



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE
ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES DE LA
NATURE ET DE LA VIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



N° d'ordre :
Série :

Thèse
Présentée Pour Obtenir le Diplôme de
Doctorat es Sciences Physique
Spécialité : **Sciences des Matériaux**

THEME

**Elaborations et
caractérisations des
couches minces**

Par:
**Malika MEDJALDI épouse
DADDA**

Soutenue le : **02 / 07 / 2018**

Devant le jury :

Président

C. AZIZI

Prof

Univ. Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi

Rapporteur

M. ZAABAT

Prof

Univ. Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi

Co-rapporteur

B. BOUDINE

Prof

Univ. Frères Mentouri Constantine1.

Examineurs

M. SEBAIS

Prof

Univ. Frères Mentouri Constantine1.

O. HALIMI

Prof

Univ. Frères Mentouri Constantine1.

2017/2018

REMECIEMENTS

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

Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Mr M. ZAABAT Professeur à l'Université Larbi Ben m'hidi Oum el Bouaghi, pour m'avoir accepté dans son laboratoire. Je lui exprime toutes mes reconnaissances pour l'aide qu'il m'a apporté durant toutes ces années.

Je tiens à remercier vivement mon co-directeur de thèse Mr B. BOUDINE Professeur à l'Université Constantine1, pour m'avoir proposé ce travail de recherche. Je lui exprime tous mes remerciements pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie profondément le Professeur Mme. C. AZIZI, de l'Université Larbi Ben m'hidi Oum el Bouaghi, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie très respectueusement le Professeur M. SEBAIS, de l'Université Constantine 1, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à Mme O. HALIMI professeur à l'Université Constantine 1 pour avoir accepté d'évaluer le travail de cette thèse. .

Un énorme merci à mon marie, qui m'a soutenue, aidé et supporté le long de cette thèse.

Je tiens également à remercier toutes les personnes (enseignants, étudiants et ingénieurs de laboratoire) qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	2

Chapitre I : Recherche bibliographiques sur ZnO

I. 1. Introduction.....	4
I. 2. Les oxydes transparents conducteurs (OTC).....	4
I. 2. 1. Généralités.....	4
I. 2. 2. Propriétés électriques.....	5
I. 2. 3. Propriétés optiques.....	7
I. 3. L'oxyde de zinc (ZnO).....	9
I. 3. 1. Généralités.....	9
I. 3. 2. Structures de ZnO.....	10
I. 3. 3. Propriétés générales de ZnO.....	14
I. 3. 4. Applications de l'oxyde de zinc.....	18
I. 4. Références bibliographiques.....	20

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

II. 1. Introduction.....	24
II. 2. La méthode sol-gel.....	24
II. 2. 1. Bref historique sur le développement du procédé sol-gel.....	24
II. 2. 2. Principe du sol-gel.....	25
II. 2. 3. Les différentes étapes du procédé sol-gel.....	26
II. 2. 4. Les mécanismes réactifs et non réactifs.....	26
II. 2. 5. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel.....	27
II. 2. 6. Techniques de dépôt des couches minces par voie sol-gel.....	29
II. 2. 7. Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel.....	33
II. 3. Techniques de caractérisation.....	35
II. 3. 1. Diffraction des rayons X (DRX).....	35
II. 3. 2. Spectroscopie Raman.....	39

II. 3. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
II. 3. 4. Microscopie à force atomique (AFM).....	44
II. 3. 5. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	45
II. 3. 6. Spectrophotométrie UV-visible.....	49
II. 3. 7. Photoluminescence (PL).....	51
II. 4. Conclusion.....	53
II. 5. Références bibliographiques.....	54

**Chapitre III : Elaboration et caractérisations des couches minces de ZnO
non dopée et dopées par voie sol-gel**

III. 1. Introduction.....	57
III. 2. Elaboration des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium par voie sol-gel.....	57
III. 3. Caractérisations structurales des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel.	59
III. 3. 1. Diffraction des RX des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel.....	59
III. 3. 2. Raman des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel.....	65
III. 4. Caractérisations morphologiques des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel.....	68
III. 4. 1. Microscopie électronique à balayage des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel.....	68
III. 4. 2. Spectroscopie X en dispersion d'énergie des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel.....	71
III. 4. 3. Microscopie à force atomique des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel.....	76
III. 4. 4. Spectroscopie de photoélectrons aux rayons X des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel.....	79
III. 5. Caractérisations optiques des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel.....	84

III. 5. 1. UV-visible des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel.....	84
III. 5. 2. Photoluminescence des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel.....	89
III. 6. Conclusion.....	91
III. 7. Références bibliographiques.....	92
Conclusion générale.....	94
Annexe	
Abstract	
Résumé	

Introduction

Générale

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont des matériaux dont le potentiel d'application est énorme suite à leur conductivité électrique et transparence dans le visible, ce qui les rend des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque [1-3]. Ces diverses applications ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs dans l'industrie de la microélectronique et l'optoélectronique.

Depuis, des recherches intenses ont été relancées sur l'étude de l'oxyde de zinc (ZnO) comme un TCO très prometteur, en raison de sa disponibilité à la surface de la terre, sa nontoxicité, qui est sa propriété fondamentale attractive. Le ZnO est un semiconducteur II- VI, qui présente une structure hexagonale Wurtzite stable dans des conditions ambiantes. Il se présente comme un excellent émetteur de lumière dans l'Ultra-Violet (UV), notamment grâce à sa grande valeur d'énergie de bande interdite (3.37eV à température ambiante). En plus, il possède d'excellentes propriétés électriques, catalytiques et optiques, qui lui confèrent un potentiel d'exploitation dans de nombreux domaines d'applications en optoélectronique y compris les photodétecteurs [4], les diodes électroluminescentes (DEL), les dispositifs laser [5] et les contacts électriques transparents pour les applications en photovoltaïque. En outre, les couches minces du ZnO sont largement utilisées comme capteurs de gaz en raison de leur bonne propriété de détection [6].

D'après la littérature, plusieurs chercheurs ont montré que l'amélioration des propriétés des films minces de ZnO s'effectue couramment à travers un dopage, dont le type de dopant, son état de valence, sa position en substitution ou en interstitiel sont les paramètres maitres dans le choix du dopant approprié [7-11].

Ce travail de thèse a pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension du matériau ZnO et en particulier les propriétés des couches minces de ZnO déposées sur des substrats en verre, par la méthode sol-gel à travers la technique dip-coating en utilisant l'indium comme dopant avec différents pourcentages.

Ce travail comprend quatre chapitres, précédés par une introduction générale, et qui sont organisés de la manière suivante :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique touchant les principales propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde de zinc.

- ✓ Le deuxième chapitre est entièrement consacré à la méthode d'élaboration et aux différentes techniques de caractérisation de nos échantillons. Nous y décrirons la méthode de synthèse "sol-gel", puis les différentes techniques de caractérisation des propriétés structurales, morphologiques et optiques comme la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la spectrophotométrie UV-visible et la photoluminescence (PL).
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons à la synthèse des couches minces d'oxyde de zinc non dopée et dopées indium élaborées par la méthode sol-gel, déposées sur des substrats de verre. Puis on traite l'effet de variation du pourcentage d'indium sur les résultats des caractérisations structurales, morphologiques et optiques des couches minces du ZnO élaborées par la méthode sol-gel.
Enfin, Nous terminerons par une conclusion générale.

Références bibliographiques :

- [1] C. Klingshirn, ZnO: Material, physics and applications. *Chemphyschem.*, **8** Num. 6 (2007), 782-803.
- [2] M Grundmann. The physics of semiconductors, An Introduction Including Nanophysics and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2ème édition, 2010.
- [3] S. Benramache, B. Benhaoua. Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique. *Superlattices Microstruct.*, **52** (2012), 807-815.
- [4] S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno. Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique. *Superlattices Microstruct.*, **44** (2008), 127-135
- [5] S. Rahmane, M. A. Djouadi, M. S. Aida, N. Barreau, B. Abdallah. Power and pressure effects upon magnetron sputtered aluminum doped ZnO films properties. *Thin Solid Film.*, **519** (2010), 5-10.

- [6] S. M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara. Investigation of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films produced by pulsed laser deposition. *Jpn J Appl Phys.*, **44** (2005), 8027-8031.
- [7] H. Xu, Y. Liu, R. Mu, C. Shao, Y. Lu, D. Shen. F-Doping Effects on Electrical and Optical Properties of ZnO Nanocrystalline Films. *Appl Phys Lett.*, **86** (2005), 123-107.
- [8] T. Yamada, T. Nebiki, S. Kishimoto, H. Makino, K. Awai, T. Nurusawa, T. Yamamoto. Dependences of structural and electrical properties on thickness of polycrystalline Ga-doped ZnO thin films prepared by reactive plasma deposition. *Superlattices Microstruct.*, **42** (2007), 68-73.
- [9] J. R. Ducl`ere, M. Novotny, A. Meaney, R. O`Haire, E. Mc. Glynn, M. O. Henry, P. J. Mosnier. Properties of Li-, P-and N-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition. *Superlattices Microstruct.*, **38** (2005), 397-405.
- [10] H. Benzarouk, A. Drici, M. Mekhnache, A. Amara, M. Guerione, J. C. bern`ede, H. Bendjffal. Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP). *Superlattices Microstruct.*, **52** (2012), 594-604.
- [11] L. Ma , X. Ai, X. Huang and S. Ma. Effects of the substrate and oxygen partial pressure on the microstructures and optical properties of Ti-doped ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures.*, **50** (2011), 703–712.

Chapitre I :

Recherche bibliographique sur ZnO

I. 1. Introduction :

Le présent chapitre expose les résultats d'une large recherche bibliographique, il est structuré en deux parties. La première partie est consacrée à la description des oxydes conducteurs transparents. Tandis que dans la deuxième partie, nous présentons quelques rappels sur les propriétés d'oxyde de zinc (structure cristallographique, structure électronique des bandes,...). Bien que ce rappel soit succinct compte tenu des très nombreuses études existantes sur ZnO, nous nous efforcerons d'introduire l'essentiel des notions développées dans ce manuscrit. A la fin, nous résumerons les principales applications technologiques des couches minces de ZnO.

I. 2. Les oxydes transparents conducteurs (OTC) :

I. 2. 1. Généralités :

Un semi-conducteur est un isolant pour une température de 0K, avec une énergie de gap plus faible. Cependant ce matériau, aura sous l'effet de la température de l'éclairement ou la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau), une bande de conduction légèrement peuplée d'électrons et une bande de valence légèrement dépeuplée. Sachant que la conduction est proportionnelle au nombre d'électrons pour une bande d'énergie presque vide et qu'elle est proportionnelle au nombre de trous pour une bande presque pleine, on déduit que la conduction d'un semi-conducteur peut être qualifiée de «mauvaise».

Cependant entre les semi-conducteurs, Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents avec un gap d'énergie large (≥ 3 eV), peuvent devenir conducteurs (de types n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé par l'introduction d'une non stœchiométrie (présence de défauts lacunaires et/ou d'impuretés dopantes) [1], faisant d'eux des semi-conducteurs dégénérés.

De tels oxydes, pour lesquels la bande de conduction est constituée essentiellement par les orbitales s du cation métallique, remplissent, lorsqu'ils sont dopés, des conditions qui leur permettent d'atteindre des performances satisfaisantes.

En 1907, Badeker [2] a découvert un matériau transparent et conducteur, en déposant des couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente. Depuis, l'intérêt technologique de ce type de matériau, appelé oxydes

transparents conducteurs (OTC), est devenu très important, d'où les nombreux travaux réalisés avec succès dans ce domaine. Ainsi, de nombreuses méthodes de préparation ont été développées.

Un excellent OTC, en anglais TCO qui est la plus adoptée, est défini par une forte conductivité électrique (environ $>10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ce qui les classent parmi les semi-métaux) combinée avec une faible absorption dans le visible (transparence optique supérieure à 80%), cette double propriété fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électrochromiques.

Cependant, leur utilisation a été limitée aux applications passives. C'est une conséquence du fait que les seuls conducteurs transparents connus étaient de type n. Cependant, Le premier travail relatif à la conductivité de type p dans un matériau transparent (CuAlO_2) est en 1997. Depuis, un certain nombre de nouveau type p ont été découverts et ont ouvert la porte au développement des dispositifs électroniques actifs basés entièrement sur les matériaux transparents [3].

Dans ces matériaux la conductivité bipolaire est rare. Seulement deux semi-conducteurs transparents, GaN [4] et CuInO_2 [5], ont montré une conductivité bipolaire.

On trouve dans la littérature des revues très intéressantes qui récapitulent les travaux dans ce domaine (TCO), tels que : les synthèses faites par Vossen [6] et Haacke et al [7], qui ont effectué une revue exhaustive de tous les travaux publiés ainsi qu'une étude très complète des propriétés de ces matériaux et de leurs méthodes de préparation dans la décennie 80.

I. 2. 2. Propriétés électriques :

Les recherches réalisées sur les TCO ont découvert que leurs propriétés de transport dépendent énormément des phénomènes, engendrent une conduction électrique : la sous-stœchiométrie, la nature et la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage.

I. 2. 2. 1. Conduction due aux lacunes :

La stœchiométrie d'un TCO n'est pas parfaite, puisque certains atomes d'oxygène quittent leur site et passent dans la phase gazeuse environnante, et laissent derrière eux des lacunes anioniques qui piègent les deux électrons de l'ion O^{2-} . Alors un niveau d'énergie apparaît dans la bande interdite, près de la bande de conduction. Une faible énergie suffira

pour les activer afin de passer dans la bande de conduction, provoquant une ionisation des lacunes.

Si la concentration de lacunes est faible, l'oxyde est considéré comme un semi-conducteur non dégénéré parce que l'interaction entre les lacunes est négligeable, et leur niveau d'énergie sera [8] :

$$E_d = -13,5(m_e/m_0) (1/\epsilon_\infty) \quad \text{(I-1)}$$

Où :

m_e : masse de l'électron dans la bande de conduction.

m_0 : masse dans le vide.

ϵ_∞ : constante diélectrique.

E_d : différence énergétique entre le bord de la bande de conduction et le niveau d'énergie associé aux lacunes.

L'augmentation du taux de lacunes provoque l'extension des niveaux d'énergie correspondants, qui peut couvrir progressivement la bande de conduction, le niveau de fermi entre dans la bande de conduction, donc l'énergie d'ionisation des lacunes s'annulera et l'oxyde devient dégénéré.

I. 2. 2. Conduction due aux impuretés :

Le dopage, ou le remplacement lors de l'élaboration d'un certain nombre d'atomes du composé par des atomes étrangers, permet de modifier la conductivité de l'oxyde.

Ces impuretés, dont le rayon ionique est aussi proche que possible de celui de l'atome substitué pour éviter une déformation importante du réseau cristallin, sont généralement de valence immédiatement supérieure pour le type n (inférieure pour le dopage de type p) à celle des atomes remplacés. Chacun d'eux devient un atome donneur puisque il fournit un électron libre. En conséquence il y aura apparition de niveaux intermédiaires dans la bande interdite, plus proche de la bande de conduction.

L'énergie d'activation de l'impureté, ou son énergie d'ionisation, est par définition l'écart existant entre la limite de la bande de conduction et le niveau donneur introduit.

La même équation (I-1) est applicable pour le calcul de cette énergie d'activation, et cela pour les semi-conducteurs non dégénérés (concentration très faible des impuretés).

Au-delà d'une certaine concentration critique, cette énergie d'activation devient nulle, le semi-conducteur se comporte comme un métal.

Si le matériau est fortement dopé, des clusters d'impuretés et quelques fois même des réactions entre les impuretés et le matériau peuvent apparaître, donnent naissance à des nouvelles phases, qui peuvent influencer fortement les propriétés électriques et optiques des matériaux.

I. 2. 3. Propriétés optiques :

Lorsqu'on étudie l'interaction de l'onde électromagnétique avec les électrons du matériau, à partir de laquelle dépendent les propriétés optiques. L'application de la théorie de dispersion au traitement impose la séparation entre l'absorption fondamentale et l'absorption des porteurs libres.

Si seule la première contribution prédomine, le matériau est un diélectrique, et il est un métal dans le cas opposé.

En contre partie pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes :

- La première, qui sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible, correspond au seuil d'absorption inter-bandes.
- La deuxième, qui repère le front de montée de la réflectivité dans l'infrarouge, correspond aux oscillations de plasma des électrons de conduction [8].

I. 2. 3. 1. Absorption fondamentale :

L'ultraviolet étant le domaine le plus énergétique de la gamme visible, c'est là que se produisent les transitions inter-bandes des électrons, transitions dites fondamentales.

Selon la théorie de perturbations, on a que [8] :

$$\alpha = C_r (h\nu - \Delta E_0)^r \quad (\text{I-2})$$

C_r : constante.

r : égal à $\frac{1}{2}$ pour les transitions électroniques directes ($\Delta E_0 = E_g$ appelé bande interdite optique).

et est égal à 2 pour les transitions indirectes permises ($\Delta E_0 = E_g \pm E_{ph}$, où E_{ph} est l'énergie des phonons).

I. 2. 3. 2. Absorption des porteurs libres (modèle de Drude) :

Du côté de l'infrarouge, les propriétés optiques vont être pratiquement celles des électrons quasi-libres décrites par le modèle classique connu de Drude. Les électrons de cœur n'interviennent que sous la forme d'une polarisabilité prise en compte par une constante diélectrique statique ϵ_s relative aux très basses fréquences.

Le modèle de Drude [9] est fondé sur l'approximation de l'électron libre, dans un métal, suivant un mécanisme de relaxation quand il est soumis au champ ($eE^{-i\omega t}$) et dont l'équation du mouvement s'écrit :

$$m (d^2r/dt^2) = -(m/\tau)(dr/dt) - eE^{-i\omega t} \quad (\text{I-3})$$

m : masse de l'électron.

τ : temps de relaxation (la durée moyenne entre deux collisions consécutives).

À partir de cette équation on peut calculer la variation en fréquence de la conductivité :

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 (1+j\omega\tau) / (1+(\omega\tau)^2) \quad (\text{I-4})$$

Avec : $\sigma_0 = N_e^2\tau / m_e$

Où :

N_e : concentration des électrons.

m_e : masse effective des électrons.

Les oscillations des électrons de la bande de conduction avec le champ ($eE^{-i\omega t}$) de la radiation électromagnétique vont se traduire sur l'indice optique du matériau par la relation :

$$\epsilon(\omega) = [n_c(\omega)]^2 = \epsilon_\infty + j\sigma(\omega) / \epsilon_0\omega \quad (\text{I-5})$$

Où :

$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)$ est la constante diélectrique complexe du matériau.

$n_c(\omega) = n(\omega) - jk(\omega)$ l'indice optique complexe du matériau.

Le comportement optique du matériau sera dès lors caractérisé par les variations en fréquence des parties réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de ϵ , telles que :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 = \epsilon_\infty [1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + 1/\tau^2)] \quad (\text{I-6})$$

$$\epsilon_2 = -2nk = \epsilon_\infty \omega_p^2 / [\omega\tau(\omega^2 + 1/\tau^2)] \quad (\text{I-7})$$

Où :

$$\omega_p^2 = N_e^2 / \epsilon_0 \epsilon_\infty m_e$$

Le comportement du plasma est caractérisé par le fait que la partie réelle de la constante diélectrique complexe s'annule et devient négative aux grandes longueurs d'onde lorsque :

$$\omega^2 < \omega_p^2 - 1/\tau^2 \approx \omega_p^2 \quad \text{(I-8)}$$

car : $1/\tau^2 \ll \omega_p^2$

La pulsation ω_p est appelée pulsation (fréquence) plasma. Elle caractérise la limite au-delà de laquelle les électrons ne sont plus capables d'écranter le champ électrique associé à la radiation, et le matériau devient transparent pour $\omega > \omega_p$. Au dessous de cette valeur ($\omega < \omega_p$), l'écrantage du champ interdit la propagation de l'onde et donc le matériau devient réfléchissant.

I. 3. L'oxyde de zinc (ZnO) :

I. 3. 1. Généralités :

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Depuis les années quatre-vingt, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de Zinc (ZnO), on trouve dans la littérature des revues très intéressantes qui récapitulent les travaux dans ce domaine des TCO, tels que la revue faite par Ü. Özgür et al [10] en 2005 sur le ZnO.

Le principal avantage du ZnO est la non toxicité de ses composants, et qui sont très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, il est beaucoup plus stable que le SnO_2 et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [11]. Comme les couches de silicium sont déposées généralement sur une couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau possédant des propriétés très diverses utilisées depuis longtemps à de multiples fins, de la peinture aux voitures et cosmétiques.

Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite qui émet de la lumière dans l'ultra violet (UV) autour de 374 nm à température ambiante, ce qui l'a rendu un bon candidat pour de nombreuses applications optoélectronique dans l'UV (diodes UV, lasers ...).

