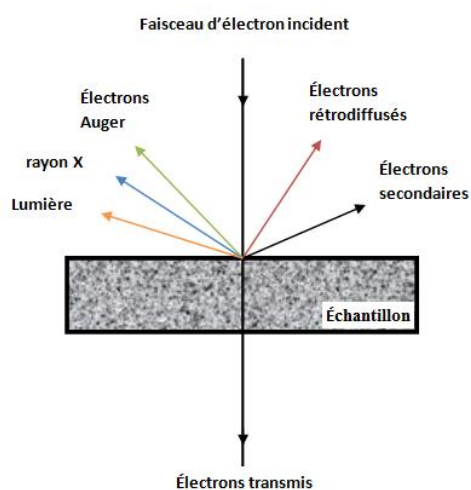


Figure II.15. Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon.

VI.1.3 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission (MET) fonctionne sur les mêmes principes de base que le microscope optique, mais utilise des électrons au lieu de la lumière. Dans ce type de microscopie l'image est formée à partir des électrons transmis qui ont subi uniquement des

diffusions élastiques. Pour observer un échantillon par ce microscope il faut qu'il soit très mince ($z < 1000\text{\AA}$).

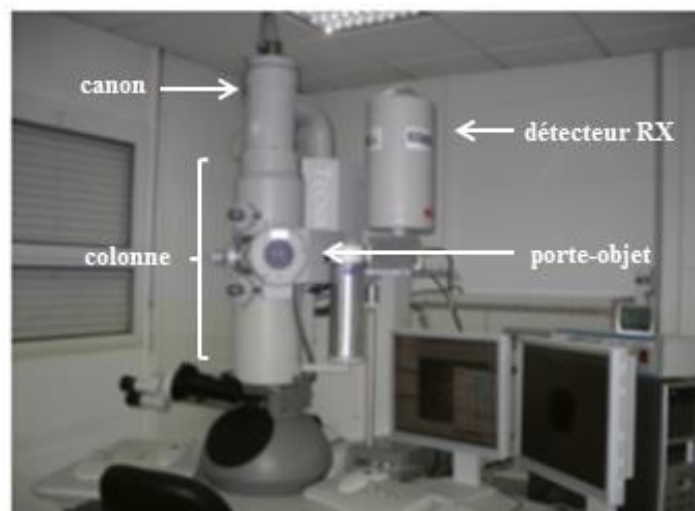


Figure II.16. Microscopie Electronique de Transmission FEI (TEM, Tecnai G2 12 TWIN, 120 kV) utilisé au cours de ce travail, doté d'un filament type LaB6 et une caméra CCD. Il permet une résolution de 0.35nm.

a. Principe d'analyse

Cette technique utilise un faisceau d'électron à haute tension, émis par un canon à électrons. Des lentilles magnétiques ou électrostatiques sont utilisées pour dévier ou focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon (Figure II.7). En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image. L'image (ou cliché de diffraction) obtenue peut être vue sur un écran fluorescent, enregistrée sur un film photographique ou bien détectée par un capteur CCD.

Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonction suivant que l'on obtient une image ou un cliché de diffraction :

☞ Mode image

Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut observer une image par transparence de la zone observée. Il est notamment utilisé en biologie pour observer des cellules ou autres micro-organismes.

☞ Mode diffraction

Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. De Broglie affirma en 1924 que toute matière possédait une nature ondulatoire. Un électron se comporte donc comme une

onde. Lorsque cette onde rencontre les cristaux, il y a alors diffraction : c'est-à-dire l'onde est déviée dans certaines directions dépendant de l'organisation des atomes. En recueillant plusieurs faisceaux diffractés dans le plan focal (écran), on obtient alors un cliché de diffraction de l'échantillon. On peut ainsi visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et ainsi caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation...).

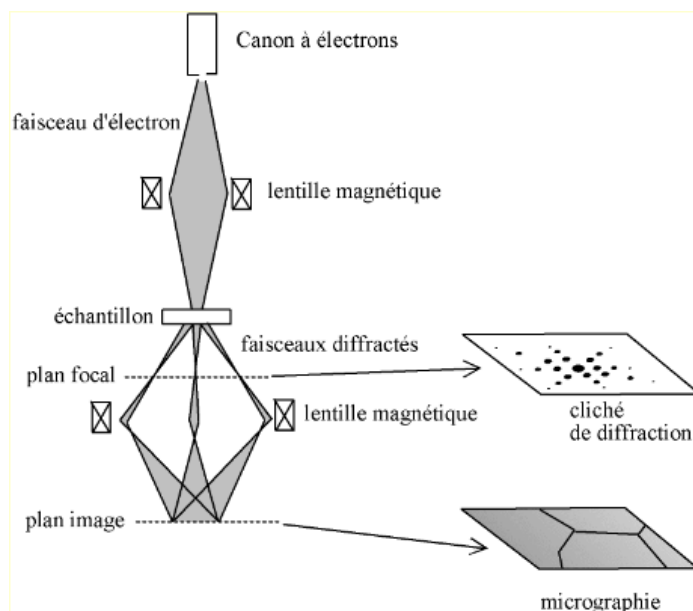


Figure II.17. Schéma de principe d'un Microscopie Electronique de Transmission (TEM) [130]

IV.2 Mesure optique

IV.2.1 Spectrophotométrie UV Visible

La spectrophotométrie est une technique qui permet la mesure quantitative des propriétés optiques (transmission (T) ou réflexion (R)) d'un matériau en fonction de la longueur d'onde. T est le pourcentage de lumière qui passe à travers un matériau donnée et R est le pourcentage de lumière réfléchi après le contact avec la surface du matériau étudié.

Les caractéristiques optiques de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle "Lambda 900" UV-Vis-NIR à double faisceau (cf Fig. II.18); dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 175 à 3300 nm et avec deux type de source de lumière : source de lumière UV générer par une lampe au deutérium et source de lumière visible et infrarouge fournie par une lampe halogène.



Figure II.18. Le spectrophotomètre UV/Vis/NIR (Perkin Elmer Lambda 900) utilisé au cours de ce travail.

a. Principe de fonctionnement

Le principe de cette technique consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent une chaîne d'émission continue à l'ensemble de la gamme de longueurs d'onde UV visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission (cf Fig. II.19).

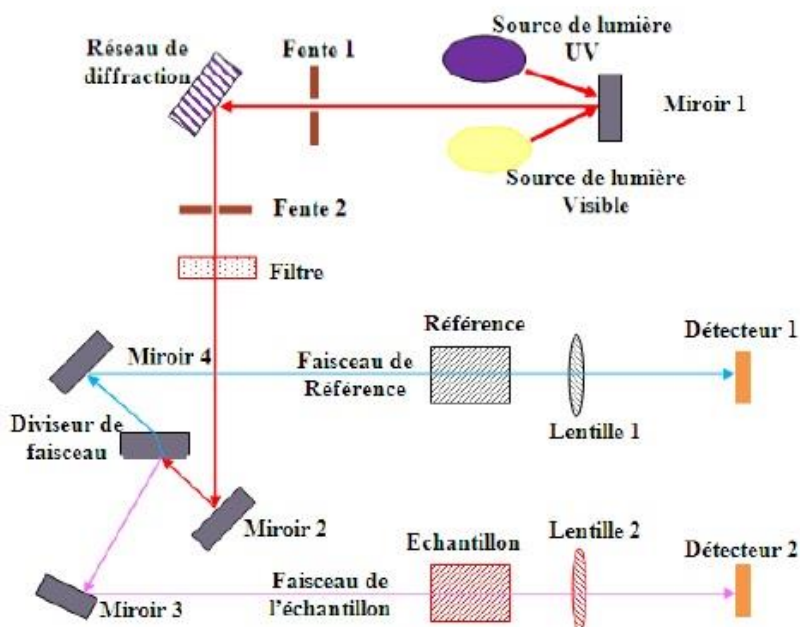


Figure II.19. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau [131]

b. Mesure de l'épaisseur

Nous avons utilisé la méthode des franges d'interférences pour mesurer les épaisseurs de nos échantillons. Cette technique repose sur la connaissance des interfranges dans les spectres de transmission et/ ou de réflexion dans le visible et proche infrarouge [132].

- Méthode des franges d'interférences

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des interférences entre les multiples réflexions de la lumière se font entre les deux faces réfléchissantes, c'est-à-dire aux interfaces film / air et film / substrat (voir figure II.20). Où $n(\lambda)$ est l'indice de réfraction du film ZnO, $n(\lambda')$ est l'indice de réfraction du substrat; θ est l'angle de la lumière incidente, et d est l'épaisseur du film.

Il en résulte dans le spectre de transmission et/ou de réflexion des franges d'interférences en fonction de la longueur d'onde (Figure II.21). L'épaisseur du film (d) peut ainsi être calculée en utilisant les deux expressions suivantes [133, 134] :

$$\Rightarrow \text{Pour la transmittance} \quad d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II.10})$$

où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction correspondant à deux maxima (ou minima) adjacents à des longueurs d'onde de λ_1 et λ_2 , respectivement.

L'indice de réfraction (n) peut être calculé en utilisant la relation ci-dessous

$$n = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

Où s est l'indice de réfraction du substrat et N est donné par :

$$N = \frac{2S(T_{max} - T_{min})}{T_{max}T_{min}} + \frac{(S^2 + 1)}{2} \quad (\text{II.12})$$

Où T_{max} et T_{min} sont les valeurs de transmission aux maxima et minima des franges d'interférence, et s est l'indice de réfraction du substrat de verre ($s = 1.51$).

$$\Rightarrow \text{Pour la réflectance} \quad d = \frac{m}{2D_n \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \quad (\text{II.13})$$

Où m : nombre de franges dans la région d'onde utilisée, n : indice de réfraction, θ : angle d'incidence, et D_n : région d'onde utilisée ($\nu_1 - \nu_2$; cm^{-1}).

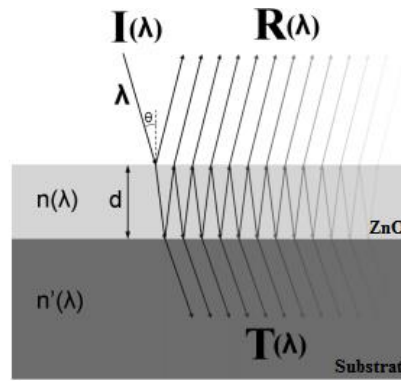


Figure II.20. Représentation schématique de l'ensemble air/couche/substrat avec les multiples réflexions d'un faisceau incident donnant lieu à un phénomène d'interférences dans une couche mince ZnO.

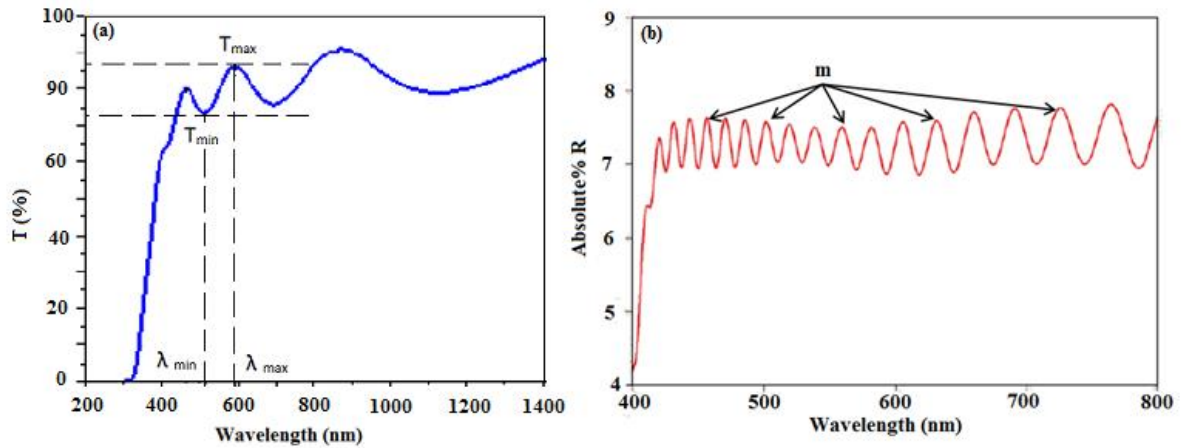


Figure II.21. Spectre de transmittance (a) et de réflectance (b) d'un échantillon montrant un profil d'interférence (ou des franges) attribuable au film mince lui-même.

c. Gap optique

Le gap optique du film mince de ZnO peut être déterminé par deux méthodes :

❖ Méthode 1

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. On définit par la suite le gap optique E_g

Selon la loi de Beer Lambert [128] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (II.12)$$

Si on exprime la transmittance T , en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{II.13})$$

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du ZnO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon la loi de Tauc [135] :

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.14})$$

B : constante.

E_g : gap optique.

$h\nu$: L'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie nous avons tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et que l'on extrapole la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha = 0$), on obtient la valeur de E_g , figure II.22 :

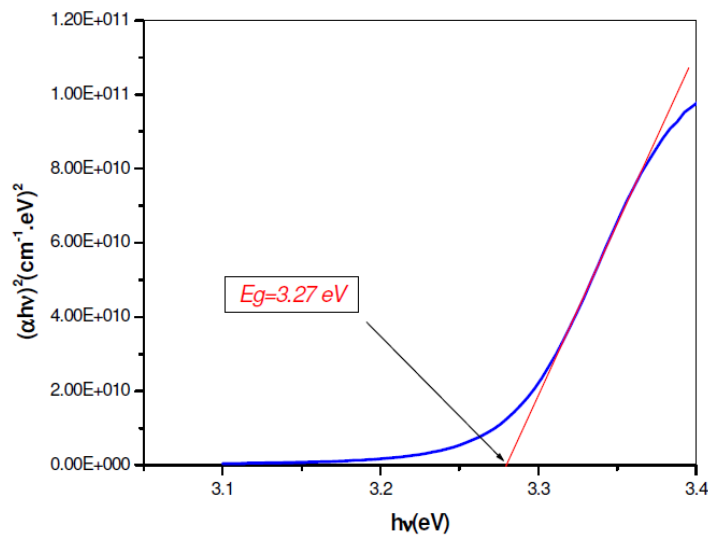


Figure II.22. Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ pour une couche mince de ZnO

❖ Méthode 2

A partir de la dérivée première de la transmittance optique ($dT / d\lambda$), on peut estimer le gap optique E_g des films (Voir l'insert de la figure II.23), qui est calculée à partir de l'équation suivante [136,137]:

$$E_g = \frac{h.c}{\lambda_{max}} \quad (\text{II.15})$$

Où h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière et λ_{max} est la longueur d'onde à laquelle la courbe de la dérivée première donne un maximum.

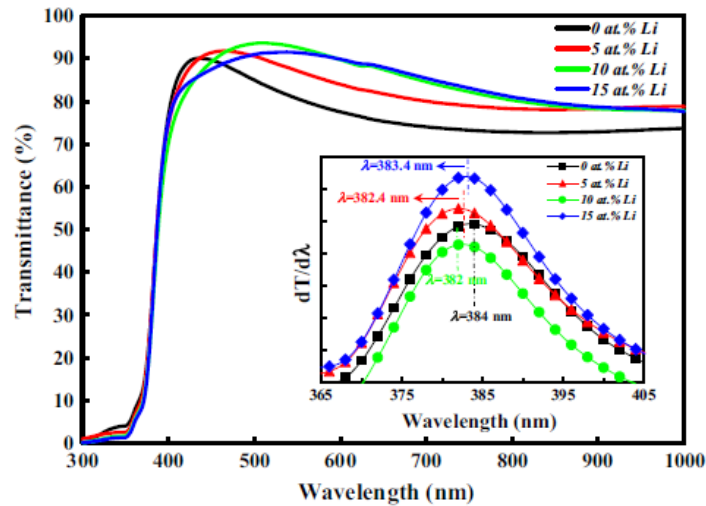


Figure II.23. Spectres de transmission UV-Vis de films minces de ZnO non dopés et ceux dopés par Li. Encarts graphique de la dérivée de la transmittance par rapport à la longueur d'onde [136].

IV.2.2 Spectroscopie de photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence est une technique très commune dans le domaine des semi-conducteurs et une des caractérisations non destructives qui permet d'étudier les propriétés physiques et électroniques des matériaux semi-conducteurs, mais également de qualifier la qualité cristalline des échantillons.

a. Principe de fonctionnement

Le principe de la PL est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure que l'énergie du gap du matériau étudié, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. Dans ce processus de photo excitation, l'électron a généralement un excès d'énergie qu'il perd avant de se reposer à l'énergie la plus basse de la bande de conduction. À ce stade, l'électron tombe finalement vers le bas jusqu'à la bande de valence. À mesure qu'il tombe, l'énergie perdue est convertie en un photon luminescent émis par le matériau (voir figure II.24). Ainsi, l'énergie du photon émis est une mesure directe de l'énergie de la bande interdite, E_g . Le processus d'excitation des photons suivi de l'émission de photons s'appelle photoluminescence. L'étude de spectre de photoluminescence nous fournira des informations sur ses différentes propriétés telles que son gap, sa composition ainsi que la présence d'éventuel défauts à sa surface comme des vacances, des atomes interstitiels ou des impuretés dans le réseau.

Pour analyser nos échantillons, nous avons utilisé une spectroscopie de photoluminescence avec une installation de Jobin-Yvon consistant en une lampe au xénon fonctionnant à 400 W et deux monochromateurs (Triax 550 et Triax 180) combinés avec une caméra à couplage par charge cryogénique (CCD) (séries Jobin-Yvon Symphony LN2) pour les spectres d'émission et avec un photomultiplicateur Hamamatsu 980 pour les excitations.

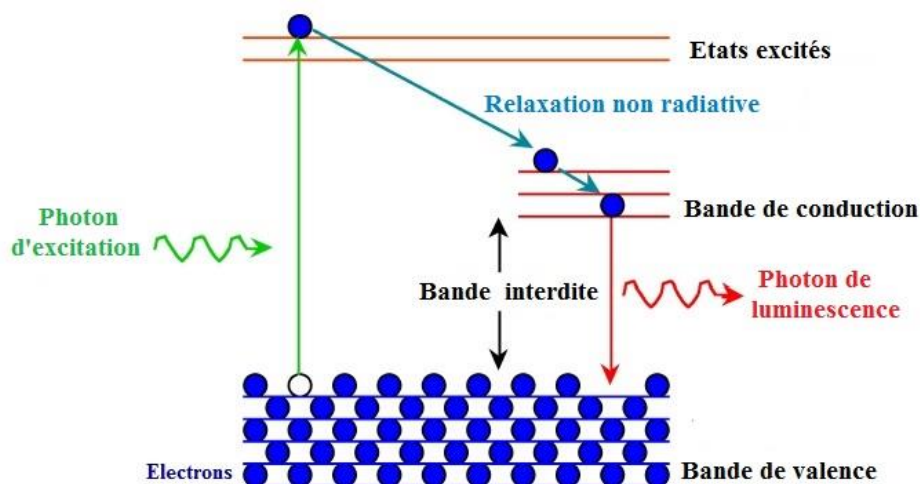


Figure II.24. Emission de photon lors de la photoluminescence [138]

V Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons donné un bref aperçu sur les techniques les plus importantes et les plus utilisées pour l'élaboration des nanoparticules et couches minces, nous avons ensuite opté pour la méthode sol gel car elle permet de synthétiser à basse température, aussi bien des poudres nanométriques que des matériaux massifs et couches minces tout en garantissant un contrôle rigoureux de la stœchiométrie. Ensuite, la méthode a été décrite avec une présentation des différents équipements que nous avons utilisés dans ces travaux. Les échantillons obtenus sont caractérisés à l'aide de différentes techniques de caractérisation des matériaux, à savoir, la Diffraction des Rayons X (**DRX**), pour la caractérisation structurale, l'orientation cristallographique et la détermination de la taille moyenne des grains. La Microscopie Electronique en Transmittance (**MET**) pour l'étude de la microstructure locale des matériaux à l'échelle atomique ainsi que la Microscopie Electronique à Balayage (**MEB**) pour la caractérisation morphologique et l'étude des états de surface. Concernant les analyses optiques, nous avons utilisé les techniques de spectrophotométrie (**UV-VIS**) et de spectroscopie de photoluminescence (**PL**).

Les résultats expérimentaux obtenus et leur interprétation feront l'objet des chapitres suivants

Chapitre III

Effet des paramètres de synthèse sur les propriétés structurales et optiques des films minces ZnO préparés par voie sol gel

I Introduction

Comme il a été rapporté, la qualité des films ZnO est particulièrement déterminée par sa transparence, sa conductivité et son orientation cristalline [139,140]. Dans ce cadre, les films Sol gel ZnO peuvent cristalliser selon différentes orientations qui dépendent fortement de la concentration en sol, de la température de recuit, de la technique de dépôt et de nombreux autres facteurs [141]. L'orientation cristalline est le paramètre le plus important à optimiser lorsqu'on cherche à développer des films ZnO à propriétés piézoélectriques [142]. C'est autour de cette perspective que tourne notre travail dans lequel nous projetons de développer des transducteurs à base de ZnO pour la fabrication de capteurs. Pour améliorer les performances du transducteur, nous devons exciter tous les modes de vibration de ZnO. Pour cela, la préparation de films ZnO présentant des orientations différentes est fortement préférée.

Dans ce contexte, nous étudions dans ce chapitre l'effet des paramètres de synthèse : la concentration du précurseur, la nature du solvant, le rapport molaire du stabilisant [MEA/ZN] et de la température de recuit sur les propriétés structurales et optiques des films minces de ZnO déposés par le procédé sol-gel sur des substrats en verre et en silicium. Et ce dans le but de contrôler l'orientation de croissance.

II Détails expérimentaux

Les films minces ZnO sont préparés par le procédé sol-gel. Comme matière de départ, l'acétate de zinc $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ à la concentration choisie a été dissous dans différents solvants à savoir le propanol, l'isopropanol et l'éthanol. Le stabilisant MEA a été ensuite ajouté goutte à goutte. Le rapport molaire MEA / Acétate de zinc (r) a été varié de 0.5 à 2. Une solution claire et homogène est obtenue après 2h de réaction. Les couches ont été déposées sur les substrats en verre et/ou en silicium à une vitesse de rotation de (3000 t/mn, 30 s) dans des conditions ambiantes de température et de pression. Chaque couche déposée a été densifiée à une température de 200°C, et les films ont ensuite été traités thermiquement sous une température de 500°C pendant 2 h. Pour étudier l'effet de la température de recuit, nous avons utilisé un four horizontal dans des conditions atmosphériques normales et la température varie de l'ambiante à 700 °C.

Les échantillons fabriqués ont été investigués par les techniques de diffraction des rayons X (DRX), de microscopie électronique à balayage (MEB) et de spectrophotométrie UV-Vis-Nir.

III Effet de la concentration du précurseur et température de recuit

La première partie de ce chapitre, concernera l'influence de la concentration du précurseur et de la température de recuit sur les propriétés structurales et optiques des couches minces ZnO.

III.1 Effet de la concentration du précurseur

Afin d'évaluer l'effet de concentration du précurseur une étude systématique a été faite sur trois échantillons Zn 0.5M, Zn 0.7M et Zn 1M. Isopropanol et $r=1$ ont été utilisés comme solvant et rapport molaire stabilisateur. Le dépôt a été accompli sur des substrats de verre et de silicium et poursuivi d'un recuit à 500°C pendant 2h.

III.1.1 Propriétés structurales

a. Diffraction des rayons X

Comme nous l'avons signalé avant, la diffraction des rayons X est une méthode destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle fournit des informations sur les structures, les phases secondaires, les orientations cristallines préférentielles, les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des cristallites.

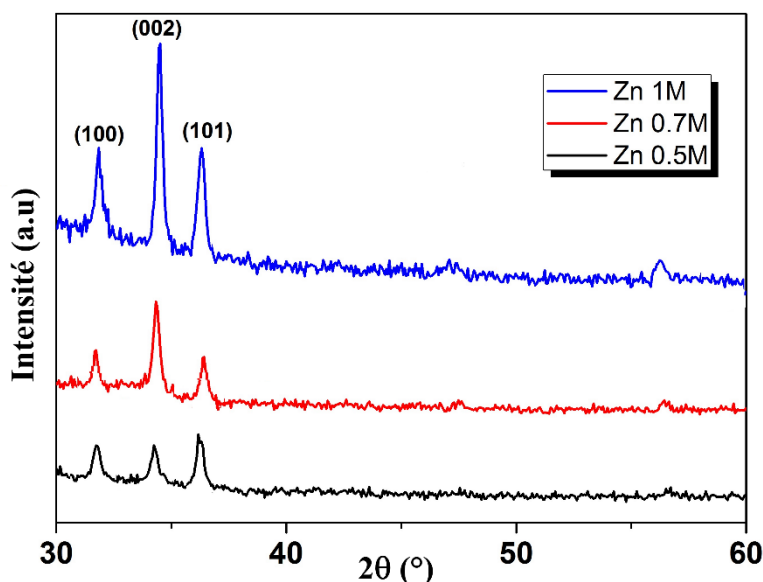


Figure III.1. Evolution des diagrammes DRX des films de ZnO déposés sur des substrats de verre à différentes concentrations de précurseur.

Les spectres de diffractions des rayons X des couches minces de ZnO déposées sur un substrat en verre à diverses concentrations de Zn (voir la figure III.1), montrent que toutes les couches sont polycristallines et que tous les pics correspondent à la structure hexagonale wurtzite de ZnO. Aucune phase secondaire n'a été observée dans la limite de détection de la méthode DRX. Il a été clairement constaté qu'une augmentation de la concentration de zinc conduit les films ZnO à adopter l'orientation préférentielle (002). Des résultats comparables ont été observés par Zahdi et al. [143] qui ont utilisé la pyrolyse par pulvérisation comme méthode de croissance.

Afin de quantifier la tendance de l'orientation préférentielle des films de ZnO obtenus, nous calculons le rapport d'intensité relative ($I_{r(hkl)}$) défini comme suit :

$$I_r(hkl) = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}} \quad (III.1)$$

Où I_{hkl} est l'intensité du pic (hkl) et $\sum I_{hkl}$ est la somme des intensités de tous les pics présents dans le diagramme de diffraction.

La figure III.2 représente le rapport d'intensité relative des films de ZnO déposés sur un substrat en verre à diverses concentrations de Zn. Il est clair que le rapport d'intensité relative de (002) augmente jusqu'à 0.5 (0.2 pour le matériau massif) en augmentant la concentration de Zn. Ce résultat indique que (002) est l'orientation préférentielle à des concentrations élevées de Zn. Par contre, les films préparés à faible concentration de précurseurs de Zn se comportent comme le "bulk" (polycristallin) sans orientation préférentielle.

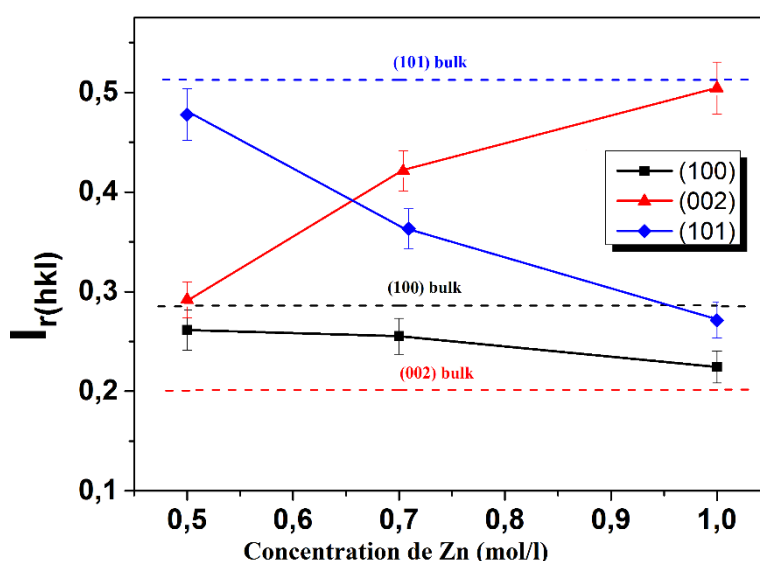


Figure III.2. Rapport d'intensité relative des films de ZnO déposés sur des substrats de verre à différentes concentrations de précurseur.

Dans ce paragraphe nous présentons une étude comparative avec des films déposés sur un substrat de Si. L'évolution structurale de tels films est illustrée par les diagrammes DRX de la figure III.3. Tous les pics de diffraction enregistrés sont indexés et correspondent à la structure hexagonale wurtzite pure (carte JCPDS n° 36-1451) sans phase secondaire. Nous avons constaté que, contrairement aux films préparés sur un substrat en verre, l'augmentation de la concentration en Zn ne favorise pas l'orientation préférée (002). Ce comportement peut être attribué à la différence de nature cristalline des substrats amorphe pour le verre monocristallin pour le silicium.

Le rapport d'intensité relative des films de ZnO déposés sur un substrat en silicium à diverses concentrations de Zn est représenté sur la figure III.4. Comme on peut le voir, les films de ZnO obtenus avec un précurseur à faible concentration de Zn (0.5M) ont une forte orientation préférée (002), tandis que ceux préparés à partir de sol chargé ($\geq 0.7M$) se

comportent comme le massif. Des résultats similaires ont également été rapportés par Hwang et al. [144].

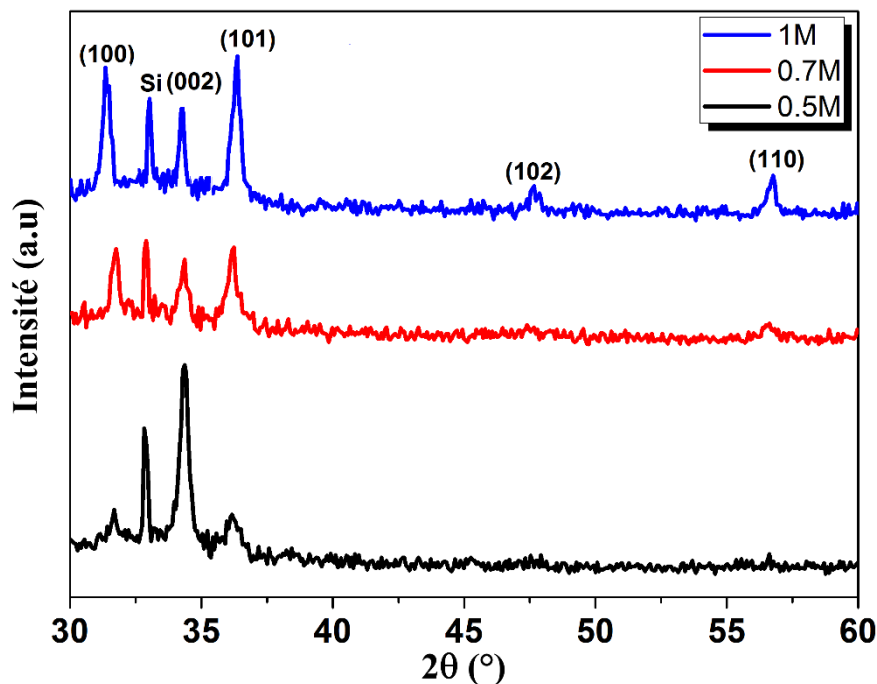


Figure III.3. Evolution des diagrammes DRX des films de ZnO déposés sur substrat de silicium à diverses concentrations de Zn.

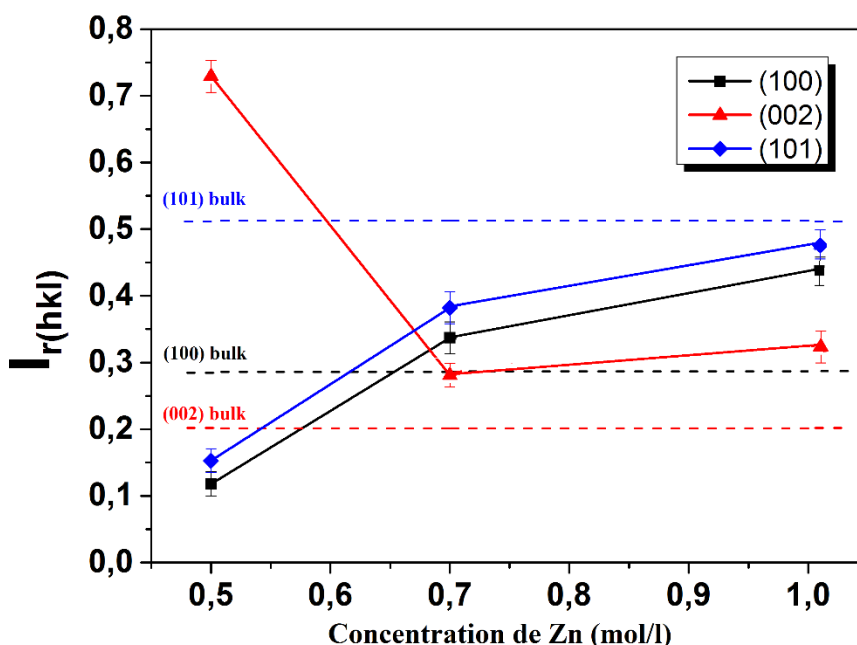


Figure III.4. Rapport d'intensité relative des films de ZnO déposés sur les substrats de silicium à différentes concentrations de Zn.

La taille des cristallites D des films a été évaluée à l'aide de la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.2})$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau des rayons X, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction enregistrée (FWHM).

De la même manière, la microdéformation dans les films a été calculée en utilisant la formule suivante:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (\text{III.3})$$

La figure III.5 (a) et (b) illustre la relation entre la taille des particules et la microdéformation du film en fonction de la concentration du précurseur de Zn. Comme prévu, la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration du précurseur de Zn. Ce comportement, rapporté également par de nombreux auteurs [145-147], a été généralement attribué à l'augmentation de la quantité de matière. En outre, la microdéformation évaluée diminue au fur et à mesure que la concentration de précurseur augmente. Ce comportement, également observé par N. Nagayasamy [148], est dû au fait que la faible concentration du précurseur de Zn favorise la croissance des cristallites de taille nanométrique.

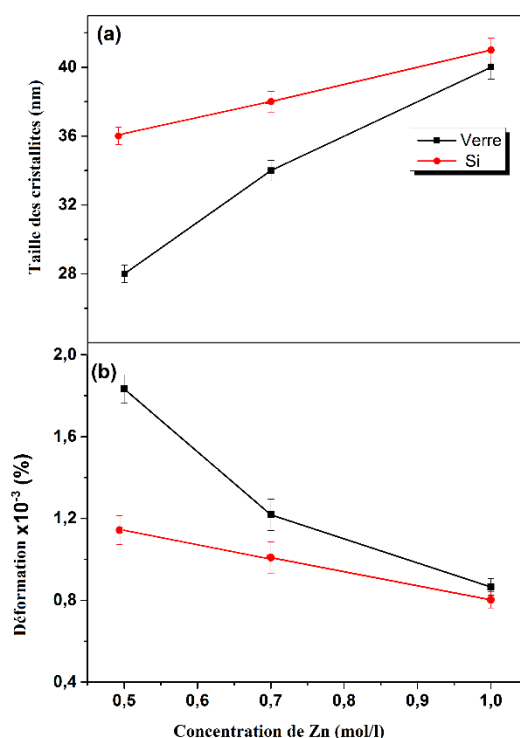


Figure III.5. Relation entre la taille de particule (a) et les microdéformations (b) des films de ZnO pour différentes concentrations de zinc.

b. Analyse par microscopie électronique à balayage

La figure III.6 représente les images MEB des films minces ZnO préparés sur substrat de silicium à différentes concentrations. Comme on peut le voir, tous les films ZnO ont une microstructure lisse avec une forme sphérique uniforme dans l'ordre des nanomètres. Nous avons constaté que l'augmentation de la concentration de précurseur de Zn entraîne une légère croissance de la taille des grains.

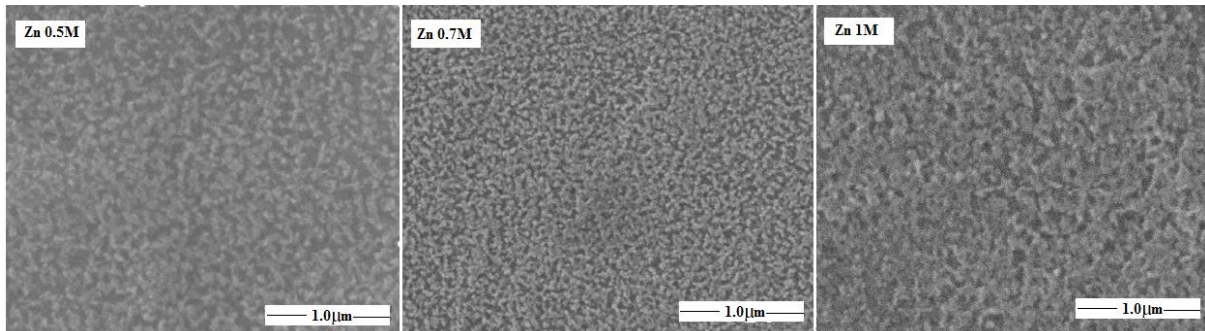


Figure III.6. Images MEB de films minces ZnO / Si élaborés à 0.5, 0.7 et 1M.