En plus de ça, il possède les caractéristiques suivantes [11] :

- 1- Conductivité thermique élevée ($\sigma=0,54 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$).
- 2- La mobilité de dérive μ plus élevés que celles de GaN (le plus attractif pour les dispositifs à haute fréquence).
- 3- La plus grande énergie de liaison d'excitonique des semi-conducteurs qui vaut 60meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- 4- Module de cisaillement très grand ($\sim 45,5 \text{ GPa}$), indiquant la stabilité de cristal, par exemple: 18,35 pour ZnSe, 32,60 pour la GaAs, 51,37 pour le silicium.
- 5- Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1,2 \text{ C/m}^2$. le plus haut de tous les semi-conducteurs).

I. 3. 2. Structures de ZnO :

I. 3. 2. 1. Structure cristallographique :

Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister sous trois types de structures différentes, selon les conditions d'élaboration (Figure I.1). La première est la structure hexagonale (B4, Würtzite) stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique (B3, zinc blende), qui est instable que si la croissance du film est sur des substrats de symétrie cubique [12], la troisième c'est la structure Rock-Salt (B1, NaCl), celle-ci est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique très élevée (10-15GPa) est appliquée sur la structure Würtzite, une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. Dans notre cas nous nous intéressons plus à la structure de type Würtzite.

Le cristal de ZnO est caractérisé par les paramètres de maille $a = b = 3,2499\text{\AA}$, $c = 5,2060\text{\AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ [13]. Dans la structure de type Wurzite, qui appartient au groupe d'espace 186 (selon la classification de l'union internationale de cristallographie), noté aussi C_4^6 ou $P6_3mc$ (selon la notation d'Hermann-Mauguin), les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [14], où les ions de zinc occupent la moitié des

positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que celui des ions d'oxygène (Figure I.2).

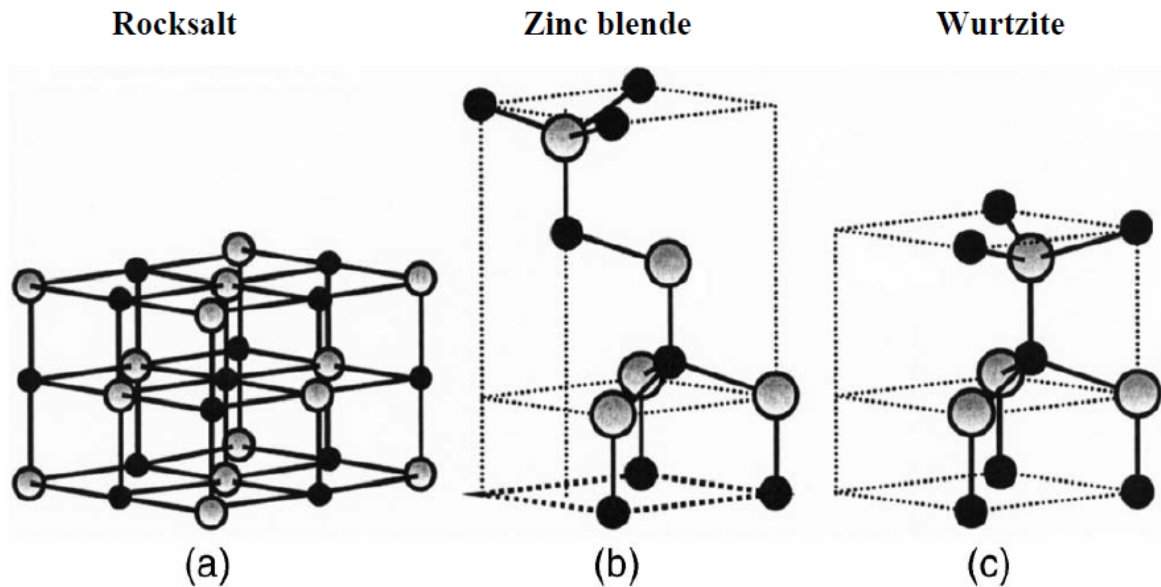


Figure I.1 : Représentation des structures cristallines du ZnO (Zn: gris, O: noir):
a : rocksalt, b : zinc blende, c : hexagonale wurtzite.

La façon la plus simple de voir la maille élémentaire est de regarder le tétraèdre, représentée sur la figure I.2, où la base et les sommets sont constitués de quatre atomes d'oxygène dont les positions sont [15] :

O⁻² : 0 0 0 (et ses équivalents) 2/3 1/3 1/2 (à l'intérieur de la maille)

Zn⁺² : 0 0 3/8 (et ses équivalents) 2/3 1/3 7/8 (à l'intérieur de la maille)

Son volume est de $47,58\text{\AA}^3$. On peut décrire simplement la structure par deux réseaux de type hexagonal compact (HC), l'un de Zn⁺² et l'autre d'O⁻² décalé d'une valeur, qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux, u définie par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{a^2}{3c^2} \tag{I-9}$$

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

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{I-10})$$

En effet, l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique. Au lieu de cela, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les autres voisins. Ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO.

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4:4 [16]. Réellement, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn–O [17].

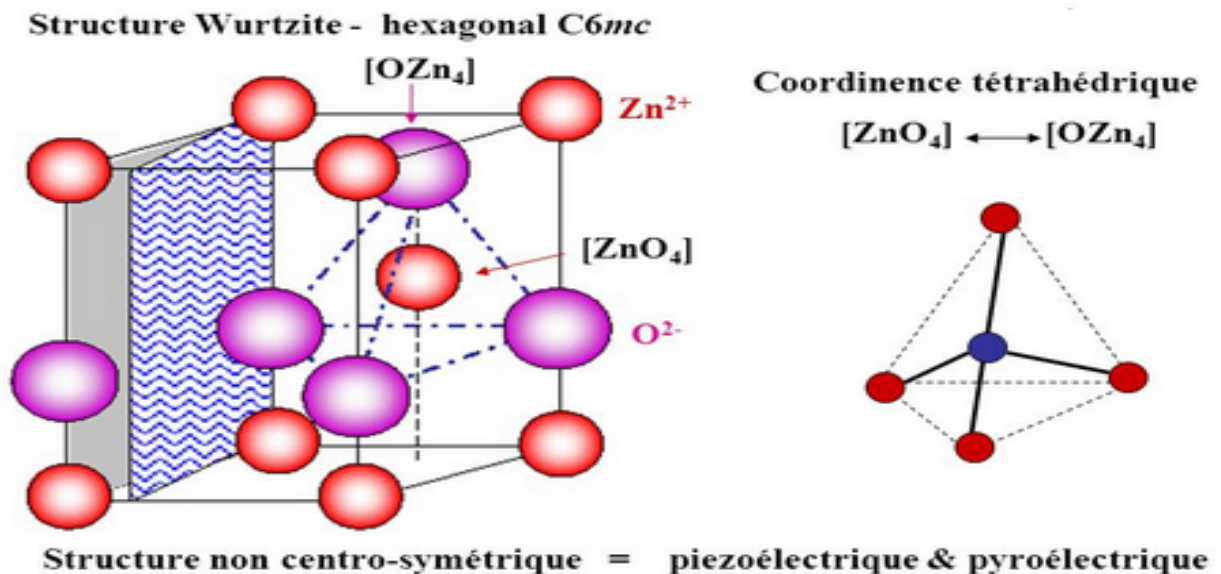


Figure I.2 : La maille élémentaire de ZnO [18].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau I.1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [18], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux

phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [19].

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes [20].

Tableau I.1 : Les caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.

Réseau		Hexagonal Würtzite	
Paramètres de maille		a=3.2499 Å	c/a=1.6019
		c=5.2060 Å	
Distance entre O ⁻² et Zn ⁺² , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c	d=1.96Å
		Pour les trois autres	d=1.98Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre =1.31Å	O neutre =0.66 Å
	Liaison ionique	Zn ⁺² = 0.60 Å	O ⁻² = 1.38 Å
		Zn ⁺² =0.74 Å	
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		O ⁻² =1.24 Å	

I. 3. 2. 2. Structure électronique de bandes :

On rappelle que les éléments de base du ZnO sont Zn et O, l'atome de zinc étant un élément de la colonne II de la classification périodique, il possède deux électrons de valence sur une orbitale s, sa configuration électronique étant : Zn : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s².

L'atome d'oxygène est de type VI. Sa configuration électronique étant : O : 1s² 2s² 2p⁴.

Donc la liaison de ZnO, résultant de l'hybridation sp³ des orbitales atomiques, est covalente avec une part d'ionité. La nature de la liaison entre l'oxygène (O⁻² anion) très électronégatif et le zinc (Zn⁺² cation) très électropositif est ion-covalente (50-50%).

La structure de bande l'oxyde de zinc, qui est un semi conducteur du groupe II-VI, a été calculé par de nombreux auteurs [21], elle est illustré par la figure I.3, où on voit

clairement que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ de la zone de Brillouin, tandis que la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.37eV [16], ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite.

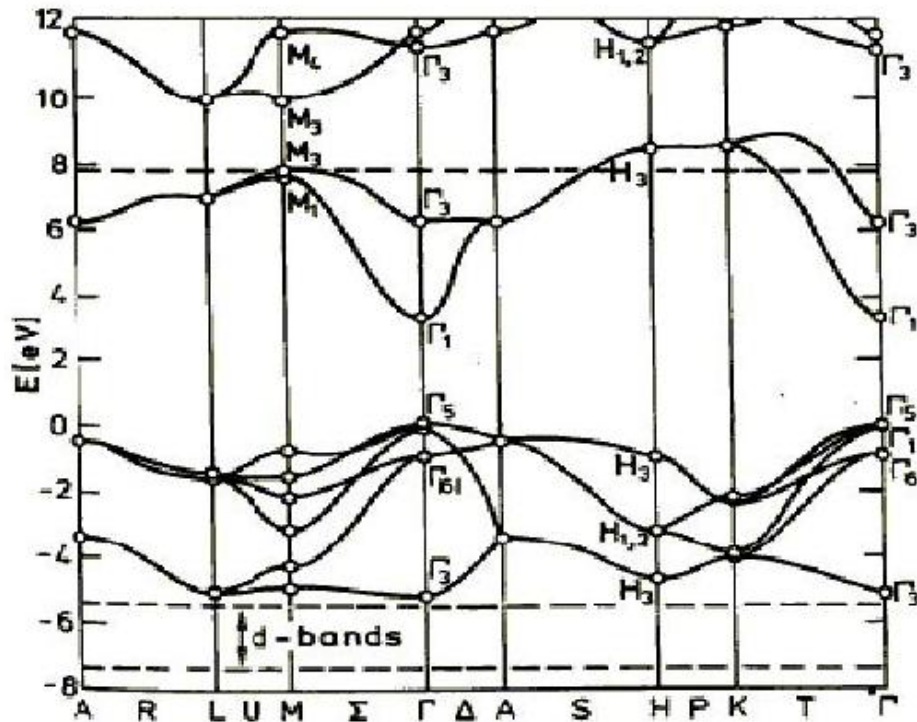


Figure I.3: La structure de bande de ZnO.

La référence de zéro correspond au maximum de la bande de valence [16].

I. 3. 3. Propriétés générales de ZnO :

I. 3. 3. 1. Propriétés physiques générales :

L'oxyde de zinc pur est transparent et incolore. Il peut cependant se présenter sous des couleurs différentes (jaune, rouge, orange, vert ou gris sale) à cause d'un écart à la stœchiométrie par excès d'atomes de zinc, mais aussi du fait de la présence d'atomes étrangers. En revanche, l'oxyde blanc chauffé sous vide jaunit vers 500°C et redevient blanc au refroidissement. Cette variation de couleur est due au déplacement de la bande d'absorption sous l'effet de la température.

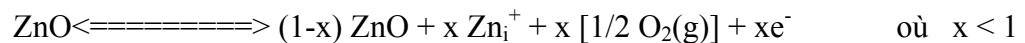
I. 3. 3. 2. Propriétés électriques :

Suivant le mode de préparation et le taux de dopage, la valeur de bande interdite et en conséquent les propriétés électriques peuvent être modifié largement.

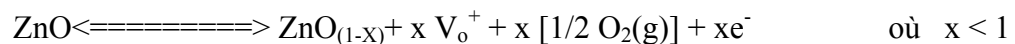
Deux défauts structuraux pouvant créer des bandes permises dans la bande interdite et assurer la conduction électrique au sein du matériau :

* Soit s'en écartent de la stœchiométrie :

-Par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle (Zn_i) :



-Ou par la création de lacunes anioniques d'oxygène (V_o) :



* Soit par substitution cationique, en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène par des atomes étrangers de valence différente :

- Eléments du groupe III (Al, Ga, In et B) [22] ou du groupe IV (Si, Ge et Zr) [23], en substituant sur les sites Zn.
- Eléments du groupe VII (F,Cl) en substituant les sites d'oxygène [23].

En général, le ZnO est un semi conducteurs de type n, la grande conductivité des couches d'oxydes pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons), avoisine 10^{20}cm^{-3} , tandis que celle des trous est de l'ordre de 10^{16}cm^{-3} , étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure) [16], dont la nature exacte dans la plupart des cas est encore incertaine.

Rajoutant à ça, sa mobilité électronique qui dépasse parfois $1000 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Sa masse effective des porteurs, déterminée à partir du modèle hydrogéoïde appliqué aux donneurs, est voisine de $0,3 m_0$, tandis que celle calculée pour les accepteurs est proche de $0,59 m_0$.

La conductivité thermique de ZnO est relativement importante par rapport à celle des autres oxydes ($\approx 234 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

De nombreux auteurs, tels que Igamberdiev et al [24], ont trouvé que la conductivité augmentait avec la température et suggèrent qu'elle résulte de l'augmentation du nombre d'électrons produits par l'ionisation d'atomes de zinc interstitiels.

Il est intéressant de noter que les semi-conducteurs à large gap tels que : ZnO, GaN, ZnS et ZnSe sont facilement dopés n et difficilement p, (sauf pour le ZnTe qui a un comportement opposé, facilement p et difficilement n). La cause principale de cette difficulté de dopage de type p est due à la compensation des dopants par les défauts natifs existant dans le matériau tels que (Zn_i et V_o) [10].

On obtient le ZnO de type p soit :

- par la création des lacunes de zinc.
- par la substitution des atomes de groupe I (Li, Na et K) dans les sites de zinc [25].
- Ou par la substitution des atomes du groupe V (N, P et As) dans les sites d'oxygène [26].

Cependant, la conductivité de type p a été obtenue par T. Aoki et al [27], ce qui était impossible avant [16].

I. 3. 3. 3. Propriétés optiques :

La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap, tandis que le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet.

La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. On observe un changement abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de $\lambda=385 \text{ nm}$ ($E_g= 3,3 \text{ eV}$), comme on le voit sur la figure I.4 ci-dessous :

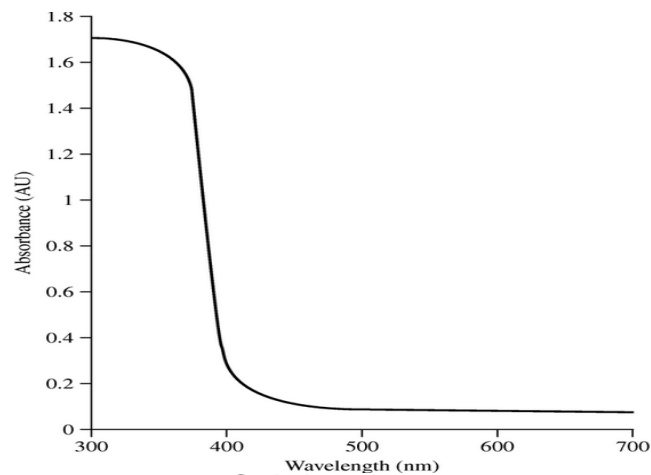


Figure I.4 : Spectre d'absorption à la température ambiante, après recuit [16].

Sous la forme massive, l'oxyde de zinc est un matériau transparent avec un indice de réfraction égal à 2 [28]. Tandis qu'il varie, entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [29], selon les conditions d'élaboration pour sa forme en couche mince. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [30]. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

I. 3. 3. 4. Propriétés de luminescence :

La luminescence du ZnO correspond à son émission des photons lorsqu'il est bombardé par des électrons ou sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV). A ce moment, en fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées: du proche UV (350nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm).

Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [31], donc l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans cette région peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau [32].

L'émission des films de ZnO a été très étudiée dernièrement, à cause de son efficacité luminescente élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60meV) (Figure I.5), qui est plus grande que celle de ZnS (20meV) et de

GaN (21meV) [33]. En addition, le ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux matériaux.

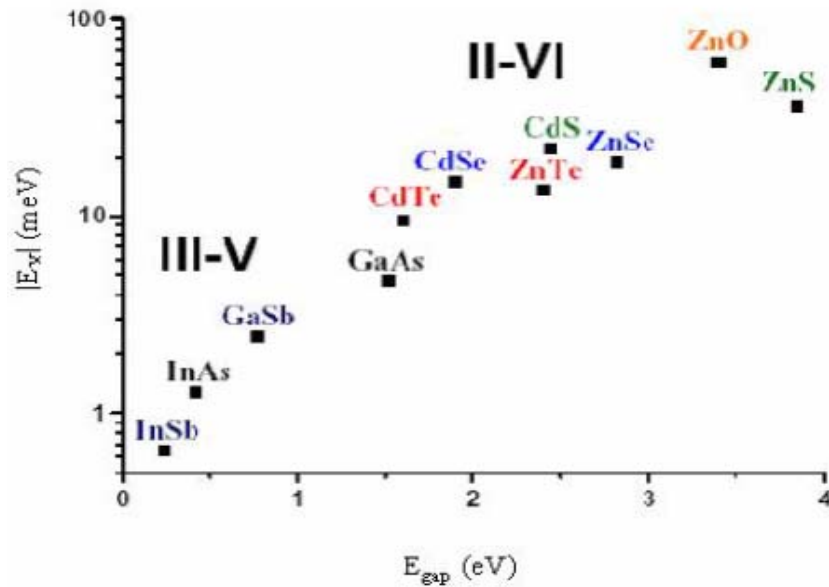


Figure I.5 : Energie de liaison pour l'exciton (libre) pour les semi-conducteurs III-V et II-V ($m_h^* > m_e^*$) [33].

I. 3. 4. Applications de l'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc (ZnO) présente une gamme très vaste de propriétés physiques et chimiques, il est d'intérêt pratique considérable. Ses caractéristiques électro-optiques, ses propriétés piézoélectriques, sa stabilité électrochimique, son abondance dans la nature et son non-toxicité permettent de réduire les coûts de sa production, ainsi que l'augmentation de son utilisation dans un très grand nombre de domaines, dont nous allons citer quelques uns.

I. 3. 4. 1. Electronique et ses dérivés :

Des varistances à base d'oxyde de zinc sont commercialisées comme parafoudres, la varistance est un composant électronique dont la caractéristique courant-tension est non linéaire, placée entre l'alimentation et l'installation électrique de la maison, elle l'a protège contre les surtensions, et permette d'écouler les courants de foudre. La forte non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension.

En raison de leurs propriétés optoélectroniques les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme électrodes transparentes dans des cellules solaires [34], et dans des dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage émettant de la lumière résultant de leur luminescence [35].

Les propriétés piézoélectriques du ZnO permettent d'utiliser les films de ce matériau comme détecteurs mécaniques [36], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'images. Comme ils peuvent être utilisés dans des dispositifs à onde acoustique de surface (SAW) ou de volume (BAW) [37].

I. 3. 4. 2. Capteurs de gaz :

Les oxydes métalliques tels que SnO₂ [28], In₂O₃ [28] ou ZnO [29] sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. Plusieurs auteurs ont utilisé des couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone [38].

I. 3. 4. 3. Protection UV :

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Comme beaucoup de matériaux de type oxyde métallique, il est employé dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle...), curatif (produits hygiène et soin) ou préventif (crème solaire).

I. 3. 4. 4. Autres :

Le ZnO permet d'obtenir une meilleure rétention de la couleur, un grand pouvoir couvrant, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de

sa capacité à absorber ces rayonnements, c'est pour cela qu'il est beaucoup utilisé dans l'industrie de la peinture.

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une quantité de 20 à 30% ajoutée, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [17].

I. 4. Références bibliographiques :

- [1] M. K. Jayaraj, A. Antony, M. Ramachandran. Transparent conducting zinc oxide thin film prepared by off-axis rf magnetron sputtering. *Bull. Mater. Sci.*, **25**, Num. 3 (2002), 227–230.
- [2] K. Bädeker. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *ann. Phys.*, (Leipzig) 22 (1907), 749-766.
- [3] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂. *Nature.*, **389** (1997), 939–942.
- [4] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns. Large - band - gap SiC, III - V nitride, and II - VI ZnSe - based semiconductor device technologies. *J. Appl. Phys.*, **76** (1994), 1363–1399.
- [5] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono. Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor with delafossite structure. *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001), 1583–1585.
- [6] J. L. Vossen, P. Chaudhari, H. Raether. Physics of Thin Films, edited by G. Haas, M.H. Francombe, R.W. Hoffman, Academic Press, New York, 1977.
- [7] Haacke. Transparent conducting coatings. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **7** (1977), 73-93.
- [8] Saad rahmane, Realisation, Characterisation Et Application D'oxydes En Couches Minces, Thèse de Doctorat de l'université de Biskra, algerie (1999).
- [9] C. Kittel. Physique de l'état solide, 7eme édition, 1998.

- [10] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics.*, **98** (2005), 041301.
- [11] F. Caillaud, A. Smith, J. F. Baumard. Additives content in ZnO films prepared by spray pyrolysis. *Jour. Of Europ. Ceram. Societ.*, **9** (1992), 447-452.
- [12] J. D. H. Donnay and Helen. M. Ondik, Crystal data. *Inorganic Compounds.*, **2**, 3^{eme} edition JCPOS, (1973).
- [13] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [14] S. Peulon, D. Lincot. Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions. *J. Electrchem. Soc.*, **145** (1998), 864.
- [15] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J. L. Gardette. Influence of the chemical structure of polycarbonates on the contribution of crosslinking and chain scissions to the photothermal ageing. *Euro. Polym. J.*, **38** (2002), 1349.
- [16] AMRANI Bouhalouane, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW. Thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [17] Abdellah MOUSTAGHFIR, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. These de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (2004).
- [18] J. Jousset-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5, Masson & Cie, Paris 1962.
- [19] A. F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev.*, **B61** (2000), 15019-15027.
- [20] M. D. Barankin, E. Gonzalez II, A. M. Ladwig, R. F. Hicks, Plasma-enhanced chemical vapor deposition of zinc oxide at atmospheric pressure and low temperature. *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, **91** (2007), 924–930.
- [21] Johan M. Carlsson, A First-Principles Study of Interface Systems: Electronic properties of Metal Quantum Wells and Varistor Materials. Thesis for the degree of Doctor, Chalmers University of Technology and Goteborg University, Sweden.(2002).

- [22] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata. Group III impurity doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2: Lett.* **24** (1985), L781.
- [23] J. Hu and R. G. Gordon. Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells. *Sol. Cells.*, **30** (1991), 437-450.
- [24] Kh. T. Igamberdiev, Sh. U. Yuldashev, S. S. Kurbanov, T. W. Kang, P. K. Khabibullaev, Sh. M. Rakhimova, V. O. Pelenovich, A. G. Shashkov. Thermal properties of semiconductor zinc oxide nanostructures. *J. Engineers. Phys. Thermophys.*, **83** (2010), 863-868.
- [25] N. R. Aghamalyan, E. Kh. Goulanian, R. K. Hovsepyan, E. S. Vardanyan, A. F. Zerrouk. Effect of lithium impurity on the opto-electrical properties of zinc oxide films. *phys. stat. sol.*, (a) 199, Num. 3 (2003), 425–430.
- [26] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga. Deep-level characterization of N-doped ZnO films prepared by reactive magnetron sputtering. *Applied Physics Letters.*, 87 (2005), 232104.
- [27] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-type ZnO layer formation by excimer laser doping. *Phys. Stat. Sol.*, (b) **229**, Num. 2 (2002), 911-914.
- [28] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, 1975.
- [29] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet. Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin Solid Films.*, **348** (1999), 165.
- [30] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures. *Cryst. Res. Technol.*, **35** (2000), 1193.
- [31] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu. Characteristics of ZnO: Zn phosphor thin films by post-deposition annealing. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, **B169** (2000), 59.
- [32] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara. Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α -Al₂O₃. *J. Cryst. Growth.*, **201-202** (1999), 627.

- [33] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *App. Phys. Lett.*, **79** (2001), 943.
- [34] J. Kündig, Thèse doctorat, Lausanne, EPFL, (2003).
- [35] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki. Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors. *J. App. Phys.*, **94** (2003) 7768.
- [36] T. J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T. P. Alexandre, D. R. Uhlmann, J. T. Dawley, B. J. J. Zelinski. Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Intergrated Ferroelectrics.*, **17** (1997), 339.
- [37] G. Ferblantier , F. Mailly, R. Al Asmar, A. Foucaran, F. Pascal-Delannoy. Deposition of zinc oxide thin films for application in bulk acoustic wave resonator. *Sensors and Actuators.*, **A122** (2005), 184-188.
- [38] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres. Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications. *Nanotechnology.*, **17** (2006), 4995.

Chapitre II :

Méthodes d'élaboration

et techniques de caractérisation

II. 1. Introduction :

Dans ce chapitre, on va détailler la méthode employée pour la préparation de nos échantillons, à savoir la méthode sol-gel. Puis on termine ce chapitre par la description des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des couches réalisées dans cette thèse.

II. 2. La méthode sol-gel :

II. 2. 1. Bref historique sur le développement du procédé sol-gel :

Dès le milieu du 19^{ème} siècle, J. J. Ebelman montre que sous l'action d'une atmosphère humide, un ester silicique se solidifie en une masse transparente [1, 2]. En particulier, l'hydrolyse en milieu acide d'alcoxydes de silicium (Si(OR)_4 où R est un groupement alkyle) conduit à la formation d'oxydes de silicium SiO_2 , présentant une très bonne transparence optique. En 1939, un premier brevet est déposé par la société Schott Glaswerke sur dépôt de couches minces sur verre par trempage. L'industrie commence alors à développer ce type de matériau sous forme de couches minces, plus facile à mettre en forme et présentant un temps de séchage rapide contrairement aux gels massifs, appelés xérogels. En effet, cette mise en forme permet d'éviter les problèmes classiques de fissuration du gel lors du séchage. Ainsi, des revêtements de silice par étalement de solutions colloïdales d'acide silicique sur une plaque de verre ont été élaborés par la compagnie allemande Scott & Genossen. Dans les années 1950-1960, le procédé sol-gel permet de synthétiser de nombreux matériaux céramiques à base d'oxydes d'aluminium, de silice, de titane ou de zirconium dont la fabrication était impossible avec les méthodes traditionnelles d'élaboration de céramiques. A la fin des années 70, les procédés sol-gel sont plus développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique. Et depuis une vingtaine d'années, il suscite un intérêt croissant car le contrôle des différentes étapes allant du précurseur au matériau permet d'élaborer des matériaux sur mesure, avec une grande variété de mise en forme.

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des verres, des céramiques. Elle permet d'obtenir des couches minces denses, des fibres ou des monolithes (verres massifs) [3], malgré que cette dernière soit très délicate puisque les tensions internes (apparaissent lors du séchage) peuvent entraîner la fissuration du matériau. Tandis que, la

viscosité du sol facilite la réalisation de dépôts sur des substrats de forme et de nature variée. Ces procédés s'effectuent dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, d'où leur originalité. Ils peuvent être utilisées dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, des conducteurs transparents électroniques [4], ainsi que des conducteurs ionique [4], en plus des composés hybrides organo-métalliques. Possédant des propriétés inédites à partir de précurseurs en solution, c'est dans la réalisation de dépôt en couches minces qu'ils trouvent leur principale application.

II. 2. 2. Principe du sol-gel :

Le principe de base du procédé sol-gel (solution – gélification) consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en phase liquide, se transformant en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante, en plus d'un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur (composé central de la solution), selon les propriétés chimiques de ce dernier dépend le choix du solvant et du catalyseur.

La polymérisation de précurseurs (les interactions entre les espèces en suspension et le solvant) donne naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état (gel). Ces gels humides doivent passer par une étape de séchage (évacuation des solvants) dans le but de les transformer en matière sèche amorphe (on obtient alors un aérogel), ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel).

II. 2. 3. Les différentes étapes du procédé sol-gel :

Le processus sol-gel comprend 3 étapes :

- Préparation de la solution de déposition : qui est prédominé par les paramètres chimiques.
- Formation de la couche mince par la méthode de trempage ou bien celle de tournette: c'est les paramètres physiques et chimiques qui jouent un rôle important dans la formation des xérogels.
- Traitements thermiques: les paramètres physiques et mécaniques influencent fermement la couche finale.

II. 2. 4. Les mécanismes réactifs et non réactifs :

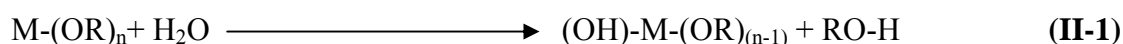
La réactivité des précurseurs est due aux groupements alcoxy électro attracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition, la réactivité est aussi due aux coordinances insaturés [5-7].

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- * L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- * La polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

II. 2. 4. a. L'hydrolyse :

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions H^+ et OH^- provenant de la dissolution de l'eau. Pour obtenir des oxydes à partir des alkoxydes, ils doivent se condenser à température ambiante, et pour cela l'hydrolyse des groupements $-OR$ est une étape d'activation nécessaire pour générer des groupements hydroxyles $-OH$: il s'agit de l'étape d'initiation ou de l'hydrolyse partielle :



Cette étape s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool (R-OH) pour la formation de monomères réactifs. Au cours de cette étape on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation. A l'issue de l'hydrolyse, la sphère de coordination de métal est modifiée, mais sa coordinence reste inchangée, ainsi la solution obtenue est appelée sol.

II. 2. 4. b. La condensation :

Les groupements (HO-M-(OR)_{n-1}) générés au cours de l'hydrolyse sont des bons nucléophiles et vont, au cours de l'étape de condensation, réagir à température ambiante :

* soit entre eux en donnant une molécule d'eau :



* soit avec une molécule de l'alcoxyde M-(OR)_n en donnant une molécule d'alcool :



Entraînant la création des ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal M-O-M) [8]. Et comme l'hydrolyse et la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence. Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, qui contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagit.

II. 2. 5. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel :

II. 2. 5. a. Nature du centre métallique et des alcoxydes :

La réactivité chimique des alcoxydes métalliques vis à vis de l'hydrolyse et de la condensation dépend de la charge partielle δ⁺ de l'atome métallique et de sa capacité à augmenter son nombre de coordination N [9]. Généralement la réactivité des alcoxydes est inversement proportionnelle à leur électronégativité. Par conséquence, les alcoxydes des métaux de transition sont plus réactifs à cause de leurs faible électronégativité (sensibles aux attaques nucléophiles) et à l'insaturation de coordinance qui donne naissance à des intermédiaires réactionnels [10], ce qui explique la très grande instabilité et l'humidité du précurseur. Il est donc important d'utiliser dans ce cas des agents stabilisants [8].

II. 2. 5. b. Le pH du milieu :

La figure II.1 montre l'évolution de la solution en fonction du pH, où il est clair que contrairement au pH basique, le pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation [11].

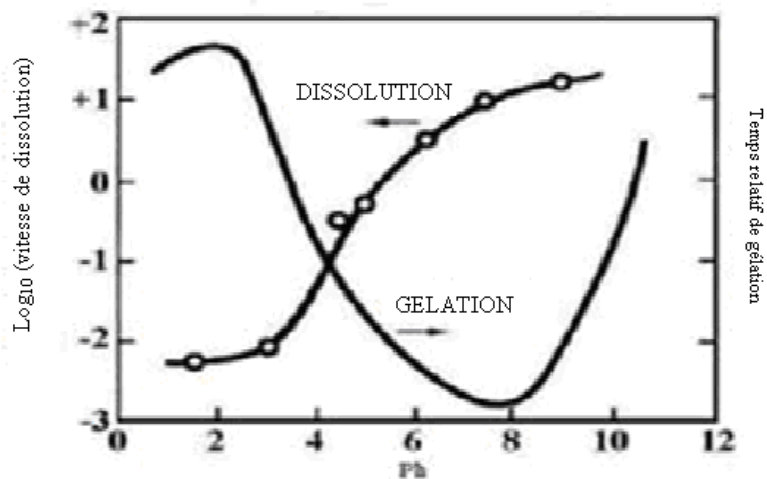


Figure II.1 : L'influence du pH sur les mécanismes réactionnels du sol-gel.

II. 2. 5. c. Le taux d'hydrolyse (H) :

C'est l'un des paramètres les plus importants du procédé sol-gel [11], il est défini comme étant le rapport de la concentration molaire de l'eau sur celle de l'alcoxyde métallique :

$$H = \frac{C_{H_2O}}{C_{M(OR)_4}} \quad (\text{II-4})$$

Une quantité importante des groupements OH^- liés au métal peut bloquer la polymérisation et causer la précipitation, ce qui favorise la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique, tandis qu'un taux faible d'hydrolyse favorise la nucléation d'où la formation d'une solution colloïdale [6].

II. 2. 5. d. La température :

Afin d'éviter la fragmentation du xérogel, il est important que le solvant s'évapore très lentement pendant le séchage du gel, qui constitue une étape très délicate. En plus l'augmentation de la température peut aussi activer la transition sol-gel.

A ces paramètres nous pouvons ajouter :

- * La nature du groupe alkyl ($-C_nH_{2n+1}$) qui influe sur la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation.
- * Les solvants, qui affectent la viscosité et les forces de tension superficielle, ainsi que les propriétés de l'oxyde, telles que la densité du gel, sa porosité et par la suite la taille des pores du matériau déposé.
- * le taux de complication, dans le cas d'utilisation de complexant moléculaires (acétylacétone, acide, ...etc.) afin de diminuer la réactivité des alcoxydes des métaux de transition.

II. 2. 6. Techniques de dépôt des couches minces par voie sol-gel :

La voie sol-gel permet l'élaboration de couches possédant une épaisseur comprise entre quelques nm et quelques μm . Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné. Nous allons passer en revue les deux techniques les plus couramment utilisées qui sont le spin et le dip-coating.

II. 2. 6. a. Dépôt par centrifugation « spin-coating » :

La technique «spin-coating» [12], appropriée pour les substrats présentant une symétrie de rotations, consiste à verser quelques gouttes du sol ou du gel sur un substrat mis en rotation par une tournette, pour réaliser une couche mince. L'obtention de cette dernière passe par quatre cycles (Figure II.2) :

- * Le dépôt de la solution en excès (quelques gouttes) sur la surface du substrat.
- * L'accélération: c'est le début de la rotation, ses forces provoquent l'écoulement de la solution de façon uniforme sur l'échantillon, et éloignent le liquide du centre vers l'extérieur du substrat car la force centrifuge permet de séparer dans une solution liquide les particules solides de densités différentes.
- * La rotation constante très accélérée: permet l'éjection, sous forme de gouttelettes, de l'excès du sol, ainsi que la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.

* L'évaporation: pendant cette phase, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

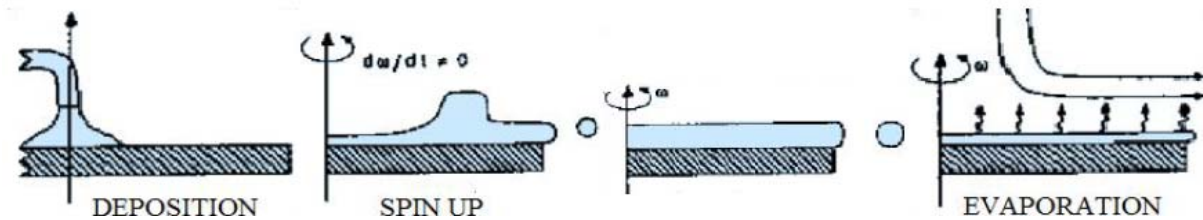


Figure II.2 : Les étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de la rotation du substrat.

Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante à n'importe quel point de la couche, sa mise en œuvre est facile. Meyerhofer a publié un modèle qui permet de calculer l'épaisseur déposée prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt, selon la relation empirique [13] :

$$d = A \cdot \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{II-5})$$

Avec :

A : une constante,

η : viscosité de la solution en $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$,

ω : vitesse de rotation du substrat en rad.s^{-1} ,

ρ : densité du sol en Kg.m^{-3} ,

e : taux d'évaporation.

II. 2. 6. b. Dépôt par trempage-retrait « dip-coating » :

C'est la technique employée durant notre travail de thèse. Elle est convenable pour les dépôts réalisés sur des substrats présentant une symétrie de translation. Et en plus, de la facilité à la mettre en œuvre, elle a la particularité de permettre des dépôts en couches sous champ magnétique ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée. Grâce à cette technique, on peut obtenir des couches épaisses en

contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées et le traitement thermique adéquat.

Son principe, illustré sur la figure II.3, consiste à immerger le substrat en verre généralement, soigneusement lavé et séché, dans le sol et à le retirer avec une vitesse constante dans des conditions très contrôlées et stables qui conditionne l'épaisseur du dépôt [14]. Une partie de liquide reste à la surface du substrat et se solidifie rapidement en une couche mince suite à l'évaporation du solvant et à la réaction de polycondensation. En résumé on peut dire que ce dépôt passe par trois étapes fondamentales à savoir : Le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant à température ambiante [15,16]. Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

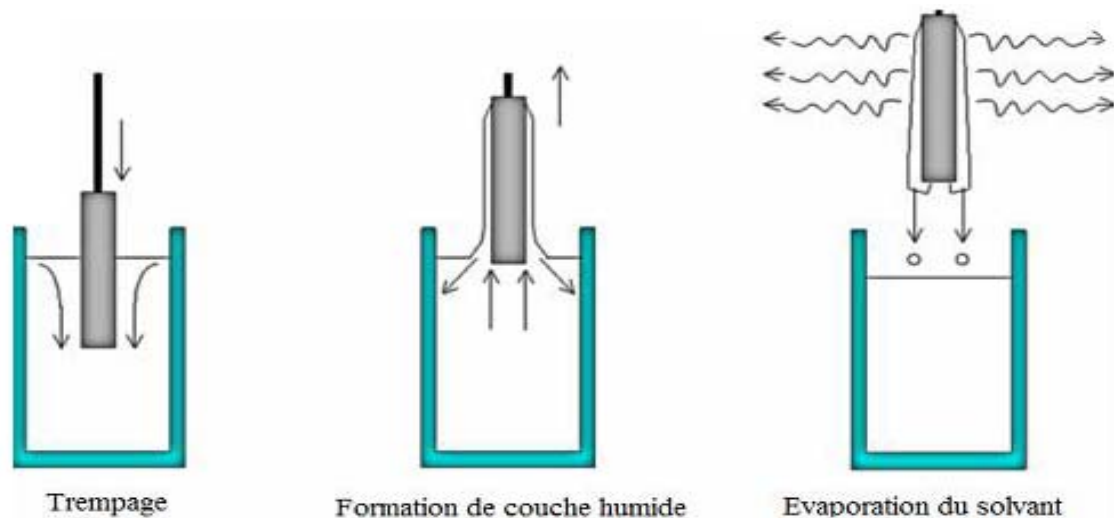


Figure II. 3 : Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).

Différents travaux ont été effectués pour étudier les paramètres influençant l'épaisseur des couches. D'après Klein [17], l'épaisseur est conditionnée par les paramètres suivants :

La viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle, et le gradient de tension de surface. Ainsi, il est possible de s'affranchir sous des conditions données de l'influence de certains paramètres.

Lorsque la viscosité du liquide et la vitesse de retrait du substrat sont assez élevées, le rayon de courbure du ménisque devient moins important. L'épaisseur de la couche déposée, notée d , est donnée par la relation suivante [18, 19] :

$$d = c. \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (\text{II-6})$$

Avec :

c : constante, égale à 0,8 pour un liquide considéré comme newtonien.

η : viscosité du sol en $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

U : vitesse de tirage en m.s^{-1} .

ρ : densité de la solution en Kg.m^{-3} .

g : constante de gravité en N.Kg^{-1} .

Dans le cas contraire où la viscosité et la vitesse de tirage du substrat ne permettent pas de s'affranchir du rayon de courbure de ménisque (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{lv} . Alors, l'épaisseur h est donnée par la relation de Landau et Levich [15] :

$$h = c. \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad (\text{II-7})$$

Ces deux relations montrent que nous pouvons ajuster l'épaisseur de la couche déposée en modifiant la vitesse de tirage du substrat. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la viscosité et ainsi abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé sont illustrés dans le tableau II.1.

Tableau II. 1: Paramètres affectant l'épaisseur des couches déposées par dip-coating.

Paramètre à contrôler	L'épaisseur s'accroît, si :
Viscosité de la solution	↗
Vitesse du dépôt	↗
Concentration de la solution	↗

II. 2. 7. Avantages et inconvénients de la technique sol-gel :

II. 2. 7. a. Avantages :

Cette technique est très convoitée à cause de ses multiples avantages, dont nous allons citer les principaux :

- * Réduction potentiel des coûts de fabrication puisque: l'élaboration se fait à basse température et à pression atmosphérique, ce qui minimise les pertes en réactifs et l'énergie mise en jeu, simplicité du procédé et rapidité d'exécution, ainsi que le revêtement simultané des deux faces du substrat en une seule opération (dip coating) et la possibilité de former des multicouches.
- * L'élaboration des matériaux sous diverses formes (massif, fibres, poudres ou couches). Ainsi à partir d'une solution à basse température, les couches minces pourront être déposées sur une grande variété de substrats même s'ils sont sensibles à la chaleur, des grandes ou des petites surfaces, ainsi on peut fabriquer sur mesure leurs microstructures.
- * Les conditions de chimie douce permettent l'introduction de groupements organiques fonctionnels pour fabriquer des matériaux hybrides organominéraux avec des propriétés spécifiques. Selon sa nature, le groupement organique joue le rôle de modificateur ou de formateur [20]. Si la partie organique est un modificateur, il confère à la silice des propriétés particulières (optiques, électriques, chimiques, ... etc), tandis que s'il joue le rôle de formateur, le groupement est alors polymérisable et une double réticulation aura lieu entre partie organique et minérale. Un avantage majeur de cette association organique-inorganique est la possibilité d'associer la souplesse des polymères à la résistance du verre.
- * Facilité de dopage en grande quantité.
- * Le procédé sol-gel rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi composants inaccessibles par d'autres voies, en mélangeant simplement les alcoxydes correspondants dans la solution de départ.
- * L'utilisation de précurseurs liquides volatils permet d'atteindre des matériaux de grande pureté. Ainsi, ces composites permettent d'accéder à des propriétés optiques (indice de réfraction) et mécaniques modulables.