III.1.2 Propriétés optiques

a. Spectrophotométrie

Les spectres de transmittance mesurés des films ZnO sont présentés dans la figure III.7. L'absorption optique correspond à la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction. Comme l'illustre la figure III.7, nous observons un bord d'absorption tranchant dans le spectre de transmission près de 380 nm, ce qui correspond à l'écart de bande de ZnO. Une bonne transmittance (supérieure à 90%) est obtenue dans la région visible pour tous les films minces ZnO. Cependant, nous notons que lorsque la concentration de Zn devient supérieure ou égale à 1M, la transmission optique augmente jusqu'à 95 %. Ce phénomène est attribué à l'amélioration de la qualité cristalline et/ou à l'augmentation du nombre d'atomes de Zn en surface qui devient plus élevé, à mesure que la concentration de Zn augmente, et ce pour des épaisseurs déposées sensiblement inférieures au micromètre. D'un autre côté, une épaisseur excessive conduit à un effet inverse : une réduction de la transmittance lorsque la concentration de Zn augmente [145,148] (la couche devient opaque).

La figure III.8 montre les spectres de réflectance des films ZnO/Si préparés à différentes concentrations de précurseurs. Les franges d'interférence observées sont dues à des réflexions multiples de la lumière aux deux interfaces de film (air / film et film / substrat). Près de l'absorption de l'écart de bande, l'augmentation de la réflexion des films ZnO à 0.7M est généralement liée à une amélioration de la qualité du cristal et de la morphologie de la surface du film.

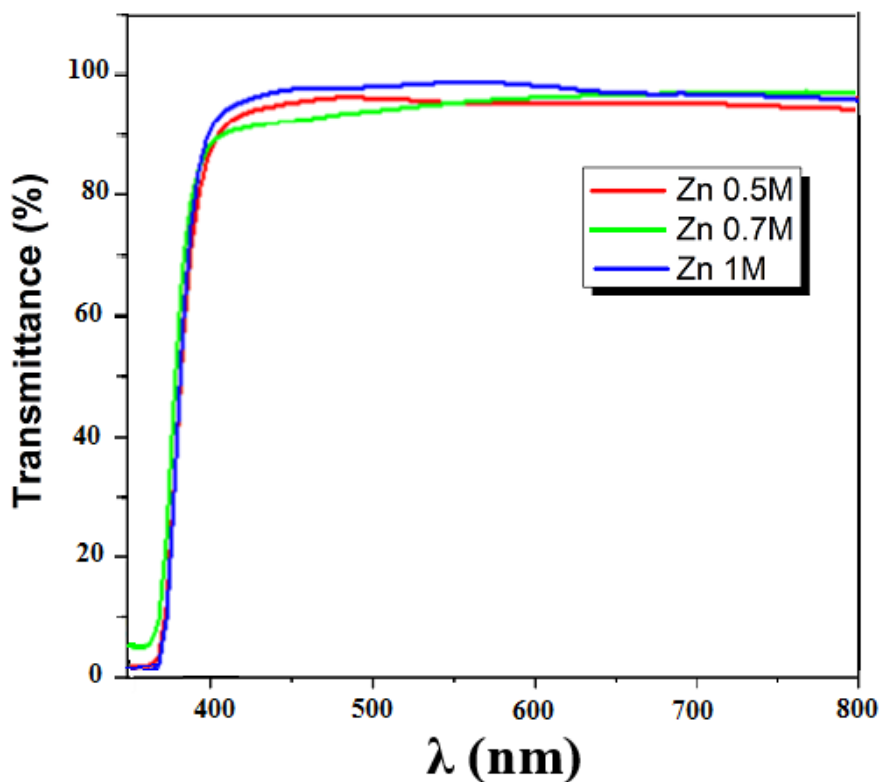


Figure III.7. Spectres de transmission optique de films minces ZnO / verre élaborés à 0.5, 0.7 et 1 M

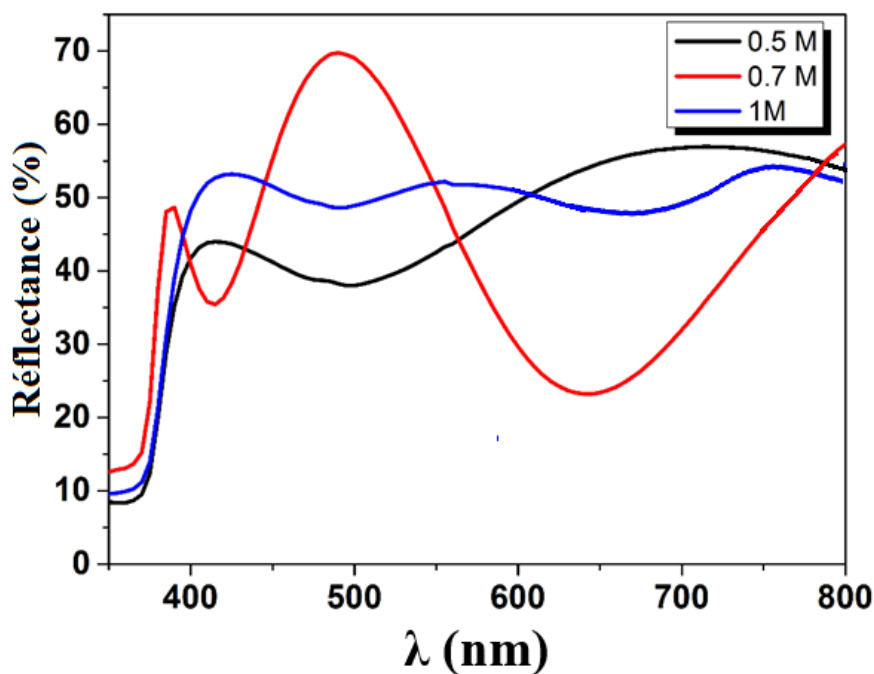


Figure III.8. Les spectres de réflectance des films ZnO / Si à différentes concentrations de précurseurs.

Pour estimer la valeur d'écart de bande E_g , la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ a été extrapolée à la valeur $(\alpha h\nu)^2 = 0$ en utilisant l'équation de Tauc:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.4})$$

Où B est une constante, E_g est le gap optique, $h\nu$ est l'énergie d'un photon et α est le coefficient d'absorption.

À partir du motif d'interférence résultant (franges d'interférence), l'épaisseur du film peut être déterminée par l'expression suivante :

$$d = \frac{m}{2D_n \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \quad (\text{III.5})$$

où m est le nombre de franges dans la région de nombre d'onde utilisée D_n ($\nu_1 - \nu_2$; cm^{-1}), n est l'indice de réfraction et θ est l'angle d'incidence

Toutes les valeurs obtenues sont données dans le tableau III.1. On observe que l'épaisseur du film augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration de précurseur, tant dis que le gap diminue légèrement, lorsque la concentration passe de 0.5 M à 0.7 M et augmente encore lorsque la concentration passe de 0.7M à 1M. Comme il a été rapporté [149], le gap optique des films ZnO ne dépend pas de manière significative de l'épaisseur. Ces résultats étaient en accord avec les conclusions de Shinde et al. [150] qui rapportaient que la plus grande énergie de gap du film mince de ZnO était due à une qualité cristalline élevée.

Tableau III.1. Valeurs de l'énergie de gap (E_g) et de l'épaisseur (d) en fonction des concentrations de précurseurs pour les films ZnO/Si.

| [Zn] (M) | d (nm) | E_g (eV) |
|----------|--------|------------|
| 0.5 | 397 | 3.29 |
| 0.7 | 597 | 3.27 |
| 1 | 597 | 3.31 |

Au terme de cette étude, nous concluons que la nature de substrat affecte fortement les propriétés structurales de la couche de ZnO. Les films déposés sur un substrat de verre favorisent une orientation préférentielle selon l'axe c si la concentration en Zn augmente, Contrairement aux films déposés sur un substrat de silicium où l'orientation préférentielle (002) n'est favorisée que pour les faibles concentrations. Les mesures optiques montrent une grande transparence (> 90%) dans la région visible pour les films de ZnO déposés sur substrat de verre. Une réflectance maximale est obtenue avec une concentration de 0.7 M pour les films déposés sur des substrats de Si.

III.2 Effet de la température de recuit

Dans le but d'étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales et optiques des films déposés sur silicium, la concentration du sol a été fixée à 1M et la température de recuit a été variée entre 300 et 700 °C

III.2.1 Propriétés structurales

a. Diffraction des rayons X

Nous présentons dans la figure III.9 les diagrammes de diffraction des rayons X des films de ZnO déposés sur substrat de silicium à température ambiante, préchauffé à 200 °C puis recuit à diverses températures. Cette analyse montre que les films sont polycristallins. Les trois pics principaux sont identifiés comme étant (100), (002) et (101) de la structure de Wurtzite ZnO. Comme on peut l'observer, l'initiation de la cristallisation se produit déjà à 300 °C. Notons que les films recuits à 400, sont préférentiellement orientés dans la direction (002), tandis que ceux recuits entre 500 et 700 °C se comportent comme le massif.

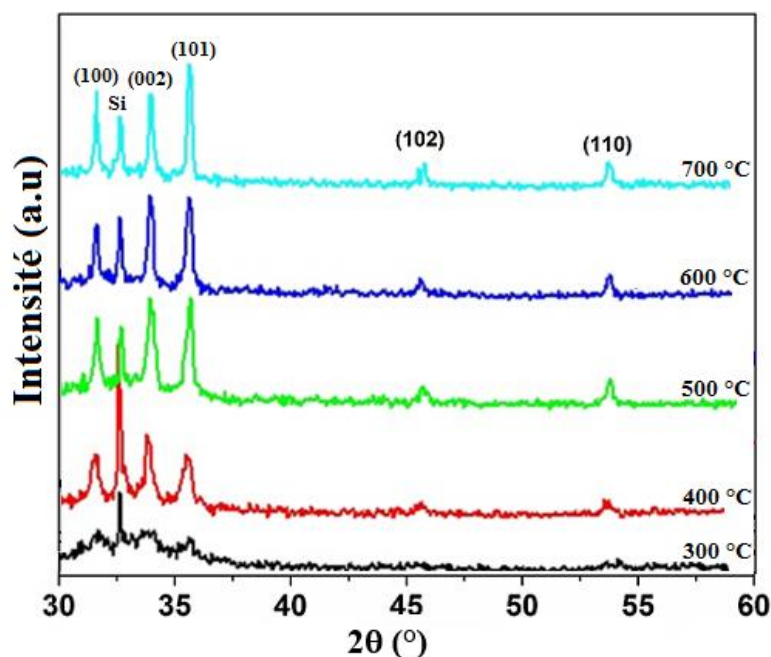


Figure III.9. Spectres de DRX de films minces ZnO / Si à différentes températures de recuit.

L'évolution de la taille moyenne des cristallites calculée, en utilisant la formule Scherer, à différentes températures de recuit, est illustrée à la figure III.10. Comme il a été signalé [151,152], la taille des cristallites ZnO croît avec l'augmentation de la température de recuit.

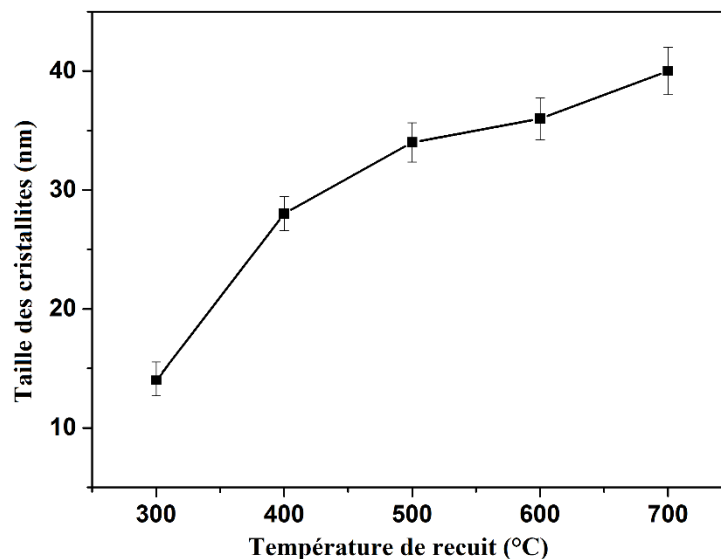


Figure III.10. La taille des particules à différentes températures de recuit pour des films de ZnO / Si

b. Analyse par microscopie électronique à balayage

La figure III.11 montre des images MEB pour des échantillons obtenus à différentes températures de recuit où la concentration en Zn a été fixée à 1M. Comme prévu, l'augmentation de la température de recuit s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains. Ce fait est dû à la coalescence des petits grains, induite par l'augmentation de l'énergie sur la surface au fur et à mesure que la température de recuit augmente [153, 154].

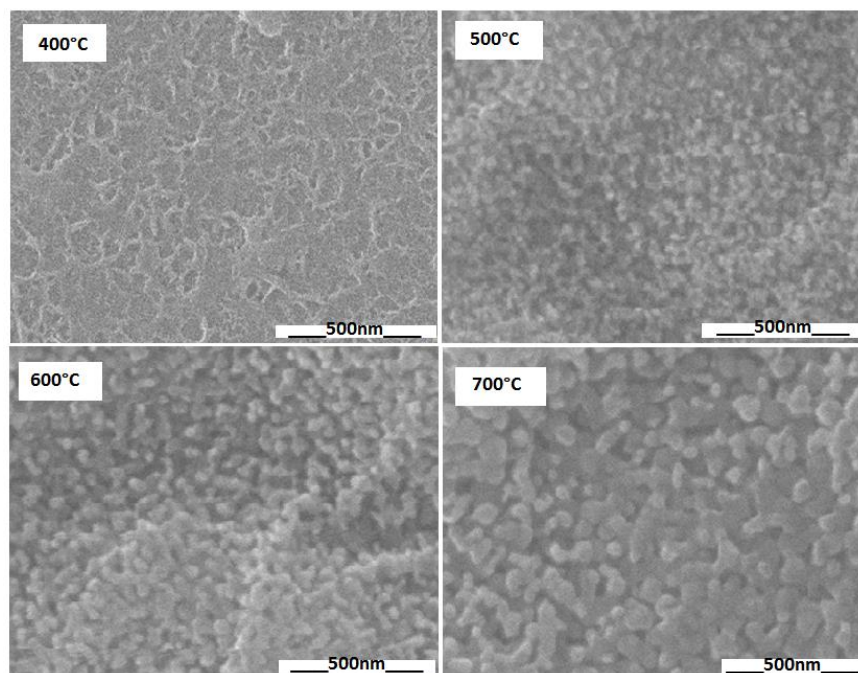


Figure III.11. Morphologie des films ZnO / Si à différentes températures de recuit

III.2.2 Propriétés optiques

a. Spectrophotométrie

La figure III.12 présente les spectres de réflectance des films de ZnO/Si préparés à différentes températures de recuit. On observe que la réflectance des films élaborés est améliorée lors de l'augmentation de la température de recuit. Une condition optimale avec une réflectance maximale exceptionnelle est obtenue lorsque la température de recuit est proche de 500 °C.

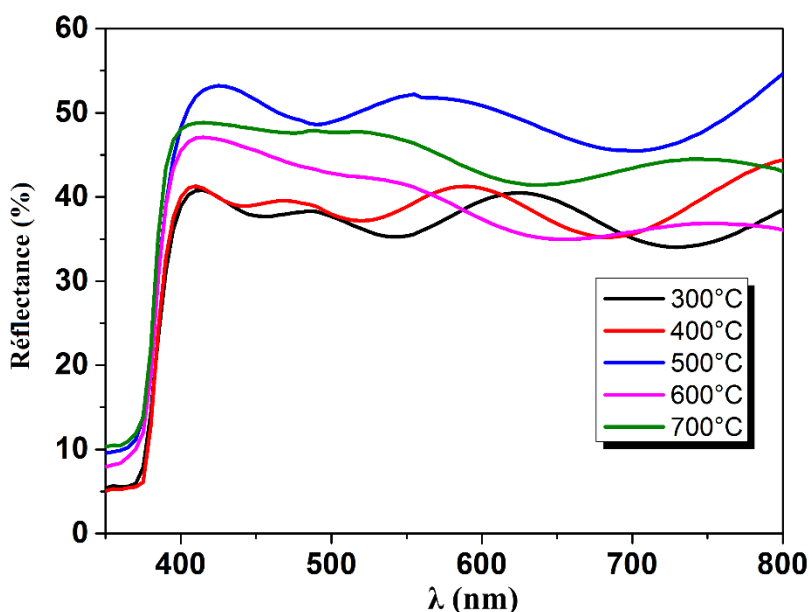


Figure III.12. Les spectres de réflexion des films ZnO / Si préparés à différentes températures de recuit

Le tableau III.2 présente la variation de l'écart optique et de l'épaisseur en fonction de la température de recuit. Nous constatons que le gap diminue légèrement, lorsque la température augmente. Cette diminution observée est attribuée à l'augmentation de la taille des grains.

Tableau III.2. Les valeurs de l'épaisseur d et de gap optique pour différentes températures de recuit

| Température de recuit (°C) | d (nm) | E_g (eV) |
|----------------------------|----------|------------|
| 300 | 794 | 3.32 |
| 400 | 794 | 3.31 |
| 500 | 595 | 3.31 |
| 600 | 397 | 3.28 |
| 700 | 397 | 3.27 |

Pour conclure, cette étude montre que la température de recuit a un grand effet sur les propriétés structurales et optiques. En effet, la température de 400 °C, favorise la croissance selon la direction (002), tandis que les températures supérieures à 500 °C (500, 600 et 700°C)

donnent lieu au comportement du massif. Une réflectance maximale est obtenue lorsque la température de recuit est proche de 500 °C.

IV Effet de la nature de solvant et rapport molaire du stabilisant

Les résultats de la première partie ont confirmé clairement que la concentration du précurseur et température de recuit affectent à la fois l'orientation du film et la qualité du cristal. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous projetons d'étudier l'effet de la nature du solvant (propanol, isopropanol et éthanol) ainsi que celui du rapport molaire de stabilisateur sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO.

IV.1 Effet du solvant

Afin d'évaluer l'effet du solvant sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques, nous utilisons également de l'éthanol et du propanol au lieu de l'isopropanol dans le processus. la concentration du sol a été fixée à 0.5M et la température de recuit à 500 °C.

a. Propriétés structurales

La figure III.13 montre les diagrammes DRX de films minces ZnO obtenus en utilisant différents solvants (éthanol, isopropanol et propanol) lorsque la concentration de Zn a été fixée à 0.5 M. Tous les pics enregistrés montrent que les échantillons présentent une structure wurtzite hexagonale (JCPDS 36-1451) sans autre phases secondaires. Il est évident que les couches minces de ZnO synthétisées avec de l'isopropanol et de l'éthanol présentent les intensités les plus élevées pour le pic (101). Cependant, lorsque le propanol est utilisé comme solvant, les intensités les plus élevées sont obtenues pour le pic (002). Ces résultats montrent qu'il est possible de contrôler l'axe de croissance préférentiel des couches minces de ZnO en faisant varier le solvant.

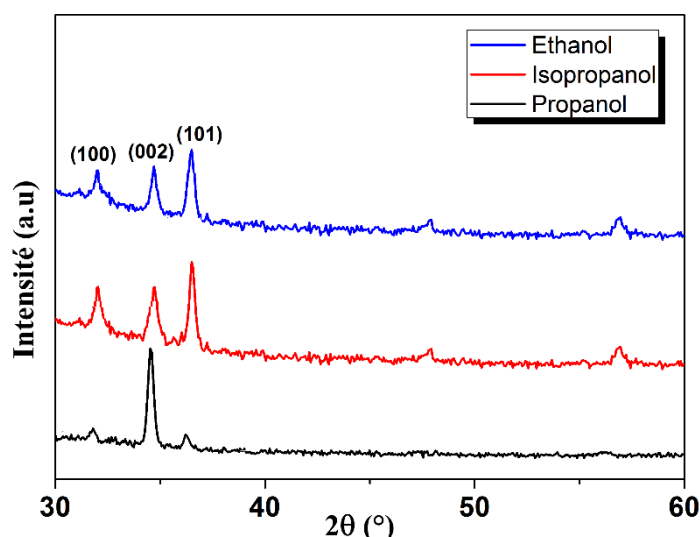


Figure III.13. Les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces de ZnO synthétisés avec différents solvants.

La figure III.14 présente la variation du rapport d'intensité relative en fonction de la nature du solvant. Il sort de cette figure que le film synthétisé en utilisant du propanol comme

solvant est orienté préférentiellement le long de la direction (002), tandis que ceux préparés en utilisant de l'isopropanol ou de l'éthanol se comportent comme le matériau massif. Nous attribuons ce comportement au changement du point d'ébullition du solvant choisi (propanol 98 ° C, isopropanol 82.6 ° C et éthanol 78.37 ° C). Cette observation a été également rapportée par Foo et al. [155]. En fait, le solvant avec un point d'ébullition plus élevé s'évapore plus lentement pendant le chauffage (60 °C) et favoriserait la croissance le long de l'orientation préférentielle naturelle selon l'axe c. Cependant, dans le cas des solvants à point d'ébullition plus bas, l'évaporation est plus rapide ce qui force le matériau à croître selon d'autres orientations et à se comporter comme le massif.

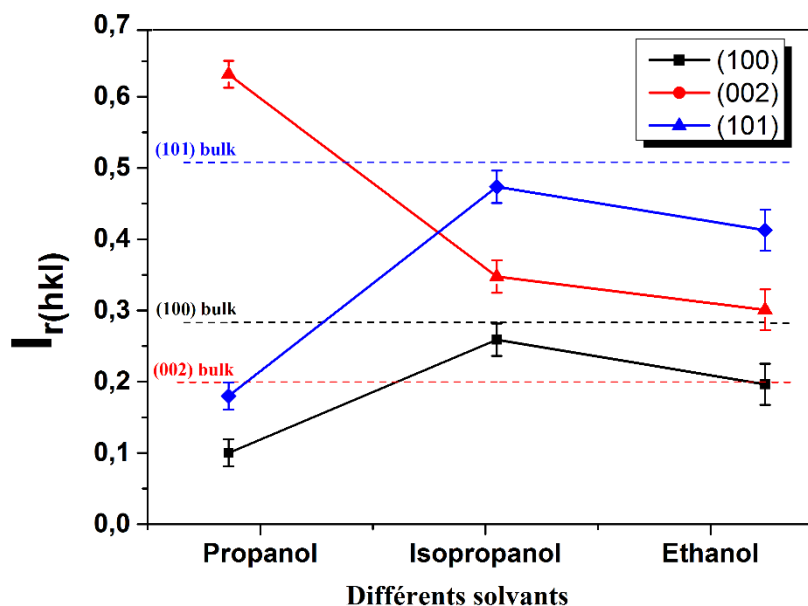


Figure III.14. Rapport d'intensité relative des films de ZnO obtenus en utilisant différents solvants.

Le tableau III.3 présente la taille des cristallites, la dislocation et les paramètres de maille des films de ZnO obtenus en utilisant différents solvants. Les couches minces de ZnO préparées avec du propanol présentent les plus petits cristallites (16 nm) tandis que celles préparées avec de l'isopropanol présentent les plus grands (30 nm) avec la plus faible densité de dislocations (meilleure cristallisation). De plus, la déformation évaluée diminue au fur et à mesure que la taille des cristallites augmente; ceci est dû à la diminution de la surface des joints de grains [156]. La plus grande taille de cristallite obtenue dans le cas de l'isopropanol est attribuée à sa viscosité qui est plus élevée par rapport à celles relatives aux deux autres solvants [157]. Les valeurs des paramètres de maille a et c trouvés sont plus proches de ceux de ZnO à l'état massif (carte JCPDS 36-1451). Ce qui prouve que les films de ZnO obtenus ont une bonne cristallinité

Une image MEB typique des films minces de ZnO obtenus en utilisant l'isopropanol comme solvant est présentée sur la figure III.15 ; elle montre que la surface du film est lisse et dense, ce qui signifie une bonne qualité cristalline du film. La taille des grains est uniformément distribuée avec une moyenne d'environ 35 nm.

Tableau III.3. Paramètres structuraux évalués des films minces de ZnO comparés à l'état massif.

| Solvant | D (nm) | $\epsilon \times 10^{-3}$ (%) | $\delta \times 10^{-3}$ (nm) ⁻² | a (Å) | c (Å) |
|-------------|-----------|----------------------------------|---|-------------|-------------|
| Propanol | 16 | 2.01 | 3.91 | 3.251±0.001 | 5.201±0.006 |
| Isopropanol | 30 | 1.41 | 1.11 | 3.255±0.003 | 5.212±0.001 |
| Ethanol | 22 | 1.95 | 2.07 | 3.242±0.001 | 5.216±0.004 |
| ZnO Bulk | — | — | — | 3.249 | 5.206 |

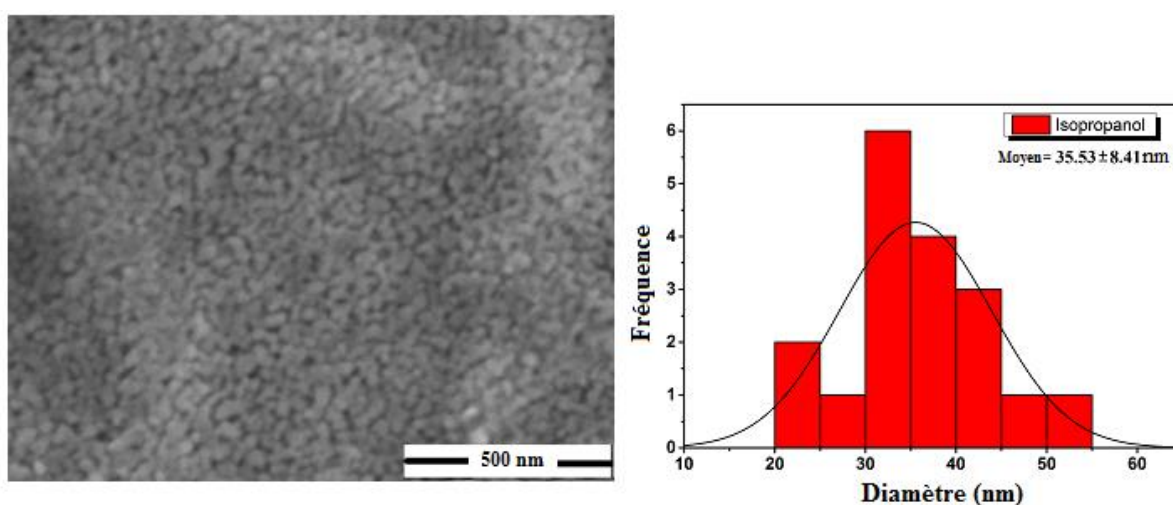


Figure III.15. Image MEB et distribution granulométrique des couches minces de ZnO obtenues en utilisant de l'isopropanol comme solvant

b. Propriétés optique

Les spectres de transmittance optique des films minces de ZnO obtenus en utilisant du propanol, de l'isopropanol et de l'éthanol comme solvants sont présentés sur la figure III.16. Comme constaté, tous les films présentent une transmission moyenne supérieure à 90 % dans la région visible. Ces mesures optiques indiquent que les films possèdent une bonne qualité cristalline qui a également été confirmée par l'analyse DRX. De plus, Les franges d'interférence observées sont dues à de multiples réflexions de rayonnement sur les deux interfaces film / air et film / substrat. Ce comportement montre que les films étudiés ont des surfaces lisses et uniformes tel qu'il a été observé par MEB.

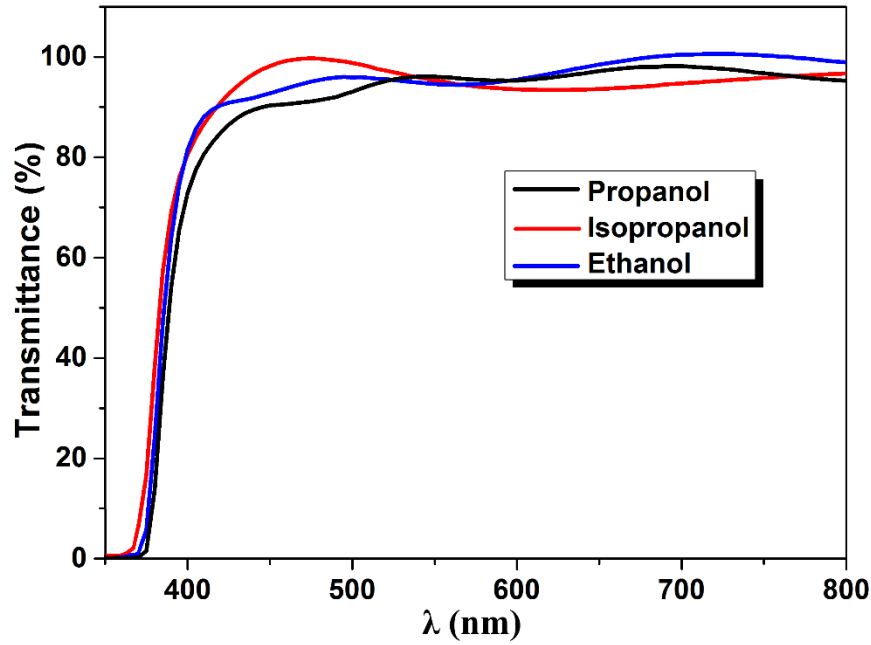


Figure III.16. Spectres de transmittance UV-Vis des couches minces de ZnO avec différents solvants utilisés.

L'épaisseur des films (d) est calculée à partir des franges d'interférence de transmission comprises entre 300 et 800 nm à l'aide de l'équation suivante :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{III.6})$$

où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction correspondant à deux maxima (ou minima) adjacents à des longueurs d'onde de λ_1 et λ_2 , respectivement.

L'indice de réfraction (n) peut être calculé en utilisant la relation ci-dessous

$$n = [N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

où s est l'indice de réfraction du substrat et N est donné par :

$$N = \frac{2S(T_{\max} - T_{\min})}{T_{\max} T_{\min}} + \frac{(S^2 + 1)}{2} \quad (\text{III.8})$$

où T_{\max} et T_{\min} sont les valeurs de transmission aux maxima et minima des franges d'interférence, et s est l'indice de réfraction du substrat de verre ($s = 1.51$).

Les valeurs obtenues de l'énergie de bande interdite et de l'épaisseur des films pour différents solvants sont présentées dans le tableau III.4. L'énergie de gap la plus faible (3.22 eV) est observée dans le cas du propanol. Comme confirmé par les résultats DRX, cet effet est apparemment attribué à la génération de contrainte qui conduit à la variation de l'espacement interatomique [143].

Tableau III.4. Les valeurs calculées du gap optique et de l'épaisseur des films pour différents solvants.

| Solvant | d (nm) | Eg (eV) |
|-------------|--------|---------|
| Propanol | 347 | 3.22 |
| Isopropanol | 363 | 3.27 |
| Ethanol | 377 | 3.25 |

En conclusion de cette étude, nous constatons que l'isopropanol et l'éthanol sont les solvants appropriés pour contrôler l'orientation de croissance des films minces de ZnO alors que l'isopropanol est plutôt préféré pour la production des films de ZnO avec des propriétés structurales et optiques meilleures.

IV.2 Effet du rapport molaire du stabilisant

Comme on peut le déduire du dernier paragraphe, les films élaborés en utilisant du propanol ne sont orientés que le long de l'axe c. Afin de les faire croître le long d'autres orientations, l'effet de différents rapports molaires (r) [MEA/Zn] est étudié.

a. Propriétés structurales

Les diagrammes DRX des films de ZnO obtenus pour différent rapports molaires [MEA/Zn] sont montrés sur la figure III.17. Tous les pics de diffraction sont indexés et correspondent à la structure hexagonale wurtzite pure sans aucune phase secondaire. Comme on peut l'observer, lorsque le rapport molaire MEA augmente de 1 à 2, un seul pic intense (002) est observé, indiquant que la cristallinité des films a été améliorée suivant l'orientation de l'axe c. En même temps, en diminuant le rapport molaire MEA de 1 à 0,5, l'intensité de pic (100) augmente au détriment du pic (002), indiquant l'apparition d'une autre orientation préférentielle.

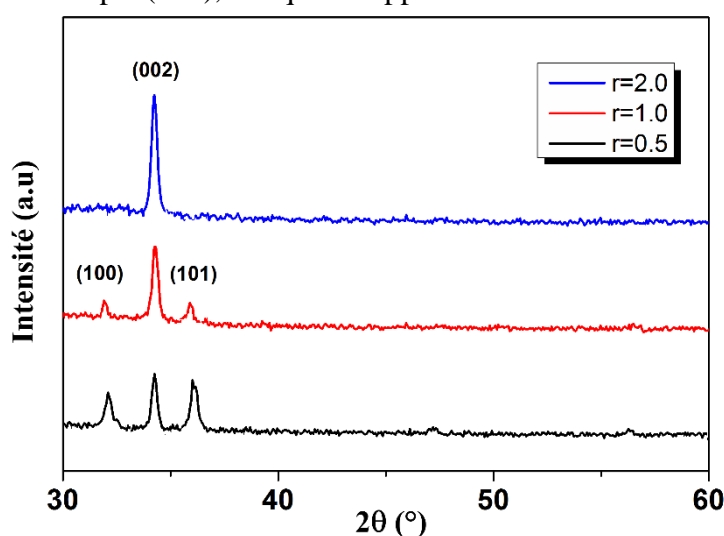


Figure III.17. Diagrammes DRX de couches minces de ZnO préparées à différents rapports molaires du stabilisant

Pour illustrer davantage l'effet du rapport molaire stabilisant sur l'orientation de la croissance cristalline, nous présentons sur la figure III.18, la variation des intensités relatives $I_r(hkl)$ en fonction du rapport molaire du stabilisant. Il est clair que le rapport d'intensité relatif de (100) augmente et celui de (002) diminue avec la diminution du rapport molaire MEA. Ce résultat indique qu'il est également possible de changer l'orientation préférentielle en faisant varier le rapport molaire MEA et que les deux plans (100) et (002) sont considérés comme des orientations préférentielles à faible r . De plus, il a été rapporté [158] que la fonction d'agent complexant (MEA) est de promouvoir la condensation de Zn^{2+} et favorise la formation de ZnO en raison de la présence d'amine qui augmente le pH de la solution. Ainsi, les faibles rapports de MEA diminueraient le taux de condensation de Zn^{2+} dans le plan (002) (de faible énergie libre de surface) et améliore finalement la croissance le long d'autres orientations comme (100). Des résultats comparables ont été obtenus par Boudjouan et al. [159].

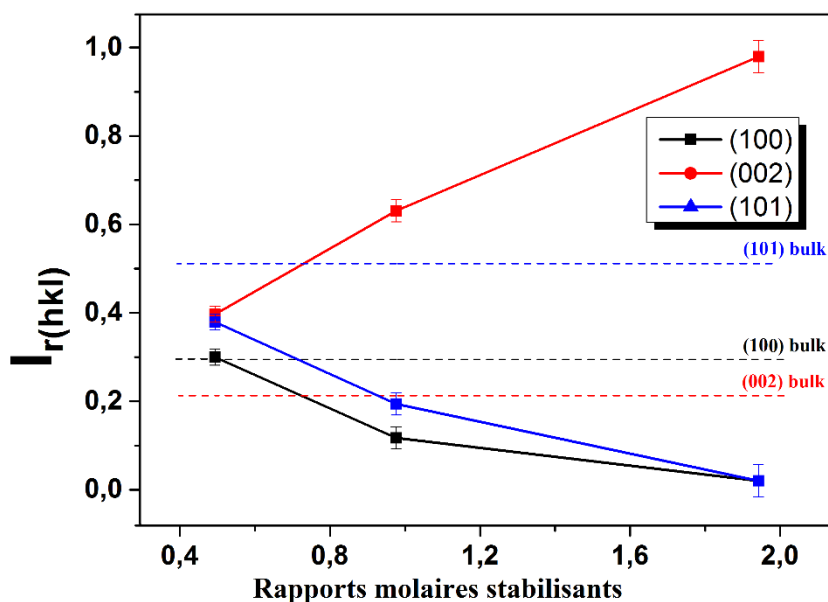


Figure III.18. Rapport d'intensité relative des films ZnO obtenus en utilisant différents rapports molaires Stabilisateur

Les paramètres structuraux des échantillons calculés par différentes formules sont présentés dans le tableau III.5. Un bon accord avec du ZnO massif, en termes de paramètres de maille, est observé. Cependant, la taille des cristallites reste constante quel que soit le rapport molaire MEA.

La figure III.19 présente une image MEB typique de films minces de ZnO obtenus à $r = 0.5$. Une surface relativement lisse avec des grains homogènes et uniformes est clairement observée sur l'image. La taille moyenne des grains est d'environ 19 nm.

Tableau III.5. Paramètres structuraux évalués des films de ZnO élaborés à différents rapports molaires MEA comparé au ZnO massif.

| Rapport molaire stabilisateur (r) | D (nm) | a (Å) | c (Å) |
|-----------------------------------|--------|-------------|-------------|
| 0.5 | 19 | 3.255±0.003 | 5.210±0.001 |
| 1.0 | 16 | 3.251±0.001 | 5.201±0.006 |
| 2.0 | 13 | — | 5.215±0.002 |
| ZnO massif | — | 3.249 | 5.206 |

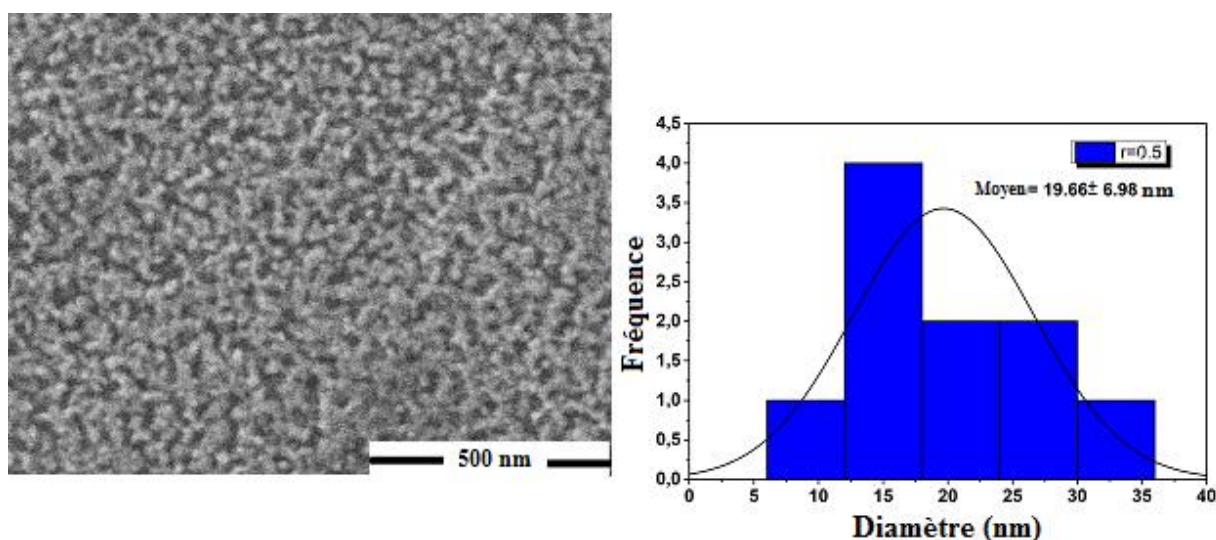


Figure III.19. Image MEB et distribution granulométrique des couches minces de ZnO obtenues en utilisant $r = 0.5$

b. Propriétés optique

La figure III.20 montre les spectres de transmittance optiques des films de ZnO à différent rapport molaire MEA. Une transmittance supérieure à 80 % est obtenue dans la région visible pour toutes les couches minces de ZnO. Néanmoins, la transmission passe de 97 à 85 % lorsque le rapport molaire (r) varie de 0.5 à 2.0. Cette réduction de la transmittance pour des valeurs de MEA plus élevées peut être attribuée à l'augmentation de l'épaisseur et / ou à la réduction de la densité de la couche de ZnO qui sont le résultat d'une évaporation excessive du MEA pendant le traitement de recuit post-dépôt.

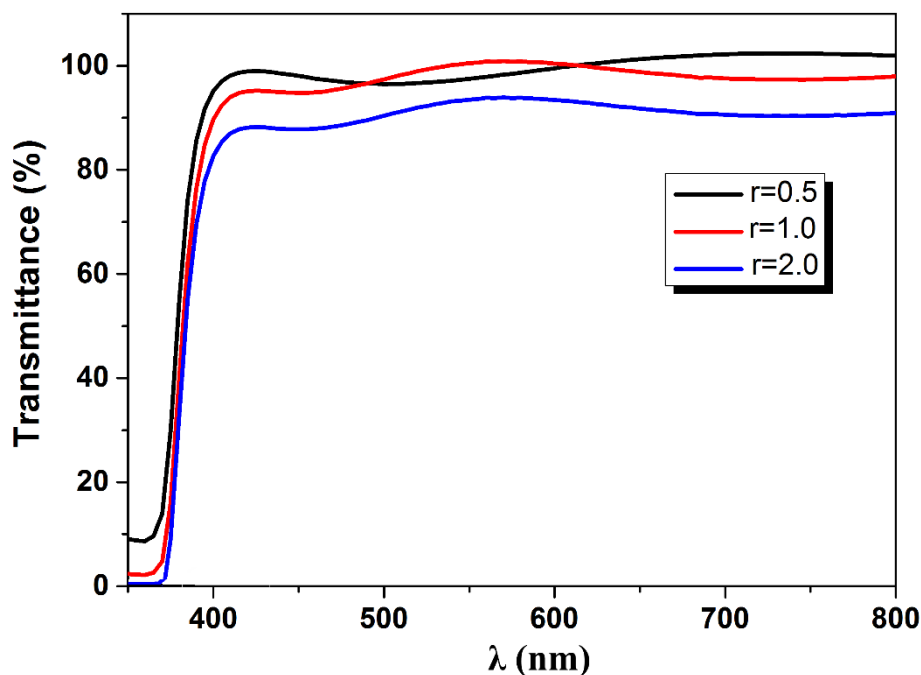


Figure III.20. Spectres de transmittance optique de couches minces de ZnO déposées à différents rapports molaires de stabilisateurs.

Les valeurs de l'énergie de gap E_g et des épaisseurs des couches minces de ZnO obtenues sont résumées dans le tableau III.6 pour les différents rapports molaires MEA étudiés. On remarque que l'énergie de gap reste quasiment constant, et ce quel que soit le rapport molaire MEA. D'autre part, l'augmentation du rapport MEA induit une augmentation de la viscosité de la solution qui augmente la vitesse de dépôt et par conséquent augmente l'épaisseur du film (Tableau III.6).

Tableau III.6. Les valeurs du gap optique et de l'épaisseur en fonction du rapport molaire du stabilisant pour les couches minces de ZnO obtenues lorsque le propanol est utilisé comme solvant.

| Rapport molaire stabilisateur (r) | d (nm) | E_g (eV) |
|-----------------------------------|--------|------------|
| 0.5 | 278 | 3.23 |
| 1.0 | 347 | 3.22 |
| 2.0 | 386 | 3.22 |

Nous concluons, enfin de cette étude que le rapport molaire MEA a un effet direct sur l'orientation de la croissance cristalline et les propriétés optiques. Il s'avère que $r = 0.5$ est la valeur optimale du rapport molaire MEA qui permet d'obtenir des couches minces ZnO avec différentes orientations de croissance et de meilleures propriétés optiques.

V Conclusion

En résumé, l'effet des paramètres de synthèse sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO élaborées par sol gel a été étudié et discuté. Les résultats DRX confirment clairement que nos films sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite. Nous montrons que les paramètres de synthèse affectent à la fois l'orientation du film et la qualité des cristaux. Les films déposés sur un substrat en verre sont orientés préférentiellement selon l'axe c si la concentration en Zn augmente. Contrairement aux films déposés sur un substrat de silicium où l'orientation préférentielle (002) n'est favorisée que pour les faibles concentrations. Quant à la température de recuit, la croissance selon la direction (002) est favorisée pour des valeurs de 400 °C, tandis que les valeurs supérieures à 500 °C (500, 600 et 700°C) donnent lieu au comportement du massif. En outre, les films synthétisés en utilisant le propanol comme solvant sont orientés préférentiellement selon la direction (002), tandis que ceux préparés en utilisant de l'isopropanol ou de l'éthanol présentent d'autres orientations préférentielles. L'effet du rapport molaire MEA est étudié sur les films dérivés du propanol. Bien que ces films ne sont orientés que le long de l'axe c, nous avons montré que le rapport molaire MEA a un effet direct sur l'orientation de croissance cristalline de ces films. En effet les analyses DRX montrent l'apparition d'une nouvelle orientation préférentielle (100) apparaît à faible r. Ces résultats sont d'une grande importance lorsque ces films sont conçus pour des applications de transducteurs piézoélectriques. De même, les résultats MEB confirment que les films obtenus sont homogènes, continus avec des cristallites nanométriques de formes sphériques dont la taille varie entre 10 et 40 nm. De plus, les mesures optiques montrent que les films de ZnO présentent une grande transparence (> 80%) dans la région visible. Une réflectance maximale est obtenue lorsque la température de recuit est proche de 500 °C. Les valeurs d'énergie de gap des films ZnO obtenus se situent entre 3.22 et 3.32 eV, ce qui correspond bien aux valeurs de la littérature.

À la fin de ce travail, Les résultats expérimentaux montrent clairement qu'une concentration 0.5 M (pour substrat en verre), 1M (pour substrat en silicium), l'isopropanol comme solvant, un rapport molaire $r = 0.5$ et une température de recuit de 500 °C pendant 2h sont les conditions optimales pour la production des films ZnO non dopés ayant de bonnes propriétés structurales et optiques.

Chapitre IV

Etude des effets de la valence, du rayon ionique et de la concentration du dopant sur les propriétés structurales et optiques des films minces de ZnO

I Introduction

Comme nous l'avons signalé auparavant, l'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur prometteur pour une myriade d'applications telles que les transducteurs piézoélectriques, les électrodes conductrices transparentes dans des cellules solaires et autres [160-163]. Les applications de film ZnO dans divers dispositifs nécessitent des propriétés physiques et des techniques de dépôt adaptées. Le dopage avec des éléments appropriés est l'une des approches efficaces pour améliorer et contrôler leurs propriétés structurales (la taille, l'orientation des cristallites ainsi que la qualité de la surface), électriques (type n ou type p) et optiques (une bande interdite plus large ou plus étroite, une transmittance optique plus élevée, etc.). La nature du dopant joue un rôle éloquent pour répondre à différentes demandes. En général, l'efficacité de l'élément dopant dépend de son électronégativité, de sa concentration et de la différence entre le rayon ionique du dopant et celui du zinc.

Dans ce cadre, nous avons étudié dans ce chapitre l'effet de la valence du dopant (monovalent (X^+), bivalent (X^{2+}) et trivalent (X^{3+})), de sa concentration et de son rayon ionique sur les propriétés structurales et optiques de couches minces de ZnO déposées par le procédé sol-gel sur des substrats en verre.

En ce qui concerne la procédure expérimentale, nous avons préparé une solution à 0.5 M en dissolvant de l'acétate de zinc déshydraté dans un mélange d'isopropanol et de solution de MEA en respectant le rapport molaire MEA / acétate de zinc 1:1, puis nous avons ajouté le dopant à des concentrations de 1, 5 et 10 %. Tous les sols préparés ont été maintenus sous agitation magnétique continue à 60 °C pendant 2 h. La méthode de dépôt a été décrite dans les chapitres précédents.

II Dopants monovalents

II.1 Effet de rayon ionique

Dans le but d'étudier l'influence de rayon ionique des dopants monovalents sur les propriétés structurales et optiques des couches minces ZnO, nous avons choisi comme dopant les éléments suivants : Li^+ (0.68 Å), Na^+ (0.96 Å), Ag^+ (1.26 Å) et Cs^+ (1.67 Å). La concentration des dopants a été fixée à 5% et les dépôts sont réalisés sur des substrats en verre.

II.1.1 Diffraction des rayons X

La figure IV.1(a) illustre les diagrammes DRX des films de ZnO non dopés et ceux dopés avec différents rayon ionique des éléments monovalents. Le caractère polycristallin de la structure hexagonale wurtzite de ZnO a été confirmé par la présence notamment des trois pics de diffraction (100), (002) et (101) et ce, selon la fiche JCPDS # 36-145. En dehors des pics caractéristiques de ZnO, aucun autre pic n'a été détecté pour tous les échantillons ; indiquant l'absence de phases secondaires de toutes natures. D'autre part, la position des pics (100), (002) et (101) montrée sur la figure IV.1 (b) par rapport à leur position dans le film mince ZnO non dopé se déplace vers les bas angles lorsque le rayon ionique de dopant augmente à partir de 0.97 Å pour Na et par conséquent une augmentation des paramètres de maille. Tandis qu'aucun déplacement dans la position des pics n'a été observé en dopant par Li.

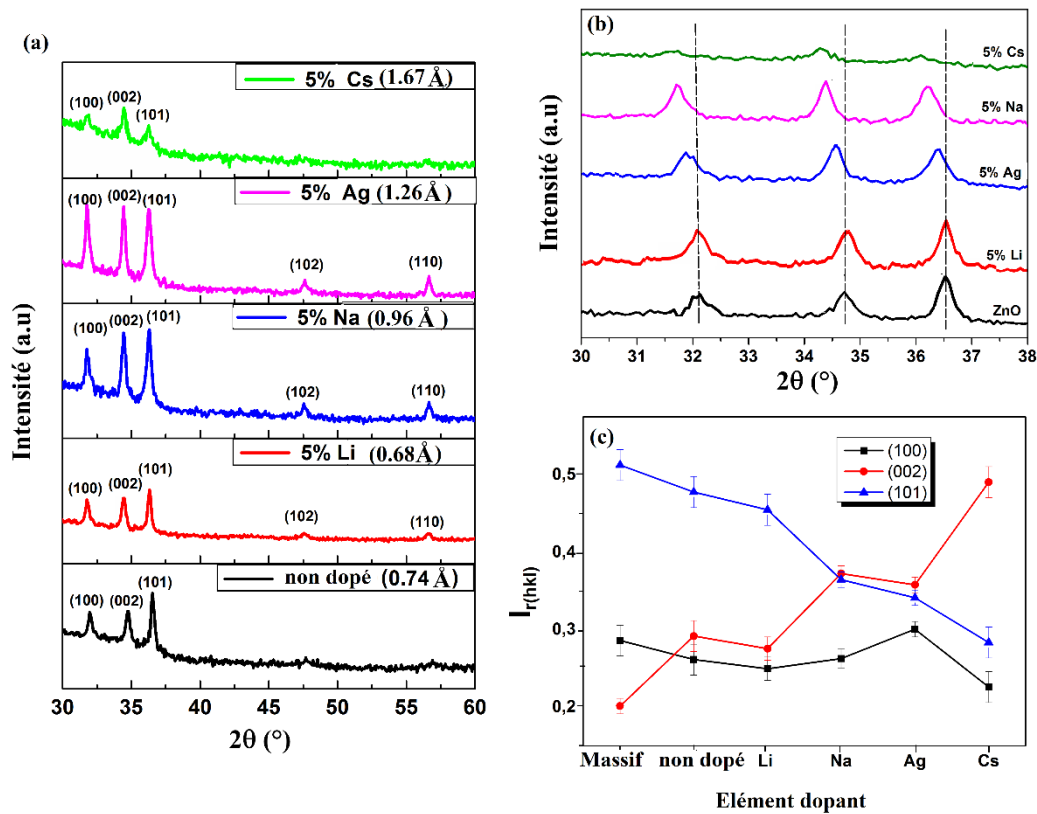


Figure IV.1. Motifs de diffraction des rayons X (a), la position des pics de diffraction de la structure hexagonale ZnO (b) et le rapport d'intensité relative (c) de films minces de ZnO non dopés et ceux dopés avec différents éléments monovalent (Li^+ , Na^+ , Ag^+ et Cs^+)

Comme on peut le voir sur la figure IV.1 (c), Le pic (101) domine pour le film dopé à 5% de Li. Avec l'augmentation de rayon ionique de dopant (à savoir 0.97, 1.26 et 1.67 Å pour Na^+ , Ag^+ et Cs^+ respectivement), l'intensité du pic (101) diminue indiquant la réduction du caractère polycristallin et l'amplification de l'orientation préférentielle selon l'axe c se manifestant par l'augmentation de l'intensité du pic (002). Ces résultats confirment que le rayon ionique de dopant définit l'orientation des cristallites, ce qui est similaire aux résultats rapportés par Nunes et al. [161] et Gómez et al. [162].

Les valeurs de la taille des cristallites de tous les échantillons sont données dans le tableau IV.1. Les résultats montrent que la taille des cristallites augmente en augmentant le rayon ionique de dopant. La variation des paramètres de maille est présentée dans le tableau IV.1. Comme le rayon ionique du Li est très proche de celui du Zn, les paramètres du réseau a et c restent presque constantes. Cependant, les paramètres du réseau augmentent au fur et à mesure que nous augmentons le rayon ionique du dopant (à savoir 0.97, 1.26 et 1.67 Å pour Na^+ , Ag^+ et Cs^+ respectivement). Cette augmentation confirme que les atomes dopants substituent les atomes de Zn dans le réseau ZnO. Comme le rayon de l'ion Na^+ , Ag^+ et Cs^+ est plus grand que celui de l'ion Zn^{2+} (0.74 Å), cette substitution conduit à une compression du réseau [163-169].

Chapitre IV: Etude des effets de la valence, du rayon ionique et de la concentration du dopant sur les propriétés structurales et optiques des films minces de ZnO

Les contraintes de réseau dans les couches minces dopées de ZnO, peuvent être déterminées en utilisant l'équation suivante :

$$\sigma = (2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})) \times \left(\frac{\varepsilon}{2C_{33}}\right) \quad (\text{VI.1})$$

Pour les constantes élastiques C_{ij} , on a utilisé des données de ZnO monocristallin (voir chapitre II, P. 49). ε est la déformation le long de l'axe c. Les valeurs obtenues de contrainte sont indiquées dans le tableau IV.1. Le signe négatif indique que la contrainte de réseau est de nature compressive, ce qui peut être interprété comme substitution de dopants dans le réseau ZnO comme cité précédemment.

Tableau IV.1. Paramètres structuraux du film mince de ZnO non dopé ainsi que ceux dopés au Li, Na, Ag et au Cs.

| Éléments dopants | Rayon ionique (Å) | Taille des cristallites (nm) | Paramètres du réseau (Å) | | σ (GPa) |
|------------------|-------------------|------------------------------|--------------------------|---------------|----------------|
| | | | a | c | |
| Non dopé | 0.74 | 30 | 3.2553±0.0006 | 5.2123±0.0008 | -0.3045 |
| Li | 0.68 | 32 | 3.2541±0.0006 | 5.2120±0.0009 | -0.2704 |
| Na | 0.97 | 39 | 3.2742±0.0006 | 5.2235±0.0009 | -0.7854 |
| Ag | 1.26 | 45 | 3.2802±0.0006 | 5.2282±0.0009 | -0.9957 |
| Cs | 1.67 | 48 | 3.2861±0.0006 | 5.2341±0.0009 | -1.2583 |

II.1.2 Analyse par microscopie électronique à balayage

La figure IV.2 (a, b, c et d) montre une série de micrographies MEB des morphologies de surface des couches minces ZnO non dopées et dopées aux différents éléments monovalents (ZnO: Li, ZnO : Na et ZnO: Ag). La surface du film d'oxyde de zinc est lisse et composée de fines particules de plusieurs dizaines de nanomètres. Toutes les images montrent des surfaces homogènes et denses, indiquant une bonne qualité microstructurale.

Pour vérifier la composition chimique du matériau, une analyse par spectroscopie EDS a été réalisée. Le spectre EDS (Figure IV.3) de la couche mince typique de ZnO dopée au Ag révèle la présence de Zn et Ag et O dans le film mince. Le pourcentage atomique de ces éléments est donné dans le tableau IV.2. On voit que la quantité d'Ag (4.87 %) est très proche de la composition nominale (5 %).

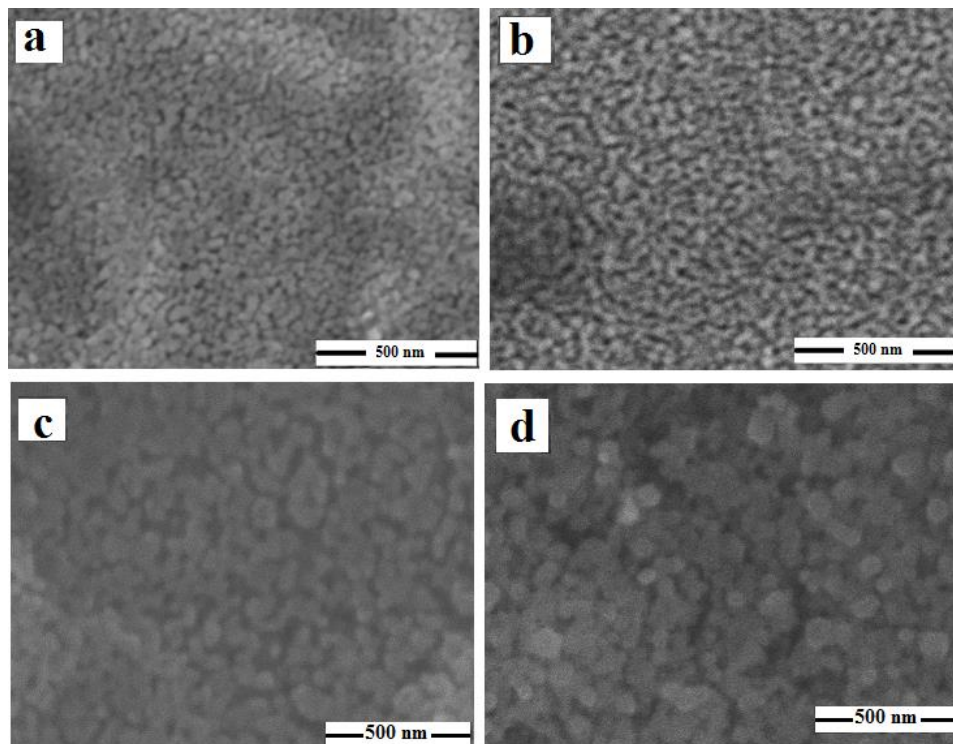


Figure IV.2. Micrographies MEB de couches minces (a) non dopées et dopées à 5% (b) au Li, (c) au Na et (d) au Ag.

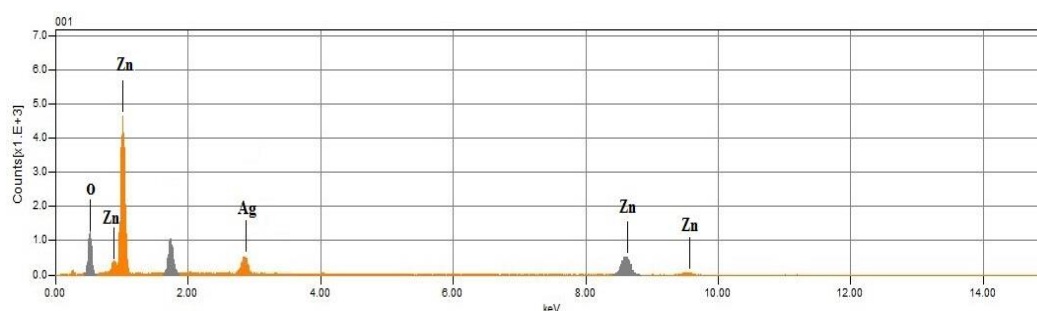


Figure IV.3. Schéma EDS d'un film mince typique de ZnO dopé au Ag à 5%.

Tableau IV.2. Donnée EDS de film mince typique dopé au Ag à 5%.

| Échantillon | At % | | |
|-------------|-------|-------|------|
| | O | Zn | Ag |
| ZnO : Ag | 46.47 | 48.56 | 4.87 |

II.1.3 Spectrophotométrie

Les propriétés optiques des films de ZnO purs et dopés par différents éléments monovalents ont été déterminées à partir de la mesure de transmittance optique dans la gamme 300-800 nm. Sur la figure IV.4 nous avons rapporté les spectres de transmittance enregistrés sur nos dépôts. Tous les films élaborés présentent une transparence élevée supérieure à 80 % et montrent un bord d'absorption fondamental net à environ 380 nm. Cependant, on peut voir clairement que la transmittance moyenne diminue de 95 à 85 % avec l'augmentation des rayons ioniques des éléments dopants 0.68-1.67 Å (Li⁺-Cs⁺). Ce comportement est associé à l'augmentation de l'épaisseur du film en réponse à l'augmentation du rayon ionique.

La dérivée première de la transmittance optique ($dT / d\lambda$) a été utilisée pour estimer l'énergie de gap des films, qui est calculée à partir de l'équation suivante [135] :

$$E_G = \frac{h.c}{\lambda_{\max}} \quad (VI.2)$$

Où h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière et λ_{\max} est la longueur d'onde à laquelle la courbe de la dérivée première donne un maximum.

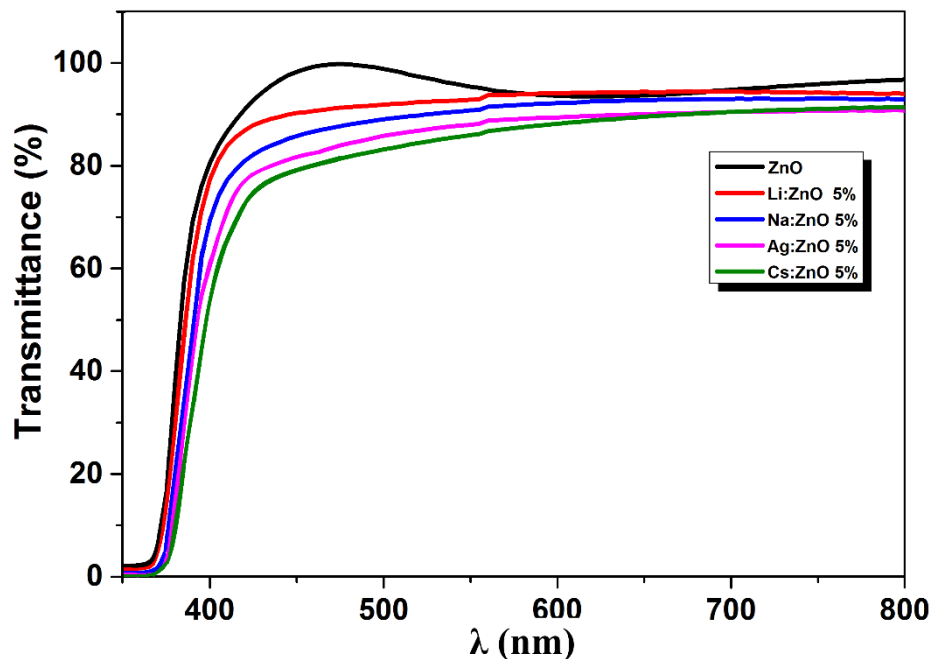


Figure IV.4. Spectres de transmission UV-Vis de films minces de ZnO non dopés et ceux dopés

Les énergies de gap optique obtenues sont données à la figure IV.5. On observe que le gap optique diminue légèrement (3.27-3.21 eV) au fur et à mesure que le rayon ionique augmente. Malek et al. [170] ont étudié la dépendance de E_g en fonction de la contrainte de réseau dans les couches minces de ZnO. Ils ont trouvé que la contrainte de compression dans le film mince ZnO réduit la valeur de E_g , tandis que la contrainte de traction augmente la valeur de E_g . Puisque la nature de la contrainte de réseau dans nos films est compressive (Tableau IV.1), E_g diminue donc linéairement dans chaque cas avec l'augmentation de la contrainte de

compression. La contrainte de compression devrait fournir une bande interdite étroite en raison de la diminution de la répulsion entre les bandes de liaison pendantes Zn 3d et O 2p [171].

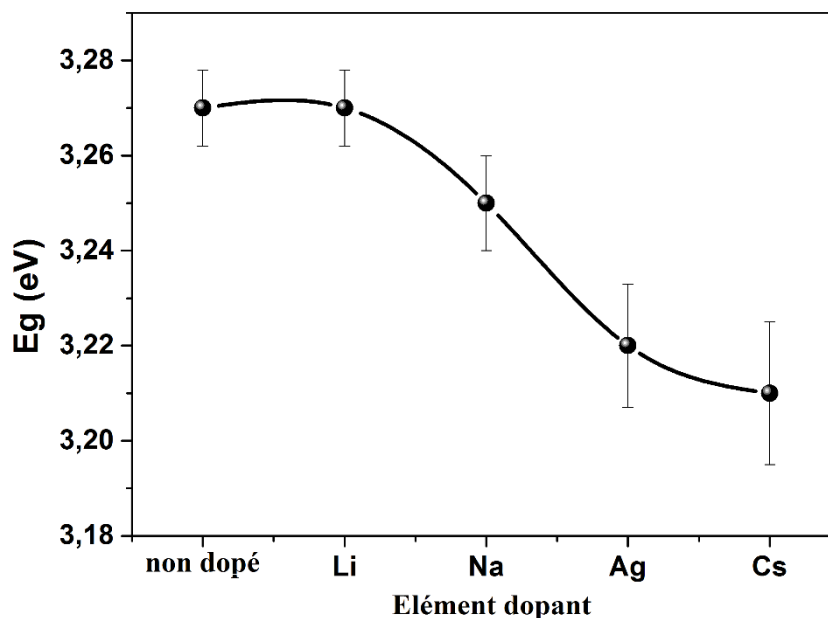


Figure IV.5. L'énergie de bande interdite (E_g), des films minces de ZnO non dopés et dopés avec différents éléments.

De cette étude, il est possible de conclure que l'utilisation des dopants monovalents conduit à des changements significatifs dans les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO. L'analyse par DRX a montré que l'orientation préférée dans les films ZnO change de direction de (101) à (002), si le rayon ionique du dopant augmente. Cependant, aucun changement de direction n'a été observé dans le cas du dopage par Li. Les spectres de transmittance UV visible indiquent que les films sont hautement transparents avec des valeurs moyennes de transmission visibles allant de 85 à 95%. La bande interdite optique évaluée varie de 3.27 à 3.21 eV si le rayon ionique des éléments dopants augmente de 0.68 à 1.67 Å.

II.2 Effet de la concentration du dopant Li

Dans l'ordre d'améliorer les propriétés structurales et optiques des films de ZnO dopés au Li, nous avons élaboré une série composée de quatre échantillons avec un dopage variant de 0 à 10 %.

II.2.1. Diffraction des rayons X

La figure IV.6 (a) montre des diagrammes DRX des couches minces de ZnO non dopées et dopées au Li à différentes concentrations (1, 5 et 10 %). Comme le montre cette figure, les films sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite de ZnO (carte JCPDS n° : 36-1451). On peut également noter qu'il n'y a aucune trace de phases secondaires supplémentaires liées aux composés Li même à teneur plus élevée en Li, ce qui indique que le dopage avec Li ne modifie pas la structure cristalline du ZnO. Le déplacement de la position de pic à un angle

supérieur avec une augmentation de la concentration de dopage à 10 % en Li indique une diminution des paramètres a et c en conséquence (Figure IV.6 (b)). Ce changement s'explique par la substitution effective de Zn par Li dans la matrice de ZnO comme rapporté par d'autres auteurs notamment Meziane et al. [172-174].

Pour mieux illustrer l'effet de dopant Li sur l'orientation de la croissance cristalline, nous présentons sur la figure IV.6 (c), la variation des intensités relatives $I_r(hkl)$ par rapport aux différentes concentrations de Li. Comme on peut le déduire de cette figure, au fur et à mesure que la teneur en Li augmente jusqu'à 5 %, l'intensité relative des pics (101) et (002) diminue. Cependant pour 10 % de Li, l'intensité relative de (101) diminue et celle de (002) augmente jusqu'à 0.37 (contre 0.20 pour le massif). Ces résultats démontrent que le dopage avec Li à forte concentration affecte le mode de croissance des films de ZnO.

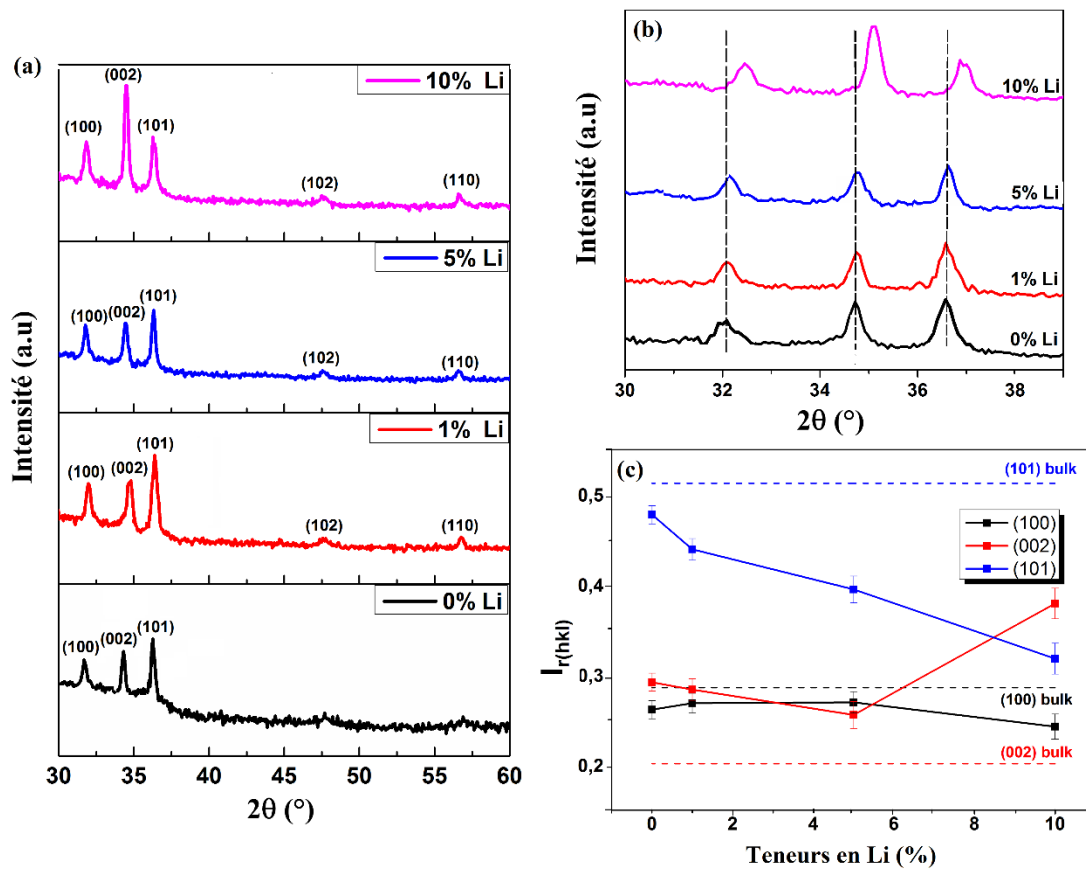


Figure IV.6. Diagrammes de diffraction des rayons X (a), la position des pics de diffraction de la structure hexagonale ZnO (b) et l'intensité relative (c) de films minces de ZnO non dopé et dopé avec différents concentrations en Li

La taille des cristallites, les paramètres du réseau cristallin et les contraintes calculés sont résumés dans le tableau IV.3. Les résultats montrent que la concentration de Li inférieure à 10 % n'affecte pas significativement la taille des cristallites alors que le dopage avec une teneur en Li de 10 % provoque l'augmentation de la taille des cristallites. Une concentration de dopage plus élevée peut entraîner une augmentation des concentrations de défauts ponctuels,

ce qui entraînerait une plus grande mobilité des joints de grains et un taux de croissance des grains plus élevés [175,176] et rendrait la taille des grains plus grande. Des résultats similaires ont également été rapportés par Boudjouan et al. [135] dans des films minces ZnO dopés au Li à des concentrations de 5, 10 et 15 %.