- * Possibilité d'agir sur les nombreux paramètres de synthèse, afin d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées.

II. 2. 7. b. Inconvénients :

- * L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de courts circuit lors des tests électriques [21,22].
- * Le mode opératoire est difficilement reproductible, puisque le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiantes, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, ... etc. Les alkoxydes de métaux de transition réagissent violemment à l'humidité et ont tendance à précipiter en surface des flacons au bout de plusieurs utilisations. En conséquence, ils doivent être manipulés avec précaution. L'utilisation de verrerie « jetable » et le travail dans un environnement contrôlé permet de stabiliser certains paramètres, mais influent sur le coût du procédé.
- * En plus de la manipulation d'une quantité importante de solvants, le coût des précurseurs alcoxyde est très élevé.
- * La densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures [23].
- * La grande variété des paramètres à étudier pour optimiser le procédé: la nature du séchage (thermique ou UV) [24], la densité de puissance dans le cas de l'UV ou la rampe de température choisie pour la voie thermique, ainsi que le retrait du matériau lors du séchage qui est un paramètre compliqué à prendre en compte pour certaines applications.
- * Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses).
- * La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte.

II. 3. Techniques de caractérisation :

La détermination des paramètres structuraux d'un matériau nouvellement élaboré est suprême pour connaître ses propriétés physico-chimiques afin de l'employer dans une application pratique, cette identification nécessite des moyens de caractérisation. Ainsi, dans cette partie nous exposons les principes de fonctionnement des techniques structurales, morphologiques et optiques que nous avons utilisé pour caractériser nos couches minces de ZnO non dopée et dopées, en plus des conditions de mesures de chacune d'eux.

II. 3. 1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive, qui permet d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives sur les différentes phases de la matière étudiées à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et leur intensité permet, par comparaison avec les références répertoriés dans les bases de données (plus de 69500 composés (fichiers JCPDS)) ou dans la littérature, l'identification :

- Des directions de croissance cristallographique des couches.
- Des phases présentes dans le film ainsi que leurs structures cristallines.
- Des contraintes résiduelles.
- De l'ensemble des distances inter réticulaires d_{hkl} . À partir des quelles, il est possible d'évaluer les paramètres de mailles des phases.
- De l'orientation des grains, leurs tailles, leurs défauts.

II. 3. 1. 1. Principe de la diffraction des rayons X :

Cette théorie a été élaborée par W.L. Bragg et G.Wulff. Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de très faible longueur d'onde, comprises entre 0.01 et 10Å°. Ils possèdent un caractère corpusculaire, qui leur permet d'être assimilés à un ensemble de particules se propageant à la vitesse de la lumière avec une énergie :

$$E = hv = hc/\lambda \quad \text{(II-8)}$$

Où:

$h = 6,6254 \cdot 10^{-34}$ joule.Seconde (constante de Planck).

λ : longueur d'onde (m),

$c = 3 \cdot 10^8$ m/s (vitesse de la lumière).

Ainsi :

$$E(\text{ev}) = 12398/\lambda (\text{Å}) \quad \text{(II-9)}$$

Dans un réseau cristallin, l'arrangement des atomes est régulier et périodique, la distance entre les plans atomiques d'une famille de plan (hkl) est dite distance interréticulaire d_{hkl} (Figure II.4). Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés (cristal). Une partie du faisceau incident est diffractée par les atomes sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau diffracté.

La condition nécessaire pour que cette interférence soit constructive est donnée par la loi de Bragg [25] :

$$2 d_{(hkl)} \sin (\theta_{(hkl)}) = n \lambda \quad \text{(II-10)}$$

Où :

d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h,k,l consécutifs.

$\theta_{(hkl)}$: angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire (hkl).

n : nombre entier appelé ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X.

Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plan (hkl), la longueur d'onde incidente a été fixée et la variable prise en compte sera l'angle θ .

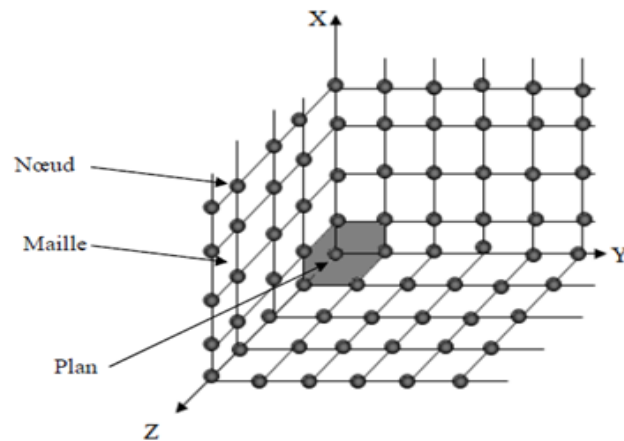


Figure II.4.a : L'organisation d'un solide idéal.

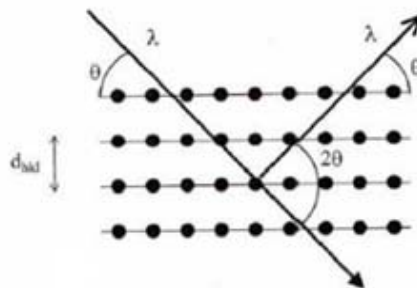


Figure II.4.b : Famille des plans cristallins en condition de Bragg.

Comme la condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, chaque famille de plan de distance inter réticulaire d_{hkl} est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ (Figure II.4). Ce qui conduit à l'obtention du diffractogramme, qui est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. Son étude permet de remonter aux informations concernant les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon [26]. L'analyse en $(\theta, 2\theta)$ permet d'avoir plus d'information en profondeur.

II. 3. 1. 2. Principe de fonctionnement du diffractomètre :

Le diffractomètre, étant un appareil utilisant les rayonnements corpusculaires ou photoniques, il est constitué de trois éléments fondamentaux :

- La source du rayonnement (tube à rayons X).
- Le porte échantillon.
- Le système de détection.

La figure II.5 représente un diffractomètre, dont la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est animé d'un mouvement de rotation de vitesse $2\omega = 2d\theta/dt$. Le détecteur donc tourne avec un angle 2θ tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne avec un angle θ . Avec cette géométrie, la technique de diffraction X est de moins en moins sensible quand l'épaisseur des couches minces devient de plus en plus faible. Et ce, à cause de la pénétration des rayons X dans la matière qui augmente avec l'angle d'incidence[27].

Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle θ correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée.

Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, ensuite ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

La procédure d'identification du réseau cristallin est basée sur la méthode des poudres dans laquelle on suppose que la probabilité de trouver une famille de plan (hkl) en position de Bragg est identique à toute autre famille ($h'k'l'$) ce qui est le cas dans un assemblage de cristaux fins ou dans un échantillon polycristallin. C'est de cette façon qu'on construit la banque de données d'échantillons de référence JCPDS. Une fois que le composé est identifié, on peut vérifier par exemple si l'échantillon présente une orientation préférentielle en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celles de l'échantillon de référence en poudre.

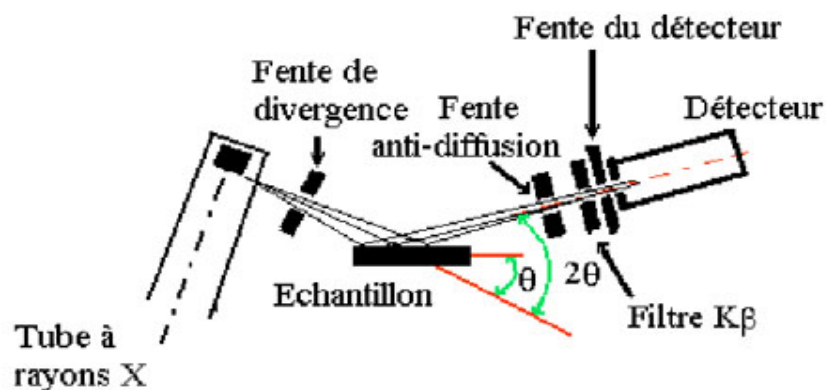


Figure II.5 : Schéma de fonctionnement du diffractomètre.

II. 3. 2. La spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman des solides est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, rapide, et surtout elle est sensible à l'ordre à courte distance, ce qui permet d'obtenir des informations différentes et complémentaires des techniques de diffraction.

La spectroscopie Raman permet de détecter de très faibles variations structurales en fonction d'un paramètre externe (température, pression, contrainte....etc.) ce qui fait d'elle un outil idéal pour étudier des transitions vibrationnelles, à partir d'un processus de diffusion de la lumière, des phases structurales. Elle permet aussi :

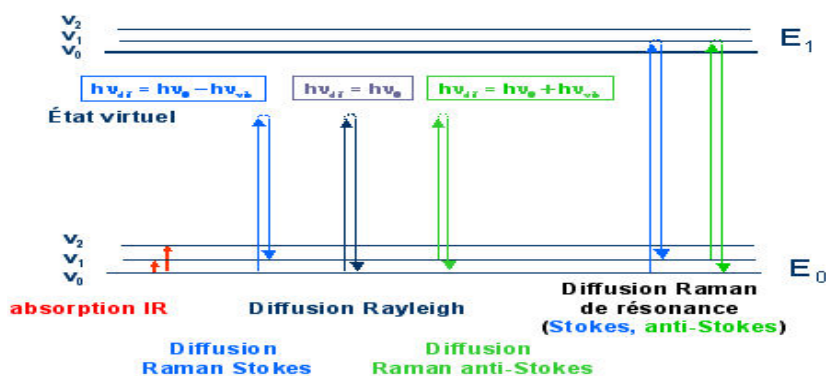
- de détecter la présence d'impuretés en faible quantité (0,5%).
- la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...).
- d'obtenir une caractérisation vibrationnelle ou chimique d'un objet, à température ambiante.

II. 3. 2. 1. Principe de la spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est basée sur la diffusion inélastique de la lumière appelé effet Raman. Lorsque on soumet un échantillon transparent à une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ν_0 , la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais l'autre partie est diffusée (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique). Cette diffusion sera soit :

- avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh
- soit avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman :
 - Si $\nu_{(\text{diff})} < \nu_0$ on a une diffusion Raman Stokes.
 - Si $\nu_{(\text{diff})} > \nu_0$ on a une diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible [28].

Figure II.6 : le principe de l'effet Raman.



Cet effet se traduit par des raies de diffusion:

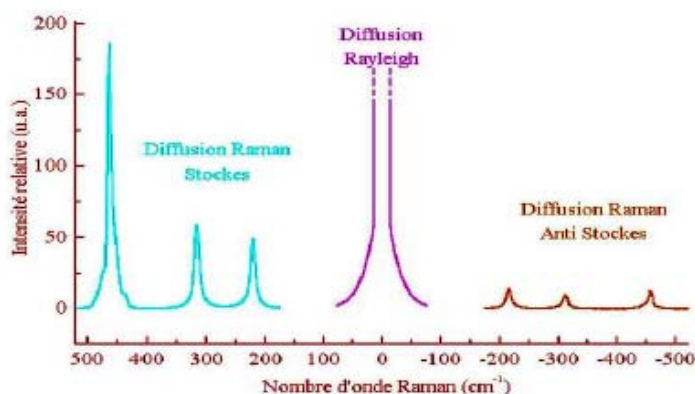


Figure II.7 : Les raies des différentes diffusions d'un spectre Raman.

D'après la figure II.7, on note que l'intensité des raies Stokes est plus importante (\sim d'un facteur 1000) que celles des raies anti-Stokes. La région des raies Stokes est donc généralement la plus étudiée dans les spectres Raman.

La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés: nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines....etc.

Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

II. 3. 2. 2. Principe de fonctionnement d'un spectromètre Raman :

Un spectromètre Raman est constitué :

- d'une source de lumière monochromatique intense.
- d'un compartiment échantillon pour les études en mode macroscopique ou en mode microscopique.
- d'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman.
- d'un détecteur : monocanal (photomultiplicateur) ou multicanal.
- d'un ordinateur de pilotage.

Un faisceau de lumière monochromatique (une seule couleur, typiquement un faisceau laser) est focalisé sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille, en retour une lumière est diffusée puis recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur afin d'être analysée, son intensité est alors mesurée avec un détecteur (Figure II.8).

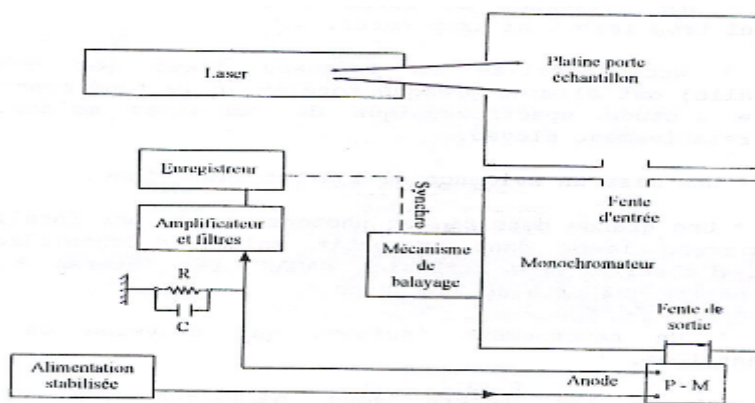


Figure II.8 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre Raman.

Les spectres μ -Raman ont été enregistrés sur un spectromètre de type BRUKER "Senterra" de l'université Frères Mentouri de Constantine 1, laboratoire de cristallographie, équipé d'un microscope optique Olympus BX 51 permettant l'observation et la mise au point précise du rayonnement laser sur l'échantillon, en utilisant soit un laser vert de longueur d'onde 532 nm, soit un laser proche IR de longueur d'onde 785 nm (Figure II.9).



Figure II.9 : Spectromètre Raman de l'université Frères Mentouri - Constantine 1.

II. 3. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB):

La microscopie électronique est un moyen non destructif d'investigation incontournable pour l'étude locale de la morphologie de l'échantillon à analyser.

Cette technique est basée sur l'interaction forte entre les électrons et la matière. Elle permet de savoir le mode de cristallisation, l'épaisseur ainsi que les tailles des cristallites qui forment l'échantillon.

II. 3. 3. 1. Principe de fonctionnement :

La figure II.10 montre le schéma de principe d'un MEB. Un faisceau d'électrons incident (primaires) très fin balaie point par point et ligne par ligne la surface de l'échantillon à analyser. Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant émission des rayons X, des électrons rétrodiffusés (énergie élevée) et des électrons secondaires (énergie faible). Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont utilisés pour élaborer des images de la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent de visualiser le contraste chimique de l'échantillon et les électrons secondaires le contraste topographique de la surface. Dans le MEB, les électrons secondaires, de basse énergie, sont transférés sous forme d'un signal vers un détecteur approprié afin de l'amplifier, puis le transmettre à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident [29].

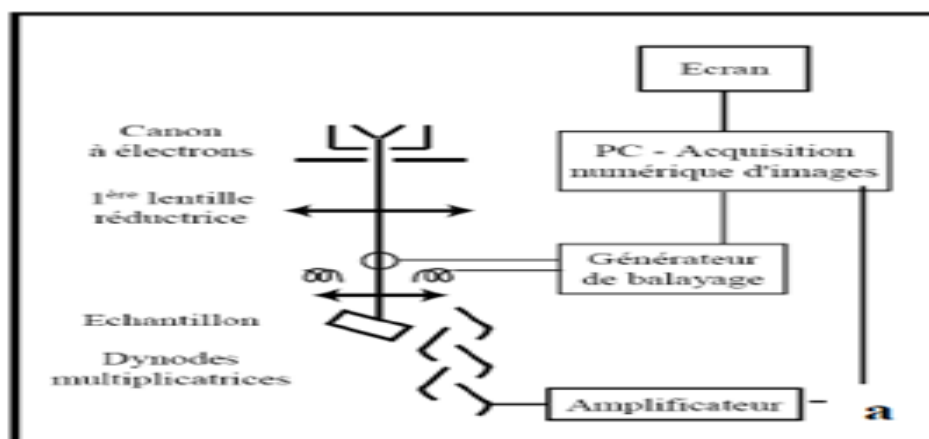


Figure II.10 : Schéma de principe d'un MEB.

Ainsi à chaque point d'impact correspond un signal électrique. Son intensité dépend à la fois de la nature et de la topographie de l'échantillon à ce point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée [29].

II. 3. 3. 2. Le dispositif expérimental :

La morphologie des dépôts dans le cadre de notre étude a été examinée avec un microscope électronique à balayage de type JSM-7800F, qui permet de travailler sur des échantillons non conducteurs sans traitement de métallisation, équipé d'un système EDAX (Figure II.11). La qualité des images obtenues dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Celui-ci doit être absolument propre.



Figure II.11 : Microscopie électronique à balayage de type JSM-7800F.

II. 3. 4. Microscopie à force atomique (AFM) :

La caractérisation par AFM est une méthode d'analyse de la topographie d'un échantillon, non destructive. Elle est complémentaire au MEB, permet d'avoir la rugosité de la surface analysée ainsi que la morphologie de la surface par une vue 3D.

II. 3. 4. 1. Principe de fonctionnement :

Le principe du microscope à force atomique l'AFM consiste à balayer ou à frotter la surface d'un échantillon, qui peut être conducteur ou non conducteur, par une pointe située au bout d'un levier flexible (Figure II.12).

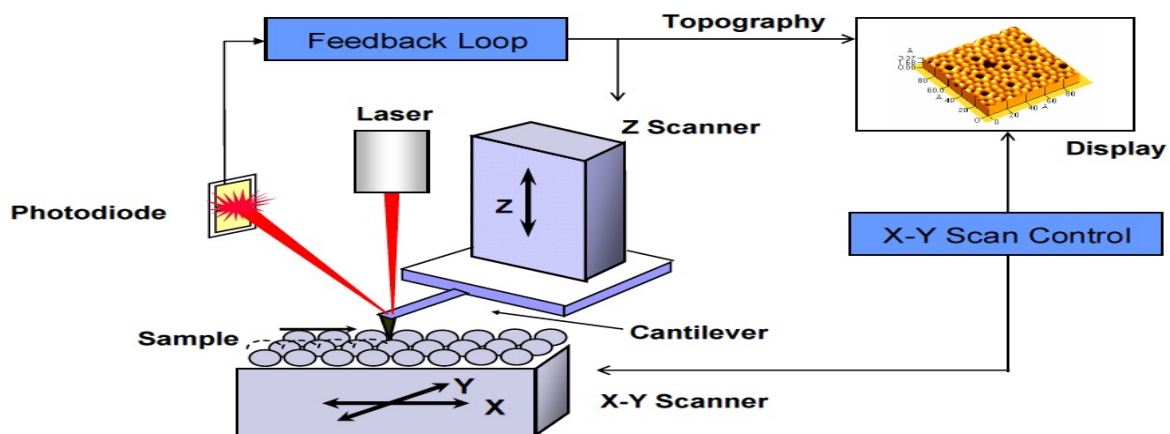


Figure II.12 : Schéma de principe d'un AFM.

Sous l'action de forces de types Van der Waals (électrostatique, magnétique, chimique ... etc), attractives ou répulsives, le système pointe-levier se déplace suivant les directions X, Y et Z, ainsi le levier peut être défléchi.

Cette déflexion est enregistrée à l'aide d'une diode laser et d'un détecteur. Le faisceau laser émergent de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photodétecteur, ce qui provoque un déplacement du faisceau réfléchi [30] (Figure II.12).

II. 3. 4. 2. Dispositif expérimental du AFM :

Le microscope à force atomique utilisé dans ce travail est de type (A.P.E-A100) du Laboratoire LCAM, université d'Oum El Bouaghi Version 13.2 (Figure III.13).



Figure II.13 : Photographie du microscope à force atomique de type A.P.E. Research-A100 de laboratoire LCAM, université d'oum El Bouaghi.

II. 3. 5. Spectroscopie de photoelectrons X (XPS) :

La spectrométrie photoélectron X (en anglais, X-ray Photoemission Spectrometry : XPS) est une méthode physique quantitative d'analyse chimique de surfaces (connu aussi sous « Electron Spectroscopy for Chemical Analysis » (ESCA).

Elle a été développée à partir des années cinquante par l'équipe du professeur K. Siegbahn. Ces travaux furent récompensés par le prix Nobel de physique en 1981. L'intérêt de la technique résulte de la variation des énergies de liaison des atomes photo-ionisés en fonction de leurs environnements chimiques.

Tous les éléments présents dans un échantillon peuvent être détectés sauf l'hydrogène et l'hélium, chaque élément est caractérisé par un spectre spécifique des niveaux de cœur [31, 32]. Ainsi, la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie permet l'identification de l'état chimique de chaque élément. D'autres analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur des pics et sur la surface sous les pics. L'analyse quantitative par XPS représente

l'étape la plus difficile dans l'étude des échantillons contenant plusieurs éléments chimiques, en raison des inconnus et des approximations supposées.