En ce qui concerne les paramètres du réseau a et c , nous avons montré qu'ils restent quasi-inchangés pour des concentrations de Li inférieures ou égales à 5 %. Cependant l'augmentation de la concentration à 10 % conduit à une nette diminution de ces paramètres. En effet, quand le lithium est incorporé dans le réseau ZnO deux types de défauts ponctuels peuvent être créés. Le Li peut former soit un défaut de substitution en remplaçant le zinc; ou encore il peut occuper les sites interstitiels de la maille cristalline wurtzite [135]. Toutefois, les explications avancées dans la littérature à propos de l'incorporation de Li dans le réseau ZnO sont plutôt controversées. Wang et al. [166] ont élaboré des couches minces de ZnO dopées au Li (0, 0.5, 2 et 5 %) par procédé sol-gel. Ils ont révélé que l'axe a du réseau se dilate avec le taux de dopage au lithium alors qu'aucun changement dans l'axe c n'a été observé. Ils ont interprété ceci uniquement par l'incorporation du Li dans des sites interstitiels car vu que les rayons ioniques sont peu différents, la substitution de Li dans la matrice hôte de ZnO devrait résulter à des paramètres de réseau inchangés. Au contraire, Chand et al. [177], en préparant des couches minces ZnO dopées au Li sur des substrats de Si (100) par dépôt laser pulsé à différentes concentrations de dopage Li (0, 0.5, 7 et 9 %), ont remarqué que lorsque la concentration en Li augmente, les constantes du réseau a et c décroissent. Ils ont conclu que cette diminution est attribuée à la substitution d'ion Li dans les sites Zn. D'autre part, Boudjouan et al. [135] ont étudié l'effet de dopage de Li (5, 10 et 15 %) des films minces ZnO élaborés par voie sol-gel. Ils ont constaté que la concentration de Li n'affecte pas de manière significative les paramètres du réseau a et c .

D'après ce qui précède, les résultats ainsi que les interprétations relatifs au dopage de ZnO par le Li sont très controversés. Afin d'éclaircir ce point, nous avons effectué une étude systématique concernant l'effet de l'incorporation de Li à différentes concentrations dans des films minces ZnO élaborés par sol-gel. Comme présentés précédemment, les résultats montrent que les paramètres de maille ne changent quasiment pas avec la concentration de Li jusqu'à 5 %. Nous pensons qu'à ces faibles concentrations, le Li occupe uniquement les sites interstitiels. Vu le faible rayon ionique de Li, son incorporation dans la maille de ZnO n'induit aucune expansion. Cependant, à partir de 10 %, les sites interstitiels commencent à se saturer car la limite interstitielle est atteinte, l'excès de Li passe alors en substitution et par conséquent les paramètres du réseau diminuent dans ce cas.

D'autre part, au fur et à mesure que la concentration augmente, la valeur de la contrainte dans les couches minces ZnO dopées au Li varie de -0.3045 à 0.1466 GPa. La valeur positive de la contrainte de traction à 10 % de Li indique que la constante de réseau diminue par rapport à celle de l'échantillon non dopé.

Tableau IV.3. Les paramètres structuraux des films minces ZnO non dopés et dopés Li.

| Concentration de Li (%) | Taille des cristallites (nm) | Paramètres du réseau (Å) | | σ (GPa) |
|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------|---------------|-------------------|
| | | a | c | |
| 0 | 30 | 3.2553±0.0006 | 5.2128±0.0008 | -0.3045 |
| 1 | 29 | 3.2546±0.0006 | 5.2126±0.0009 | -0.2980 |
| 5 | 32 | 3.2541±0.0006 | 5.2120±0.0009 | -0.2704 |
| 10 | 40 | 3.2436±0.0006 | 5.2028±0.0009 | 0.1466 |

II.2.2. Spectrophotométrie

Les spectres de transmission des films de ZnO dopés au Li avec diverses concentrations sont représentés sur la figure IV.7. Tous les films présentent une transmission moyenne supérieure à 90 % dans la région visible, ce qui signifie que ces films minces possèdent une bonne qualité optique avec des pertes optiques minimales dues à la diffusion et à l'absorption. La région de forte absorption correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400\text{nm}$) dans les films de ZnO, qui est due à la transition électronique inter bande. A partir de la dérivée première de cette région, on peut estimer les intervalles de bandes optiques des films obtenus. Les valeurs fondées se situent autour de 3.27 eV, avec une légère diminution quand la concentration est de 10 % (Tableau IV.4). Cette faible réduction pourrait s'expliquer par la croissance de la taille des cristallites, qui figurent au tableau IV.3.

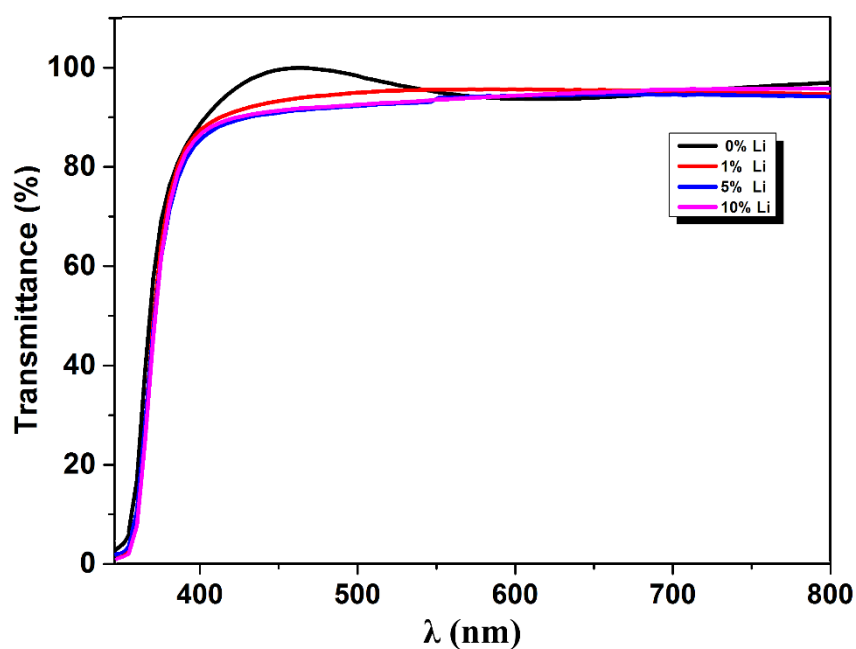


Figure IV.7. Spectres de transmittance des couches minces de ZnO non dopées et dopées à diverses teneurs en Li

Tableau IV.4. Les valeurs du gap optique des couches minces de ZnO non dopées et dopées à diverses teneurs en Li

| Concentration de Li (%) | Eg (eV) |
|------------------------------------|----------------|
| 0 | 3.271 |
| 1 | 3.271 |
| 5 | 3.273 |
| 10 | 3.252 |

En conclusion, les études structurales révèlent que la cristallinité est nettement améliorée avec l'augmentation du Li, en favorisant l'orientation préférentielle (002) à 10 % de Li. La transmittance dans le visible étant supérieure à 90 %, les films obtenus peuvent être utilisés comme filtre de fenêtre optique dans des cellules solaires. Quant à l'énergie de bande interdite, elle est située à 3.27 eV.

III Dopants bivalents

III.1 Effet des paramètres de dopant

Dans ce paragraphe, nous cherchons à étudier l'effet des paramètres de dopant en maintenant la concentration et la valence des éléments dopants (bivalents) constantes. Pour cela des couches minces de ZnO pures, déposées sur des substrats en verre, ont été dopées à 5 % avec des éléments bivalents Fe^{2+} (0.74 Å, 1.83), Cu^{2+} (0.72 Å, 1.90) et Ni^{2+} (0.69 Å, 1.91), ayant des rayons ioniques légèrement différents par contre ils présentent des électronégativités différentes et nettement supérieures à celle de Zn^{2+} (0.74 Å, 1.65).

III.1.1 Diffraction des rayons X

L'analyse structurale de films minces de ZnO non dopés ainsi que ceux dopés 5% au Ni, Cu et Fe a été réalisée par la technique DRX et présentée sur la figure IV.8 (a). Les pics de diffraction des plans (100), (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite ZnO sont présents dans tous les films minces, et aucune autre phase secondaire supplémentaire liée aux dopants n'a été observée. D'autre part, la figure IV.8 (b) montre la comparaison des pics (100), (002) et (101) de couches minces de ZnO non dopées et celles dopées par des dopants bivalents de différents rayon ionique. Comme on peut le remarquer, en dopant par Fe, Cu et Ni un décalage des pics vers des angles supérieurs est observé, indiquant une diminution des paramètres du réseau. Ce décalage est vraisemblablement dû à la substitution effective de Zn par les atomes dopants dans la matrice de ZnO [174,178, 179]. La variation d'intensité relative I_r (hkl) en fonction du rayon ionique des différents dopants est présentée sur la figure IV.8 (c). Il s'avère clairement que, par rapport au massif, le rapport d'intensité relative du pic (002) augmente au

détriment de (101) lorsque le rayon ionique du dopant diminue ($Fe^{2+} \rightarrow Cu^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$). Ces résultats confirment que l'orientation de croissance du ZnO dépend clairement du rayon ionique des dopants bivalents.

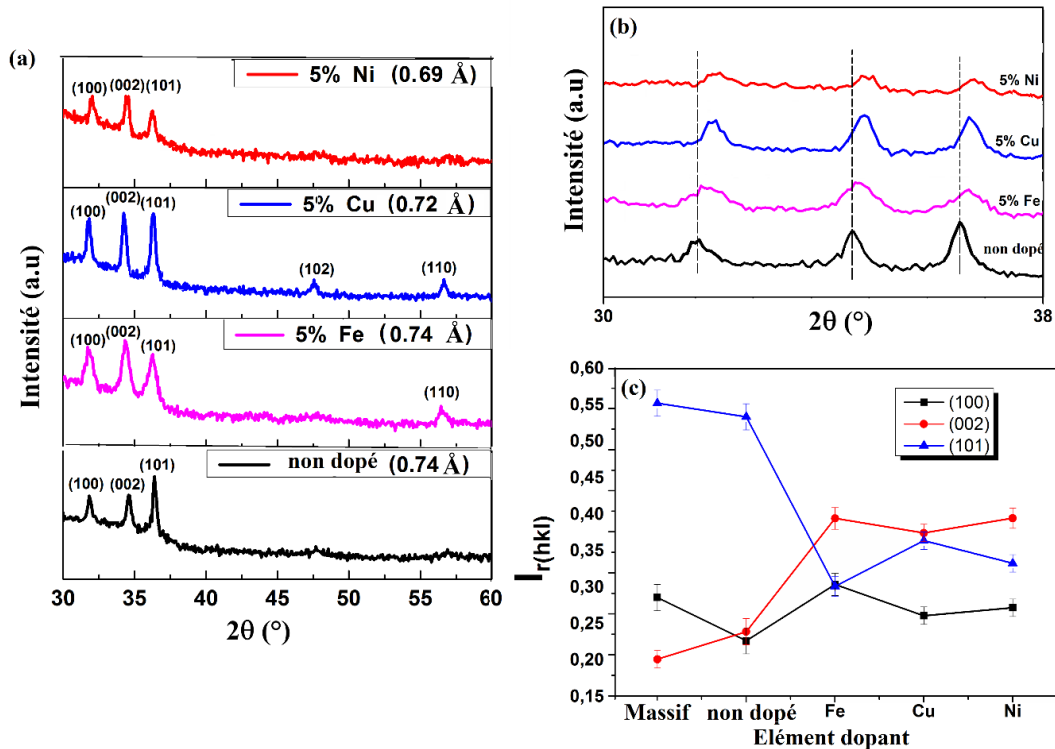


Figure IV.8. Diagrammes de diffraction des rayons X (a), la position des pics de diffraction de la structure hexagonale ZnO (b) et le rapport d'intensité relative (c) de films minces de ZnO non dopés et ceux dopés avec des éléments bivalents de différents rayons ioniques (Fe^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+}).

Afin d'avoir plus d'informations sur les propriétés structurales et microstructurales des films ZnO non dopés et ceux dopés, nous avons calculé la taille des cristallites, la déformation du réseau et la contrainte. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.5.

La longueur de la liaison Zn-O (L) est donnée par l'équation :

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

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + \frac{1}{4} \quad (VI.4)$$

Comme indiqué sur le tableau IV.5, la taille des cristallites reste presque constante avec le changement de dopant. En outre, les paramètres du réseau montrent une diminution avec le changement des dopants comme suit : $Fe \rightarrow Cu \rightarrow Ni$. Notons que les ions Fe^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} présentent tous des rayons ioniques comparables à celui de Zn^{2+} . De ce fait la diminution des paramètres a et c observé lorsqu'on change le dopant $Fe \rightarrow Cu \rightarrow Ni$ est plutôt liée à l'augmentation d'électronégativité du dopant. La figure IV.9 illustre bien la variation des paramètres de maille en fonction d'électronégativité. Une claire diminution des paramètres a et c est observé lorsque l'électronégativité augmente de 1.65 à 1.91. Nous avons expliqué ce

Chapitre IV: Etude des effets de la valence, du rayon ionique et de la concentration du dopant sur les propriétés structurales et optiques des films minces de ZnO

comportement, en se basant sur la variation de la longueur de liaison Zn-O (L) (voir tableau IV.5), en fonction de la différence entre l'électronégativité du Zn et celle du dopant. L'électronégativité (χ) d'un atome dans une molécule particulière est sa capacité à attirer des électrons. Plus sa valeur est grande, plus l'attraction des électrons est forte. L'électronégativité des éléments dopants étudiés varie comme suit : 1.65 pour Zn, 1.83 pour Fe, 1.90 pour Cu et 1.91 pour Ni. En se basant sur le concept précédent, plus l'électronégativité du dopant augmente, plus l'attraction sur le nuage électronique de l'oxygène est forte, et donc plus la longueur de liaison est réduite. Ce modèle est représenté sur la figure IV.10 et explique bien la variation des paramètres a et c en fonction de l'électronégativité du dopant observée expérimentalement.

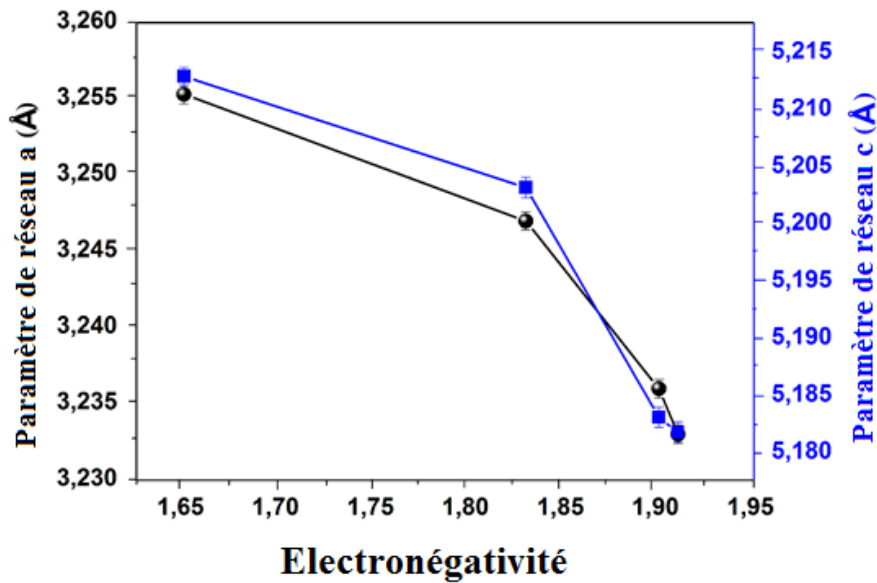


Figure IV.9. Variation des paramètres du réseau a et c des couches minces de ZnO non dopés et ceux dopés par Ni, Cu et Fe en fonction d'électronégativité.

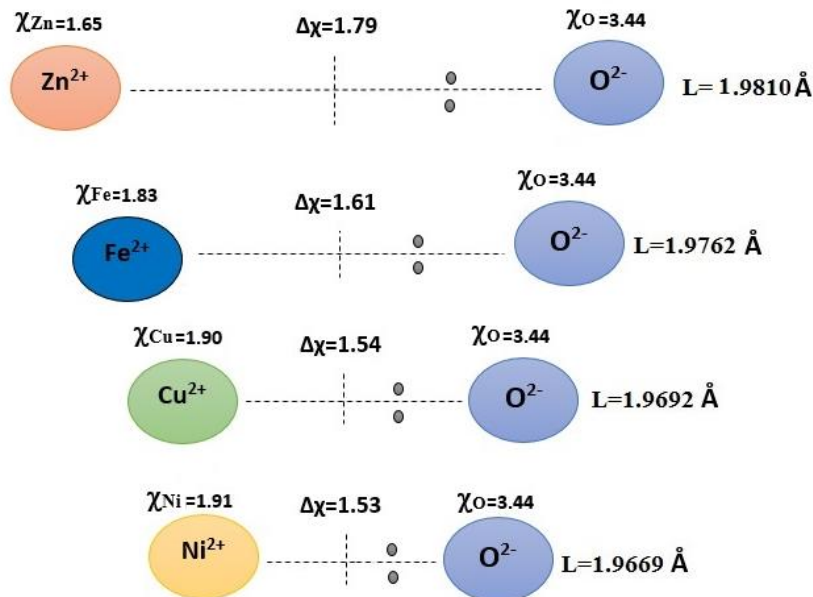


Figure IV.10. Modèle schématique expliquant la variation de la longueur de liaison dopant-oxygène en fonction de l'électronégativité du dopant.

Chapitre IV: Etude des effets de la valence, du rayon ionique et de la concentration du dopant sur les propriétés structurales et optiques des films minces de ZnO

D'un autre côté, les résultats présentés dans le tableau IV.5 montrent qu'au fur et à mesure que le rayon ionique du dopant change de 0.74 à 0.69 Å, la valeur de la contrainte dans les couches minces de ZnO dopées varie de -0.3045 à 1.1320 GPa. Les valeurs positives des contraintes calculées pour les échantillons dopés au Ni, Cu et Fe indiquent qu'il s'agit de contraintes de tractions.

Tableau IV.5. Paramètres structuraux du film mince de ZnO non dopé ainsi que des films minces de ZnO dopés au Ni, Cu et au Fe.

| Éléments dopants | Rayon ionique (Å) | χ | Taille des cristallites (nm) | Paramètres du réseau (Å) | | L (Å) | σ (GPa) |
|------------------|-------------------|--------|------------------------------|--------------------------|---------------|--------|----------------|
| | | | | a | c | | |
| Non dopé | 0.74 | 1.65 | 30 | 3.2553±0.0006 | 5.2128±0.0008 | 1.9810 | -0.3045 |
| Fe | 0.74 | 1.83 | 29 | 3.2470±0.0006 | 5.2031±0.0009 | 1.9762 | 0.1260 |
| Cu | 0.72 | 1.90 | 27 | 3.2360±0.0006 | 5.1830±0.0008 | 1.9692 | 1.0254 |
| Ni | 0.69 | 1.91 | 24 | 3.2330±0.0006 | 5.1817±0.0009 | 1.9669 | 1.1320 |

III.1.2 Analyse par microscopie électronique à balayage

Afin d'examiner la morphologie des films minces de ZnO pur et ceux dopés à 5 % par Cu et Fe, des micrographies MEB sont présentées à la Figure IV.11 (a-c). Une morphologie compacte, uniforme et nanocristalline est observée sur tous les films déposés, ce qui indique une bonne qualité cristalline.

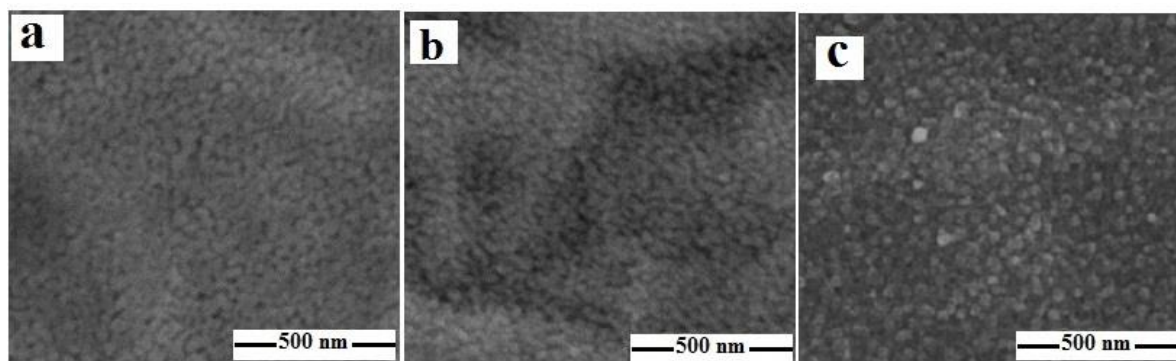


Figure IV.11. Images MEB de films minces de ZnO non dopés (a) et ceux dopés à 5% par Cu (b) et par Fe (c).

La figure IV.12 montre le spectre EDS typique du film mince de ZnO dopé à 5% en Fe. La détection de Fe dans ce spectre confirme la présence de ce dopant dans le film. Le pourcentage atomique des éléments Zn, Fe et O est donné dans le tableau IV.6. La quantité de Fe (4.40 %) est très proche de la composition nominale (5%).

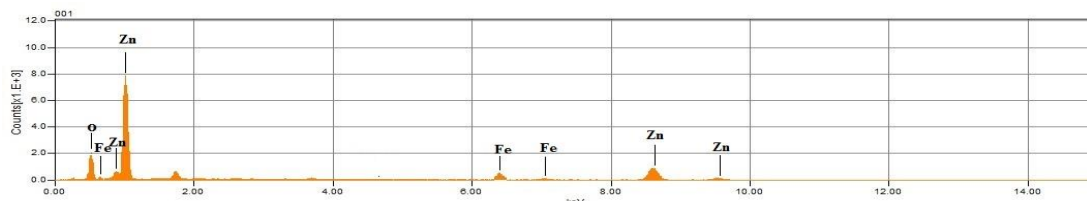


Figure IV.12. Schéma EDS d'un film mince typique de ZnO dopé au Fe à 5%.

Tableau IV.6. Donnée EDS de film mince typique dopé au Fe à 5%.

| Échantillon | At % | | |
|-------------|-------|-------|------|
| | O | Zn | Fe |
| ZnO : Fe | 46.79 | 48.81 | 4.40 |

III.1.3 Spectrophotométrie

La figure IV.13 montre les spectres de transmittance optique des couches minces de ZnO non dopées et celles dopées aux Ni, Cu et Fe. Comme indique cette figure, les films dopés par Ni (environ 96 %) ou par Fe (environ 94 %) sont hautement transparents dans la région visible (400-800 nm) et présentent une chute brusque du bord d'absorption dans la région UV (350-400 nm). Tandis que le film dopé par Cu présente une valeur minimale de transmission (environ 76 %) avec un bord d'absorption fondamental net. En général, l'absorbance dépend principalement de l'épaisseur des films et des propriétés optiques (coefficient d'absorption) de la couche [180]. Ainsi lorsque l'épaisseur du film augmente, la transmittance diminue aussi bien dans le domaine du visible que dans celui de l'UV [181]. En outre, les spectres de la figure IV.13 montrent aussi un décalage du bord d'absorption vers le bleu pour les films dopés par Ni et Fe. Ce décalage permet d'élargir la fenêtre optique de ces films. Cette tendance cesse d'être valable lorsqu'on dope par le cuivre pour lequel un décalage vers le rouge est observé.

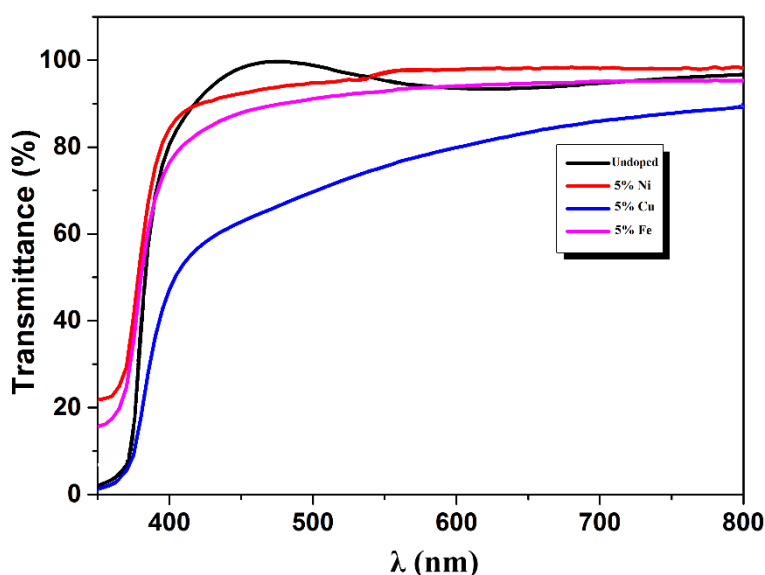


Figure IV.13. Spectres de transmittance UV-Vis des films minces de ZnO non dopés et ceux dopés.

La figure IV.14 montre que l'énergie de gap change avec les dopants. Elle est plus réduite lorsqu'on dope par le cuivre. D'un autre côté, E_g devient plus large lorsqu'on dope par Ni ou par Fe.

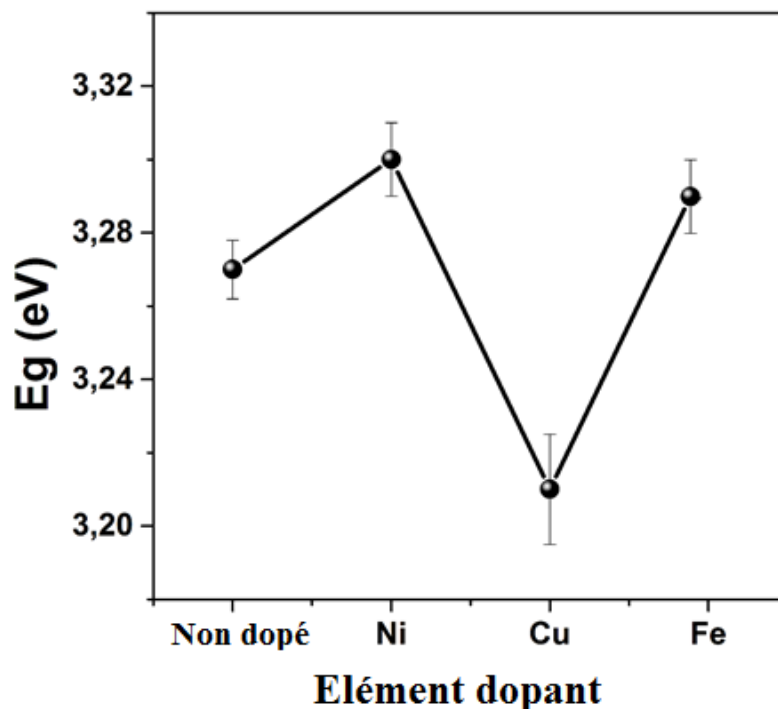


Figure IV.14. L'énergie de bande interdite (E_g), des films minces de ZnO non dopés et ceux dopés avec différents éléments.

En conclusion de ce paragraphe, les diagrammes de diffraction des rayons X montrent que tous les films déposés aussi bien non dopés que dopés sont polycristallins avec une structure de type wurtzite hexagonale. En outre, au fur et à mesure que le rayon ionique du dopant diminue légèrement l'intensité du pic (101) diminue alors que celle du pic (002) augmente. Les propriétés optiques ont révélé que les films dopés par Ni (environ 96 %) ou par Fe (environ 94 %) sont hautement transparents, tandis que ceux dopés par Cu présentent une faible transmission (environ 76 %). Si le dopage par Ni ou Fe induit un décalage vers le bleu du gap optique, au contraire le dopage avec Cu induit un décalage vers rouge.

III.2 Effet de la concentration des dopants Cu et Ni sur les propriétés structurales et optiques

D'après l'étude précédente, le dopage par Ni et Fe donnent des résultats presque similaires, contrairement au dopage par Cu qui donne un comportement différent. Afin de mieux éclaircir ces résultats, nous avons choisi d'étudier dans ce paragraphe l'effet de concentration de dopage de Ni et Cu sur les propriétés structurales et optiques des films minces de ZnO. Pour cela nous avons élaboré des échantillons de ZnO dopés avec Ni et Cu à différentes concentrations (1, 5 et 10 %).

III.2.1 Diffraction des rayons X

La figure IV.15 (a) et (a') montre le diagramme DRX des films minces ZnO non dopés et ceux dopés au Cu et Ni. La nature polycristalline de la structure hexagonale wurtzite de ZnO a été confirmée à partir du modèle obtenu. Les pics de diffraction présents peuvent être identifiés comme plans (100), (002) et (101) conformément au JCPDS # 36-1451. En dehors des pics caractéristiques de ZnO, aucun pic correspondant au cuivre ou nickel n'a été détecté. Cette observation suggère que les films ne contiennent aucune phase secondaire et que les atomes de Cu et Ni sont incorporés dans le réseau Zn. Additionnellement, la Figure IV.15 (b) et (b') montre aussi que les pics de diffraction des échantillons ZnO dopés au Cu ou Ni se décalent vers les angles supérieurs si le taux de dopage augmente au-delà de 1% pour le Cu et 5% pour le Ni. Ce décalage peut être expliqué par une diminution des paramètres de maille attribuée à la substitution effective de Zn par les atomes dopants dans la matrice de ZnO.

D'autre part, La variation de $I_{(hkl)}$ en fonction des différentes concentrations de dopage Cu et Ni est présentée sur la figure IV.15 (c) et (c'). Lorsque la concentration de dopage Cu varie de 0 à 1 %, la figure IV.15 (c) montre une nette augmentation de l'intensité relative des pics (100), (002) et (101). Cependant, pour les concentrations plus élevées, une légère tendance de diminution suivie d'une stabilité de cette intensité relative est observée et ceci pour les trois raies étudiées. D'après la littérature [182,183], l'amélioration de la qualité cristalline pour des faibles concentrations de dopage peut être attribuée à la formation de nouveaux centres de nucléation mettant en jeu des atomes dopants. Alors que la diminution et la stabilité de l'intensité des pics pour les concentrations de dopage plus élevées est probablement due à la saturation de ces nouveaux centres de nucléation; le cuivre en excès subit la ségrégation dans les joints de grain et bloquant ainsi le processus de croissance des grains [183, 184].

En ce que concerne le nickel, nous présentons dans la figure IV.15 (c') la variation de l'intensité relative des pics en fonction de la concentration. Pour les faibles concentrations de Ni, cette figure montre que l'intensité relative des pics (100), (101) et (002) diminue. Cependant, pour les concentrations les plus élevées, c'est l'intensité relative de (002) qui augmente jusqu'à 0.42 pour 10 % (0.20 pour le massif), alors que celle des pics (101) et (100) diminue. Ces résultats indiquent qu'une forte concentration de Ni favorise l'orientation préférentielle (002). Ce comportement peut être expliqué comme suit: du fait que le rayon ionique de Ni^{2+} (0.69 Å) est inférieure à celui de Zn^{2+} (0.74 Å), Ni occupe plutôt les sites interstitiels à faible taux de dopage, ce qui diminue l'intensité des pics [184]. Cependant, lorsque ces sites interstitiels deviennent saturés à fortes concentrations, le Ni occupe alors les sites de substitution ce qui augmente l'intensité de (002).

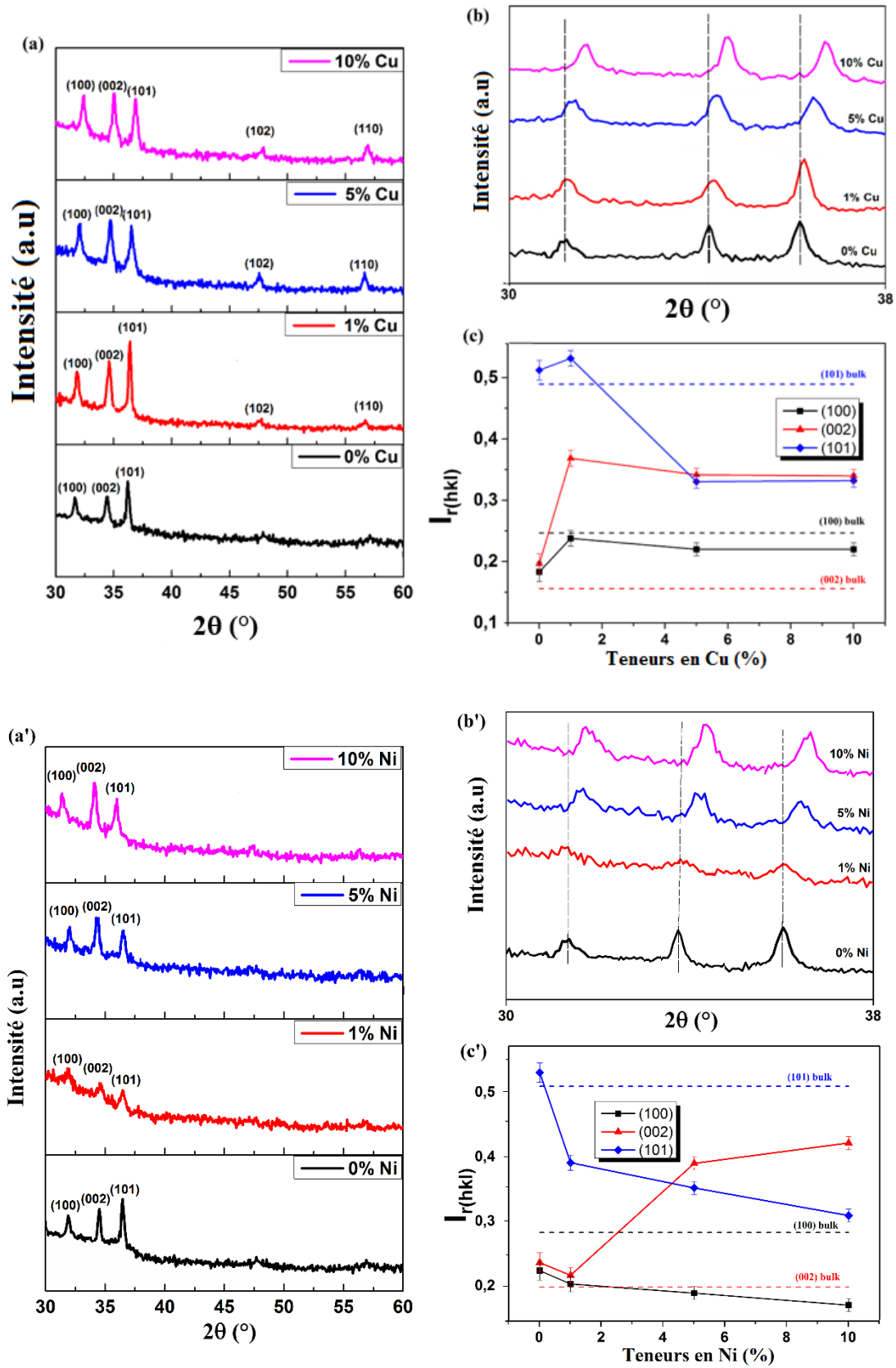


Figure IV.15. Diagrammes de diffraction des rayons X de CZO (a) et NZO (a'), la position des pics de diffraction de CZO (b) et NZO (b'), le rapport d'intensité relative de CZO (c) et NZO (c') de films minces de ZnO avec différents concentrations de dopage Cu et Ni

Chapitre IV: Etude des effets de la valence, du rayon ionique et de la concentration du dopant sur les propriétés structurales et optiques des films minces de ZnO

En se basant sur les résultats DRX de la figure IV.15, nous avons calculé divers paramètres structuraux pour les couches minces ZnO dopées à différentes concentrations au Cu et Ni. Les résultats de calcul sont rassemblés dans le tableau IV.7. Ces calculs montrent que la taille des cristallites reste quasi-inchangée quelle que soit la concentration en Ni ou en Cu.

En ce qui concerne les paramètres du réseau a et c , ils restent quasi-inchangés pour des concentrations de Ni inférieures à 5 %, et subissent une nette diminution lors de l'augmentation de la concentration jusqu'à 10 % (voir tableau IV.7). Cet aspect peut être expliqué par le fait que Ni, ayant un faible rayon ionique, occupe des sites interstitiels, son incorporation n'induit donc aucune expansion dans la maille de ZnO. Cependant, à partir de 5 %, ces sites interstitiels commencent à se saturer car la limite interstitielle est atteinte. L'excès de Ni passe alors en substitution ce qui diminue les paramètres du réseau. Pour les films CZO, les paramètres a et c diminuent lorsqu'on augmente la teneur en Cu jusqu'à 10 %. Cette réduction est associée à la différence d'électronégativité entre Zn et Cu.

Le tableau IV.7 montre aussi que, la contrainte augmente en augmentant la teneur en Cu et en Ni ce qui est en relation directe avec le décalage observé dans les paramètres du réseau.

Tableau IV.7. Divers paramètres structuraux de couches minces ZnO dopées au Cu ou Ni.

| Teneur en Cu et Ni (%) | Taille des cristallites (nm) | | Paramètres du réseau (Å) | | | | σ (GPa) | |
|------------------------|------------------------------|----|--------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------|
| | | | CZO | | NZO | | CZO | NZO |
| | | | a | c | a | c | | |
| 0 | 30 | 30 | 3.2553±0.0006 | 5.2128±0.0008 | 3.2553±0.0006 | 5.2128±0.0008 | -0.3045 | -0.3045 |
| 1 | 29 | 25 | 3.2483±0.0006 | 5.2018±0.0008 | 3.2544±0.0006 | 5.2123±0.0009 | 0.1873 | -0.2857 |
| 5 | 27 | 24 | 3.2399±0.0006 | 5.1889±0.0008 | 3.2330±0.0006 | 5.1807±0.0009 | 0.7650 | 1.1320 |
| 10 | 25 | 23 | 3.2225±0.0006 | 5.1772±0.0008 | 3.2200±0.0005 | 5.1717±0.0008 | 1.2878 | 1.5353 |

II.2.2 Spectrophotométrie

Afin de qualifier l'effet de la concentration sur les propriétés optiques, nous avons reporté sur la figure IV.16 (a) et (b) les spectres de transmission optique des films ZnO élaborés avec différents taux de dopage en Cu et en Ni.

Dans la figure IV.16 (a), nous observons une importante réduction de la transmittance (de 95 à 75 %) des films minces, dans la gamme 400 - 800 nm, lorsque le taux de dopage de Cu augmente de 5 à 10 %. Des résultats similaires sont observés par A. Sreedhar et al. [181]. Cependant, la figure IV.16 (b) montre une légère amélioration de la transmittance (95 – 98 %), dans cette gamme, dans le cas des films NZO ayant subi la même variation de taux de dopage

de Ni (de 5 à 10 %). Cette dernière propriété rend ce matériau exploitable comme fenêtre pour les cellules solaires. Ces résultats optiques montrent deux comportements antagonistes pour le Cu et Ni. Une augmentation de la concentration de dopage améliore la transmittance quand il s'agit de Ni et la dégrade quand il s'agit du Cu. Cet effet peut être attribué à l'épaisseur du film qui diminue pour le Ni ($d=289\text{nm}$, 5% Ni) et augmente pour le Cu ($d=425\text{ nm}$, 5% Cu) par rapport à celle du film non dopé ($d=363\text{ nm}$).

La figure IV.17 (a) et (b) traduit la variation de E_g en fonction du taux du dopage pour le Cu et Ni. De nouveau deux comportements différents sont observés : à mesure que la concentration augmente, E_g augmente pour le Ni et diminue pour le Cu. La réduction de E_g en fonction de la concentration de Cu peut être dû au fait que l'orbitale 3d de l'atome de Cu est beaucoup moins profonde que celle de Zn, lorsque les atomes de Cu occupent des sites Zn dans ZnO, deux effets sont prévisibles: (1) un fort couplage se produit entre l'orbitale d de l'atome Cu et l'orbitale p de l'atome O, ce qui rétrécit la bande interdite directe, (2) l'orbitale Cu 3d crée des bandes d'impureté au-dessus de la bande de valence ZnO [185-187]. Cependant, pour les films NZO, nous soulignons que E_g ne subit aucune variation dans la gamme de dopage 0-1%. Ce résultat, en accord avec l'étude structurale (P. 25) qui montre qu'il n'y a aucune variation de paramètres de maille dans cette gamme de dopage. Nous attribuons ce comportement au fait qu'à faible concentration, le Ni occupe seulement les sites interstitiels. Au-delà de 1 %, ces sites se saturent et le Ni passe en substitution ce qui se traduit par une réduction des paramètres de maille associée à une augmentation de E_g . Cette dernière peut être aussi attribuée à l'effet Burstein-Moss [188,189]. En effet, à forte concentration de dopage P le semi-conducteur devient dégénéré et le niveau de Fermi entre dans la bande de valence. Comme la position de ce dernier dépend de la concentration des dopants, lorsque le taux de Ni augmente, les états électroniques les plus élevés dans la bande de valence deviennent vacants et, par conséquent, déplacent le bord d'absorption vers une énergie photonique plus élevée. Des tendances similaires ont été rapportées dans la littérature [190, 191].

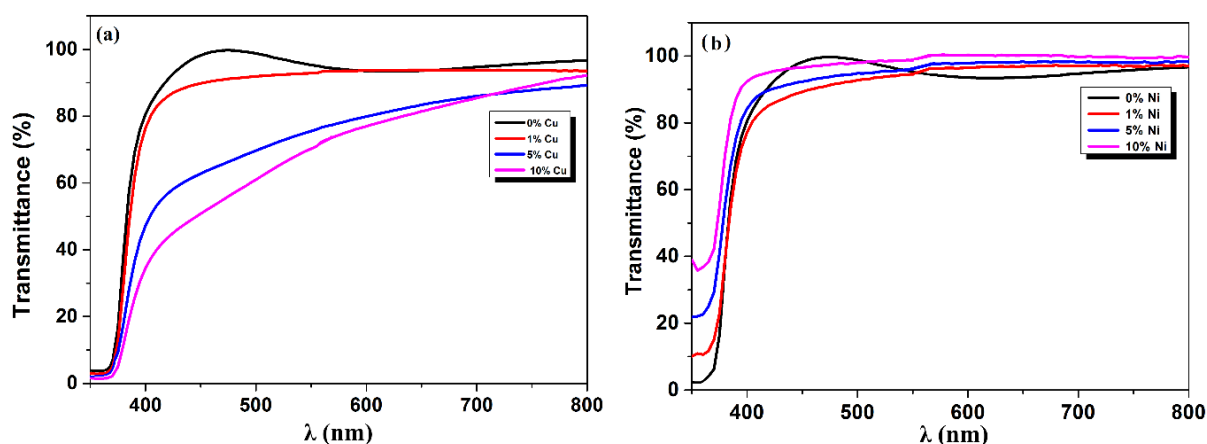


Figure IV.16. Spectres de transmittance de couches minces de ZnO non dopées et celles dopées à différentes teneurs en Cu (a) et en Ni (b).

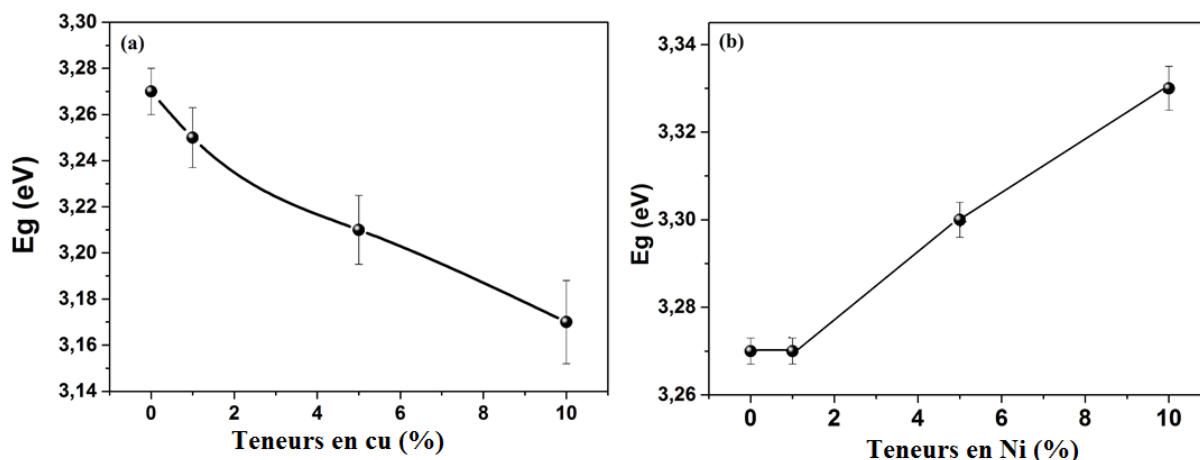


Figure IV.17. L'énergie de bande interdite (E_g), des films minces de ZnO non dopés et ceux dopés avec différentes concentration de Cu (a) et de Ni (b).

Au terme de cette étude comparative entre Cu et Ni, les résultats DRX montrent que les couches minces de ZnO non dopées et ceux dopées par Cu et Ni ont une nature polycristalline et présentent une structure de hexagonale wurtzite sans aucune phase secondaire. Le dopage par Cu à faible concentration, améliore la qualité cristalline et diminue les paramètres du réseau a et c. Alors que, le dopage par Ni à faible concentration, diminue la qualité cristalline et n'affecte pas les paramètres du réseau a et c. Pour les fortes concentrations en Cu, une diminution de la qualité cristalline et des paramètres du réseau est observé. Cependant, une forte concentration de Ni, améliore la qualité cristalline en favorisant l'orientation préférentielle (002) et diminue les paramètres du réseau. L'analyse optique montre que l'incorporation d'ions Cu dans le réseau ZnO entraîne une diminution de la transmittance dans la région visible avec un décalage vers le rouge du gap optique de 3.27 à 3.17 eV. Alors que, l'incorporation d'ions Ni dans la matrice hôte de ZnO entraîne une augmentation de la transmittance avec un décalage vers le bleu du gap de 3.27 à 3.33 eV.

IV Dopants trivalents

IV.1 Effet de concentrations de dopants Al

Dans ce paragraphe, nous cherchons à étudier uniquement l'effet de la concentration des éléments trivalents sur les propriétés structurales et optiques des films. Pour cela, nous avons préparé une série de couches minces ZnO dopées Aluminium avec différentes concentrations allant de 0 jusqu'à 10 %.

IV.1.1 Diffraction des rayons X

La figure IV.18 (a) montre les diagrammes de diffraction des films ZnO pur et ceux dopés Aluminium. Les films sont polycristallins ayant une structure hexagonale de type wurtzite. Cependant, on note une diminution des intensités et un élargissement des pics lorsque

la concentration en Al augmente, indiquant la détérioration de la cristallinité des films et la formation de grains plus petits. On remarque aussi un décalage des pics de diffraction vers les grands angles lorsque la teneur en Al augmente (Figure IV.18 (b)). Ceci indique implicitement que les ions Al^{3+} sont passés avec succès en substitution dans la matrice hôte de ZnO sans formation de phases secondaire. Le plus petit rayon ionique d' Al^{3+} (0.51 Å) par rapport à celui de Zn^{2+} (0.74 Å) favorise cette substitution [164,190-192].

La figure IV.18 (c) présente la variation de l'intensité relative en fonction de la concentration Al. On remarque que l'intensité du pic (002) diminue alors que celle du pic (100) devient dominante avec le dopage Al. Un rapport maximal de 0.40 est obtenu pour une concentration d'Al supérieure à 5 % (0.28 pour le massif). L'évolution des pics de ZnO démontre que le dopage Al affecte le mode de croissance des films de ZnO, ce qui est similaire aux résultats rapportés par d'autres auteurs [193-195].

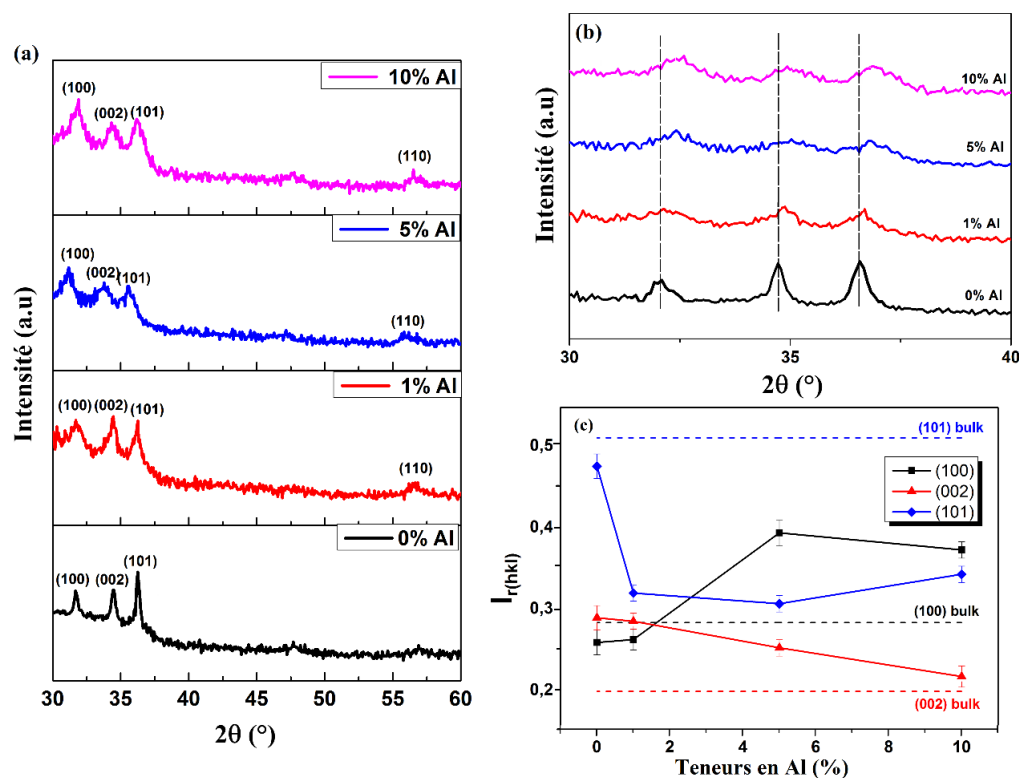


Figure IV.18. Motifs de diffraction des rayons X (a), la position des pics de diffraction de la structure hexagonale ZnO (b) et le rapport d'intensité relative (c) de films minces de ZnO non dopé et dopé à différentes teneurs en Al

La taille des cristallites, les paramètres du réseau cristallin et les contraintes calculés sont résumés dans le tableau IV.8. On observe une variation importante de la taille des cristallites de 30 à 10 nm en augmentant la concentration de dopage de 0 à 10 %. D'autre part, les paramètres du réseau diminuent en augmentant la teneur en Al indiquant la substitution

Chapitre IV: Etude des effets de la valence, du rayon ionique et de la concentration du dopant sur les propriétés structurales et optiques des films minces de ZnO

effective de Zn par Al dans la matrice hôte de ZnO. Nous avons aussi constaté que les contraintes augmentent avec l'augmentation de la concentration de dopage.

Tableau IV.8. Les paramètres structuraux des films minces ZnO non dopés et ceux dopés Al.

| Concentration de Al (%) | Taille des cristallites (nm) | Paramètres du réseau (Å) | | σ (GPa) |
|-------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------|----------------|
| | | a | c | |
| 0 | 30 | 3.2553±0.0006 | 5.2128±0.0008 | -0.3045 |
| 1 | 19 | 3.2486±0.0006 | 5.2074±0.0009 | 2.2167 |
| 5 | 11 | 3.2387±0.0006 | 5.2005±0.0009 | 2.7058 |
| 10 | 10 | 3.2307±0.0006 | 5.1983±0.0009 | 3.6083 |

IV.1.2 Analyse par microscopie électronique à balayage

La figure IV.19 montre la morphologie de surface dans le film mince ZnO dopé en Al à 1 %. Comme on peut l'observer, la morphologie de surface présente une microstructure lisse avec une forme sphérique uniforme dans l'ordre du nanomètre.

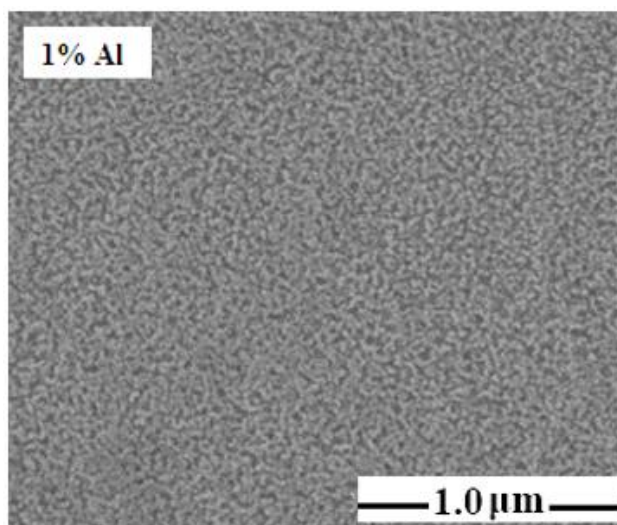


Figure IV.19. Images MEB de films mince de ZnO dopé à 1% par Al

Pour vérifier la composition chimique du matériau, une analyse par spectroscopie EDS a été effectuée. La figure IV.20 représente le spectre EDS typique du film mince de ZnO dopé à 1% en Al. La détection d'Al dans le spectre confirme la présence de ce dopant dans le film. Les pourcentages atomiques des éléments de composition (Zn, Al et O) sont présentés dans le tableau IV.9. Comme on peut l'observer, l'augmentation de la concentration de dopage en Al de 1 à 10 % conduit à l'augmentation de la concentration atomique en Al de 0.61 à 8.35 %. De plus, la concentration en oxygène augmente avec l'augmentation de la concentration en aluminium.

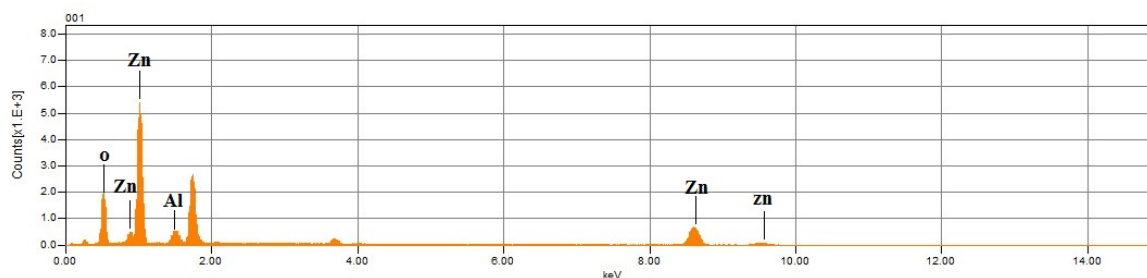


Figure IV.20. Schéma EDS d'un film mince ZnO dopé à l'Al à 1%

Tableau IV.9. Donnée EDS de films minces dopés à l'Al à différentes concentration

| Concentration de dopage Al (%) | At % | | |
|--------------------------------|-------|-------|------|
| | O | Zn | Al |
| 0 | 49.91 | 50.09 | ---- |
| 1 | 50.13 | 49.26 | 0.61 |
| 5 | 51.42 | 44.16 | 4.42 |
| 10 | 51.98 | 39.67 | 8.35 |

IV.1.3 Spectrophotométrie

Les spectres de transmittance optique des couches minces de ZnO dopées avec différentes concentrations d'Al, présentés dans la figure IV.21, montrent que tous les films exhibent une bonne transmittance dans la région du visible. La meilleure transmittance estimée à 95% est obtenue pour des films ZnO non dopés. Cette figure montre que globalement la transmittance diminue avec le dopage. Ceci va à l'encontre de la littérature dans laquelle on trouve qu'en général la transmittance des films AZO augmente avec l'augmentation de la concentration de dopant Al [196-198]. Notons que globalement les conditions de synthèse adoptées dans la littérature favorise l'élaboration de couches minces ZnO hautement orientées suivant l'axe c. Cependant, lors de la synthèse de nos couches, nous avons opté pour un processus qui favorise l'élaboration de couches minces ZnO poly-orientées, dans lesquelles l'orientation c est très réduite. Ce processus a été bien détaillé dans le chapitre III. Comme mentionné précédemment, une transmittance optique maximale est caractéristique des films orientés en direction de l'axe c, ceci est dû à la diminution de la diffusion optique. De ce fait, l'augmentation du taux de dopage d'Al pour ces films initialement orientés améliore d'avantage la cristallinité et n'affecte pas leur orientation. De cela, on peut expliquer l'augmentation de la transmittance avec le dopage observée dans la littérature. Tandis que pour notre cas, ou la structure est poly-orientée, nous avons observé que l'augmentation de dopage réduit la tendance d'orientation suivant c et par conséquent diminue la transmittance de nos échantillons.

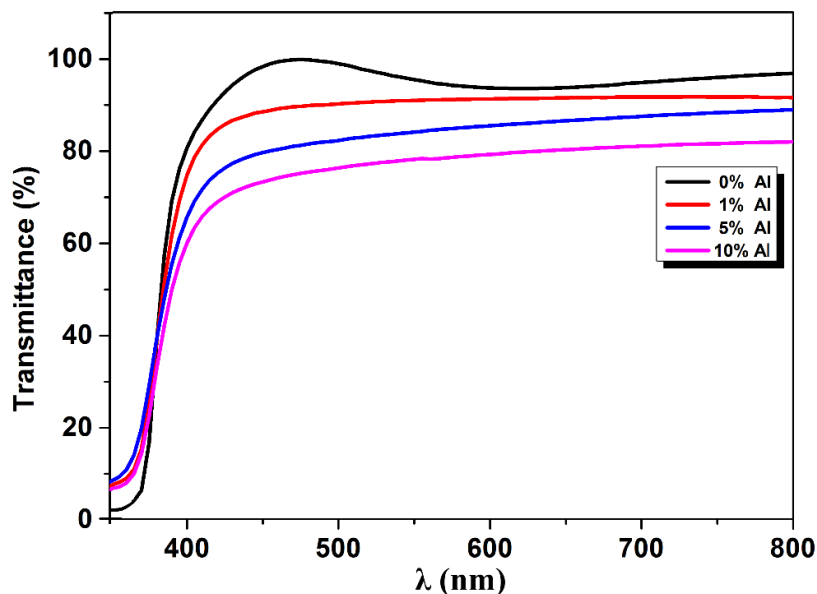


Figure IV.21. Spectres de transmittance de couches minces de ZnO non dopées et dopées à diverses teneurs en Al

La figure IV.22 présente la variation du gap optique E_g en fonction du taux du dopage d'Al. A faible concentration du dopant, la valeur de E_g augmente de 3.27 eV jusqu'à 3.32 eV, puis diminue à 10 %. En générale, le décalage vers le bleu du gap observé pour les films AZO peut être attribué à i) l'effet de confinement quantique lié à la diminution de la taille des cristallites (voir tableau IV.7) et ii) l'effet de Burstein-Moss, qui est fréquemment observé dans les semi-conducteurs de type n [199,200]. En outre, la diminution observée du gap à forte concentration d'Al a déjà été rapporté par Aranovich et al. [201] et Kaur et al. [202]. Ce décalage vers le rouge de E_g peut être attribué à la création de nouveaux états électroniques des donneurs juste en dessous de la bande de conduction.

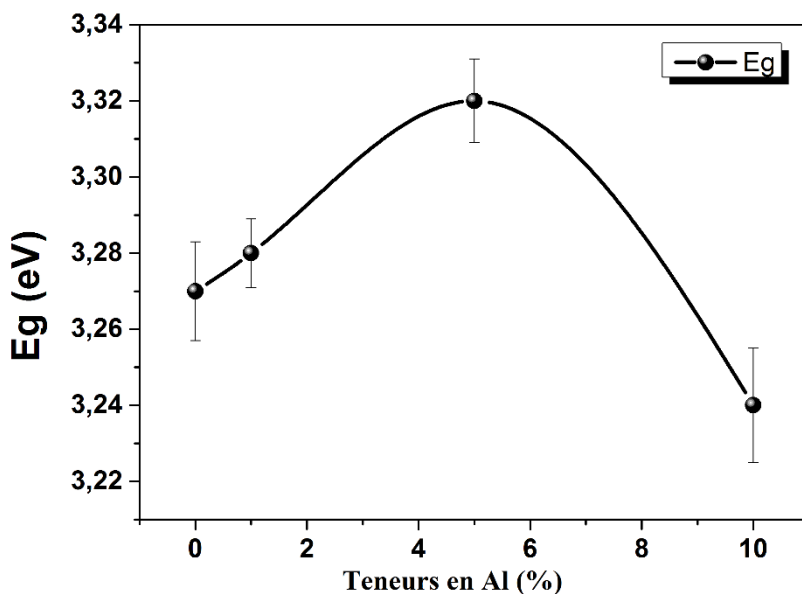


Figure IV.22. L'énergie de bande interdite (E_g), des films minces de ZnO non dopés et dopés avec différents concentration d'Al

Pour conclure sur cette étude, l'analyse DRX révèle que le pic de diffraction passe de ZnO (101) à ZnO (100) avec une teneur en Al croissante indiquant que le dopage Al peut modifier le mode de croissance des films de ZnO. La caractérisation optique montre que la transmittance diminue avec le dopage en Al, en raison de la réduction de la tendance d'orientation suivant c. La valeur du gap optique augmente avec l'augmentation de la quantité de dopage d'Al jusqu'à 5 % et diminue lorsque la concentration passe de 5 à 10 %.

V Conclusion

En conclusion, les effets de la valence (monovalent (X^+), bivalent (X^{2+}) et trivalent (X^{3+})) du dopant, de sa concentration et de son rayon ionique sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de ZnO ont été étudiés et discutés.

En ce qui concerne les dopants monovalents, nous avons choisie des dopants de différents rayons ioniques tels que : Li^+ (0.68 Å), Na^+ (0.97 Å), Ag^+ (1.26 Å) et Cs^+ (1.67 Å). L'analyse par DRX a montré que l'orientation préférée de croissance dans les films ZnO change de direction de (101) à (002), si le rayon ionique du dopant augmente. Ceci est valable pour les dopants Na^+ (0.97 Å), Ag^+ (1.26 Å) et Cs^+ (1.67 Å), cependant, aucun changement de direction n'a été observé dans le cas du dopage par Li. En augmentant la concentration de Li au-delà de 5%, les études structurales révèlent que la cristallinité est nettement améliorée. On observe que l'orientation préférentielle (002) est favorisée à 10 % de Li. Les micrographies MEB de tous les échantillons ont montré une distribution homogène et dense des grains avec une surface lisse. En outre, Les spectres de transmittance UV visible indiquent que les films sont hautement transparents avec des valeurs moyennes de transmission visibles allant de 85 à 95%. La bande interdite optique évaluée varie de 3.27 à 3.21 eV si le rayon ionique des éléments dopants augmente de 0.68 à 1.67 Å.

À propos de la classe des bivalents, nous avons opté pour les dopants suivants: Ni^{2+} (0.69 Å, 1.91), Cu^{2+} (0.72 Å, 1.90) et Fe^{2+} (0.74 Å, 1.83), ayant des rayons ioniques légèrement différents par contre ils présentent des électronégativités différentes et nettement supérieures à celle de Zn^{2+} (0.74 Å, 1.65). Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent que tous les films déposés aussi bien non dopés que dopés sont polycristallins avec une structure de type wurtzite hexagonale. En outre, au fur et à mesure que le rayon ionique du dopant diminue légèrement et/ou l'électronégativité diminue, l'intensité du pic (101) diminue alors que celle du pic (002) augmente. Après avoir effectué une étude comparative entre les dopants bivalents Cu^{2+} et Ni^{2+} , les résultats DRX montrent que, le dopage à faibles concentrations : i) améliore la qualité cristalline et diminue les paramètres du réseau a et c pour le Cu, cependant il ii) détériore la qualité cristalline et n'affecte pas les paramètres du réseau a et c pour le Ni. D'un autre côté, nous avons montré que le dopage à fortes concentrations, i) diminue de la qualité cristalline et des paramètres du réseau dans le cas de Cu, et ii) améliore la qualité cristalline en favorisant l'orientation préférentielle (002) en diminuant les paramètres du réseau pour le Ni. Les propriétés optiques ont révélé que les films dopés par Ni sont hautement transparents (environ 96 %), tandis que ceux dopés par Cu présentent une faible transmission (environ 76 %). Si le

Chapitre IV: Etude des effets de la valence, du rayon ionique et de la concentration du dopant sur les propriétés structurales et optiques des films minces de ZnO

dopage par Ni ou Fe induit un décalage vers le bleu, au contraire le dopage avec Cu induit un décalage vers rouge.

Pour la classe des trivalents, nous avons étudié l'effet de concentration de Al sur les propriétés structurales et optiques. L'analyse DRX révèle que le pic de diffraction passe de ZnO (101) à ZnO (100) avec une teneur en Al croissante indiquant que le dopage Al modifié le mode de croissance des films de ZnO. La taille moyenne des cristallites, estimée par la formule de Scherer, est comprise entre 10 et 30 nm. Les micrographies MEB ont montré une microstructure lisse avec des grains nanométriques uniformes de forme sphérique. La caractérisation optique montre que la transmittance diminue avec le dopage en Al, en raison de la réduction de la tendance d'orientation suivant c. La valeur du gap optique augmente avec l'augmentation de la quantité de dopage d'Al jusqu'à 5 % et diminue lorsque la concentration passe de 5 à 10 %.

De cette étude, il est possible de conclure que les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO dépendent de la valence du dopant, son électronégativité, son rayon ionique et sa concentration.

Chapitre V
*Influence des paramètres de synthèse sol gel sur les propriétés de
photoluminescence des nanoparticules de ZnO*

I Introduction

La synthèse contrôlée des nanoparticules de ZnO et la compréhension approfondie de la relation entre les propriétés physiques et microstructurales sont la question clé pour le développement des futurs dispositifs de nanotechnologie basés sur ZnO [204,1]. Comme il a été signalé dans les chapitres précédents, le contrôle de l'orientation de la croissance cristalline des films minces de ZnO est possible simplement en faisant varier les paramètres de synthèse. L'un des objectifs de ce chapitre est de montrer qu'il est aussi possible d'effectuer ce contrôle, pour les NPs de ZnO, en variant le flux de NaOH. Cet axe est très promoteur car il vise le développement des NPs de ZnO avec des propriétés piézoélectriques utiles pour des applications de nano-transducteurs.

Du côté optoélectronique, les nanoparticules de ZnO présentent deux types d'émissions : l'une dans le domaine UV ultraviolet ; et l'autre est dans la région visible dans la gamme de 450-765 nm [205,206]. La bande d'émission UV est liée à une transition proche de la bande de ZnO à savoir, la recombinaison des excitons libres [207,208], tandis que la luminescence visible a été attribuée à divers défauts de la structure cristalline tels que lacune d'oxygène (V_O) [209,210], lacune de Zinc (V_{Zn}) [211,212], O-interstitiel (O_i) [213,214], Zn-interstitiel (Zn_i) [215,216] et / ou des impuretés extrinsèques [217,218]. Cependant, les explications suggérées pour les différentes émissions visibles dans ZnO sont souvent contradictoires. Pour cela, nous projetons dans ce chapitre de réaliser une étude complète sur les origines des différentes émissions de luminescence présentes dans ZnO.

Dans ce cadre, différentes morphologies de nanoparticules de ZnO ont été préparées par la méthode sol-gel. Les effets du flux de NaOH et de la température de synthèse sur les propriétés structurales, morphologiques et de photoluminescence des nanoparticules de ZnO résultantes ont été étudiés. Deux modèles physiques ont été développés pour expliquer les résultats de photoluminescence obtenus.

II Procédure expérimentale

Les NPs d'oxyde de zinc sont synthétisées en utilisant la méthode sol-gel, sans aucun additif organique ou traitement thermique supplémentaires. Une solution aqueuse 0.1 M d'acétate de zinc est préparée dans 100 ml d'eau ultrapure. Ensuite, NaOH est ajouté sous contrôle d'écoulement et sous agitation magnétique lente, en respectant un rapport alcalin ($[OH^-] / [Zn^{2+}]$) de 2.5: 1. Le mélange réactionnel est maintenu pendant 2 h à la température choisie (allant de 0 à 80 °C) puis refroidi à température ambiante. Après cela, le précipité est filtré par centrifugation, lavé avec de l'eau ultrapure et séché par lyophilisation.

III Effet du débit de NaOH

Afin d'étudier l'effet du flux de NaOH sur la structure, la morphologie et l'optique des particules de ZnO synthétisées, le flux NaOH a été varié de 0.17 à 20 ml / min en maintenant les autres paramètres inchangés (le rapport alcalin $[HO^-] / [Zn^{2+}] = 2.5$, $T = 50$ °C).

III.1 Diffraction des rayons X

La figure V.1 montre les diagrammes DRX des nanoparticules ZnO élaborées à trois flux de NaOH; le rapport alcalin ($[\text{OH}^-] / [\text{Zn}^{2+}]$) et la température de réaction ont été maintenus respectivement à 2.5 et 50 °C. Les pics enregistrés montrent que les particules cristallisent dans une structure de würtzite pure de ZnO (JCPDS 36-1451) sans aucune phase secondaire. La figure V.1 montre également que les intensités des pics diminuent avec l'augmentation du débit de NaOH, indiquant que la cristallinité est améliorée lorsqu'on ajoute lentement NaOH à la solution, c'est-à-dire que le temps de réaction augmente.

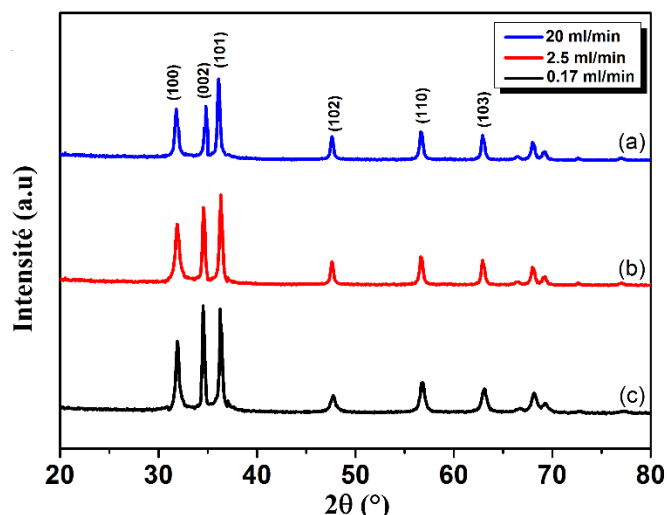


Figure V.1. Les diagrammes de diffraction des rayons X des NPs ZnO obtenues à différents débits de NaOH.

Pour quantifier la tendance d'orientation préférée des NPs obtenues, on calcule le rapport relative. Comme on peut en déduire, l'intensité relative de (002) diminue lorsque NaOH s'écoule jusqu'à 20 ml / min, ce qui implique que les NPs ZnO se comportent comme le bulk sans orientation préférentielle à un débit élevé de NaOH.

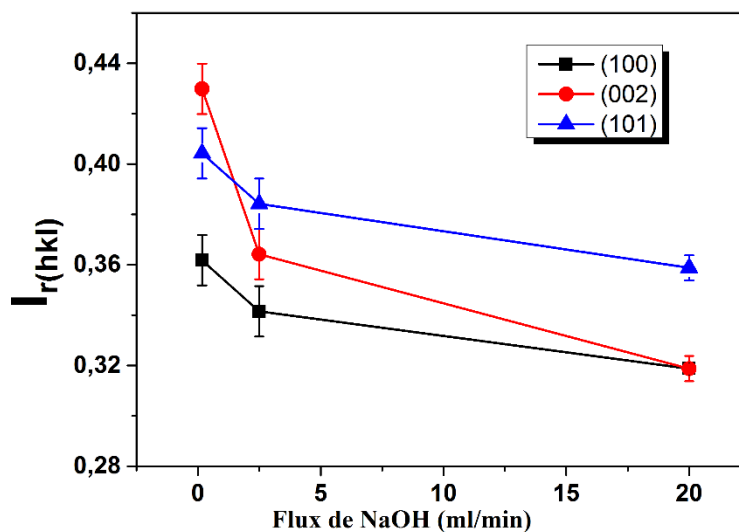


Figure V.2. Rapport d'intensité relative des NPs ZnO préparés à différents flux de NaOH.

Le tableau V.1 présente les dimensions des cristallites et les paramètres du réseau pour les NPs ZnO élaborés à différents flux de NaOH. Aucune différence significative n'est observée entre les valeurs des paramètres de maille des NPs obtenus et celles du "bulk". On note aussi que la taille des cristallites reste presque constante, quelles que soient les conditions de synthèse.