Aujourd'hui, cette spectrométrie s'est imposée comme un des outils principaux en analyse de surface, en raison de sa possibilité de déterminer [33] :

- Composition et concentration (en surface, profil en volume, aux interfaces).
- Nature des liaisons chimiques (degré d'oxydation, ionicité).
- Environnements atomique (ordre à courtes distances, modélisation).
- Hybridation des orbitales atomiques.
- Estimation de la densité d'états des O.A (au niveau de Fermi).
- Formule empirique des matériaux purs.
- Détermination des éléments de contamination en surface.
- Effets physico-chimiques d'une irradiation (e^- , Ar^+ , ...).

II. 3. 5. 1. Principe d'un XPS :

Comme le montre la figure II.14, lorsque les photons X d'un faisceau monochromatique d'énergie $h\nu$ (h étant la constante de Planck et ν la fréquence de la radiation) interagissant en profondeur avec la matière, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison E_L ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique. Il se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace dans le vide avec cette énergie E_0 ($E_0 = h\nu - E_L$).

Puis il atteint l'analyseur avec une énergie cinétique E_C égale à $(E_0 - \Phi_{sp})$. La constante Φ_{sp} est le travail de sortie du spectromètre, elle résulte de la différence de potentiel électrique entre l'échantillon et l'analyseur.

Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant, lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$:

$$h\nu = E_L + E_C + \Phi_{sp} \quad (\text{II.11})$$

Le spectre obtenu contient donc des pics représentant l'intensité des électrons en fonction de l'énergie de liaison.

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur : leur émission donne des pics XPS essentiellement caractéristiques de la

nature de l'atome; alors que l'information chimique (surtout le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence, cette dernière (correspondant aux domaine de l'UV/visible/proche IR en général) est faible devant celle des rayons X.

Puisque les photoélectrons sont atténués par le passage à travers la matière de l'échantillon lui-même, l'information obtenue provient de la surface de l'échantillon, avec une profondeur d'échantillonnage de l'ordre de 5-10 nm. Les liaisons chimiques auront évidemment un effet sur les énergies de liaison des orbitales de l'électron et provoquent un changement chimique observable sur l'énergie cinétique du photoélectron. Ces changements d'énergie peuvent être utilisés pour extraire l'information sur la nature chimique (telle que l'état d'oxydation atomique) de la surface de l'échantillon.

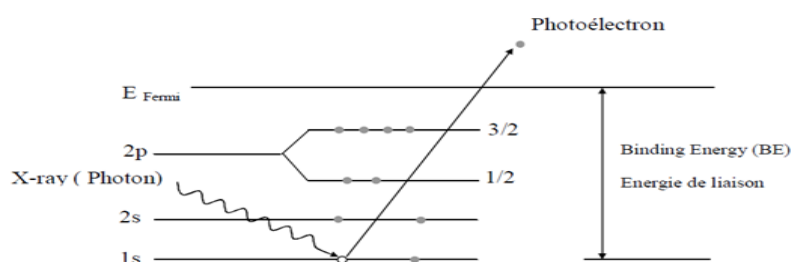


Figure II. 14 : Principe XPS [33].

II. 3. 5. 2. Principe de fonctionnement d'un spectromètre XPS :

La figure II.15, représente le principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectrons X. L'analyseur (4), qui permet une sélection en énergie des photoélectrons, est constitué de deux électrodes hémisphériques. La différence de potentiel entre ces deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage arriveront au détecteur. A la sortie de l'analyseur se trouve donc un détecteur multiplicateur (5) qui permet de créer des électrons secondaires.

Le spectromètre est couplé à un micro-ordinateur permettant l'acquisition et le traitement des données par un logiciel conçu pour cette tâche (6).

Communément, les sources de rayons X sont des cibles d'aluminium ou de magnésium bombardé par des électrons dont la désexcitation vers les seuils K donnent des photons d'énergie de 1253,6 eV et 1486,6 eV respectivement.

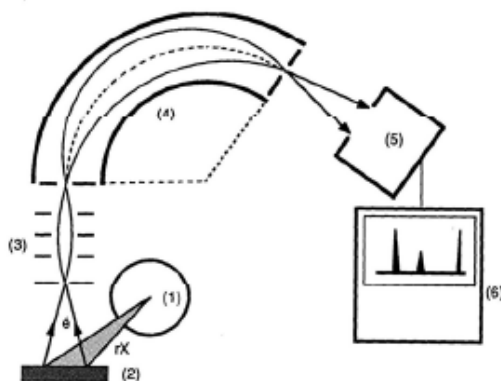


Figure II.15 : Schéma de principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectrons X.

- (1) Tube à rayons X, (2) Echantillon, (3) Système de focalisation électronique, (4) spectromètre, (5) Détecteurs à électrons, (6) Système d'acquisition et de traitement des données.

II. 3. 5. 3. Le dispositif expérimental XPS utilisé :

Les analyses par spectroscopie de photoélectrons (XPS) effectuée sur les échantillons ont été réalisées à l'institut des organisations technologiques à Izmir TURQUIE (İYTE). Les spectres ont été enregistrés par un spectromètre SPECS DLD3500 Phoibos.

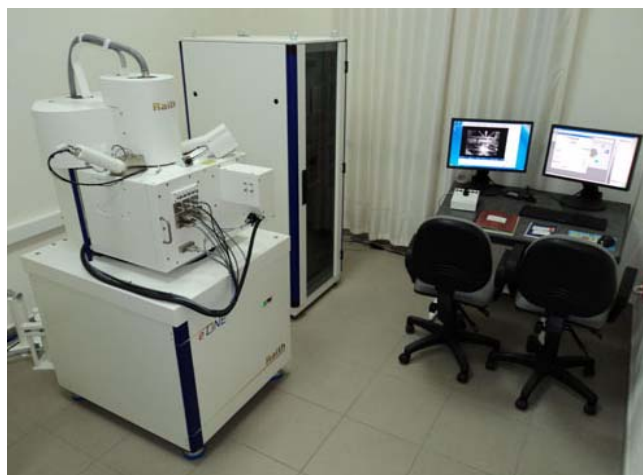


Figure II.16 : Photographie d'un spectromètre de photoélectrons (XPS) de l'institut des organisations technologiques à Izmir TURQUIE (İYTE).

II. 3. 6. La spectrophotométrie UV-visible [27] :

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons transparents. A titre d'exemple elle est fortement utilisée pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induit par la faible taille des cristallites.

A l'aide d'un spectromètre on peut mesurer la transmittance, le gap optique, l'énergie d'activation, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption ..., lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci, les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration du constituant de ce milieu. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

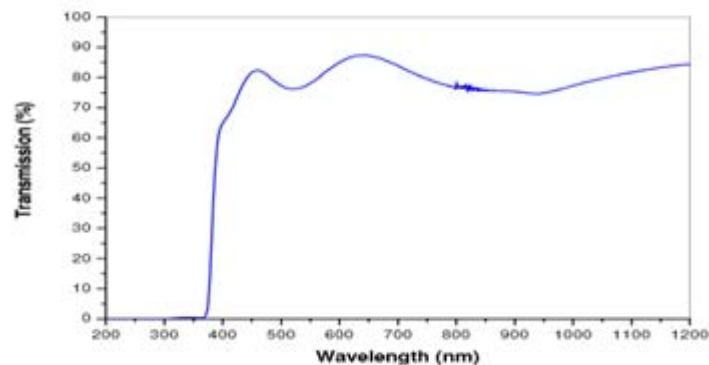


Figure II.17 : Spectre de la transmittance d'une couche mince de ZnO pur.

II. 3. 6. 1. Principe du fonctionnement :

La spectrophotométrie UV/visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans les longueurs d'onde comprises entre 200 et 1 200 nm (de l'UV jusqu'au proche infrarouge). L'absorption du rayonnement par les molécules est due au passage d'un électron du niveau électronique (orbite moléculaire) à un autre d'énergie supérieure (niveau excité) sous l'effet du rayonnement. Chaque chromophore se caractérise par un spectre de transmittance T (ratio entre l'intensité du faisceau transmis par un échantillon I et l'intensité initiale I_0) ou d'absorbance A qui vaut $\log(T)$.

Plus concrètement, un spectrophotomètre est constitué (Figure II.18) :

- d'une source lumineuse (une ou plusieurs lampes, selon la gamme spectrale).
- d'un système de sélection du faisceau (filtres, monochromateur à réseau).
- d'un compartiment où l'on installe l'échantillon.
- et d'un ou plusieurs détecteurs (photodiodes, photomultiplicateur).

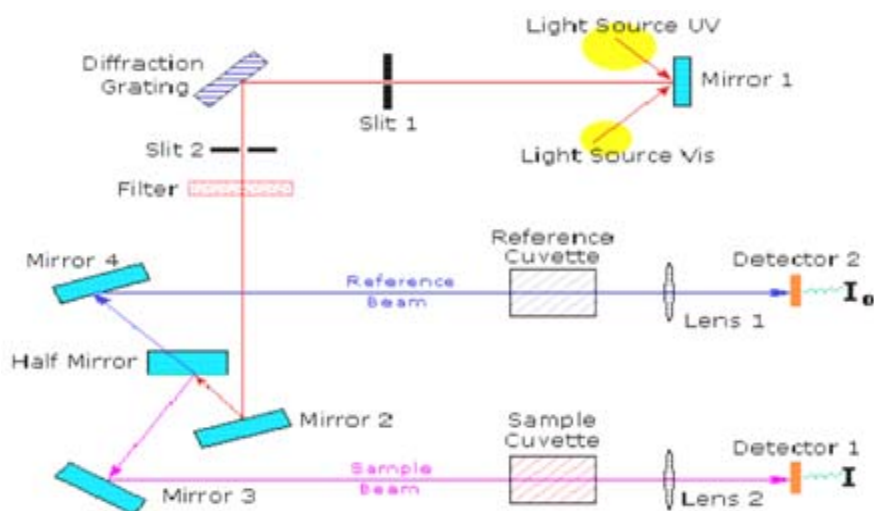


Figure II.18 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II. 3. 7. La photoluminescence (PL) :

La spectroscopie de luminescence consiste à mesurer principalement les spectres d'excitation et d'émission de luminescence.

II. 3. 7. 1. Principe :

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photo-luminescence), des rayons X (luminescence X), des particules α , β (radio-luminescence), des électrons accélérés (cathodo-luminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence) [34].

Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases: l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. L'excitation et l'émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse : la fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation (τ de l'ordre de 10^{-8} s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long (τ pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours).

Le schéma optique de l'appareil est illustré sur la figure II.19. La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente (beam splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur [34].

L'intensité du faisceau exciteur, nécessaire à la détermination du rendement quantique η , est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital. Des circuits électroniques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le

micro-ordinateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Winlab.

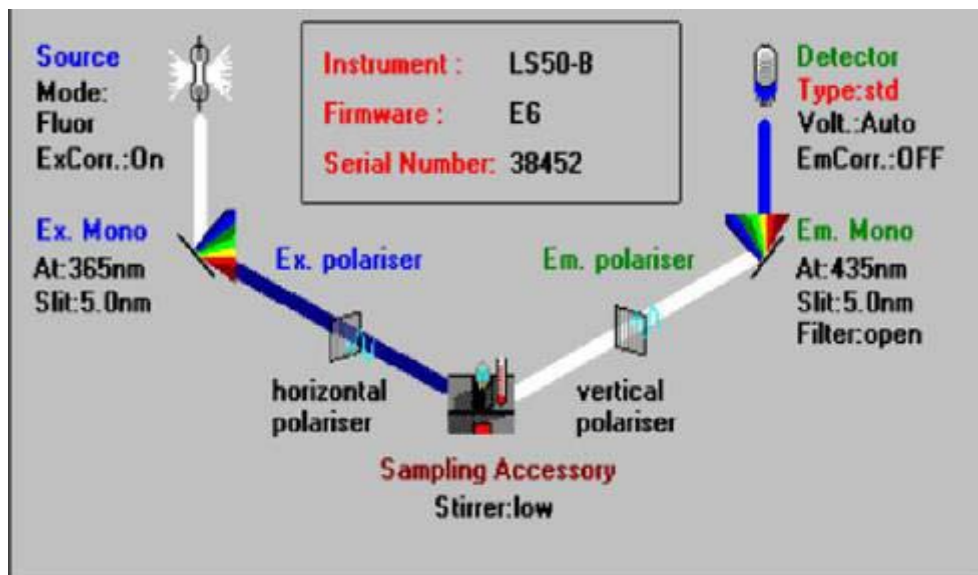


Figure II.19 : Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL Winlab.

Avant d'effectuer les mesures, les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage du spectre et le temps de réponse de l'appareillage sont ajuster. La résolution spectrale dépend de la largeur des fentes. Elle augmente lorsque la largeur des fentes diminue. Cependant, pour des fentes très étroites, une faible quantité d'énergie atteint le photomultiplicateur et le bruit peut altérer la qualité spectrale.

II. 3. 7. 2. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence :

Le spectre d'émission (ou spectre de luminescence) représente la variation de l'intensité de l'émission (contenue dans un intervalle unitaire de longueur d'onde) en fonction de la longueur d'onde de cette émission. Lors de la mesure de ce spectre, la longueur d'onde du rayonnement excitateur doit être fixe. Pour mesurer le spectre d'émission, on commence par fixer la longueur d'onde excitatrice désirée à l'aide du monochromateur d'excitation et on effectue un balayage dans le domaine spectral qui nous intéresse au moyen du monochromateur d'émission. On mesure le spectre d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission et en effectuant un balayage à l'aide du monochromateur d'excitation. L'appareil

utilisé permet de couvrir un domaine spectral large s'étendant de 200 nm à 900 nm. Le logiciel de fonctionnement de l'appareil permet de régler de nombreux paramètres intervenant lors des mesures: la vitesse de balayage, les largeurs des fentes des monochromateurs (2,5, 5, 10 nm) et la tension du photomultiplicateur... etc. Ce spectromètre est doté d'un accessoire qui nous a permis de mesurer les spectres de luminescence d'échantillons de formes diverses (poudres, monocristallin, couches minces) [34].

II. 3. 7. 3. Le dispositif expérimental utilisé :

Ces mesures ont été faites à l'aide du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B (figure II.20), piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL WinLab. Nous avons effectué nos expériences au département de laser du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

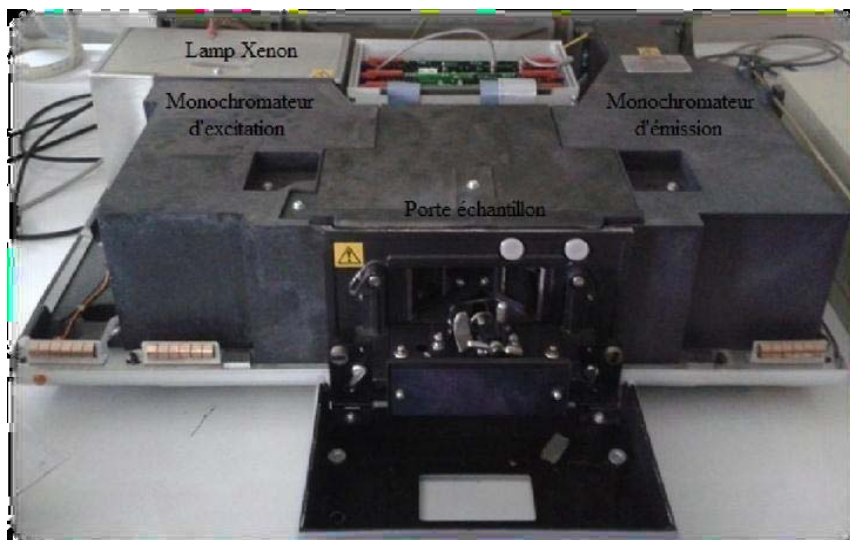


Figure II.20 : Photographie du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B.

II. 4. Conclusion :

Au cours de ce chapitre nous avons donné un aperçu sur la méthode utilisée pour l'élaboration des couches minces: la méthode sol-gel à cause des multiples avantages qu'elle présente.

Dans une seconde partie, nous avons exposé les différentes techniques utilisées pour caractériser les échantillons élaborées.

II. 5. Références bibliographiques :

- [1] M. Ebelmen. Chimie sur une production artificielle de silice diaphane. *Compt. Rendus Acad. Sci. Fr.* **21** (1845), 502-505.
- [2] M. Ebelmen. Sur les éthers siliciques. *Compt. Rendus Acad. Sci. Fr.* **19** (1844), 398.
- [3] J. Phalippou. From gel to glass. *Compt. Rendus Chimie*, **5** (2002), 855-863.
- [4] H. Derthuis, P. Colomban, J. P. Boilot, G. Velasco. . *Ceramic Powders*. ed. P. Vincenzi, Elsevier, Amsterdam (1983), 575.
- [5] C. J. Brinker, G. W. Sherrer. *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989.
- [6] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, S. Doeuff. The chemistry of the sol-gel process. *Solid State Ionics*. **27** (1988), 189-194.
- [7] H. Cattet, Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon, 1997.
- [8] E. R. Pohl, F. D. Osterholtz. *Molecular Characterisation of Composites Interfaces*, New York, 1985.
- [9] F. Flory, L. Escoubas. Optical properties of nanostructured thin films. *Quantum Electr.* **28** (2004), 89.
- [10] O. Guise, J. T. Yates, Jr. and J. Levy, J. Ahner, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom. Patterning of sub-10-nm Ge islands on Si (100) by directed self-assembly. *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005), 171902.
- [11] F. Sánchez, G. Herranz, I.C. Infante, J. Fontcuberta, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela. Critical effects of substrate terraces and steps morphology on the growth mode of epitaxial SrRuO₃ films. *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004), 1981-1983.
- [12] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, C. S. Ashley. Sol-Gel Thin Film Formation. *J. Ceram.Soc. Japan.* **99** (1991), 862-877.
- [13] D. Meyerhofer. Characteristics of resist films produced by spinning. *J. Appl. Phys.* **49** (1978), 3993-3997.
- [14] D. W. Palmers, edition Mir (2000).
- [15] L. D. Landau, B. V. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physico-chimica USSR.* **17** (1942), 42-54.
- [16] C. J. Brinker, A. J. Hurd. Fundamentals of sol-gel dip-coating . *Thin solid films.* **4** (1994), 1231.

- [17] L. C. Klein, editeur. Sol-gel optics: Processing and applications. Kluxer Academic Publishers, London, (1994).
- [18] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, et W. L. Wilkinson. Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface. *Chem. Eng. Sci.* **29** (1974), 389-396.
- [19] A. F. Michels, T. Manegotto, et F. Horowitz. Interferometric monitoring of dip coating. *Appl. Opt.* **43** (2004), 820-823.
- [20] Dossier Technique Sol-Gel Technologie et www.solgel.com.
- [21] H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano, K. Katamaya. Crack-free, thick ceramic coating films via non-repetitive dip-coating using polyvinylpyrrolidone as stress-relaxing agent. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* **19** (2000), 205.
- [22] A. Mehner, W. Datchary, N. Bleil and H. W. Zoch. The influence of processing on crack formation, microstructure, density and hardness of sol-gel derived zirconia films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* **36** (2005), 25.
- [23] C. Gallet, Y. Bertaud, M. Lerbs, M. Kermarrec, C. Zeller, « La lettre de l'agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux ».
- [24] B. Y. Ahn, S. I. Seok, S. I. Hong, J. S. Oh, H. K. Jung, W. J. Chung. Optical properties of organic/inorganic nanocomposite sol-gel films containing LaPO₄: Er, Yb nanocrystals. *Optical Materials.* **28** (2006), 374.
- [25] R.Ondo-Ndong, F.Pascal-Delannoy, A.Boyer, A.Giani, A.foucaran; Materials Science and Engineering B97 (2003) 68-73.
- [26] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, *J.Phys.D Appl.Phys*;31(1998).
- [27] Hannane Benelmadjat, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes pures et dopés, thèse de doctorat, Université mentouri-constantine, 2011.
- L. E. Alexander, H. P. Kluy, "X. R. Diffraction procédures", 2nd Ed., NewYork, (1974).
- [28] A. A. Demidenko, A. A. Dunaev, S. N. Kolesnikova and I. A. Mironov : *Vysokochist. Veshchestva* 1, 103-109 (1991).
- [29] E. Viccaro, « pratique de la microscopie électronique à balayage », les éditions de physique, A1 (1985).
- [30] S. DECOSSAS, Thèse ESRF. Grenoble 1-Joseph Fourier, U.F.R de physique (2001).
- [31] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder. Handbook of the X-ray photoelectron spectroscopy, Eden Prairie, (1978).

- [32] P. Bagus, F. Illas, G. Paccioni, and F. Parmigiani. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* (1999), 100, 215.
- [33] Nadjat Aklouche, *preparation et etude des composes cordierite et anorthite*, thèse doctorat en sciences en physique, universite mentouri constantine, 2009.
- [34] B. RAHAL «Elaboration et Caractérisation des Couches minces du Semi-conducteur ZnO pures et dopées par le Cadmium», Thèse de Doctorat, Université Freres Mentouri-Constantine1(2017).