Tableau V.1. Paramètres structuraux évalués des nanoparticules de ZnO élaborées à différentes conditions de croissance.

| Échantillons | Flux de NaOH (ml/min) | Taille des cristallites (nm) | a (Å) | c (Å) |
|--------------|-----------------------|------------------------------|-------------|-------------|
| (a) | 20 | 32 | 3.242±0.001 | 5.203±0.001 |
| (b) | 2.5 | 30 | 3.241±0.001 | 5.201±0.001 |
| (c) | 0.17 | 36 | 3.242±0.001 | 5.203±0.001 |
| ZnO massif | — | — | 3.249 | 5.206 |

III.2 Analyse par microscopie électronique en transmission

Afin d'élucider la morphologie et la répartition des tailles des NPs de ZnO, les résultats de l'analyse par microscopie électronique en transmission (TEM) sont présentés à la figure V.3. La taille des grains mesurée à partir de cette figure colle bien avec les valeurs obtenues par la formule Scherrer. Ces micrographies montrent également que les particules prennent différentes morphologies qui dépendent de manière significative du débit de NaOH. Les particules prennent: i) une forme hexagonale de NPs (Figure V.3 (a)) avec un diamètre moyen d'environ 37 nm à débit relativement élevé (20 ml / min); ii) nano-colonnes auto-assemblés en forme de fuseau d'environ 35 nm à 2.5 ml / min (Figure V.3 (b)) et iii) des nano-colonnes orientées le long de l'axe c (Figure V.3 (c)) avec un diamètre moyen d'environ 40 nm à un débit de NaOH relativement faible (0.17 ml / min). Cela implique que le flux de NaOH élevé favorise le processus de nucléation et empêche la croissance des NPs. Cependant, le faible débit de NaOH favorise la croissance de NPs de ZnO le long de l'axe c en profitant de l'énergie fournie par l'agitation et le chauffage [219].

III.3 Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence (PL) des nanostructures ZnO en poudre, synthétisées à différents débits de NaOH, sont présentés à la figure V.4 (a). Les mesures ont été effectuées à température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 280 nm. Trois pics sont clairement identifiés sur la figure et sont associés aux trois flux de NaOH. Plus de détails sont présentés dans le tableau V.2.

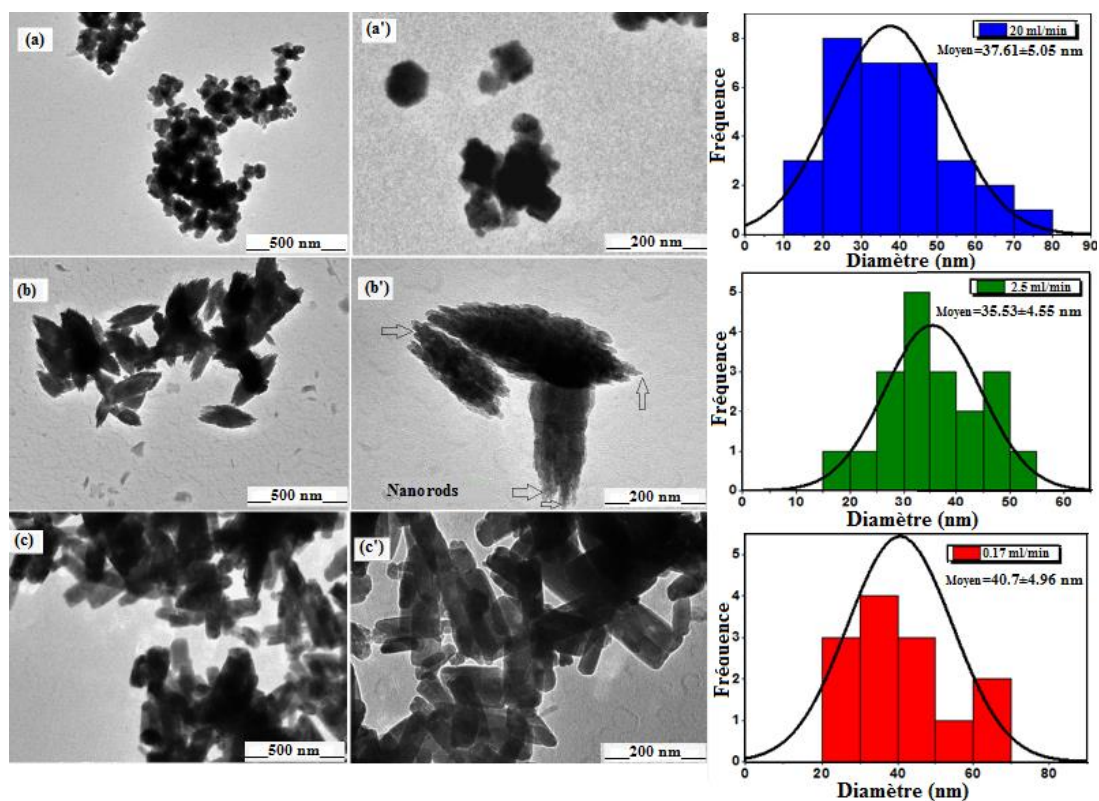


Figure V.3. Les images TEM représentatives et la distribution granulométrique des nanoparticules ZnO obtenues à différents flux de NaOH: (a, a') hexagonale, (b, b') forme de fuseau, (c, c') nano-colonnes.

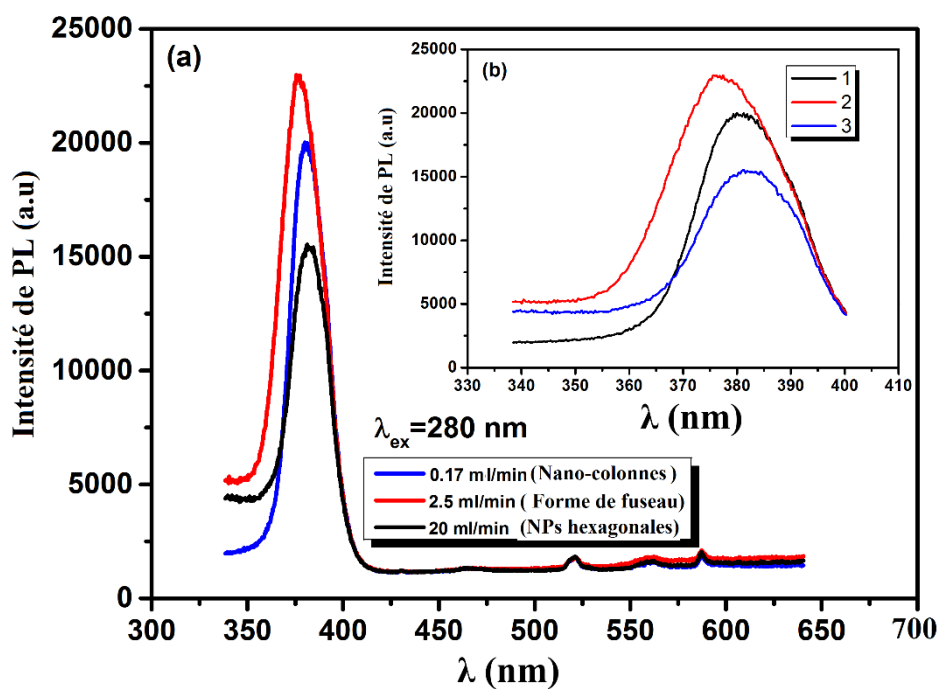


Figure V.4. (a) Les bandes d'émission des nanostructures ZnO obtenues à flux de NaOH différents. Sur excitation à 280 nm; (b) les spectres PL de diverses nanostructures dans la gamme UV : 1) nano-colonnes, 2) forme de fuseau, 3) NPs hexagonales.

La figure V.4 (b) et le tableau V.2 montrent des pics UV forts centrés à environ 375, 380 et 382 nm. Ce léger décalage est attribué à la variation du débit de NaOH.

Tableau V.2. Les positions des pics UV pour les trois échantillons obtenus à différents niveaux de NaOH

| Morphologies des particules | Flux de NaOH (ml/min) | Position du pic (nm) | Énergie (eV) |
|--|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Nano-colonnes | 0.17 | 380 | 3.26 |
| Forme de fuseau | 2.5 | 375 | 3.30 |
| NPs hexagonales | 20 | 382 | 3.25 |

Comme le montre la figure V.4 (a) et (b), l'intensité du pic UV dépend clairement du débit de NaOH. L'intensité du pic est plus élevée à 2.5 ml / min et inférieure à 20 ml / min. Un tel comportement peut s'expliquer par l'amélioration des processus de recombinaison non radiative liés à la présence des défauts. Il est assez courant que les défauts de surface et / ou des défauts natifs dans la masse (lacunes d'oxygène et al.), produisent des centres de recombinaison non radiative (CRN) [220,221]. Ces défauts sont à l'origine de plusieurs niveaux d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur (figure V.5) [222]. Ces défauts ou niveaux profonds appelés aussi centres recombinants sont responsables de la réduction de la durée de vie radiative [223], et donc de l'efficacité quantique interne de l'émission UV. Dans le procédé de recombinaison non radiative, l'énergie des électrons est convertie en phonons (énergie de vibration des atomes de réseau). Nous pensons que ce phénomène est à l'origine de la diminution observée dans l'intensité du pic UV. De ce fait, l'échantillon préparé à 2.5 ml/min de débit de NaOH avec l'intensité de pic la plus élevée aurait la plus faible concentration de défauts non radiatifs.

Comme mentionné précédemment, un léger changement vers le rouge du pic d'émission UV de 3.30 à 3.25 eV est observé lors de la variation du débit de NaOH de 0.17 à 20 ml / min. On suppose généralement que les défauts natifs sont responsables de l'émission décalée rouge [224-226]. En effet, ZnO présente des propriétés semi-conductrices de type n dans lesquelles la plupart des défauts sont des interstitiels Zn et des sites vacants en oxygène qui agissent comme donneurs dans le réseau ZnO [227,228]. Ces défauts donnent lieu à des niveaux peu profonds plus proches de la bande de conduction (0.05 eV) et fournissent un chemin pour une transition émissive d'une bande de niveau donneur à la bande de valence [229]. Par conséquent, nous pensons que le décalage observé indique que le flux de NaOH affecte clairement la concentration de ces défauts peu profonds et que 2.5ml/min, qui correspond à un shift minimal, est la valeur optimale qui permet d'avoir un minimum de concentration de défauts.

D'autre part, la figure (V.4 (a)) présente également deux pics centrés à 514 et 581 nm dans la région visible, dont l'origine sera étudiée en fin de chapitre.

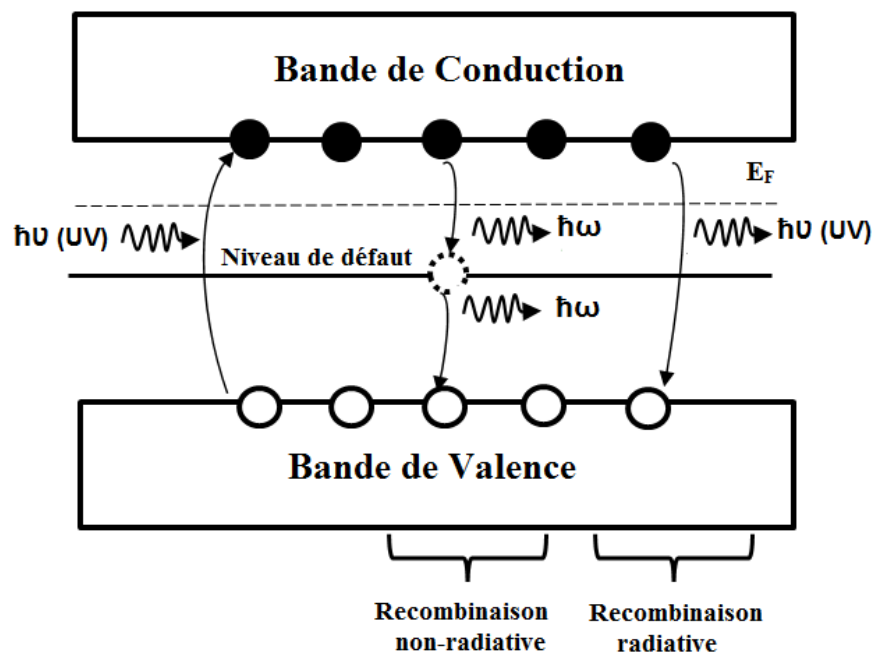


Figure V.5. Diagramme schématisé du processus de recombinaison radiative et non-radiative dans un matériau de type n.

La figure V.6 (a) illustre les spectres de photoluminescence des échantillons préparés avec la longueur d'onde d'excitation à 320 nm. Tous les échantillons présentent, en plus de l'émission UV, une large bande d'émission de niveaux profonds (DLE) comprise entre 500 et 650 nm. Le rapport d'intensité PL intégré entre l'émission UV (I_{UV}) et l'émission DLE (I_{DLE}) est utilisé pour caractériser les propriétés de photoluminescence de ZnO présentées sur le tableau V.3. Plus le rapport d'intensité est élevé, plus les propriétés optiques sont bonnes et ensuite moins de défauts de niveaux profonds sont formés. Le tableau V.3 montre que le maximum de I_{UV} / I_{DLE} est obtenu lorsque le débit de NaOH est de 0.17 ml / min. La déconvolution de la bande DLE (figure V.6 (b)-(d)) montre que les spectres expérimentaux sont composés de deux courbes gaussiennes marquées comme P₁ et P₂ et centrées respectivement sur 514 et 581 nm. Les résultats présentés dans le tableau V.3 montrent que le rapport d'intensité relative (I_{P1} / I_{P2}) est indépendant du débit de NaOH.

Tableau V.3. Le rapport relatif de I_{uv} / I_{DLE} et I_{P1} / I_{P2} pour les NPs de ZnO obtenues.

| Morphologies des particules | Flux de NaOH (ml/min) | Rapport relatif | |
|-----------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|
| | | I_{uv} / I_{DLE} | I_{P1} / I_{P2} |
| nano-colonnes | 0.17 | 1.54 | 0.38 |
| forme de fuseau | 2.5 | 0.81 | 0.37 |
| NPs hexagonales | 20 | 1.31 | 0.40 |

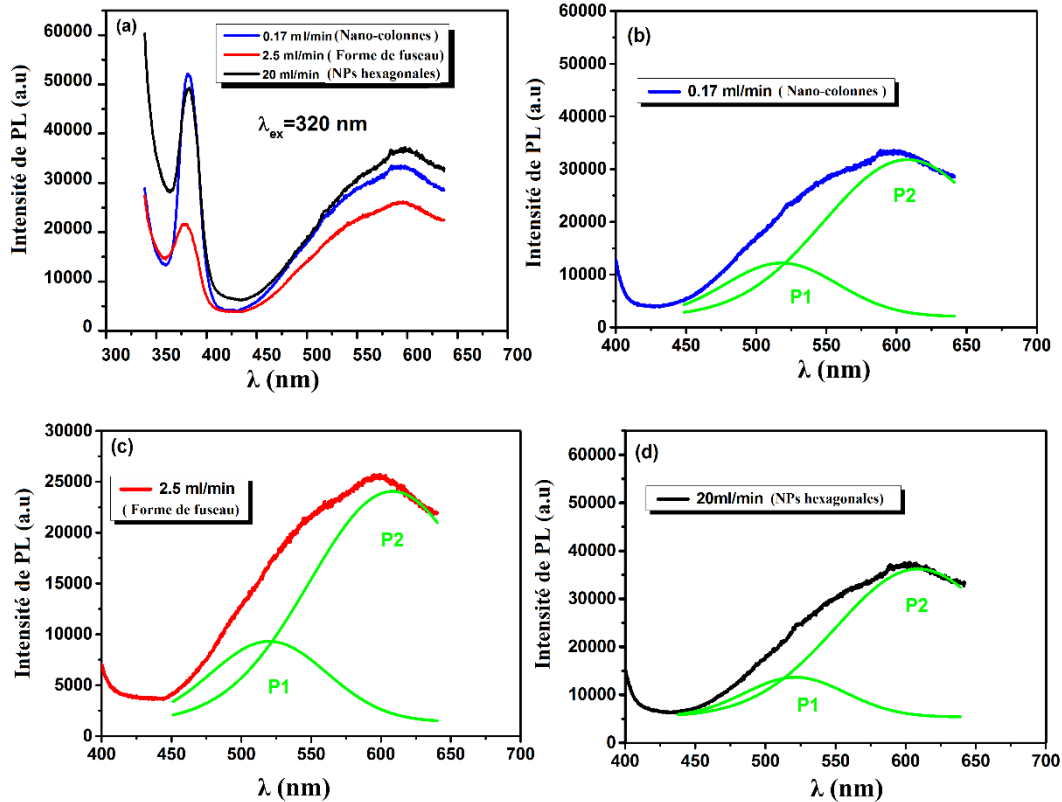


Figure V.6. (a) Les bandes d'émission des nanostructures ZnO préparées à différents flux de NaOH. Sur excitation à 320 nm; (b-d) émissions de niveau profond adaptées par les fonctions gaussiennes.

Pour expliquer l'origine des émissions visibles observées, nous avons adopté un modèle physique qui consiste à considérer chaque joint comme une paire de barrières schottky dos-à-dos, c'est-à-dire des jonctions métal semi-conducteur. Ce modèle suppose que tous les donneurs sont chargés positivement dans la couche de déplétion et que tous les accepteurs sont chargés négativement dans l'interface de joint de grain (Figure V.7). Une région de déplétion de largeur W est alors formée sur la surface de la nanoparticule. Ceci mène à la formation d'une barrière potentielle associée à une courbure de bande, ce qui joue un rôle important dans la variation de la chimie des défauts.

La largeur de la région d'appauvrissement est donnée par :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{\text{ZnO}}V_{bi}}{qN_D}} \quad (\text{V.1})$$

Où V_{bi} est le potentiel de barrière, q est la charge électronique, N_D est la concentration des donneurs et ε_{ZnO} est la constante diélectrique statique de ZnO.

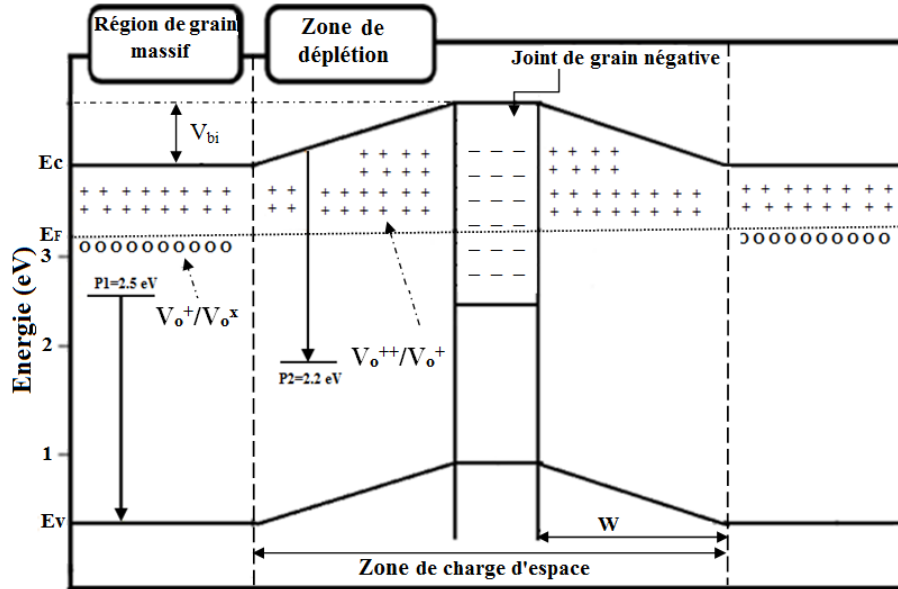


Figure V.7. Diagramme schématique illustrant l'origine des bandes d'émission P_1 et P_2 . E_c , E_v et E_F sont, la bande de conduction, la bande de valence et le niveau d'énergie de Fermi, respectivement.

Dans ZnO, le défaut responsable de l'émission visible large est la lacune d'oxygène désignée comme V_O dans différents états de charge [230,231]. Ce défaut prend différents états de charge selon la région où elle se trouve. En raison du champ électrique intense dans la région de déplétion, le centre à charge simple V_O^+ devient doublement chargé V_O^{++} (1 électron est arraché). La transition d'un électron de la bande de conduction au niveau profond V_O^{++} conduit à une émission dans les environs de 2.2 eV (E_{P2}); qui est représentée par la ligne P_2 de la figure V.7. Cependant, le défaut de lacune d'oxygène est un centre à charge simple (V_O^+) lorsqu'il est situé loin de la surface du grain. Il devient centre neutre (V_O^X) en capturant un électron de la bande de conduction qui se recombine ensuite avec un trou dans la bande de valence résultant à une émission (P_1) à 2.5 eV (E_{P1}). À partir de ce modèle, on s'attend à ce que le rapport P_1 / P_2 dépende fortement des propriétés électroniques de la surface du grain qui affectent l'extension de la région d'appauvrissement puis la courbure de bande.

IV Optimisation de la température de synthèse

Pour étudier l'influence de la température de synthèse sur les propriétés morphologiques (forme et taille) et optiques, de nombreux échantillons ont été élaborés à différentes températures (de 0 à 80 °C). Le flux de NaOH et le rapport alcalin ($[HO^-] / [Zn^{2+}]$) sont fixés à 0.67 ml / min et 2.5, respectivement. L'analyse DRX montre que les particules préparées ont une structure cristalline ZnO Würtzite même à très basse température de synthèse. Comme révélé par les observations MET, la morphologie (forme et taille) des particules présente un changement significatif lorsque la température varie. En fait, une augmentation de la température de 0 à 80 °C entraîne une augmentation de la taille moyenne des particules de 17 à 37 nm, respectivement. La réflectance diffuse UV-vis indique que les nanoparticules préparées ont une forte absorption dans la région UV. Plus de détails sur les propriétés structurales,

microstructurales et optiques de ces nanoparticules de ZnO ont été publiés dans des travaux antérieurs [232]. Ici, nous nous intéressons uniquement sur le comportement de photoluminescence de ces NPs.

IV.1 Photoluminescence (PL)

La figure V.8 montre que tous les NPs préparés à différentes températures expriment une seule émission dans la région UV et de nombreuses émissions dans le visible. Un léger décalage vers le rouge est observé dans la région UV, lorsque la température de synthèse augmente de 20 à 80 °C. Ce comportement, rapporté aussi par d'autres auteurs [233, 234], est dû à l'augmentation de la taille des particules qui entraîne un écart de bande réduit, au fur et à mesure que la température augmente.

Cependant, dans la région visible (de 400 à 650 nm), l'augmentation de la température de synthèse affecte fortement le type de défauts (niveaux profonds) formés dans les nanostructures ZnO. Il est bien rapporté que les émissions dans la région visible dans les nanostructures ZnO sont attribuées à différents défauts interstitiels [235-244]. Dans le présent travail, le pic d'émission bleu observé à 434 nm (2.86 eV) est attribué à la transition entre l'interstitiel de zinc monochargé (Zn_i^+) et la bande de valence [238-241]. La série d'émissions vertes à 540-555 nm (2.29-2.24 eV) est attribuée aux transitions de la bande de conduction au niveau interstitiel d'oxygène (O_i) [235, 242,243]. Le pic vert-jaune à 573 nm (2.16 eV) provient de la transition de la bande de conduction au complexe de lacune d'oxygène et au niveau interstitiel de zinc ($VoZn_i$) [237, 243,244]. Pour illustrer plus précisément le phénomène d'émission visible, nous présentons sur la figure V.9 un diagramme d'énergie schématique de la bande interdite incluant la position de chaque niveau ainsi que le défaut apparenté et l'émission correspondante. Il est évident à partir de la figure V.8 que le type et l'intensité des émissions observées dans la région visible dépendent fortement de la température de synthèse. En fait, lorsque la température augmente de 20 à 50 °C (figure V.8 (a) - (c)), l'intensité du pic 554 nm diminue jusqu'à disparaître à 50 °C. Dans cette gamme de température, aucun changement notable dans le pic de 540 nm n'est détecté. Cependant, l'augmentation des températures au-dessus de 50 °C (figure V.8 (d)-(f)) mènent à une amélioration de l'intensité des pics à 541 nm et à 555 nm. Comme on l'a mentionné précédemment, l'intensité de ces pics est un indicateur pertinent de la densité d'oxygène interstitiel (O_i) présente dans le matériau ZnO. Nous notons également que dans cette gamme de température, d'autres pics sont observés à 434 et 573 nm et sont attribués au Zinc interstitiel monochargé (Zn_i^+) et le complexe de site vacant d'oxygène et le zinc interstitiel ($VoZn_i$), respectivement. Grâce à cette analyse, il apparaît que les nanoparticules préparées à 50 °C exposent les concentrations minimales de défauts (O_i , Zn_i^+ et $VoZn_i$).

A terme de cette étude, nous constatons que la température de 50 °C, qui permet d'obtenir un minimum de défauts, constitue la température optimale pour synthétiser les nanoparticules de ZnO de meilleures qualités.

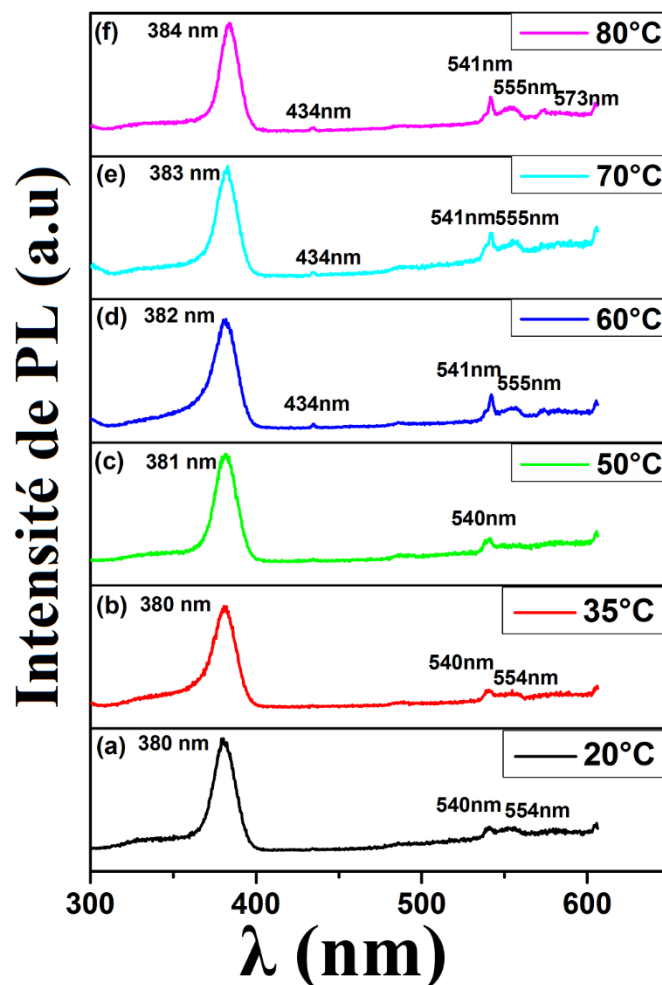


Figure V.8. Les spectres de photoluminescence des nanoparticules de ZnO préparés à différentes températures de synthèse et excités par une source de 280 nm.

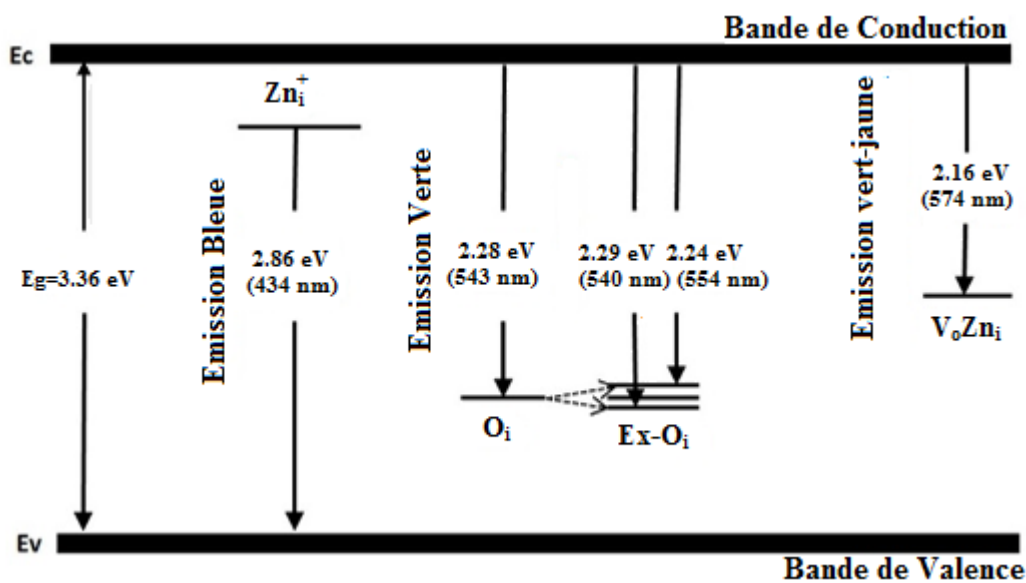


Figure V.9. Diagramme schématique des niveaux d'énergie de défaut et leurs émissions correspondantes.

V Conclusion

En résumé, dans ce chapitre nous avons étudié l'influence du flux de NaOH et de la température de synthèse sur les propriétés de photoluminescence des nanoparticules de ZnO préparées par voie sol-gel. Les résultats de diffraction des rayons X montrent que les nanoparticules préparées ont une structure cristalline Würtzite de ZnO sans aucunes autres phases secondaires et avec une taille moyenne d'environ 30 nm. Cependant, les observations par la microscopie électronique en transmission révèlent clairement que la réduction du flux de NaOH change la forme des particules des NPs hexagonales aux nano-colonnes cultivés le long de l'axe c. Il est donc possible de contrôler l'axe de croissance préférentielle de ces NPs en faisant varier uniquement le débit de NaOH. Ce résultat est d'une grande importance lorsque ces NPs sont conçues pour les applications de nano-transducteurs.

Les propriétés de photoluminescence des NPs obtenues ont été étudiées avec succès. Les spectres PL des NPs obtenues (sous excitation à 280 nm) présentent une émission UV centrée à environ 380 nm avec un léger décalage lors de la variation de la température de synthèse et / ou du débit de NaOH. De plus, en ce qui concerne la région visible (de 400 à 650 nm), nous avons démontré que l'augmentation de la température de synthèse affecte fortement le type de défauts interstitiels (O_i , Zn_i et V_oZn_i) formés dans les nanostructures de ZnO. Grâce à cette analyse, nous prouvons que les nanoparticules préparées à 50 °C présentent les concentrations minimales de défauts. On conclut donc que 50 °C est la température optimale pour synthétiser les nanoparticules de ZnO de très bonnes qualités. L'excitation à 320 nm a montré une large émission de niveaux profonds pour tous les échantillons ; qui peut être déconvolué dans deux pics de Gauss marqués comme P_1 et P_2 . L'origine de ces deux pics a été expliquée en termes de modèle de défauts atomiques basé sur une double barrière de Schottky.

Conclusion générales

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de recherche, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation du ZnO, aussi bien sous forme de couches minces non dopées et dopées, que sous forme de nanoparticules. Les échantillons ont été élaborés par la méthode chimique sol-gel dans l'optique de varier les conditions d'élaboration affectant les propriétés de ce matériau notamment son orientation et sa transparence.

Dans ce sens, afin d'optimiser les propriétés physiques de ZnO, les effets de plusieurs paramètres de synthèse ont été largement étudiés. Il s'agit plus particulièrement de la concentration du précurseur, des températures de recuit et de synthèse, de la nature du solvant, du rapport molaire du stabilisant (r) [MEA/Zn], du dopage (Li^+ , Na^+ , Ag^+ , Cs^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} et Al^{3+}) et du flux de NaOH.

Diverses techniques de caractérisation ont été déployées pour quantifier les propriétés structurales et microstructurales, ainsi que les propriétés optiques des échantillons obtenus.

Les résultats expérimentaux montrent clairement qu'une concentration 0.5 M (pour substrat en verre), 1M (pour substrat en silicium), l'isopropanol comme solvant, un rapport molaire $r = 0.5$ et une température de recuit de 500 °C pendant 2h sont les conditions optimales pour la production des films ZnO non dopés ayant de bonnes propriétés structurales et optiques. L'étude par DRX montre clairement que la croissance des films selon la direction (002) est favorisée en utilisant la concentration 1M (substrat en verre) et/ou 0.5M (substrat en silicium), la température de recuit à 400°C et le propanol comme solvant. Tandis que ceux préparés en utilisant les autres concentrations (0.5 et 0.7M pour le verre, 0.7 et 1M pour le silicium), les températures supérieures à 500 °C (500, 600 et 700°C) et de l'isopropanol ou de l'éthanol ont le comportement cristallin du massif. En outre, l'apparition d'une nouvelle orientation préférentielle (100) apparaît à $r = 0.5$ quand le propanol est utilisé comme solvant.

Les résultats MEB confirment que les films obtenus sont homogènes, continus avec des cristallites nanométriques de formes sphériques dont la taille varie entre 10 et 40 nm.

Les mesures optiques montrent que les films de ZnO présentent une bonne transparence (> 80%) dans la région visible. Dans le cas des échantillons déposés sur Si, une réflectance maximale est obtenue lorsque la température de recuit est proche de 500 °C et/ou la concentration du précurseur est de 0.7M. Ce maximum de réflectance atteste la bonne homogénéité de la surface. Les valeurs d'écart de bande des films ZnO obtenus se situent entre 3.20 et 3.32 eV, ce qui correspond bien aux valeurs de la littérature.

A travers une étude expérimentale détaillée sur le dopage des couches minces de ZnO, nous montrons clairement que les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO dépendent de la valence du dopant, de son électronégativité, de son rayon ionique et de sa concentration. En effet, l'analyse par DRX a montré que l'orientation préférée de croissance dans les films ZnO change de direction de (101) vers (002), si le rayon ionique du dopant monovalent augmente (Na^+ (0.97 Å), Ag^+ (1.26 Å) et Cs^+ (1.67 Å)) et/ou le rayon ionique du

dopant bivalent diminue légèrement (Fe^{2+} (0.74 Å), Cu^{2+} (0.72 Å) et Ni^{2+} (0.69 Å)). En outre, le pic de diffraction évolue de ZnO (101) à ZnO (100) si la teneur en Al augmente.

Les micrographies MEB de tous les échantillons dopés ont montré une distribution homogène et dense des grains avec une surface plus au moins lisse.

Les propriétés optiques ont révélé que les films dopés par Ni sont hautement transparents (environ 96 %), tandis que ceux dopés par Cu (environ 76 %) ou Al (environ 78 %) présentent une faible transmission. Si le dopage par Ni ou Fe induit un décalage vers le bleu, au contraire le dopage par Cu induit un décalage vers le rouge. La valeur du gap optique augmente avec l'augmentation de la concentration du dopant Al jusqu'à 5 % et diminue lorsque celle-ci est de 10 %.

Par ailleurs, l'étude consacrée à la synthèse des NPs de ZnO a révélé que le flux d'ajout de NaOH et la température de synthèse affectent fortement leurs propriétés de photoluminescence. A travers des observations basées sur la microscopie électronique en transmission, nous montrons clairement que la réduction du flux de NaOH change la forme des particules de NPs hexagonales en nano-colonnes courtes allongées le long de l'axe c. Les spectres PL des NPs obtenues (sous excitation à 280 nm) présentent une émission UV centrée à environ 380 nm avec un léger décalage lors de la variation de la température de synthèse et / ou du débit de NaOH. De plus, nous avons montré que l'augmentation de la température de synthèse affecte fortement le type de défauts interstitiels (O_i , Zn_i et V_oZn_i) formés dans les nanostructures de ZnO dans la région du visible (de 400 à 650 nm). L'excitation à 320 nm a montré une large émission de niveaux profonds pour tous les échantillons ; qui peut être déconvoluée en deux pics de Gauss centrés à 514 nm (P_1) et 581 nm (P_2). L'origine de ces deux pics a été expliquée en terme de modèle de défauts atomiques basé sur une double barrière de Schottky.

Comme perspective à ce travail, nous pensons que d'autres caractérisations sont nécessaires, en particulier :

- Les mesures piézoélectriques : l'utilisation d'un matériau piézoélectrique dans certaines applications (Transducteurs acoustiques) nécessite l'évaluation des réponses piézoélectriques par la détermination des coefficients piézoélectriques.
- Les mesures par effet Hall : qui permettent de connaître la résistivité et surtout de déterminer la densité et la mobilité des porteurs dans les films et ce, pour leur utilisations comme couche fenêtre dans les cellules solaires.
- Les mesures de photoluminescence sur les films minces dopés pour évaluer les émissions dans l'UV et le visible.