Chapitre III :
Elaboration et caractérisations
des couches minces de ZnO
non dopée et dopées
par voie sol-gel

III. 1. Introduction :

Généralement, l'élaboration d'un matériau de bonne qualité et la maîtrise de ses propriétés structurales, morphologiques et optiques est un défi de grande importance. Une bonne maîtrise des procédés expérimentaux permet de modifier les propriétés physiques du matériau en fonction du besoin imposé par le type d'application.

Dans ce chapitre, nous allons présenter la solution utilisée pour l'élaboration des couches minces de ZnO non dopée puis dopées par différentes concentrations d'indium (0,5, 1, 3, 5 et 10% en poids) par la méthode Sol-gel, et déposées via la technique dip-coating, sur des substrats en verre, suivie par les résultats des différentes caractérisations employées.

III. 2. Elaboration des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium par voie Sol-gel :

La préparation des solutions de départ, nécessite l'utilisation de plusieurs éléments chimiques: un précurseur, un solvant et un catalyseur. Ces éléments chimiques, ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques sont illustrés dans le tableau III.1.

La solution sol-gel de ZnO non dopée a été préparée par la dissolution de l'acétate de zinc dihydraté dans 30ml de 2-méthoxy-éthanol. On obtient une solution blanchâtre, après ajout du mono éthanol-amine goutte à goutte, elle devient transparente, après agitation de celle-ci à 60°C pendant 1h, elle est prête pour le dépôt.

Le dépôt des couches a été fait par dip-coating sur des substrats en verre avec une vitesse de tirage constante (4,6mm/min). Les couches ainsi obtenues ont subi un séchage à 100°C pendant 10min. A la fin du dépôt, on fait un recuit à 500°C pendant 2h. Pour le dopage, on a ajouté le chlorure d'indium (InCl_3) avec des pourcentages massiques (0,5, 1, 3, 5 et 10%) à la solution mère, et nous avons noté les couches obtenues ($\text{In}_{0,5}$, In_1 , In_3 , In_5 et $\text{In}_{10\%}$) [1].

Tableau III.1 : Les propriétés physiques et chimiques du solvant (2-méthoxy-éthanol) utilisé dans la solution sol-gel.

Dopant	Stabilisateur ou additif	Solvant	précurseur du Zn	Role	Propriétés physiques et chimiques									
					Formule	Forme	Couleur	Point de fusion	Masse molaire	Densité à 20 °C:	Solubilité dans l'eau à 20 °C:	T° <u>ébullition</u>		
chlorure d'indium	Monoéthanolamine (MEA):	2-méthoxy-éthanol	Acétate de Zinc dihydraté											
InCl ₃	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	C ₃ H ₈ O ₂	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2 H ₂ O											
poudre	Liquide	Liquide	poudre											
Incolore à blanc	Incolore à jaune	incolore	Blanche											
586 °C	-	-86°C	237 °C											
221,177 g/mol	61,08 g/mol	76,0944 g/mol	219,49 g/mol											
3,46g/cm ³	1,01 g/cm ³	0,97g/cm ³	1,74 g/cm ³											
661 g/l	-	-	430 g/l											
800 °C	170 °C	124 °C	-											

III. 3. Caractérisations structurales des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel :

L'étude structurale a été réalisée par diffraction des RX, μ -Raman, suivie par la caractérisation morphologique qui a été établie par MEB, EDX, AFM et XPS. Alors que l'étude optique a été faite par UV-Visible et photoluminescence (PL).

III. 3. 1. Diffraction des RX des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel :

La figure III.1.a représente le spectre DRX de la couche mince ZnO non dopée et déposée sur un substrat en verre. On observe des pics situés à $31,55^\circ$, $34,22^\circ$, $36,06^\circ$, $47,39^\circ$, $56,42^\circ$, $62,70^\circ$ et $67,75^\circ$ correspondant respectivement aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) relatifs au ZnO de structure wurtzite (Figure III.1.b).

On remarque que le pic le plus intense est celui du plan (002). Alors que le pic le plus intense du ZnO de structure wurtzite est le (101) (Fiche JCPDS numéro 36-1451). Donc la couche présente une orientation préférentielle selon le plan (002). Ce résultat est en accord avec la littérature [2].

On constate que les pics présentent des élargissements, ce qui laisse penser que les cristallites formant la couche sont de taille nanométrique.

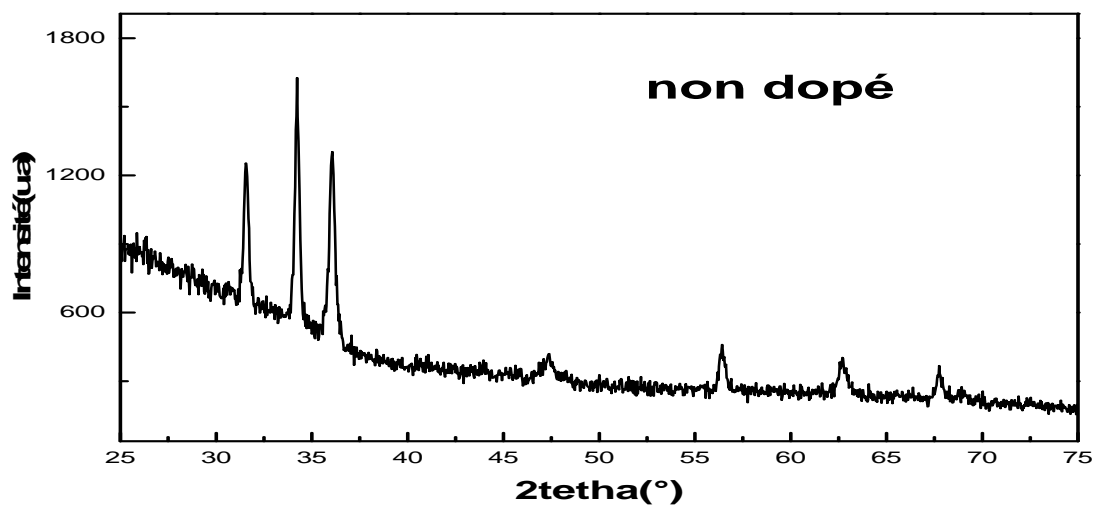


Figure III.1.a : Diagramme DRX du film mince de ZnO non dopé et élaboré par voie sol-gel.

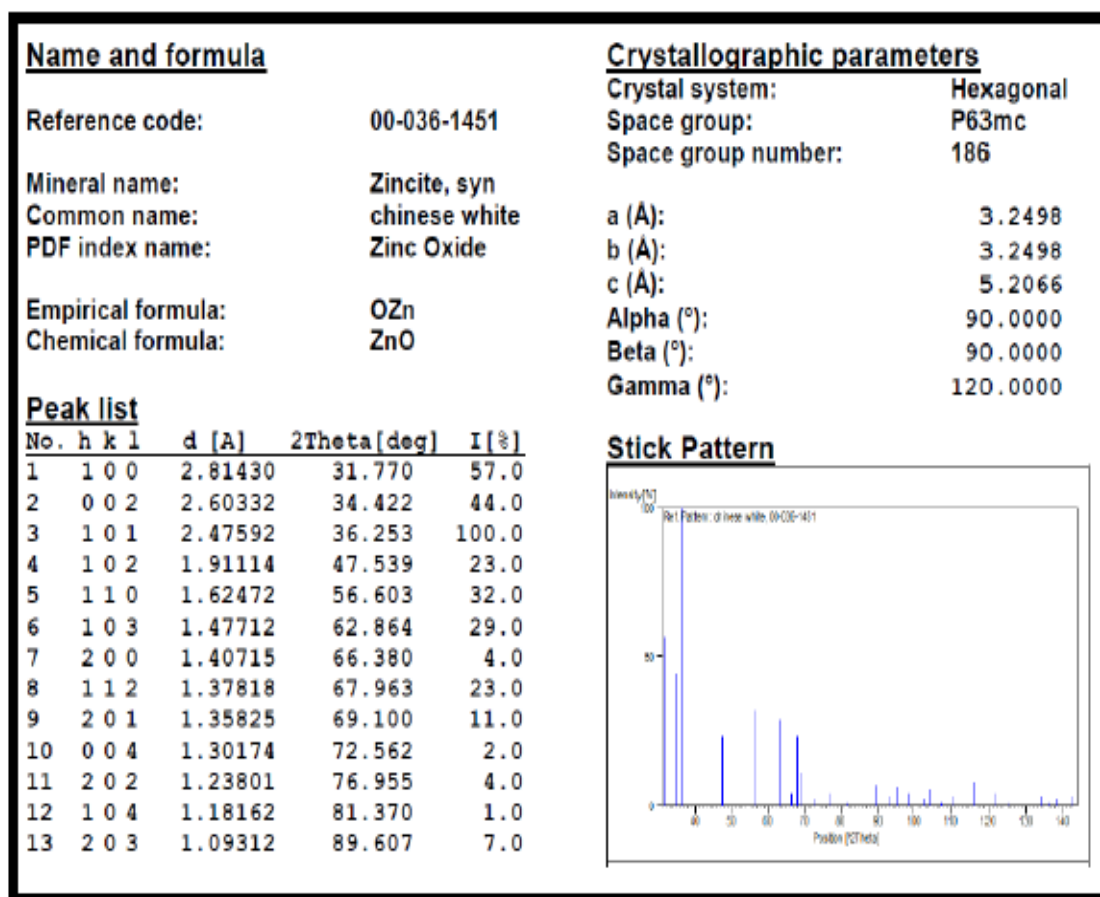


Figure III.1.b : Fiche JCPDS numéro 36-1451 [3].

Tandis que pour les diagrammes DRX des films minces ZnO dopés avec différents pourcentages d'indium (0,5, 1, 3 et 5%), qui sont représentés dans la figure III.2, le pic correspondant au plan (002) est présent avec des positions variantes (Tableau III.2), ce shift dans les positions est dû probablement à l'effet de contraintes existantes dans ces films.

Les films ZnO ayant une teneur en indium de 0,5 et 3% massique, dont les pics situés à $34,42^\circ$ et $34,43^\circ$ respectivement, possèdent les pics les plus intenses.

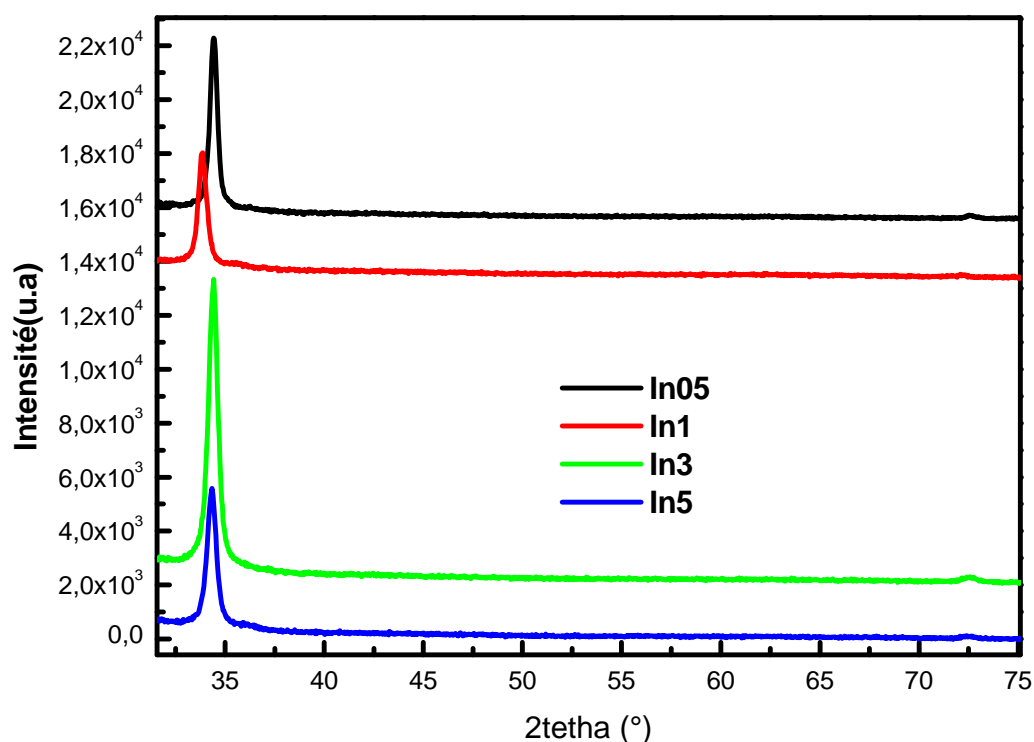


Figure III.2 : Diagrammes DRX des couches minces de ZnO dopées Indium (0,5, 1, 3, et 5%), préparées par voie sol-gel.

En ce qui concerne le film ZnO avec le pourcentage 10% d'indium, son diagramme DRX est présenté sur la figure III.3, où on constate une diminution remarquable dans l'intensité du pic (002), ce qui signifie une dégradation de la qualité cristalline de cette couche. La même observation a été rapportée par S. Benzitouni et al [3] pour des films minces ZnO dopés avec des pourcentages élevés d'indium.

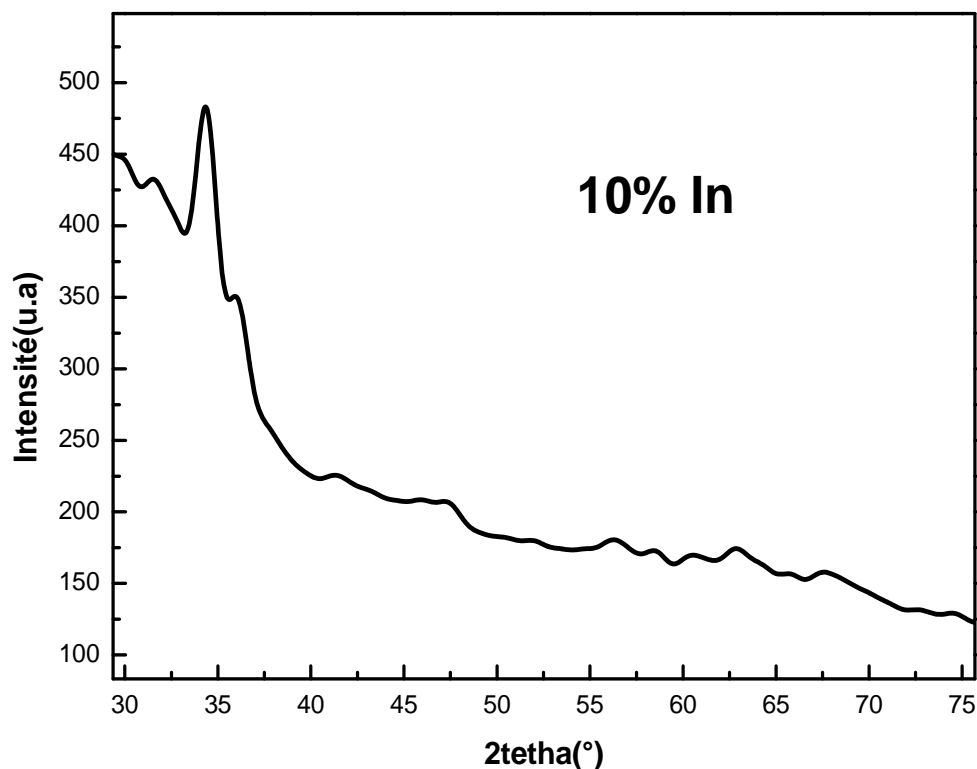


Figure III.3 : Diagramme DRX de la couche mince de ZnO dopée avec 10% d'indium, préparée par voie sol-gel.

Aucun pic relatif à l'indium ou importe quel composé contenant l'indium n'est présent dans les spectres DRX des films ZnO dopés indium. La même conclusion a été rapportée par A. Hafdallah et al pour des films mince ZnO dopés indium et déposés par spray ultrasonique [4].

Nous avons estimé les tailles des cristallites en utilisant la relation de Debye-Scherrer [5]:

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad \text{(III.1)}$$

Où:

D : la taille des cristallites en nm.

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

β : la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction en radian.

θ : l'angle de diffraction de bragg de chaque pic de diffraction.

Cette estimation nous a permis de constater le caractère nanométrique des cristallites, la taille décroît de 37.95nm pour le film ZnO non dopé à 11.95nm pour la couche ZnO dopée avec 10% d'indium (pour le plan (002)).

Cette taille nanométrique, est responsable de l'élargissement des pics de diffraction, qui causent l'augmentation des valeurs des largeurs à mi-hauteur (FWHM) rapportées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Variation des tailles des cristallites des couches minces ZnO non dopée et dopées indium, déposées par voie sol-gel.

	hkl	2 Θ	FWHM (°)	d_{hkl}	D(nm)
0wt% In	100	31,570	0,233	2,83	35,43
	002	34,230	0,219	2,61	37,95
	101	36,056	0,2607	2,48	32,04
0.5wt% In	002	34,422	0,3554	2,60	23,40
	004	72,614	0,551	1,30	17,89
1wt% In	002	33,855	0,4668	2,64	17,78
	004	72,161	0,5023	1,30	19,56
3wt% In	002	34,393	0,5160	2,60	16,11
	004	72,515	0,6737	1,30	14,62
5wt% In	002	34,319	0,5095	2,61	16,01
	004	72,431	0,8533	1,30	11,53
10wt% In	002	34,346	0,6958	2,60	11,95

La taille des cristallites a diminué avec une teneur croissante en indium, indiquant une détérioration de la qualité cristalline des films, qui peut être due à la formation des contraintes suite à la différence de taille ionique entre le zinc ($r_{Zn}^{+2} = 0,074\text{nm}$) et l'indium ($r_{In}^{+3} = 0,081\text{nm}$), et la ségrégation des atomes insolubles du dopant dans les limites des grains inhibent la croissance de ZnO [6].

Pour avoir plus d'informations sur ces échantillons, on a déterminé les contraintes σ (GPa), en utilisant les équations suivantes [7] :

$$\sigma = \left[2 c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12}) c_{33}^{\text{film}}}{c_{13}} \right] e_{ZZ} \quad (\text{III.2})$$

Avec:

$$c_{33}^{\text{film}} = \frac{0,99 c_{33}^{\text{cristal}}}{(1 - e_{ZZ})^4} \quad (\text{III.3})$$

Et:

$$e_{ZZ} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (\text{III.4})$$

Où : C_{ij} sont les constantes élastiques de ZnO dont les valeurs sont:

$C_{11}= 209,7\text{GPa}$; $C_{12}=121,1\text{GPa}$; $C_{13}=105,1\text{GPa}$; $C_{33}=210,9\text{GPa}$ et $C_0=5,2066\text{\AA}$.

Les différents résultats sont rapportés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Variation des paramètres de maille et des contraintes des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium et déposées par voie sol-gel.

Taux de dopage	0%	0,5%	1%	3%	5%	10%
2Θ (002)	34,230	34,422	33,855	34,393	34,319	34,346
$\text{Sin}(\Theta)$	0,2942	0,2958	0,2911	0,2956	0,2950	0,2952
d_{002}	2,61747	2,60331	2,64560	2,60544	2,61089	2,60888
$c(\text{A}^\circ)$	5,23494	5,206632	5,29121	5,21088	5,22178	5,21776
e_{zz}	-0,002573	-0,000633	-0,016251	-0,000823	-0,002916	-0,002143
C_{33}^{film}	206,6553	208,7857	195,7521	208,1042	206,3726	207,0102
σ (GPa)	+1,133034	+0,002787	+6,597015	+0,366488	+1,281518	+0,946122

On remarque dans la figure III.4, que le paramètre de maille $c(\text{\AA})$ change avec l'augmentation du dopage, il augmente quand les contraintes σ exercées sur les cristallites de ZnO sont décroissantes, puis il diminue lorsque elles sont croissantes.

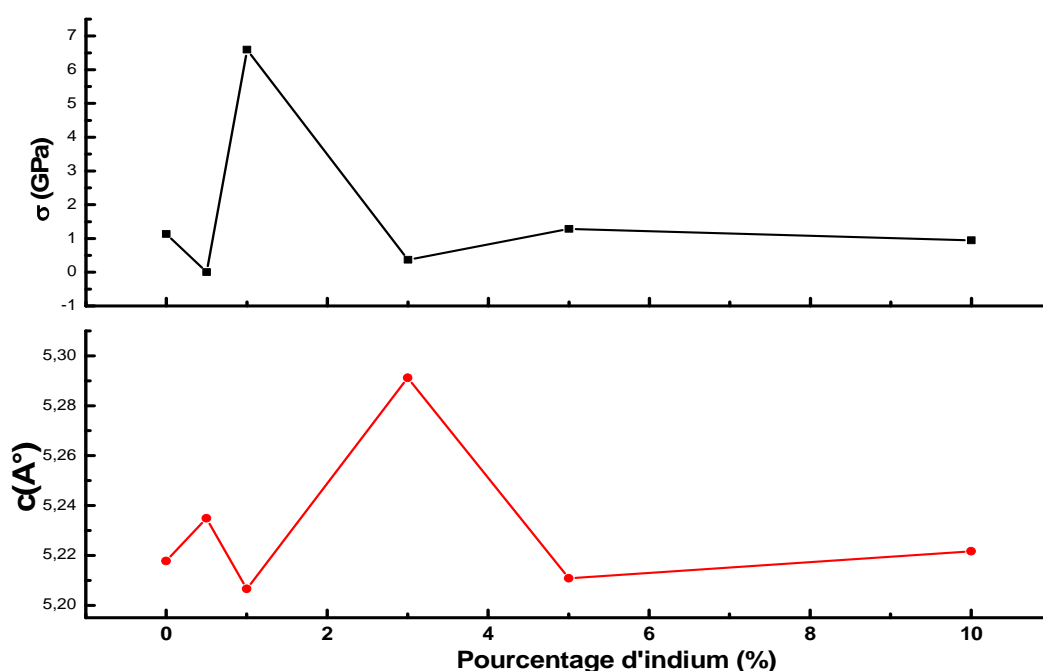


Figure III.4 : L'évolution du paramètre de maille c et des contraintes des couches minces ZnO déposées par voie sol-gel en fonction du taux de dopage d'indium.

III. 3. 2. Raman des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel :

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman, qui est un outil sensible pour étudier la structure microscopique, détecter les phases secondaires si elles existent et explorer l'influence de l'impureté de dopage.

Selon la théorie des groupes, La structure wurtzite hexagonal ZnO appartient au groupe spatial $C_{6v}^4(P6_3mc)$. Les phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin sont $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Parmi ceux-ci, les modes $2B_1$ sont à la fois infrarouges et Raman inactifs (modes silencieux), ils ont deux fréquences: B_1 (haut) et B_1 (faible) [8].

Les A1 et E1 sont des modes polaires et sont à la fois infrarouges et Raman actifs, ils sont divisés en optiques transversales (TO) et longitudinales (LO) phonons, tandis que les modes E2 sont non polaires et ont deux fréquences: E2(High) est attribué aux vibrations des oxygènes et E2(Low) est assimilé aux vibrations du sous réseau de zinc lourd; les deux sont actifs Raman. Chaque mode de vibration active correspond à une bande dans le spectre Raman (tableau III.4), et l'intensité de la bande dépend de la section transversale de diffusion du mode correspondant [9-11].

Tableau III.4 : Les fréquences des principaux modes de vibration dans le ZnO massif

les modes optiques du ZnO [9]		Les fréquences (cm ⁻¹)
premier ordre	E2 (low)	101
	A1 (TO)	380
	E1 (TO)	407
	E2 (high)	437
	A1 (LO)	574
	E1(LO)	583
second ordre	E2(high)-E2(low)	332
	LA+TO	790
	A1T	1150

La figure III.5 montre les spectres de diffusion Raman des couches minces ZnO non dopée et dopées avec 0,5 et 1% d'indium observés à température ambiante dans la plage de 120 à 1400cm⁻¹.

Nous avons observé sur ces spectres de diffusion Raman, trois pics les plus intenses situés à 560, 788 et 1088cm⁻¹, correspondant aux modes A1(LO), LA+TO et A1T respectivement, qui sont des modes Raman-actif du wurtzite hexagonal ZnO [9], et qui sont causés par les impuretés et les défauts de formation tels que les lacunes d'oxygène ou les porteurs libres [12].

Un autre pic d'intensité faible a été observé pour les couches dopées, situé à environ 380cm⁻¹, qui peut être attribué au mode vibrationnel ν_2 de la structure cubique de l'oxyde d'indium In₂O₃ [13].

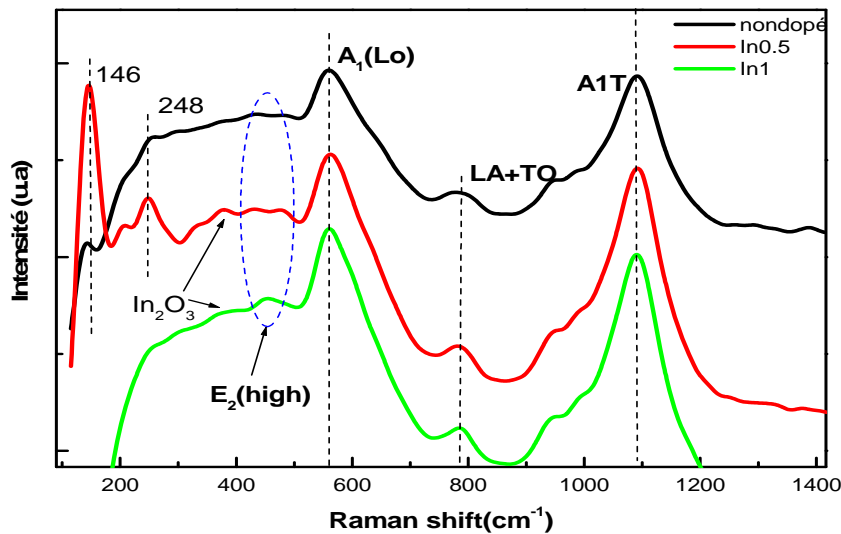


Figure III.5 : Spectres Raman des films minces de ZnO non dopé et dopés avec 0,5 et 1% d'indium préparés par voie sol-gel.

La figure III.6 représente les spectres de diffusion Raman des couches minces de ZnO dopées avec 3, 5 et 10% d'indium observés à température ambiante sur la plage de 350 à 1800 cm^{-1} .

Nous avons observé que tous ces spectres de diffusion Raman, présentent un pic autour de 439 cm^{-1} dû au mode de vibration E2 (High), qui est rattaché à la vibration du sous réseau d'atomes d'oxygène dans le cristal du ZnO. Ce mode de vibration est observé dans le cas du ZnO massif à 437 cm^{-1} [9] ce qui nous amène à noter qu'il y a des contraintes résiduelles dans nos échantillons.

D'autre part, l'intensité de ce pic reflète la qualité de cristallisation des films minces ZnO dopés dans la structure wurtzite hexagonale, et comme le spectre Raman de ZnO dopé avec 10% d'indium possède le pic E2(high) le plus faible par rapport aux autres spectres, ceci confirme les résultats de l'analyse DRX.

Nous avons aussi observé, trois pics intenses situés à 578, 786 et 1095 cm^{-1} , correspondant aux modes E1(LO), LA+TO et A1T respectivement, qui sont des modes Raman-actif du wurtzite hexagonal ZnO [11] associés à des désordres structuraux, qui sont probablement causés par les impuretés et les défauts de formation tels que les lacunes d'oxygène (V_O), les atomes du zinc en position interstitiel et les porteurs libres [14].

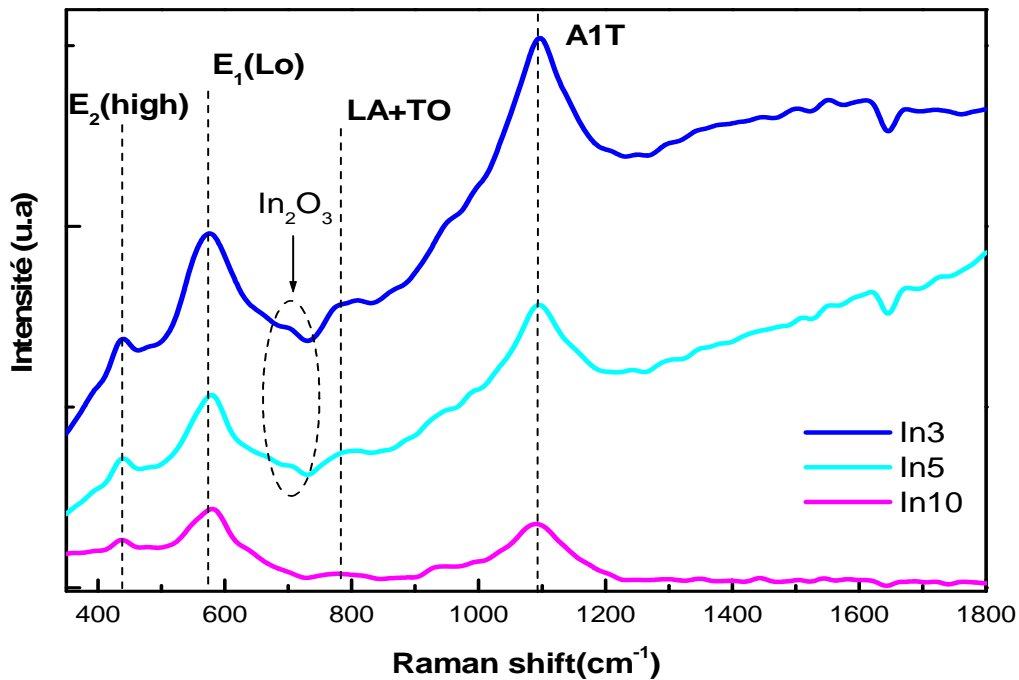


Figure III.6 : Spectres Raman des films minces de ZnO dopés avec 3, 5 et 10% d'Indium préparés par voie sol-gel.

Autre pic d'intensité faible a été observé pour les couches dopées 3 et 5%, situé à 701cm^{-1} , qui peut être attribué au mode vibrationnel ν_6 de la structure cubique de l'oxyde d'indium In_2O_3 [9].

III. 4. Caractérisations morphologiques des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel :

III. 4. 1. Microscopie électronique à balayage des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel :

Les figures III.7 (a-f) montrent les images MEB présent sur les couches de ZnO dopées avec différentes concentrations d'indium (0, 0,5, 1, 3, 5 et 10%) et avec différents agrandissements (20, 2 et $1\mu\text{m}$). Généralement, Nous remarquons que les surfaces des couches sont formées à partir des fibres avec une structure de type ganglion. Les fibres sont

formées par des nanoparticules dont les tailles de cristallites sont très petites et difficilement visible, et les tailles de ces fibres changent avec le pourcentage d'indium. Les images de microscopie électronique à balayage confirment également que les films minces ZnO dopés indium sont des nanomatériaux, qui est en accord avec les mesures DRX. Des images assez similaires sont observées par B. Rahal pour des couches minces ZnO préparées par voie sol-gel [15].

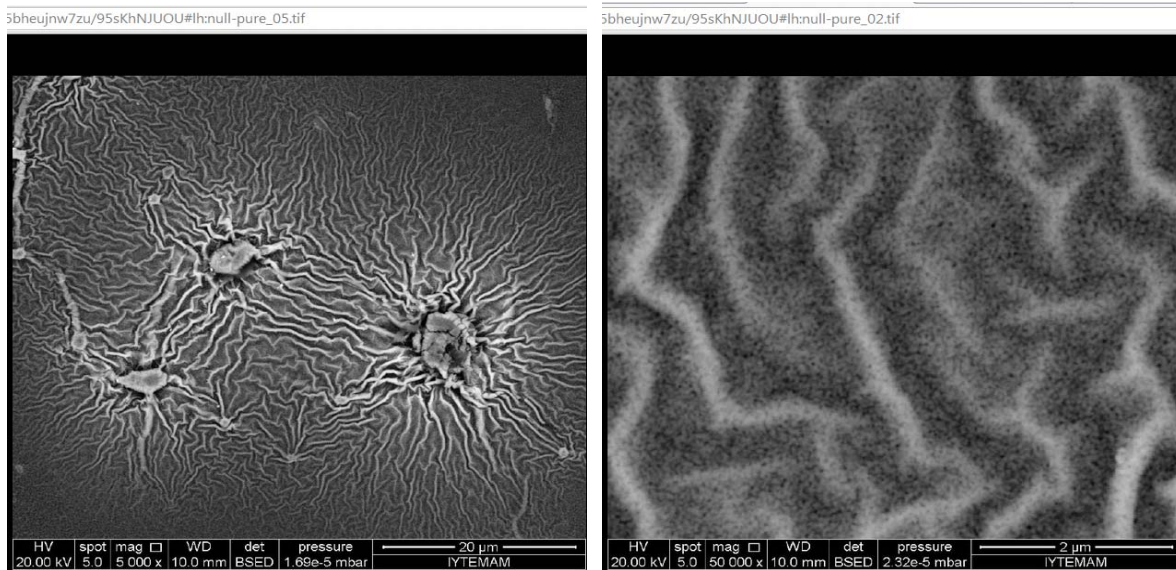


Figure III.7.a : Les images MEB de la couche ZnO non dopée.

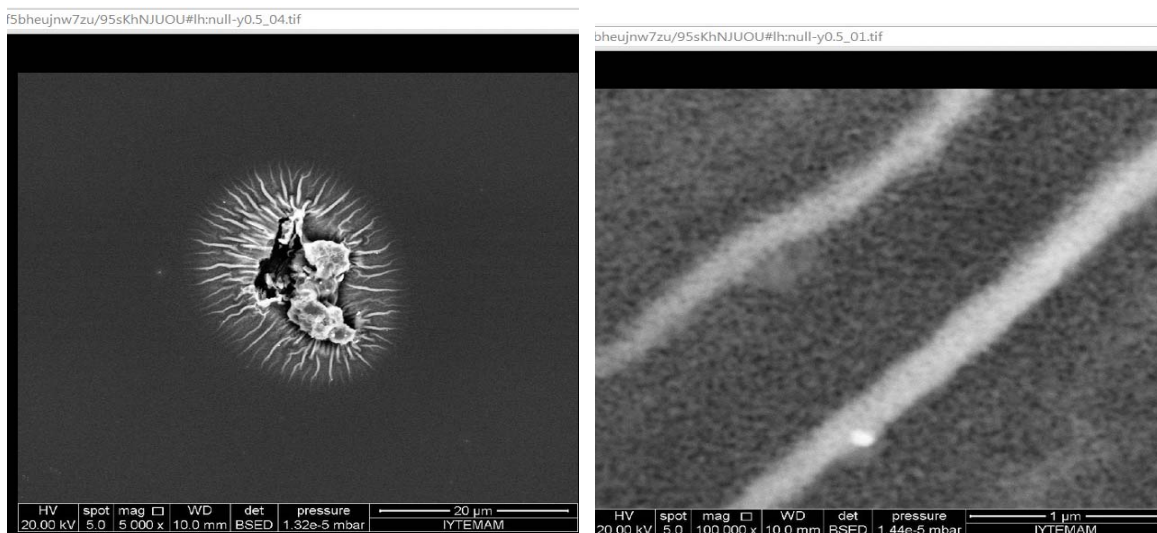


Figure III.7.b : Les images MEB de la couche ZnO dopée avec 0,5% d'indium.

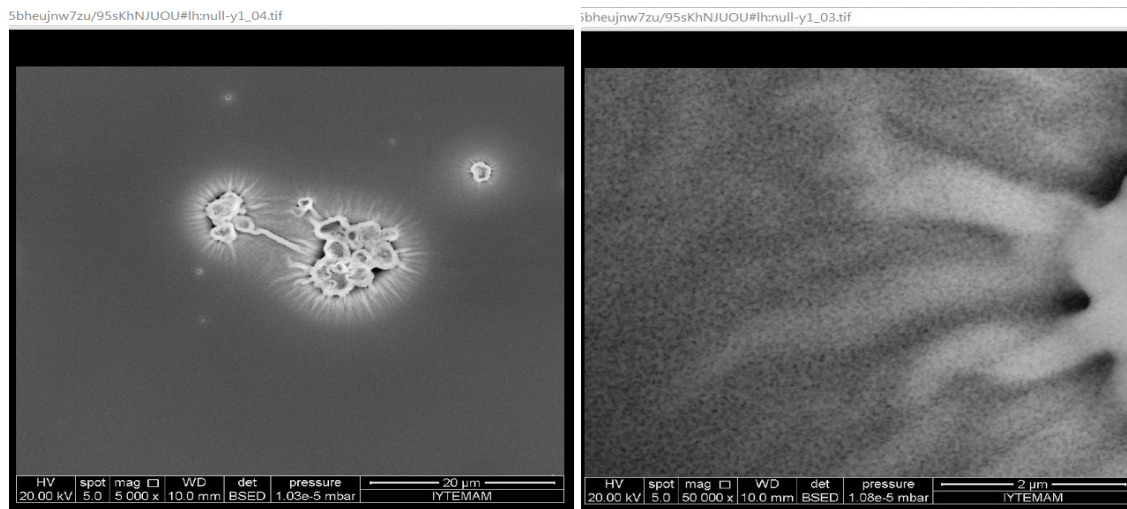


Figure III.7.c : Les images MEB de la couche ZnO dopée avec 1% d'indium.

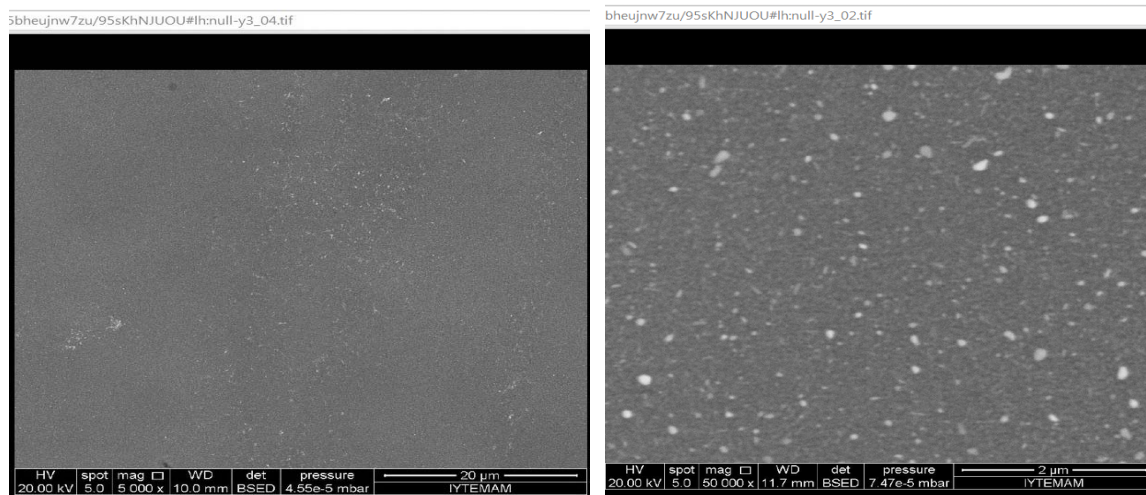


Figure III.7.d : Les images MEB de la couche ZnO dopée avec 3% d'indium.

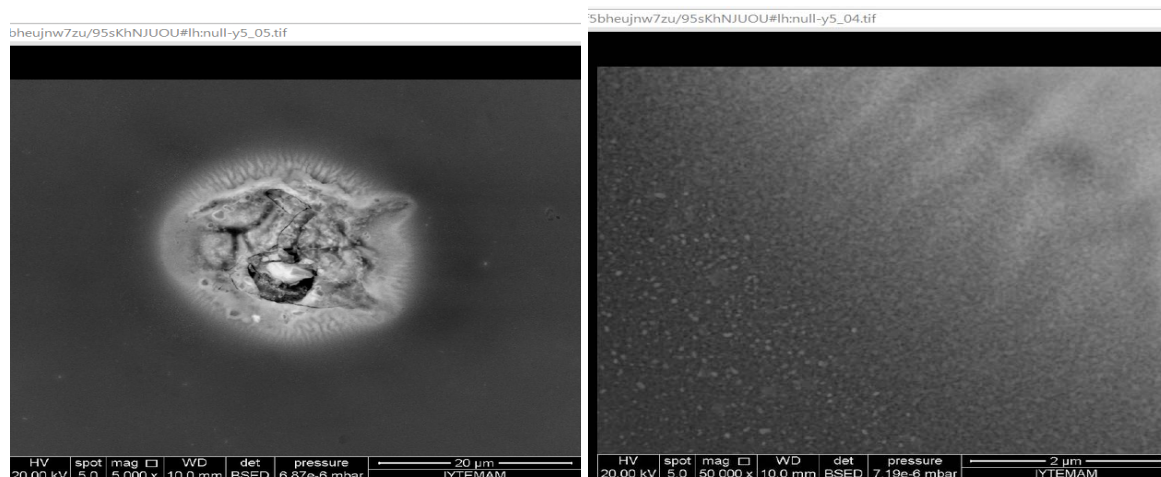


Figure III.7.e : Les images MEB de la couche ZnO dopée avec 5% d'indium.