Références bibliographiques

Bibliographie

- [1] R. Bekkari, L. Laânab, B. Jaber, Influence of precursor concentration and annealing treatment on the structural and optical properties of sol gel ZnO thin films, *J. Chem.* 4 (2016) 2289–298.
- [2] R. Bekkari, L. laânab, D. Boyer, R. Mahiou, B. Jaber, Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles, *Mater. Sci. Semicond. Process.* (2017). doi:10.1016/j.mssp.2017.07.027.
- [3] S.H.S. Dananjaya, R.S. Kumar, M. Yang, C. Nikapitiya, J. Lee, M. De Zoysa, Synthesis, characterization of ZnO-chitosan nanocomposites and evaluation of its antifungal activity against pathogenic *Candida albicans*, *Int. J. Biol. Macromol.* 108 (2018) 1281–1288. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.11.046.
- [4] Z. Liang, G. Cao, Nanostructured cathode buffer layers for inverted polymer solar cells, *Nanosci. Technol.* (2016) 95–158. doi:10.1007/978-3-319-32023-6_3.
- [5] D.Y. Kim, Zinc Oxide Nanostructures for Flexible and Transparent Electronics, Doctoral thesis (2014), Clemson University.
- [6] S.I. Shanthi, S. Poovaragan, M. V Arularasu, S. Nithya, R. Sundaram, C.M. Magdalane, K. Kaviyarasu, M. Maaza, Optical, Magnetic and Photocatalytic Activity Studies of Li, Mg and Sr Doped and Undoped Zinc Oxide Nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18 (2018) 5441–5447. doi:10.1166/jnn.2018.15442.
- [7] P. Chand, A. Gaur, A. Kumar, Effect of Cr and Fe Doping on the Structural and Optical Properties of ZnO Nanostructures, 136119 (2014) 1321–1324.
- [8] F. Boukazouha, Conception, Réalisation, Modélisation et Caractérisation Expérimentale d'un Transformateur de Tension de Type Rosen, Thèse de doctorat (2016), Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène.
- [9] P. Dutheil, Films minces et multicouches de matériaux piézoélectriques : synthèse par anlation laser; caractérisation microstructurale et intégration dans des dispositifs SAW, Thèse de doctorat (2012), Faculte des Sciences et Techniques, Université de Limoges.
- [10] G. Acciari, M. Caruso, R. Miceli, L. Riggi, P. Romano, G. Schettino, F. Viola, Piezoelectric Rainfall Energy Harvester Performance by Advanced Arduino based Measuring System, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 54 (2017) 1–1. doi:10.1109/TIA.2017.2752132.
- [11] M.J.A. Schuetz, E.M. Kessler, G. Giedke, L.M.K. Vandersypen, M.D. Lukin, J.I. Cirac, Universal Quantum Transducers based on Surface Acoustic Waves, 031031 (2015) 1–30. doi:10.1103/PhysRevX.5.031031.
- [12] G. Lefebvre, R. Wunenburger, T. Valier-Brasier, Ultrasonic rheology of visco-elastic materials using shear and longitudinal waves, *Cit. Appl. Phys. Lett.* 112 (2018) 1–5. doi:10.1063/1.5029905.
- [13] N. Saad, Caractérisation par ondes acoustiques des surfaces fonctionnalisées, Thèse de doctorat (2012), Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis
- [14] P. Muralt, A. Member, PZT thin films for microsensors and actuators-Where do we stand, *IEEE*, 47 (2000) 903–915.
- [15] EMSE, Cours de transferts thermiques, (2013).

- [16] M. Pasquinelli, *Caracterisations des materiaux Et des dispositifs pour le photovoltaïque, Rapport (2018), UMR 7334 CNRS – Universités d’Aix-Marseille et de Toulon.*
- [17] R. Fillon, D.C. *Electronique, Etude des propriétés électroniques de couches minces de* To cite this version : HAL Id : tel-01563500 *Etude des propriétés électroniques de couches minces de CZTSSe, (2017).*
- [18] K. MEDJNOUN, M.K. Djessas, M.M.S. Belkaid, M.R. Ziani, M.J.L. Gauffier, M.A. Bouloufa, M.H. Chehouani, *Etude et réalisation de semiconducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour des applications photovoltaïques, (2015).*
- [19] D. Reaux, *Cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium (a-Si H/c-Si): modélisation des défauts et de la recombinaison à l’interface. Thèse de doctorat (2017). Université Paris-Saclay.*
- [20] C. Roger, *Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques, Thèse de doctorat (2014), Université de grenoble.*
- [21] B. Abdellatif, *Caractérisation des matériaux organiques pour la réalisation des cellules solaires, Mémoire (2013), Faculté des Sciences et de Technologie, Université Mohamed Chérif Messadia.*
- [22] J.A. Vittitow, *A Novel Design for a Cadmium Telluride and Silicon Tandem Solar Cell, Doctoral thesis (2018), University of Louisville*
- [23] A. M. Green, *Silicon Solar Cells: Advanced principles practice, English Book (1995), Center for photovoltaic devices and systems, Sydney, Australia.*
- [24] A. Ricaud, *Photopiles solaires, Cahiers de chimie (1997), Lausanne: Presse polytechniques et universitaires romandes.*
- [25] A. M. Green, J.Zhao, A.Wang and R.S. Wenham, *Very high efficiency silicon solar cells- Science and technology. IEEE Transactions on electron devices, 46 (1999) 1940-1947. doi: 10.1109/16.791982*
- [26] A. Kaminski, *Etudes des étapes technologiques critiques dans la production des cellules solaires en silicium multicristallin. Thèse de doctorat (1997), INSA de Lyon.*
- [27] A. Saâd, *Caractérisation optique et structurale des couches minces d’oxydes complexes pour applications photoniques, Thèse de doctorat (2015), Université Ferhat Abbas Sétif.*
- [28] M. Li, X. Qian, A.D. Li, Y.Q. Cao, H.F. Zhai, D. Wu, *A comparative study of growth and properties of atomic layer deposited transparent conductive oxide of Al doped ZnO films from different Al precursors, Thin Solid Films. 646 (2018) 126–131. doi:10.1016/j.tsf.2017.11.039.*
- [29] A. Goktas, F. Aslan, A. Tumbul, S.H. Gunduz, *Tuning of structural, optical and dielectric constants by various transition metal doping in ZnO:TM (TM=Mn, Co, Fe) nanostructured thin films: A comparative study, Ceram. Int. 43 (2017) 704–713. doi:10.1016/j.ceramint.2016.09.217.*
- [30] A. Hafdallah, *Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices, Thèse de doctorat (2017), Université de Tébessa.*
- [31] A. Hadri, *Caractérisation et optimisation des couches minces d’oxyde de zinc élaborées par la technique spray, Thèse de doctorat (2016), Université Mohammed V de Rabat.*
- [32] D. Acosta, A. López-Suárez, C. Magaña, F. Hernández, *Structural, electrical and optical*

- properties of ZnO thin films produced by chemical spray using ethanol in different amounts of the sprayed solution, *Thin Solid Films*. 653 (2018) 309–316. doi:10.1016/j.tsf.2018.03.031.
- [33] N. Jamond, N. Jamond, N. Jamond, Des nanofils Nitrure à la génération piézoélectrique To cite this version : HAL Id : tel-01525850 Présentée par Docteur de l ' Université Pierre -et-Marie-Curie Des nanofils Nitrure à la génération piézoélectrique, (2017).
- [34] S. Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin , Thèse de doctorat (2013), Université De Grenoble
- [35] A. DOUAYAR, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat (2013), Université Mohammed V de Rabat.
- [36] X. Han, S. Wahl, P.A. Russo, N. Pinna, Cobalt-assisted morphology and assembly control of co-doped ZnO nanoparticles, *Nanomaterials*. 8 (2018). doi:10.3390/nano8040249.
- [37] A.L. da Rosa, L.L. Tacca, T. Frauenheim, Exploring Surface Effects in Co Doped ZnO Nanowires With Hybrid-Density Functional Theory, *Phys. Status Solidi*. 1800421 (2018) 1800421. doi:10.1002/pssb.201800421.
- [38] N.X. Sang, L.P. Sang, N.M. Quan, N.H. Tho, Photoluminescence and Point Defect Related Emission of ZnO : Mn²⁺ micro / nanorod Fabricated by Co-precipitation Method, 34 (2018) 37–44.
- [39] N. Shanmugam, K. Dhanaraj, G. Viruthagiri, K. Balamurugan, K. Deivam, Synthesis and characterization of surfactant assisted Mn²⁺-doped ZnO nanocrystals, *Arab. J. Chem*. 9 (2016) S758–S764. doi:10.1016/j.arabjc.2011.08.016.
- [40] G.L. Kabongo, G.H. Mhlongo, T. Malwela, B.M. Mothudi, K.T. Hillie, M.S. Dhlamini, Microstructural and photoluminescence properties of sol-gel derived Tb³⁺-doped ZnO nanocrystals, *J. Alloys Compd*. 591 (2014) 156–163. doi:10.1016/j.jallcom.2013.12.075.
- [41] M. Murugesan, D. Arjunraj, J. Mayandi, V. Venkatachalapathy, J.M. Pearce, Properties of Al-doped zinc oxide and In-doped zinc oxide bilayer transparent conducting oxides for solar cell applications, *Mater. Lett*. 222 (2018) 50–53. doi:10.1016/j.matlet.2018.03.097.
- [42] B.D. Boruah, S.N. Majji, A. Misra, Surface photo-charge effect in doped-ZnO nanorods for high-performance self-powered ultraviolet photodetectors, (2017). doi:10.1039/C6NR07670J.
- [43] K. Bang, G.C. Son, M. Son, J.H. Jun, H. An, K.H. Baik, J.M. Myoung, M.H. Ham, Effects of Li doping on the structural and electrical properties of solution-processed ZnO films for high-performance thin-film transistors, *J. Alloys Compd*. 739 (2018) 41–46. doi:10.1016/j.jallcom.2017.12.186.
- [44] V. Khomchenko, M. Mazin, M. Sopinsky, O. Lytvyn, V. Dan'ko, Y. Piryatinskii, P. Demydiuk, Preparation, structural and luminescent properties of nanocrystalline ZnO films doped Ag by close space sublimation method, *Appl. Nanosci*. 0 (2018) 0. doi:10.1007/s13204-018-0796-7.
- [45] B. Pal, M. Sharon, Enhanced photocatalytic activity of highly porous ZnO thin films prepared by sol-gel process, *Mater. Chem. Phys*. 76 (2002) 82–87. doi:10.1016/S0254-0584(01)00514-4.

- [46] Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Thèse de doctorat (2007), Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail.
- [47] M.M. Monshi, S.M. Aghaei, I. Calizo, Band gap opening and optical absorption enhancement in graphene using ZnO nanocluster, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 382 (2018) 1171–1175. doi:10.1016/j.physleta.2018.03.001.
- [48] A.A. Diouf, étude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de ZnO épitaxiales sous jets moléculaires et détermination à l'aide du modèle d'ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques, Thèse de doctorat (2018), Université Cheikh Anta Diop de Dakar.
- [49] S.M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films.* 513 (2006) 90–94. doi:10.1016/j.tsf.2006.01.051.
- [50] G. Sakr, Etude par cathodoluminescence de la diffusion et du confinement des excitons dans des hétérostructures ZnO / ZnMgO et diamant $^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$, Thèse de doctorat (2006), Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines.
- [51] L.S.R. Rocha, R.C. Deus, C.R. Foschini, F. Moura, F.G. Garcia, A.Z. Simões, Photoluminescence emission at room temperature in zinc oxide nano-columns, *Mater. Res. Bull.* 50 (2014) 12–17. doi:10.1016/j.materresbull.2013.09.049.
- [52] A. Mallick, D. Basak, Revisiting the electrical and optical transmission properties of co-doped ZnO thin films as n-type TCOs, *Prog. Mater. Sci.* 96 (2018) 86–110. doi:10.1016/j.pmatsci.2018.03.004.
- [53] S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, Mémoire de master(2010), Université Mentouri Constantine.
- [54] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-type ZnO layer formation by excimer laser doping, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 229 (2002) 911–914. doi:10.1002/1521-3951.
- [55] C. Nadal, Contribution à la conception et la modélisation transformateurs piézoélectriques dédiés à la génération de plasma, Thèse de doctorat (2011), Université de Toulouse.
- [56] L. Beaur, L. Beaur, Z. Zn, M.O. Other, ZnO / (Zn , Mg) O To cite this version : Propriétés excitoniques de puits quantiques ZnO / (Zn , Mg) O, Thèse de doctorat (2012), Université Montpellier.
- [57] A. Safou, Réalisation d'un transducteur piézoélectrique IDT miniature à base d'une couche mince de ZnO dopé cuivre, Mémoire de master (2009), Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed.
- [58] B. Jaber, Croissance en couche mince de matériaux piézoélectriques par la méthode de pulvérisation cathodique et caractérisation de leurs propriétés électriques et optiques, Thèse de doctorat (1998), Faculté des Sciences, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de FES.
- [59] M. Link, Study and realization of shear wave mode solidly mounted film bulk acoustic resonators (FBAR) made of c-axis inclined zinc oxide (ZnO) thin films: application as

- gravimetric sensors in liquid environments, Thèse de doctorat (2006), Université Henri Poincaré, Nancy I.
- [60] I.CHAKI, Contribution à l'étude des oxydes transparents conducteurs pour la conversion photovoltaïque: cas des films minces d'oxyde de zinc dopés et co-dopés aux terres rares, Thèse de doctorat (2016), Université Mohammed V de Rabat
- [61] S. Benramache, B. Benhaoua, F. Chabane, A. Guettaf, A comparative study on the nanocrystalline ZnO thin films prepared by ultrasonic spray and sol-gel method, *Optik (Stuttg)*. 124 (2013) 3221–3224. doi:10.1016/j.ijleo.2012.10.001.
- [62] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, G. Schmerber, P. Gilliot, C. Ulhaq-Bouillet, J.L. Rehspringer, S. Colis, C. Becker, A. Slaoui, A. Dinia, Correlation of structural properties with energy transfer of Eu-doped ZnO thin films prepared by sol-gel process and magnetron reactive sputtering, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 1–7. doi:10.1063/1.3436628.
- [63] U. Chaitra, D. Kekuda, K. Mohan Rao, Effect of annealing temperature on the evolution of structural, microstructural, and optical properties of spin coated ZnO thin films, *Ceram. Int.* 43 (2017) 7115–7122. doi:10.1016/j.ceramint.2017.02.144.
- [64] P. Murkute, H. Ghadi, S. Saha, S.K. Pandey, S. Chakrabarti, Enhancement in optical characteristics of c-axis-oriented radio frequency–sputtered ZnO thin films through growth ambient and annealing temperature optimization, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 66 (2017) 1–8. doi:10.1016/j.mssp.2017.03.026.
- [65] P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, F. Garoi, M. Filipescu, The influence of using different substrates on the structural and optical characteristics of ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 1807–1811. doi:10.1016/j.apsusc.2009.10.011.
- [70] L. Znaidi, T. Chauveau, A. Tallaire, F. Liu, M. Rahmani, V. Bockelee, D. Vrel, P. Doppelt, Textured ZnO thin films by sol–gel process: Synthesis and characterizations, *Thin Solid Films*. (2015). doi:10.1016/j.tsf.2015.12.031.
- [71] H.S. Sindhu, S. Joishy, B.V. Rajendra, P.D. Babu, Influence of precursor solution concentration on structure and magnetic properties of zinc oxide thin films, *Key Eng. Mater.* 724 KEM (2017) 43–47. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.724.43.
- [72] Y. Morinaga, K. Sakuragi, N. Fujimura, T. Ito, Effect of Ce doping on the growth of ZnO thin films, *J. Cryst. Growth.* 174 (1997) 691–695. doi:10.1016/S0022-0248(97)00045-6.
- [73] S. Suwanboon, The Properties of Nanostructured ZnO Thin Film via Sol-Gel Coating, *Naresuan Univ. J.* 16 (2008) 173–180.
- [74] S. Tachikawa, A. Noguchi, T. Tsuge, M. Hara, O. Odawara, H. Wada, Optical properties of zno nanoparticles capped with polymers, *Materials (Basel)*. 4 (2011) 1132–1143. doi:10.3390/ma4061132.
- [75] S. Sahoo, V. Sivasubramanian, S. Dhara, A.K. Arora, Excitation energy dependence of electron-phonon interaction in ZnO nanoparticles, *Solid State Commun.* 147 (2008) 271–273. doi:10.1016/j.ssc.2008.06.002.
- [76] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors, *Appl. Phys. Lett.* 403 (1995) 403. doi:10.1063/1.116699.
- [77] Q.X. Zhao, P. Klason, M. Willander, H.M. Zhong, W. Lu, J.H. Yang, Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 1–

3. doi:10.1063/1.2135880.
- [78] B. Asma, Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs a applications biomédicales, Thèse de doctorat (2015), Université Abou Bakr Belkaïd Tlemcen
- [79] D. Taïnoff, Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO, Thèse de doctorat (2009), Université Claude Bernard - Lyon 1.
- [80] E. Zehani, Etude du dopage dans les nanofils d'oxyde de zinc, Thèse de doctorat (2016), Université De Versailles Saint-Quentin-En Yvelines
- [81] F. Boudjouan, A. Chelouche, T. Touam, D. Djouadi, R. Mahiou, G. Chadeyron, A. Fischer, A. Boudrioua, Doping effect investigation of Li-doped nanostructured ZnO thin films prepared by sol-gel process, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 8040–8046. doi:10.1007/s10854-016-4800-2.
- [82] W. Kara, Les structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semiconducteurs quasi binaires (GaP) 1-x (ZnSe) , Thèse de doctorat (2012), Université Mohamed Khider de Biskra
- [83] F. BENSMAIN, Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau, Mémoire de master 2 (2015), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen
- [84] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng, Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 62 (2008) 1–35. doi:10.1016/j.mser.2008.04.002.
- [85] <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/developpement-durable-cellules-photovoltaïques-coeur-panneaux-solaires-1688/page/11/>
- [86] <http://www.sciences-et-democratie.net/dossiers-et-debats/les-nanotechnologies/des-nano-objets-aux-nanosystemes>
- [87] A. Dhara, S. Sain, S. Das, S.K. Pradhan, Microstructure, optical, dielectric and electrical characterizations of Mn doped ZnO nanocrystals synthesized by mechanical alloying, *Ceram. Int.* 44 (2018) 7110–7121. doi:10.1016/j.ceramint.2018.01.151.
- [88] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, Thèse de doctorat (2009), Université de Limoges.
- [89] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33–72. doi:10.1093/jnci/84.12.925.
- [90] L. De Chimie, D.M. Condensé, C. Ua, M. Curie, P. Jussieu, P. Cedex, SOL-GEL C H E M I S T R Y O F T R A N S I T I O N M E T A L O X I D E S. *Prog. Solid St. Chem.* Vol, 18, pp. 250341, (1988).
- [91] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel, RESCOLL centre Technologique.
- [92] A. CERTECH, Cahier technologique sol gel, CEntre de Ressources TEchnologiques en CHimie.
- [93] F.Fischer. Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques, Thèse de doctorat (2006), École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

- [94] <http://tpegelification.e-monsite.com/pages/le-processus-physico-chimique.html>
- [95] <http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article1435>.
- [96] C. Desfours, Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage, Thèse de doctorat (2012), Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc.
- [97] https://fr.wikipedia.org/wiki/S%C3%A9chage_supercritique
- [98] A. El Hamidi, K. Meziane, A. El Hichou, T. Jannane, A. Liba, J. El Haskouri, P. Amorós, A. Almaggoussi, Refractive index controlled by film morphology and free carrier density in undoped ZnO through sol-pH variation, *Optik (Stuttg)*. 158 (2018) 1139–1146. doi:10.1016/j.ijleo.2018.01.011.
- [99] D.G. Patil, V. V Deo, S.D. Bagul, P.A. Patil, P.S. Sonawane, M.S. Wagh, Dimethylamine Controlled Sol-Gel Process to Grow ZnO Nanorods, *J. Nanostructures*. 8 (2018) 11–20. doi:10.22052/jns.2018.01.002.
- [100] I. Islam, S.A. Khandy, M.B. Zaman, D.C. Gupta, A.K. Hafiz, A.M. Siddiqui, Effect of 3d transition metal doping (Co, Ni and Cu) on structural, optical, morphological and dielectric properties of sol-gel assisted auto-combusted Mg_{0.95}Mn_{0.05}O nanoparticles, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 29 (2018) 3952–3956. doi:10.1007/s10854-017-8335-y.
- [101] A.W.G. Nijhuis, S.C.G. Leeuwenburgh, J.A. Jansen, Wet-Chemical Deposition of Functional Coatings for Bone Implantology, *Macromol. Biosci*. 10 (2010) 1316–1329. doi:10.1002/mabi.201000142.
- [102] D. Chateau. Etude de l'influence de la structure et de la composition de matériaux hybrides monolithiques sur les propriétés optiques (luminescence et absorption non-linéaire), Thèse de doctorat (2013), Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON.
- [103] C. Guillén, J. Herrero, Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum, *Vacuum*. 84 (2010) 924–929. doi:10.1016/j.vacuum.2009.12.015.
- [104] K. Govender, D.S. Boyle, P.B. Kenway, P. O'Brien, Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. *J. Mater. Chem*. 14 (2004) 2575–2591. doi:10.1039/b404784b.
- [105] R. Ghosh, D. Basak, S. Fujihara, Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films, *J. Appl. Phys*. 96 (2004) 2689–2692. doi:10.1063/1.1769598.
- [106] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor, *Science (80-)*. 300 (2003) 1269–1272. doi:10.1126/science.1083212.
- [107] H. Guckel, T. Randazzo, D.W. Burns, A simple technique for the determination of mechanical strain in thin films with applications to polysilicon, *J. Appl. Phys*. 57 (1985) 1671–1675. doi:10.1063/1.334435.
- [108] C.J. Brinker, Dip coating, *Chem. Solut. Depos. Funct. Oxide Thin Film*. 9783211993118 (2013) 233–261. doi:10.1007/978-3-211-99311-8_10.
- [109] D. Grosso, How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation, *J. Mater. Chem*. 21 (2011) 17033–17038. doi:10.1039/c1jm12837j.

- [110] https://fr.wikipedia.org/wiki/Enduction_par_trempage.
- [111] Spin coating, *Mater. Today*. 5 (2002) 62. doi:10.1016/S1369-7021(02)01267-1.
- [112] A.A. Petrovykh, K.A., Kortov, V.S., Savina, Yu.P., Rempel, Preparation and characterization of Zn₂SiO₄:Mn²⁺ thin films deposited by sol-gel deep coating method, *Third Asian Sch. Phys. Technol. Nanostructured Mater. Proceedings*. - Vladivostok, Daln. 377(2015) 301–302. doi:10.7868/S0002337X15020153.
- [113] L.E. Scriven, *Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating*, MRS Proc. 121 (1988) 717. doi:10.1557/PROC-121-717.
- [114] R.M. van Harveld, P.L.J. Gunter, L.J. van IJzendoorn, W. Wieldraaijer, E.W. Kuipers, J.W. Niemantsverdriet, Deposition of inorganic salts from solution on flat substrates by spin-coating: theory, quantification and application to model catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 84 (1995) 339–346. doi:10.1016/0169-4332(95)00010-0.
- [115] http://www.wikiwand.com/fr/C%C3%A9ramique_technique
- [116] B. BENRABAH, Etude des Propriétés Physico-chimiques des Couches de SnO₂ Préparées par la Technique « dip-coating », Thèse de doctorat (2010), Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran USTO
- [117] R. Remond, Approche déterministe du séchage des avivés de résineux de fortes épaisseurs pour proposer des conduites industrielles adaptées, Thèse de doctorat (2005), École Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts, Centre de Nancy.
- [118] A. Arfaoui, A. Chaker Med, *Traitements Thermiques et thermo-chimiques*, chapitre 6 (2010) 51–65.
- [119] A. Marty, S. Andrieu. Croissance et structure des couches minces. *Journal de Physique IV Colloque*, (1996).
- [120] L. Lassabat, Formation et propriétés de l'interface métal-semiconducteur et de la barrière de Schottky, *Revue de Physique Appliquée*, 1987, 22 (11), pp.1469-1484.
- [121] Brahim Tlili. Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés, Thèse de doctorat (2011), École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, ParisTech.
- [122] M.N. Conde, K. Dakhsi, H. Zouihri, K. Abdelouahdi, L. Laanab, M. Benaïssa, B. Jaber, Preparation of ZnO Nanoparticles without Any Annealing and Ripening Treatment, *J. Mater. Sci. Eng.* 1 (2011) 985–990.
- [123] I. SOUMAHORO, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées au molybdène et à l'ytterbium pour des applications photovoltaïques, Thèse de doctorat (2012), Université Mohammed V de Rabat
- [124] M.F. Malek, M.H. Mamat, Z. Khusaimi, M.Z. Sahdan, M.Z. Musa, A.R. Zainun, A.B. Suriani, N.D. Sin, S.B.A. Hamid, M. Rusop, Sonicated sol – gel preparation of nanoparticulate ZnO thin films with various deposition speeds : The highly preferred c - axis (0 0 2) orientation enhances the final properties, *J. Alloys Compd.* 582 (2014) 12–21. doi:10.1016/j.jallcom.2013.07.202.
- [125] K.M. Sandeep, S. Bhat, S.M. Dharmaprakash, Nonlinear absorption properties of ZnO and Al doped ZnO thin films under continuous and pulsed modes of operations, *Opt. Laser Technol.* 102 (2018) 147–152. doi:10.1016/j.optlastec.2017.12.031.
- [126] F. Ajala, A. Hamrouni, A. Houas, H. Lachheb, B. Megna, L. Palmisano, F. Parrino,

- Applied Surface Science The influence of Al doping on the photocatalytic activity of nanostructured ZnO : The role of adsorbed water, *Appl. Surf. Sci.* 445 (2018) 376–382. doi:10.1016/j.apsusc.2018.03.141.
- [127] N. Nagayasamy, S. Gandhimathination, V. Veerasamy, The Effect of ZnO Thin Film and Its Structural and Optical Properties Prepared by Sol-Gel Spin Coating Method, *Open J. Met.* 03 (2013) 8–11. doi:10.4236/ojmetal.2013.32A2002.
- [128] C. Amutha, A. Dhanalakshmi, B. Lawrence, K. Kulathuraan, V. Ramadas, B. Natarajan, Influence of Concentration on Structural and Optical Characteristics of Nanocrystalline ZnO Thin Films Synthesized by Sol-Gel Dip Coating Method, *Prog. Nanotechnol. Nanomater.* 3 (2014) 13–18.
- [129] T.B. Bateman, Elastic Moduli of Single-Crystal Zinc Oxide, 3309 (1962). doi:10.1063/1.1931160.
- [130] <http://mssmat.centralesupelec.fr/en/Moyens-microscopie-principes-met>.
- [131] LAMBDA 800 UV / VIS and 900 UV / VIS / NIR Spectrophotometer Systems customer satisfaction, Pdf.
- [132] F. GILLARD, Conception et réalisation d'un micro-spectromètre dans l'infrarouge, Thèse de doctorat (2012), Université Paris Sud.
- [133] S.A. Zaki, M.I. Abd-elrahman, A.A. Abu-sehly, N.M. Shaalan, M.M. Ha, Materials Science in Semiconductor Processing Thermal annealing of SnS thin film induced mixed tin sulfide oxides-Sn₂S₃ for gas sensing : Optical and electrical properties, 75 (2018) 214–220. doi:10.1016/j.mssp.2017.11.034.
- [134] A.R. Hind, L. Chomette, The determination of thin film thickness using reflectance spectroscopy, Agilent Technologies.
- [135] A. Djelloul, Y. Larbah, M. Adnane, B. Labdelli, M.I. Ziane, A. Manseri, A. Messaoud, Properties of Undoped and (Al , In) Doped ZnO Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis for Solar Cell Applications, 10 (2018) 1–5. doi:10.21272/jnep.10(2).02036.
- [136] F. Boudjouan, A. Chelouche, T. Touam, D. Djouadi, R. Mahiou, G. Chadeyron, A. Fischer, A. Boudrioua, Doping effect investigation of Li-doped nanostructured ZnO thin films prepared by sol-gel process, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 8040–8046. doi:10.1007/s10854-016-4800-2.
- [137] N. Veissid, C.Y. An, A.F. Silva, J.I.P. De Souza, Gap Energy Studied by Optical Transmittance in Lead Iodide Monocrystals Grown by Bridgman's Method, 2 (1999) 279–281.
- [138] D. Heiman, Photoluminescence Spectroscopy, Physics U600, Adv Lab I – Physics of Waves and Optics (2004), Northeastern University.
- [139] N. Shakti, P.S. Gupta, Structural and Optical properties of Sol-gel Prepared ZnO Thin Film, *Applied Physics Research*, 2 (2010) 19-28
- [140] C. Gumu, O. M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 8 (2006) 299 – 303.

- [141] S. Ilican, Y.Caglar, M. Caglar, Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10 (2008) 2578 – 2583.
- [142] K. L. Foo, M. Kashif, U. Hashim and M.E. Ali, Fabrication and Characterization of ZnO Thin Films by Sol-Gel Spin Coating Method for the Determination of Phosphate Buffer Saline Concentration, *Current Nanoscience*, 9 (2013) 1-5.
- [143] F. Zahedi, R .S. Dariani, and S. M. Rozati, Structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis: Effect of precursor concentration, *Bull. Mater. Sci.*, 37 (2014) 433–439.
- [144] Y.H.Hwang, S.J.Seo and B.S.Bae, Fabrication and characterization of sol-gel derived zinc oxide thin-film transistor, *J.Mater.Res.*,25 (2010) 695-700, doi: 10.1557/JMR.2010.0103
- [145] C. Amutha , A. Dhanalakshmi, B. Lawrence, K. Kulathuraan, V. Ramadas, B. Natarajan, Influence of concentration on structural and optical characteristics of nanocrystalline zno thin films synthesized by sol-gel dip coating method, *Progress in Nanotechnology and Nanomaterials*, 3 (2014) 13-18.
- [146] N. Siregara, E. Marliantob, S. Geac, Motland, The effect of concentration of structure and optical properties of thin films synthesized by sol-gel methods spin coating, *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)*, 22 (2015) 428-434.
- [147] A. Farooq, M. Kamran, Effect of sol concentration on structural and optical behavior of ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating, *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, 2 (2012) 430-432, doi: 10.7763/IJAPM. 2012. V2. 152
- [148] N. Nagayasamy, S. Gandhimathination, V. Veerasamy, The effect of ZnO thin film and its structural and optical properties prepared by sol-gel spin coating method, *Open Journal of Metal*, 3 (2013) 8-11, doi: 10.4236 / ojmetal.2013.32A2002
- [149] T. Prasada Rao, M. C. Santhoshkumar, Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4579-4584, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.11.079
- [150] V.R.Shinde, T.P.Gujar and C.D.Lokhande, LPG sensing properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis method: Effect of molarity of precursor solution, *Sensor Actuators B*, 120 (2007) 551-559, doi:10.1016/j.snb.2006.03.007
- [151] N. Nagarani, V. Vasu, Structural and optical characterization of ZnO thin films by sol-gel method, *Journal on Photonics and Spintronics*, 2 (2013) 19-21
- [152] Y. Ammaih, A. Lfakir, B. Hartiti, A.Ridah, P.Thevenin and M.Siadat, Effect of annealing on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Sol-Gel technique, *M. J. Condensed Matter*, 15 (2013) 10-15.
- [153] D. Raoufi and T. Raoufi, The effect of heat treatment on the physical properties of sol–gel derived ZnO thin films, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 5812-581, doi:10.1016/j.apsusc.2009.01.010
- [154] B. W. Shivaraj, H .N. Narasimha Murthy, M.Krishna, B.S.Satyanarayana, effect of annealing temperature on structural and optical properties of dip and spin coated ZnO thin films, *Procedia Materials Science*, 10 (2015) 292-300, doi:10.1016/j.mspro.2015.06.053

- [155] K. L. Foo, M. Kashif, U. Hashim, and W. Liu, Effect of different solvents on the structural and optical properties of zinc oxide thin films for optoelectronic applications, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 753–761, doi:10.1016/j.ceramint.2013.06.065
- [156] A. Begum, A. Hussain, and A. Rahman, Effect of deposition temperature on the structural and optical properties of chemically prepared nanocrystalline lead selenide thin films, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 3 (2012) 438–443.
- [157] D. Phan and G. Chung, The effect of post-annealing on surface acoustic wave devices based on ZnO thin films prepared by magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 4339–4343, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.12.053
- [158] P. Sagar, P. K. Shishodia, and R. M. Mehra, Influence of pH value on the quality of sol-gel derived ZnO films, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 5419–5424, doi:10.1016/j.apsusc.2006.12.026
- [159] F. Boudjouan, A. Chelouche, T. Touam, D. Djouadi, S. Khodja, and M. Tazerout, Effects of stabilizer ratio on photoluminescence properties of sol-gel ZnO nanostructured thin films, *J. Lumin.*, 158 (2015) 32–37, doi:10.1016/j.jlumin.2014.09.026
- [160] Zhaolin Yuan, Low-temperature synthesis of ZnO nanoparticles for inverted polymer solar cell application, *J.Mater.Sci.: Mater.Electron*, 25 (2014) 1289–1292.
- [161] H. Gomez, J.L. Gonzalez, G. a. Torres, a. Maldonado, M. de la L. Olvera, Doping effect on the physical properties of zinc oxide thin films, 2012 9th Int. Conf. Electr. Eng. Comput. Sci. Autom. Control. (2012) 1–5. doi:10.1109/ICEEE.2012.6421185.
- [162] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. Braz Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films, *Vacuum*. 64 (2002) 281–285. doi:10.1016/S0042-207X(01)00322-0.
- [163] U. Alver, T. Kiliñç, E. Bacaksiz, S. Nezir, Structure and optical properties of Zn_{1-x}FexO thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 138 (2007) 74–77. doi:10.1016/j.mseb.2007.01.026.
- [164] C.M. Muiva, T.S. Sathiaraj, K. Maabong, Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications, *Ceram. Int.* 37 (2011) 555–560. doi:10.1016/j.ceramint.2010.09.042.
- [165] M.S. Abdel-Wahab, A. Jilani, I.S. Yahia, A.A. Al-Ghamdi, Enhanced the photocatalytic activity of Ni-doped ZnO thin films: Morphological, optical and XPS analysis, *Superlattices Microstruct.* 94 (2016) 108–118. doi:10.1016/j.spmi.2016.03.043.
- [166] M. Wang, E. Jung Kim, S. Hong Hahn, Photoluminescence study of pure and Li-doped ZnO thin films grown by solgel technique, *J. Lumin.* 131 (2011) 1428–1433. doi:10.1016/j.jlumin.2011.03.036.
- [167] A. Tabib, W. Bouslama, B. Sieber, A. Addad, H. Elhouichet, M. Férid, R. Boukherroub, Structural and optical properties of Na doped ZnO nanocrystals: Application to solar photocatalysis, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 1528–1538. doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.204.
- [168] R.T. Sapkal, S.S. Shinde, A.R. Babar, A. V. Moholkar, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale, Structural, Morphological, Optical and Photoluminescence Properties of Ag-Doped Zinc Oxide Thin Films, *Mater. Express*. 2 (2012) 64–70. doi:10.1166/mex.2012.1049.
- [169] V. Ragupathi, S. Krishnaswamy, S. Sada, G.S. Nagarajan, S. Raman, Toward p-type

- conduction in Cs-doped ZnO: An eco-friendly synthesis method, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 7418–7424. doi:10.1007/s10853-014-8442-6.
- [170] M.F. Malek, M.H. Mamat, Z. Khusaimi, M.Z. Sahdan, M.Z. Musa, A.R. Zainun, A.B. Suriani, N.D.M. Sin, S.B.A. Hamid, M. Rusop, Sonicated sol-gel preparation of nanoparticulate ZnO thin films with various deposition speeds: The highly preferred c-axis (002) orientation enhances the final properties, *J. Alloys Compd.* 582 (2014) 12–21. doi:10.1016/j.jallcom.2013.07.202.
- [171] D. Ali, M.Z. Butt, B. Arif, A.A. Al-Ghamdi, F. Yakuphanoglu, The role of Al, Ba, and Cd dopant elements in tailoring the properties of c-axis oriented ZnO thin films, *Phys. B Condens. Matter.* 506 (2017) 83–93. doi:10.1016/j.physb.2016.11.003.
- [172] K. Meziane, A. Elhichou, A. Elhamidi, A. Almaggoussi, M. Chhiba, Synthesis of lithium doped zinc oxide by sol gel, *J. Phys. Conf. Ser.* 758 (2016). doi:10.1088/1742-6596/758/1/012019.
- [173] L. Xu, X. Li, Influence of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *J. Cryst. Growth.* 312 (2010) 851–855. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.12.062.
- [174] J.P. Mathew, G. Varghese, J. Mathew, Structural and Optical Properties of Ni:ZnO Thin Films-Effect of Annealing and Doping Concentration, *SOP Trans. Appl. Phys.* 1 (2014) 27–36. doi:10.15764/APHY.2014.04003.
- [175] M. Öztas, M. Bedir, Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO:Cu films, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 1703–1709. doi:10.1016/j.tsf.2007.05.018.
- [176] A.F. Abdulrahman, S.M. Ahmed, M.A. Almessiere, K. Region, K. Region, EFFECT OF THE GROWTH TIME ON THE OPTICAL PROPERTIES OF ZnO NANORODS GROWN BY LOW TEMPERATURE METHOD, 12 (2017) 1001–1009.
- [177] P. Chand, A.Gaur, A.Kumar, U.K.Gaur, Structural, morphological and optical study of Li doped ZnO thin films on Si (100) substrate deposited by pulsed laser deposition. *Ceram. Int.* 40 (2014) 11915–11923. doi:10.1016/j.ceramint.2014.04.027
- [178] K. Joshi, M. Rawat, S.K. Gautam, R.G. Singh, R.C. Ramola, F. Singh, Band gap widening and narrowing in Cu-doped ZnO thin films, *J. Alloys Compd.* 680 (2016) 252–258. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.093.
- [179] T. Srinivasulu, K. Saritha, K.T.R. Reddy, Synthesis and Characterization of Fe-doped ZnO Thin Films Deposited by Chemical Spray Pyrolysis, *Mod. Electron. Mater.* (2017). doi:10.1016/j.moem.2017.07.001.
- [180] P. Hosseini Vajargah, H. Abdizadeh, R. Ebrahimifard, M.R. Golobostanfard, Sol-gel derived ZnO thin films: Effect of amino-additives, *Appl. Surf. Sci.* 285 (2013) 732–743. doi:10.1016/j.apsusc.2013.08.118.
- [181] A. Sreedhar, J.H. Kwon, J. Yi, J.S. Kim, J.S. Gwag, Enhanced photoluminescence properties of Cu-doped ZnO thin films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 49 (2016) 8–14. doi:10.1016/j.mssp.2016.03.023.
- [182] F. Boudjouan, A. Chelouche, T. Touam, D. Djouadi, Y. Ouerdane, Influence of Pb doping on the structural, morphological and optical properties of sol-gel ZnO thin films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 41 (2016) 382–389. doi:10.1016/j.mssp.2015.10.007.

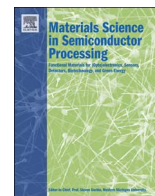
- [183] G. Li, X. Zhu, H. Lei, W. Song, Z. Yang, J. Dai, Y. Sun, X. Pan, S. Dai, Study on chemical solution deposition of aluminum-doped zinc oxide films, *J. Alloys Compd.* 505 (2010) 434–442. doi:10.1016/j.jallcom.2010.06.083.
- [184] G. Li, X. Zhu, X. Tang, W. Song, Z. Yang, J. Dai, Y. Sun, X. Pan, S. Dai, Doping and annealing effects on ZnO: Cd thin films by sol-gel method, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4816–4823. doi:10.1016/j.jallcom.2011.01.176.
- [185] H. Liu, P. Zhou, L. Zhang, Z. Liang, H. Zhao, Z. Wang, Effects of oxygen partial pressure on the structural and optical properties of undoped and Cu-doped ZnO thin films prepared by magnetron co-sputtering, *Mater. Lett.* 164 (2016) 509–512. doi:10.1016/j.matlet.2015.11.038.
- [186] A.A. Othman, M.A. Ali, E.M.M. Ibrahim, M.A. Osman, Influence of Cu doping on structural, morphological, photoluminescence, and electrical properties of ZnO nanostructures synthesized by ice-bath assisted sonochemical method, *J. Alloys Compd.* 683 (2016) 399–411. doi:10.1016/j.jallcom.2016.05.131.
- [187] R. Raji, K.G. Gopchandran, ZnO:Cu nanorods with visible luminescence: Copper induced defect levels and its luminescence dynamics, *Mater. Res. Express.* 4 (2017). doi:10.1088/2053-1591/aa5762.
- [188] V. Srikant, D.R. Clarke, Optical absorption edge of ZnO thin films: The effect of substrate, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 6357–6364. doi:10.1063/1.364393.
- [189] X. Yu, X. Yu, J. Zhang, H. Pan, Gradient Al-doped ZnO multi-buffer layers: Effect on the photovoltaic properties of organic solar cells, *Mater. Lett.* 161 (2015) 524–527. doi:10.1016/j.matlet.2015.09.017.
- [190] M. Kumar, B. Singh, P. Yadav, V. Bhatt, M. Kumar, K. Singh, A.C. Abhyankar, A. Kumar, J.H. Yun, Effect of structural defects, surface roughness on sensing properties of Al doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3562–3568. doi:10.1016/j.ceramint.2016.11.191.
- [191] J. Ghosh, R. Ghosh, P.K. Giri, Tuning the visible photoluminescence in Al doped ZnO thin film and its application in label-free glucose detection, *Sensors Actuators, B Chem.* 254 (2018) 681–689. doi:10.1016/j.snb.2017.07.110.
- [192] C.-H. Zhai, R.-J. Zhang, X. Chen, Y.-X. Zheng, S.-Y. Wang, J. Liu, N. Dai, L.-Y. Chen, Effects of Al Doping on the Properties of ZnO Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016) 407. doi:10.1186/s11671-016-1625-0.
- [193] P. Banerjee, W.-J. Lee, K.-R. Bae, S.B. Lee, G.W. Rubloff, Structural, electrical, and optical properties of atomic layer deposition Al-doped ZnO films, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 43504. doi:10.1063/1.3466987.
- [194] M. Ohyama, Sol – Gel Preparation of Transparent and Conductive Aluminum-Doped Zinc Oxide Films with Highly Preferential Crystal Orientation, *J. Am. Ceram. Soc.* 32 (1998) 1622–1632. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02524.x.
- [195] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *Résumé*, 2 (2006) 245–254.
- [196] Z.Q. Xu, H. Deng, Y. Li, Q.H. Guo, Y.R. Li, Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol-gel method, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 354–358. doi:10.1016/j.materresbull.2005.08.014.
- [197] Z. Laghfour, T. Ajjammouri, S. Aazou, S. Refki, D. V. Nesterenko, A. Rahmouni, M. Abd-Lefdil, A. Ulyashin, A. Slaoui, Z. Sekkat, Structural and opto-electrical properties

- of Al doped ZnO sputtered thin films, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 6730–6735. doi:10.1007/s10854-015-3277-8.
- [198] Y.S. Kim, W.P. Tai, S.J. Shu, Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process, *Thin Solid Films.* 491 (2005) 153–160. doi:10.1016/j.tsf.2005.06.013.
- [199] P. Dhamodharan, C. Manoharan, M. Bououdina, R. Venkadachalapathy, S. Ramalingam, Al-doped ZnO thin films grown onto ITO substrates as photoanode in dye sensitized solar cell, *Sol. Energy.* 141 (2017) 127–144. doi:10.1016/j.solener.2016.11.029.
- [200] J.G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z.Z. Ye, Y.J. Zeng, Y.Z. Zhang, L.P. Zhu, H.P. He, B.H. Zhao, Carrier concentration dependence of band gap shift in n -type ZnO:Al films, *J. Appl. Phys.* 101 (2007). doi:10.1063/1.2721374.
- [201] J. Aranovich, A. Ortiz, R.H. Bube, Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications, *J. Vac. Sci. Technol.* 16 (1979) 994–1003. doi:10.1116/1.570167.
- [202] G. Kaur, A. Mitra, K.L. Yadav, Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 25 (2015) 12–21. doi:10.1016/j.pnsc.2015.01.012.
- [203] S. Sahoo, V. Sivasubramanian, S. Dhara, a K. Arora, Excitation energy dependence of electro non interaction in ZnO nanoparticles, 147 (2008) 13. doi:10.1016/j.ssc.2008.06.002.n-pho
- [204] L. Zhao, J. Lian, Y. Liu, Q. Jiang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18 (2008) 145–149, [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60026-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60026-6).
- [205] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* 403 (1995) 403, <http://dx.doi.org/10.1063/1.116699>.
- [206] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2230, <http://dx.doi.org/10.1063/1.118824>.
- [207] A.E. Abbass, H.C. Swart, R.E. Kroon, *J. Lumin.* 182 (2017) 263–267, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.10.043>.
- [208] Q.X. Zhao, P. Klason, M. Willander, H.M. Zhong, W. Lu, J.H. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 1–3, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2135880>.
- [209] T.M. Børseth, B.G. Svensson, A.Y. Kuznetsov, P. Klason, Q.X. Zhao, M. Willander, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), <http://dx.doi.org/10.1063/1.2424641>.
- [210] P. Klason, T. Moe Børseth, Q.X. Zhao, B.G. Svensson, A.Y. Kuznetsov, P.J. Bergman, M. Willander, *Solid State Commun.* 145 (2008) 321–326, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.10.036>.
- [211] P.U. Londhe, N.B. Chaure, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 60 (2017) 5–15, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2016.12.005>.
- [212] J. Zhong, A.H. Kitai, P. Mascher, W. Puff, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3644–3649, <http://dx.doi.org/10.1149/1.2221143>.
- [213] P. Murkute, H. Ghadi, S. Saha, S.K. Pandey, S. Chakrabarti, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 66 (2017) 1–8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.026>.

- [214] C.H. Park, S.B. Zhang, S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 73202, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.073202>.
- [215] K. Ravichandran, A. Anbazhagan, M. Baneto, N. Dineshbabu, C. Ravidhas, G. Muruganandam, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 41 (2016) 150–154, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.079>.
- [216] R. Dingle, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 579.
- [217] Y. Lv, Z. Zhang, J. Yan, W. Zhao, C. Zhai, J. Liu, *J. Alloy. Compd.* 718 (2017) 161–169, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.075>.
- [218] M.N. Conde, K. Dakhsi, H. Zouihri, K. Abdelouahdi, L. Laanab, M. Benaissa, B. Jaber, Preparation of ZnO Nanoparticles without Any Annealing and Ripening Treatment, *J. Mater. Sci. Eng.* 1 (2011) 985–990.
- [219] A.R. Barron, *Instrumentation* 16 (2010) 1–10.
- [220] D. Montenegro, V. Hortelano, O. Martínez, M. C. Martínez-Tomas, V. Sallet, V. Muñoz and J. Jiménez, Non radiative recombination centers in ZnO nanorods, *Mater. Res. Soc.* 1538 (2013) 317–322.
- [221] Y. Wan, Radiative and Nonradiative Recombination, *Ppt.* 0 (2003) 1–18.
- [222] E. Fujimoto, K. Watanabe, Y. Matsumoto, H. Koinuma, M. Sumiya, Reduction of nonradiative recombination center for ZnO films grown under Zn-rich conditions by metal organic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 2008–2011. doi:10.1063/1.3492855.
- [223] Z. Yang, Z. Ye, Z. Xu, B. zhao, Effect of the morphology on the optical properties of ZnO nanostructures, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 42 (2009) 116–119. doi:10.1016/j.physe.2009.09.010.
- [224] S. Mahamuni, K. Borgohain, B.S. Bendre, V.J. Leppert, S.H. Risbud, Spectroscopic and structural characterization of electrochemically grown ZnO quantum dots, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 2861. doi:10.1063/1.369049.
- [225] K. Borgohain, S. Mahamuni, Luminescence behaviour of chemically grown ZnO quantum dots, *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1999) 1154–1157. doi:10.1088/0268-1242/13/10/017.
- [226] H.S. Kang, J.S. Kang, J.W. Kim, S.Y. Lee, Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 1246–1250. doi:10.1063/1.1633343.
- [227] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G.K.L. Wong, J.B. Ketterson, Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 2761. doi:10.1063/1.125141.
- [228] T. Makino, Y. Segawa, S. Yoshida, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, Gallium concentration dependence of room-temperature near-band-edge luminescence in n-type ZnO:Ga, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 759–761. doi:10.1063/1.1776630.
- [229] S.K. Chaudhuri, M. Ghosh, D. Das, A.K. Raychaudhuri, Probing defects in chemically synthesized ZnO nanostructures by positron annihilation and photoluminescence spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 0–7. doi:10.1063/1.3483247.
- [230] A. Van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, Luminescence of

- nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission, *J. Lumin.* 87 (2000) 454–456. doi:10.1016/S0022-2313(99)00482-2.
- [231] B. Jaber, L. Laânab, One step synthesis of ZnO nanoparticles in free organic medium: Structural and optical characterizations, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 446–451. doi:10.1016/j.mssp.2014.07.025.
- [232] D. Verma, A.K. Kole, P. Kumbhakar, Red shift of the band-edge photoluminescence emission and effects of annealing and capping agent on structural and optical properties of ZnO nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 625 (2015) 122–130. doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.102.
- [233] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 943–945. doi:10.1063/1.1394173.
- [234] S.A.M. Lima, F.A. Sigoli, J. Jafelicci M., M.R. Davolos, Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 749–754. doi:10.1016/S1466-6049(01)00055-1.
- [235] P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, H.B. Pan, The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 199 (2003) 286–290. doi:10.1016/S0168-583X(02)01425-8.
- [236] X.Q. Meng, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, D.X. Zhao, Y.M. Lu, L. Dong, Z.Z. Zhang, Y.C. Liu, X.W. Fan, The structural and optical properties of ZnO nanorod arrays, *Solid State Commun.* 135 (2005) 179–182. doi:10.1016/j.ssc.2005.04.015.
- [237] R. Mannam, S. Kumar Eswaran, N. DasGupta, M. Ramachandra Rao, Zn-vacancy induced violet emission in p-type phosphorus and nitrogen codoped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 96–100. doi:10.1016/j.apsusc.2015.04.057.
- [238] B.D. Ngom, M. Chaker, N. Manyala, B. Lo, M. Maaza, A.C. Beye, Temperature-dependent growth mode of W-doped ZnO nanostructures, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6226–6232. doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.043.
- [239] X. Peng, H. Zang, Z. Wang, J. Xu, Y. Wang, Blue-violet luminescence double peak of In-doped films prepared by radio frequency sputtering, *J. Lumin.* 128 (2008) 328–332. doi:10.1016/j.jlumin.2007.08.007.
- [240] N.H. Alvi, S.M. Usman Ali, S. Hussain, O. Nur, M. Willander, Fabrication and comparative optical characterization of n-ZnO nanostructures (nanowalls, nanorods, nanoflowers and nanotubes)/p-GaN white-light-emitting diodes, *Scr. Mater.* 64 (2011) 697–700. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.11.046.
- [241] S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 470. doi:10.1186/1556-276X-7-470.
- [242] A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain, and their Hybrid Devices, (2010) 2643–2667. doi:10.3390/ma3042643.
- [243] N. Bano, I. Hussain, O. Nur, M. Willander, P. Klason, A. Henry, Study of luminescent centers in ZnO nanorods catalytically grown on 4H-p-SiC, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 125015. doi:doi:10.1088/0268-1242/24/12/125015.

Annexe



Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles



R. Bekkari^{a,*}, L. Iâanab^a, D. Boyer^b, R. Mahiou^b, B. Jaber^c

^a LCS, Faculty of Sciences, Mohammed V University of Rabat, Rabat, Morocco

^b University of Clermont Auvergne, Chemistry Institute of Clermont-Ferrand, UMR 6296 CNRS / UBP / Sigma Clermont, 63171 Aubiere, France

^c CNRST, Angle Allal El Fassi / FAR, B.P. 8027, Hay Riyad, 10000 Rabat, Morocco

ARTICLE INFO

Keywords:

ZnO
Nanoparticles
Sol-gel
Photoluminescence

ABSTRACT

In this work, ZnO NPs were successfully synthesized by the sol–gel method without any organic additives or post annealing. The effect of the preparation process on the structural and optical properties of the resulting NPs was investigated by means of X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The structural characterization demonstrated clearly that the NPs crystallize in pure ZnO würtzite structure without any other secondary phases. Furthermore, we show that it is possible to perform the control of the crystalline growth orientation of ZnO NPs, which is a key parameter when seeking to develop ZnO NPs with piezoelectric properties for nano-transducer applications. In fact, TEM observations show that the reduction of the NaOH flow changes the NPs shape from hexagonal NPS to short nanorods grown along the c-axis. The PL spectra of the obtained NPs excited at 280 nm, present an UV emission centered at approximately 380 nm with a slight shift when varying the synthesis temperature and/or the NaOH flow. Moreover, as the visible region (from 400 to 650 nm) is concerned, it was shown that the increasing of the synthesis temperature affects strongly the kind of interstitial defects (O_i , Zn_i and V_oZn_i) formed in ZnO nanostructures. However, the excitation at 320 nm revealed a broad deep-level emission for all the samples that can be deconvoluted into two Gaussian peaks centered at 514 nm (P_1) and 581 nm (P_2). These last results have been discussed in the light of a physical mechanism based on the Schottky barrier.

1. Introduction

ZnO is a wide-band-gap energy (3.37 eV) semiconductor with many useful properties such as piezoelectricity [1–3], conductivity [4–6] and catalytic activity [7–9]. These properties depend strongly on the microstructural characteristics of the material such as orientation, crystal size and morphology. As piezoelectric application (transducers) is concerned [10,11], the synthesis of ZnO nanoparticles with controlled growth orientation and the understanding of their physical properties are the key parameters to develop this field [12,13]. One of the aims of this work is to show that it is possible to perform this control only by adjusting NaOH flow during the process.

In the optoelectronic side, ZnO nanoparticles exhibit two types of emissions: one is in the ultraviolet UV domain, centered at approximately 380 nm; and the other is in the visible region in the range of 450–765 nm [14,15]. The UV emission band is related to a near band-edge transition of ZnO namely, the recombination of the free excitons [16,17], while the visible luminescence has been attributed to various defects in the crystal structure such as O-vacancy (V_O) [18,19], Zn-

vacancy (V_{Zn}) [20,21], O-interstitial (O_i) [22,23], Zn-interstitial (Zn_i) [24,25] and/or extrinsic impurities [26,27]. However, the suggested explanations for the different visible emissions in ZnO are frequently conflicting. Therefore, a complete understanding of the different luminescence emissions and their origins is a stimulating subject in the ZnO emission studies.

Several studies have been achieved in order to prepare ZnO nanoparticles in different sizes and morphologies using various developing methods including the sol–gel method [28–30], the metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) [31], the flame spray pyrolysis [32], the thermal decomposition [33] and the precipitation [34]. It comes out that the kind and the concentration of the defects generated in a material depend greatly on the preparation method and impacts directly the photoluminescence properties [14,35]. Up to now, no relevant physical mechanism, explaining the relationship between the photoluminescence properties and these defects, has been developed.

In the present study, different morphologies of ZnO nanoparticles have been prepared by sol-gel method. The effects of the NaOH flow and the synthesis temperature on the morphological and

* Corresponding author.

E-mail address: Bekkarirabab@gmail.com (R. Bekkari).

Research Article

Effect of Solvents and Stabilizer Molar Ratio on the Growth Orientation of Sol-Gel-Derived ZnO Thin Films

R. Bekkari ¹, B. Jaber,² H. Labrim ³, M. Ouafi ¹, N. Zayyoun,¹ and L. Laâ nab¹

¹LCS, Faculty of Science, Mohammed V University, Rabat, Morocco

²Materials Science Platform, UATRS Division, CNRST, Rabat, Morocco

³CNESTEN, B.P. 1382 R.P. 10001, Rabat, Morocco

Correspondence should be addressed to R. Bekkari; bekkarirabab@gmail.com

Received 10 September 2018; Accepted 1 January 2019; Published 21 February 2019

Academic Editor: Mahmoud M. El-Nahass

Copyright © 2019 R. Bekkari et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

This work targets to control the growth orientation of sol-gel-derived ZnO thin films in order to allow different modes of excitation (longitudinal and transverse) when targeted to be used in piezoelectric applications. For that, the effect of solvents and stabilizer molar ratio on the structural and optical characteristics of the obtained films is investigated by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and UV-Vis spectrophotometry. The XRD results show clearly that the synthesized films exhibit hexagonal wurtzite structure without any secondary phases and that the crystallite average size, estimated by the Scherrer formula, is ranged between 13 and 30 nm. The main finding of this work is to show that the control of the crystalline growth orientation is possible simply by varying the solvent nature and/or the stabilizer molar ratio. These later parameters are therefore considered as key factors when seeking to develop the ZnO-based transducers. Actually, the ZnO thin films synthesized with propanol as solvent are oriented only along the *c*-axis; meanwhile, when using the isopropanol or ethanol, other preferential orientations appear. Additionally, the effect of MEA molar ratio (*r*) has been studied on the propanol-derived films (the unfavorable case). It has been found that this parameter has a direct effect on the crystalline growth orientation of these films and that a new preferential orientation (100) appears at low *r*. On the other hand, SEM images show the formation of homogeneous nanocrystalline thin films with an average grain size ranged between 19 and 35 nm. Moreover, the ZnO thin films exhibit a high transparency in the visible region, and the measured transmittance is ranged from 85 to 97%. However, the change of ZnO film orientation has no significant effect on the direct bandgap energy which is closed to 3.30 eV.

1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is one of the more attractive semiconducting metal oxides owing to its interesting properties including a wide and direct bandgap (3.37 eV) and large exciton binding energy (60 meV) as well as high transparency [1–6]. For that, ZnO thin film is an excellent candidate for many applications, such as transparent electrodes [7], ultraviolet photoconductive detectors [8], piezoelectric transducers [9], gas sensors [10], and solar cell [11–13]. The hardware requirements of these applications are behind the development of various ZnO growing techniques including chemical bath deposition [14], sputtering [15], electron beam evaporation [16], spray pyrolysis [17, 18], and the sol-gel

method [19, 20]. Among all these, the sol-gel is a low-cost method which has several advantages such as the high surface morphology at low crystallization temperature, the easy control of chemical components, and the fabrication of large area.

ZnO films can be produced in wurtzite (hcp), rock salt (fcc), and zinblende (fcc) phases [21]. In the ambient conditions, ZnO crystallizes in the wurtzite phase which is a tetrahedrally coordinated structure with hexagonal lattice. In this phase, due to its noncentrosymmetric characteristics, ZnO films exhibit piezoelectric properties, which can be exploited in transducer applications [22]. For that, the piezoelectric layer must be correctly oriented with respect to the electrodes so that the acoustic wave can be

Influence of precursor concentration and annealing treatment on the structural and optical properties of sol gel ZnO thin films.

R. Bekkari¹, L. Laâ nab¹ and B. Jaber²

¹LCS, Faculty of Sciences. Mohammed V University, Rabat, Morocco

²CNRST, Angle Allal El Fassi / FAR, B.P. 8027, Hay Riyad 10000 Rabat, Morocco

* Corresponding author: jaber@cnrst.ma

Received 10 Dec 2015, Revised 02 Feb 2016, Accepted 06 May 2016

Abstract:

In this work, Nanocrystalline ZnO thin films are successfully deposited, by sol-gel spin coating process, on glass and silicon substrates, using Zinc acetate dehydrate as the precursor material. The structural and optical characteristics of the films are investigated for various precursor concentrations and annealing temperatures. X-ray diffraction (XRD) results show that the obtained ZnO films have a preferential (002) orientation, which depends strongly on the precursor concentration and substrate nature. The Scherer formula reveals that the crystallites have a nanometric character and their average size varies between 10 and 40 nm. Scanning electron microscopy (SEM) exam shows granular surface with a relatively dense structure. Using spectrophotometry, the measured transmittance of the ZnO thin films, in the visible region, is ranged from 75 to 95%. However, no significant variation of the direct band gap energy with the concentration of precursor or the annealing temperature is observed. The evaluated band gap energy value of the prepared ZnO thin films is close to 3.31eV.

Keywords: ZnO, sol-gel, spin-coating, thin films, XRD.

I .Introduction:

Zinc oxide is a n-type semiconductor with a broadband gap of 3.3 eV, which crystallizes in the Hexagonal Wurtzite structure ($c = 0,521\text{nm}$ and $a = 0,325\text{nm}$) [1]. It has been extensively applied in many fields such as electronic or optoelectronic [2, 3], sensors [3], chemical and biomedical sciences [4]. Recently, ZnO in the form of thin films has attracted more attention as transparent electrode in the panel displays and solar cells [2, 3, 5]; and also as metal oxide in optoelectronic and piezoelectric devices [6]. The hardware requirements of these applications are behind the development of several ZnO growing techniques including sputtering [5, 7, 8], pulsed laser deposition [9], chemical vapor deposition [1, 10], chemical bath deposition [11, 12], spray pyrolysis [11], electron beam evaporation [13] and sol-gel method [12, 14]. Among all these, the sol gel process has advantages over the other techniques due to i) the excellent stoichiometry control that leads to homogeneous products, ii) the



Improving UV stability of MAPbI₃ perovskite thin films by bromide incorporation



Mouad Ouafi^{a,*}, Boujemaâ Jaber^b, Lahoucine Atourki^c, Rabab Bekkari^a, Larbi Laâ nab^a

^a LCS, Faculty of Science, Mohammed V University, Rabat, Morocco

^b Materials Science Platform, UATRS Division, CNRST, Rabat, Morocco

^c LMER, Faculty of Science, Ibn Zohr University, Agadir, Morocco

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 January 2018

Received in revised form

16 February 2018

Accepted 19 February 2018

Available online 22 February 2018

Keywords:

Perovskite thin films

Degradation mechanism

UV stability

CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃

Photoluminescence

ABSTRACT

Despite the astonishing progress reached in the last five years, perovskite films still lack some stability. It is well known that UV light and humidity affect strongly perovskite-based solar cell performances. We herein investigate the degradation process of perovskite-based CH₃NH₃PbI₃ thin films without encapsulation in presence of direct UV light. The UV irradiation effect on structural, morphological and optical properties of the perovskite thin film is studied. Experimental results show significant degradation of perovskite properties after 12 h of exposure to UV light. The main objective of this work is to show that it is possible to improve the MAPbI₃ stability upon UV by the adequate incorporation of the bromide atoms in the perovskite matrix. In fact, it has been found that the CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ perovskite exhibits a better stability, distinctly when the bromide fraction is above 20%. We believe that the observed improvement is linked to the structural transition from the tetragonal phase to the more stable cubic structure as shown by the XRD results.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since 2009, organo-metal halide perovskites have known a successful development as a promising material for high-efficiency solar cells evolving from 3.9% to the highest certified value of 20.1% in 2016 [1,2]. Among these materials, the methylammonium lead halide perovskites CH₃NH₃PbX₃ (CH₃NH₃: MA; X=halogen), such as MAPbI₃, MAPbBr₃, MAPbCl₃ and their mixed-halide MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ have drawn great attention as the promising light harvesters for solar cells. The unprecedented emergence of these perovskites is due to their innate desirable optoelectronics properties, like high charge mobility, long carrier diffusion lengths and lifetimes [3], low non-radiative carrier recombination rates [4] and wide absorption range [5]. As well, these materials are used in many other applications such as light emitting diodes [6], fiber lasers [7], photodetectors [8,9] and hydrogen production [10].

Despite such attractive properties, some of the principal issues standing against the exploitation of MAPbI₃ perovskite are: i) the toxicity of lead which remains a major concern for a large-scale production [11], ii) the instability of the perovskite structure under

humidity [12,13], high temperatures [14,15] and the UV irradiation [16]. This instability is generally manifested by remarkable structural, optical, morphological and color changes, mainly attributed to their decomposition into the PbI₂ phase [17] and usually accompanied by a drastic degradation of the power conversion efficiency of perovskite solar cells [18–22].

Numerous studies have been devoted to tackling the stability issues, which can be considered as the key challenge for future research. Bobo et al. [23] have demonstrated that it is possible to enhance the stability of MAPbI₃ perovskite under exposure to moisture by inserting a hydrophobic molecular layer (pentafluorobenzenethiol HS-C₆F₅) at the MAPbI₃/HTL interface in order to prevent the infiltration of H₂O molecular. Concerning the stability under UV irradiation, some studies have emphasized that the degradation of MAPbI₃/TiO₂ interface is attributed to the mesoporous TiO₂ photocatalytic effect [16]. In this context, Snaith et al. have reported that the stability of the perovskite solar cells can be improved by adding an UV filter layer or by replacing the n-type TiO₂ layer by an insulating mesoporous Al₂O₃ scaffold [18,19]. However, the use of the Al₂O₃ mesoporous layer can lead to the Al₂O₃/MAPbI₃ interface distortion due to the dissociation of MA (methylammonium) molecules [24]. On the other hand, to limit the so-called this photocatalytic effect, Niu et al. [16] have proposed the

* Corresponding author.

E-mail address: mouad.ouafi@um5s.net.ma (M. Ouafi).



Effect of solvent on the morphological and optical properties of CuO nanoparticles prepared by simple sol-gel process

N. Zayyoun^{1*}, B. Jaber², L. Laânab¹, E. Ntsoenzok³ and R. Bekkari¹

¹⁾ LCS, Faculty of Sciences, Mohammed V University, Rabat, Morocco.

²⁾ Materials Science Platform, UATRS division, CNRST, Rabat, Morocco.

³⁾ CNRS, CEMTHI UPR3079, Site Cyclotron, 3A rue de la Férolerie, 45071 Orléans, France

Received 19 Oct 2015, Revised 19 Mar 2016, Accepted 23 Mar 2016

*Corresponding author: najouazayyoun@gmail.com

Abstract

CuO nanoparticles with different morphologies were successfully synthesized by the sol-gel method through the reduction of copper acetate in different solvents. The influence of the kind of solvent on the structural, morphological and optical properties of nanoparticles was investigated. X-ray diffraction studies showed that the nanoparticles are monoclinic in nature without secondary phases and their size depends greatly on the nature of the solvent. TEM images indicate that the obtained CuO nanoparticles are predominantly of spherical shape, with sizes in the quantum dots range (from 4 to 9.5nm). The smallest particles were obtained when using the ethanol as solvent. A net blue shift in the fundamental direct gap energy (from 4.2 to 4.9eV), attributed to the quantum confinement effect, is observed in the optical analysis when the particles size decreases. Moreover, the purity of the obtained NPs was confirmed through the Raman spectroscopy characterizations, which show the absence of any secondary phases. The downshifted peaks is attributed to the size effect.

Keywords: CuO, nanoparticles, sol-gel, characterization, quantum confinement

1. Introduction

Inorganic nanostructures with well-defined morphologies having outstanding properties and potential applications have received considerable attention in recent years. Metal oxide nanoparticles (MOs) are very important in inorganic material research to develop different practical applications. These nanoparticles have unique chemical and physical properties [1-3] depends strongly on their shape, size, composition and structure [4-6].

Among all the MOs, CuO nanoparticles are the most studied materials due to its interesting properties as a p-type semiconductor with the possibility of a large band gap variation. In fact, the reported gap energy values of this material are ranging from 1.2eV, for the bulk CuO, to 4.13eV for 10 nm quantum dots [7-9]. Moreover, because of their high solar absorbance and low thermal emittance [10], CuO NPs are very attractive materials for the fabrication of the solar cells. CuO nanostructures are also relevant candidates in various other applications including gas sensors [11], anodes in battery [12], nanofluid [13], photodetectors [14], energetic materials [15], field emissions [16], supercapacitors [17], photocatalysis [18], magnetic storage media [19] and antibacterial materials [20].

During the past few years, various methods were used to synthesize the CuO NPs including thermal oxidation of Copper in air [21], solvothermal [22], sol-gel [23], microwave irradiation [24], hydrothermal [25] and sonochemical method [26]. From all the above synthesis process, it seems to be very difficult to obtain a pure crystallographic CuO material without adding many stabilizing agents. In fact, as it was reported[27], the elaboration of CuO NPs is usually accompanied by the presence of secondary phases like Cu₂O or Cu(OH)₂. For that, the challenge taken up in this work is to synthesize pure CuO NPs, in the quantum dot range, using the low

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la synthèse par sol-gel et la caractérisation de l'oxyde de zinc sous forme de nanoparticule et de couche mince sur des substrats de verre et de silicium. Il s'agit d'étudier l'impact des différents paramètres de synthèse tels que: la concentration du précurseur, température de recuit, nature du solvant, rapport molaire du stabilisant [MEA/Zn], dopage (Li^+ , Na^+ , Ag^+ , Cs^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} et Al^{3+}), le flux de NaOH et la température de synthèse sur l'orientation de la croissance, les propriétés structurales, morphologiques et optiques et ce, par le biais de diverses techniques de caractérisation. L'étude de la concentration du précurseur et de la température de recuit a révélé que 0.5 M (pour substrat en verre), 1M (pour substrat en silicium) et 500 °C sont respectivement les concentrations de précurseur et la température de recuit optimales pour la production des films ZnO ayant de meilleures propriétés structurales et optiques. Les résultats expérimentaux ont montré qu'il est possible de contrôler l'axe de croissance préférentiel des couches minces de ZnO en faisant varier la nature du solvant et le rapport molaire du stabilisant. En outre, les spectres de transmittance UV visible indiquent que les films ayant une orientation préférentielle sont hautement transparents (plus de 80 %) dans la région visible. En revanche, l'étude expérimentale détaillée sur le dopage des couches minces de ZnO a révélé que les propriétés structurales et optiques de ces couches dépendent énormément de la valence, de l'électronégativité, du rayon ionique et de la concentration du dopant. Nous avons également montré, en étudiant l'influence du flux de NaOH et de la température de synthèse sur les propriétés de photoluminescence des NPs de ZnO, que les spectres PL excités à 280 nm présentent une émission UV centrée à environ 380 nm avec un léger shift optique dépendant de la variation de ces deux paramètres. Dans ce cadre, en se focalisant sur la région visible (de 400 à 650 nm), nous avons pu montrer que l'augmentation de la température de synthèse affecte significativement le type de défauts interstitiels (O_i , Zn_i et V_oZn_i) formés dans les nanostructures ZnO. Cependant, la déconvolution de large émission issue de l'excitation à 320 nm, a révélé la présence de deux niveaux profonds. L'origine de ces deux niveaux a été expliquée en se basant sur un modèle de double barrière de Schottky de joints de grains.

Mots-clés : ZnO, sol-gel, couches minces, nanoparticules, orientation de croissance

Abstract

In this work ZnO nanoparticles and thin films were successfully synthesized by sol-gel on glass and silicon substrates. The main objective is to study the impact of various synthesis parameters such as the precursor concentration, the annealing temperature, the solvent nature, the stabilizer molar ratio [MEA / Zn], doping (Li^+ , Na^+ , Ag^+ , Cs^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} and Al^{3+}), the NaOH flow and the synthesis temperature on the growth orientation, the structural, morphological and optical properties. For that various characterization techniques such as XRD, SEM, TEM, UV-Vis and PL have been used to qualify the obtained samples. Basing on the experimental results, we show that the optimal precursor concentrations and annealing temperature are 0.5M (for glass substrate), 1M (for silicon substrate) and 500°C respectively; when seeking to production of ZnO films with better structural and optical properties. After studying the effect of solvent nature and the stabilizer molar ratio, it appears that it is possible to control the preferential growth axis of the ZnO thin films by varying adequately these two parameters. In addition, the UV-vis transmittance spectra indicate that the films having a preferred orientation are highly transparent (more than 80%) in the visible region. On the other hand, a detailed experimental study revealed that the structural and optical properties of these films depend enormously on the valence, the electronegativity, the ionic radius and the concentration of the dopant. The second part of this work deals with the influence of the NaOH flux and the synthesis temperature on the photoluminescence properties of the ZnO NPs. The PL spectra show a UV emission centered at about 380 nm with a slight optical shift depending on the variation of these two parameters. Many signatures of interstitial defects (O_i , Zn_i , and V_oZn_i) are observed in the visible region (from 400 to 650 nm) and are significantly affected by synthesis temperature. The deconvolution of the spectrum in the UV visible region after excitation at 320 nm, revealed the presence of two deep levels whose origin has been explained via a double Schottky barrier model of the grain boundary.

Keywords: ZnO, sol-gel, thin films, nanoparticles, growth orientation