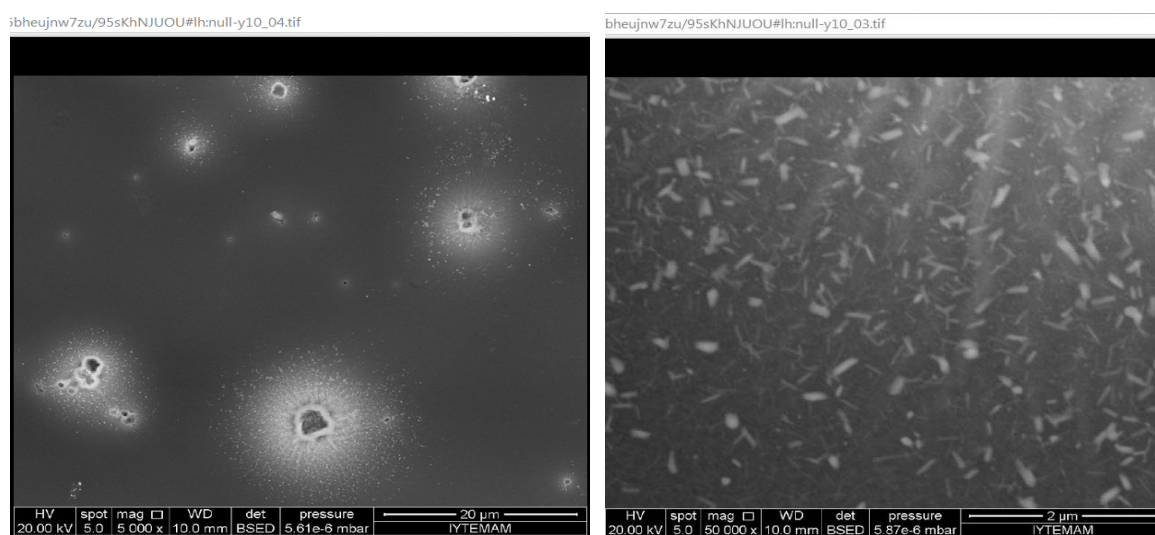


Figure III.7.f : Les images MEB de la couche ZnO dopée avec 10% d'indium.

III. 4. 2. Spectroscopie X en dispersion d'énergie des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel :

L'analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie (EDX) nous a permis de vérifier la composition chimique des couches, et d'estimer quantitativement la concentration du dopage.

Les figures III.8 (a-f) représentent les diagrammes EDX des films ZnO non dopé et dopés indium avec les différentes concentrations (0,5, 1, 3, 5 et 10%), tandis que dans le tableau III.4 on a résumé l'essentiel des concentrations des éléments détectés dans ces couches.

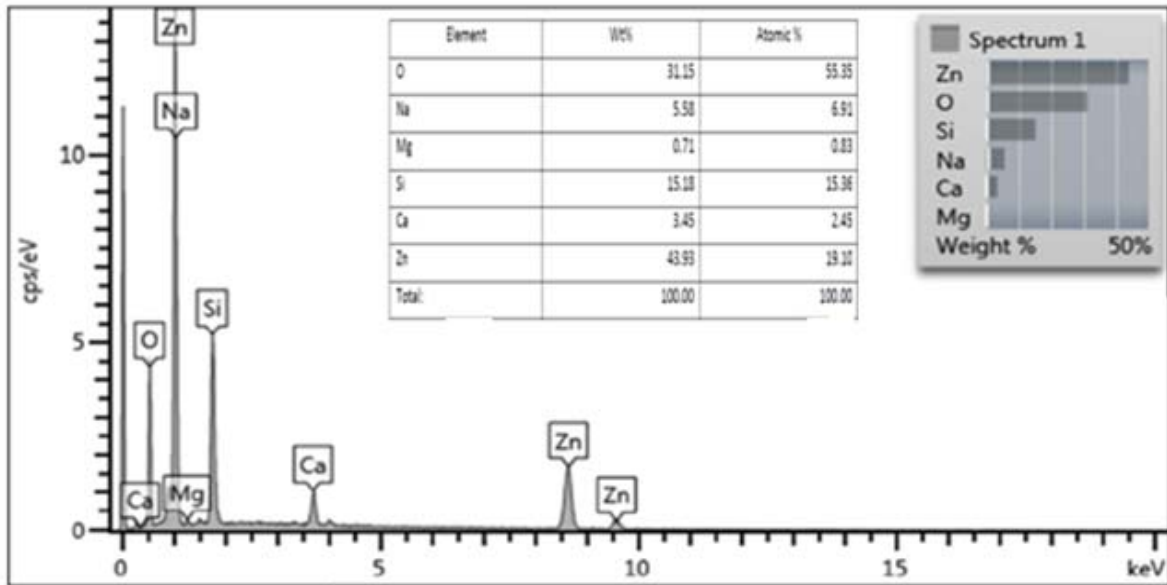


Figure III.8.a : Spectre EDX de la couche mince de ZnO non dopée, préparée par voie sol-gel.

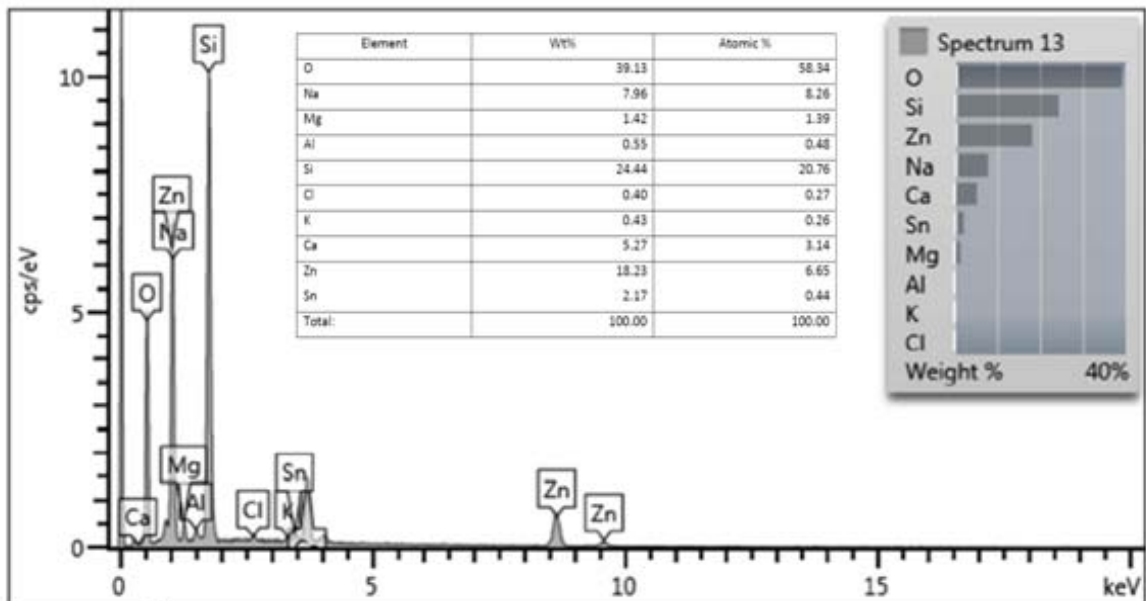


Figure III.8.b : Spectre EDX de la couche mince de ZnO dopée avec 0,5% d'indium, préparée par voie sol-gel.

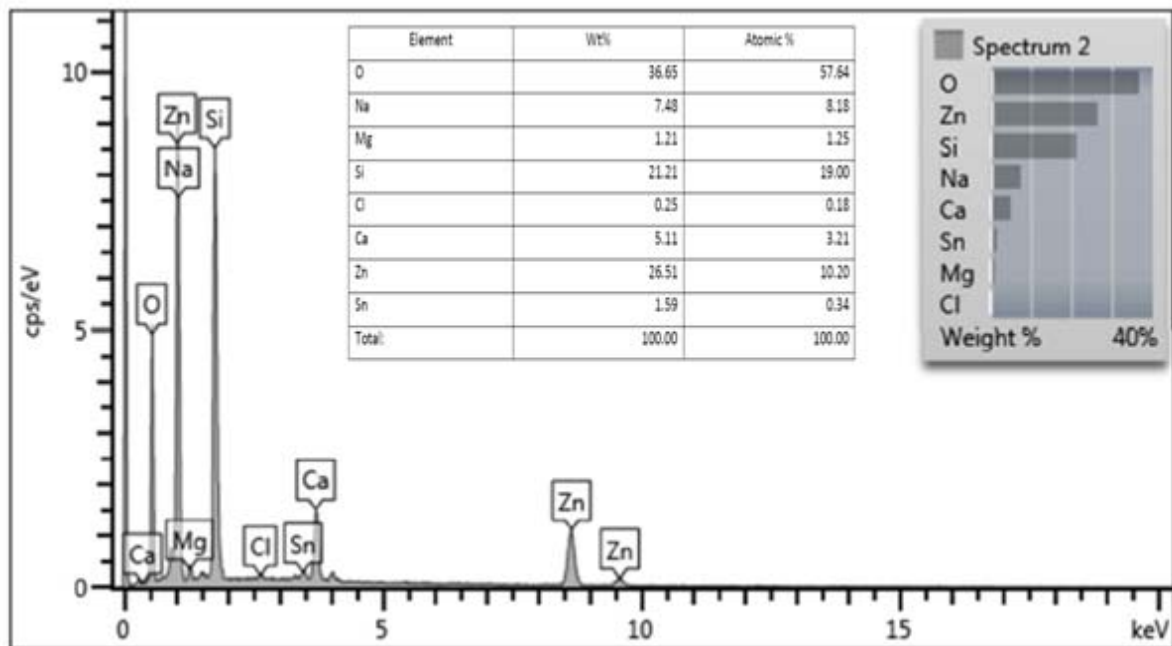


Figure III.8.c : Spectre EDX de la couche mince de ZnO dopée avec 1% d'indium, préparée par voie sol-gel.

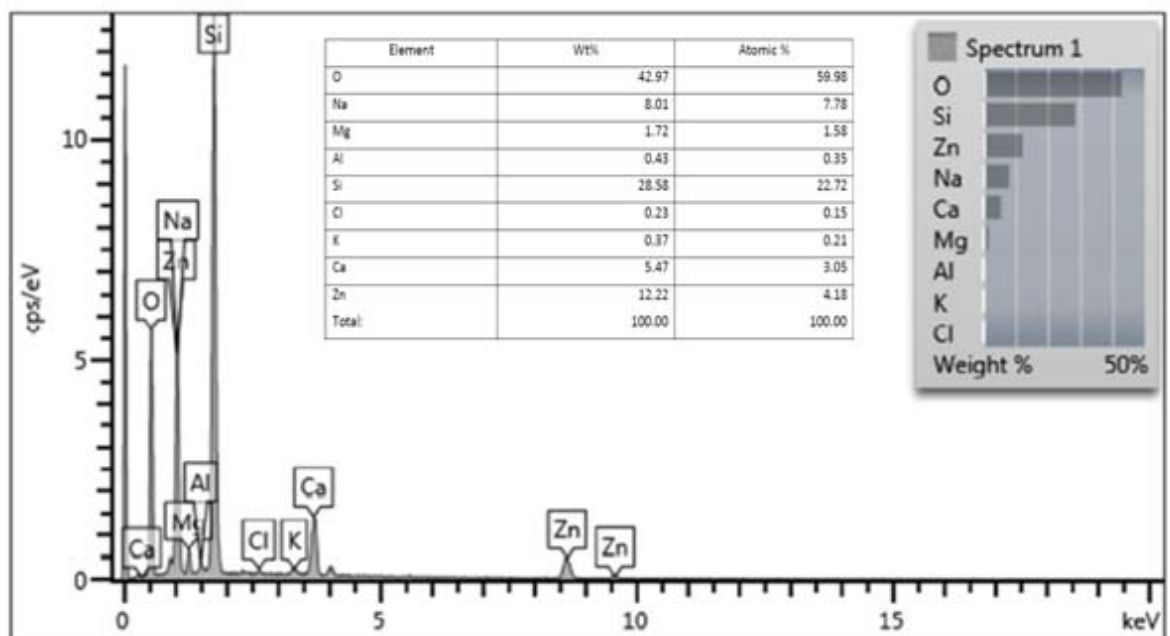


Figure III.8.d : Spectre EDX de la couche mince de ZnO dopée avec 3% d'indium, préparée par voie sol-gel.

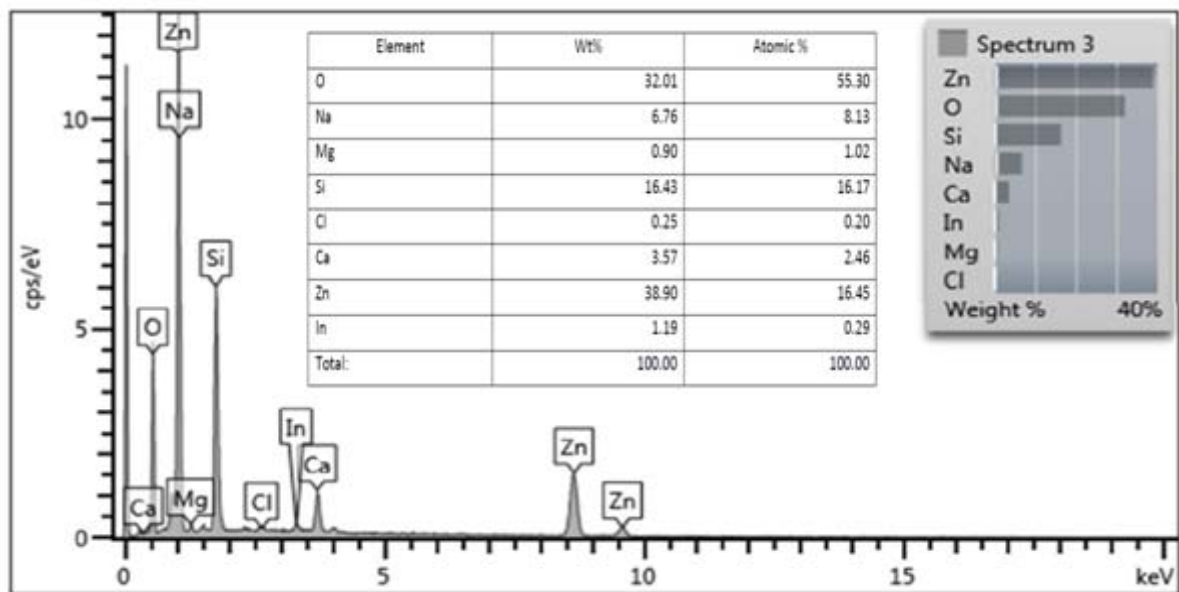


Figure III.8.e : Spectre EDX de la couche mince de ZnO dopée avec 5% d'indium, préparée par voie sol-gel.

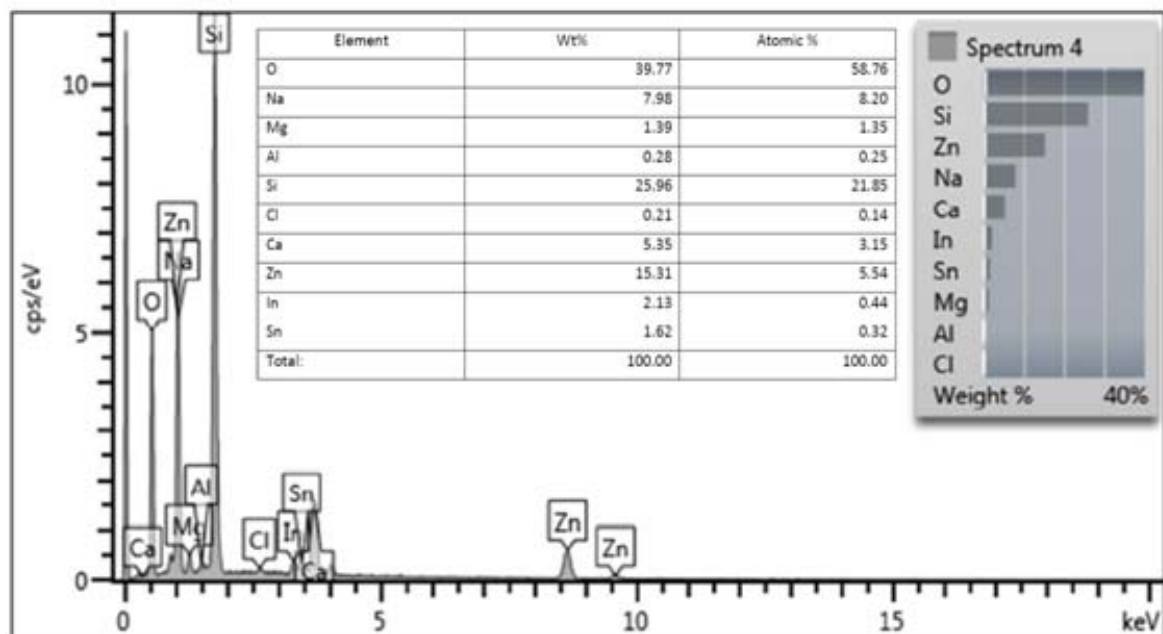


Figure III.8.f : Spectre EDX de la couche mince de ZnO dopée avec 10% d'indium, préparée par voie sol-gel.

Tableau III.4 : L'analyse quantitative EDX, des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium.

Elément	Non dopé		0,5% In		1% In		3% In		5% In		10% In	
	wt%	Atomic%	wt%	Atomic%	wt%	Atomic%	wt%	Atomic%	wt%	Atomic%	wt%	Atomic%
Zn	43,93	19,10	18,23	6,65	26,51	10,20	12,22	4,18	38,90	16,45	15,31	5,54
O	31,15	55,35	39,13	58,34	36,65	57,64	42,97	59,98	32,01	55,30	39,77	58,76
In	-	-	-	-	-	-	-	-	1,19	0,29	2,13	0,44
Si	15,18	15,36	24,44	20,76	21,21	19,00	28,58	22,72	16,43	16,17	25,96	21,85
Na	5,58	6,91	7,96	8,26	7,48	8,18	8,01	7,78	6,76	8,13	7,98	8,20
Ca	3,45	2,45	5,27	3,14	5,11	3,21	5,47	3,05	3,57	2,46	5,35	3,15
Mg	0,71	0,83	1,42	1,39	1,21	1,25	1,72	1,58	0,90	1,02	1,39	1,35

Tous les diagrammes EDX montrent une présence apparente des éléments constitutifs du matériau étudié, qui sont le zinc (Zn) et l'oxygène (O). A coté de ces éléments on a noté aussi la présence d'autres constituants avec des faibles pourcentages telle que: le Silicium (Si) et des traces de sodium (Na), magnésium (Mg), potassium (K) et calcium (Ca), venant du substrat de verre. On distingue aussi la présence des éléments comme l'aluminium, qui est probablement dû au support utilisé durant la caractérisation.

D'après ces résultats, l'incorporation de l'indium dans les films de ZnO dopés est confirmée pour les pourcentages 5 et 10% d'indium.

III. 4. 3. Microscopie à force atomique des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel :

Il est également important d'étudier l'effet de la concentration du dopant sur la surface morphologique des films, ce qui peut affecter leurs applications. Alors des images AFM (microscopie à force atomique) de zones de balayage de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ sur les films ont été prises en mode sans contact.

Des images AFM à deux et trois dimensions de la morphologie de surface des films minces ZnO dopés avec différentes concentrations d'indium (0, 0,5, 1, 3, 5 et 10%) sont données dans les figures III.9 (a-f) respectivement.

On peut voir que la surface de 10% en poids de films ZnO présente une rugosité plus élevée, et la plupart des grains irrégulièrement arrondis sont séparés les uns des autres par des vides. Cependant, pour les pourcentages massiques 0,5, 1 et 5%, la surface est relativement lisse et les grains sphériques sont uniformément et densément empilés, ce qui implique une bonne cristallinité. L'incorporation de l'indium dans les films de ZnO affecte significativement la morphologie de surface des films.

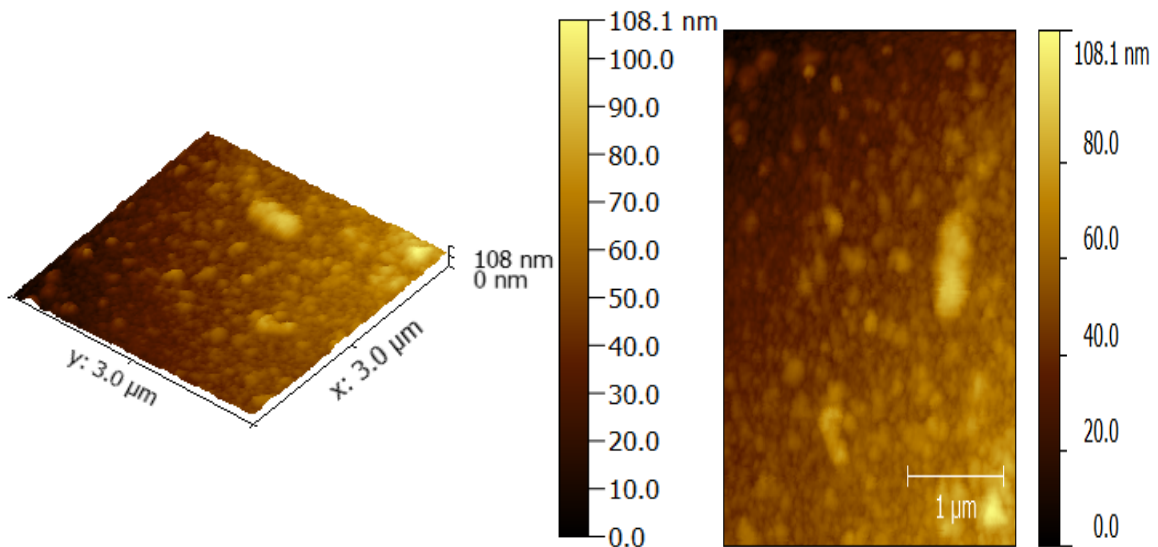


Figure III.9.a : Les images AFM 2 et 3D du film mince ZnO non dopé.

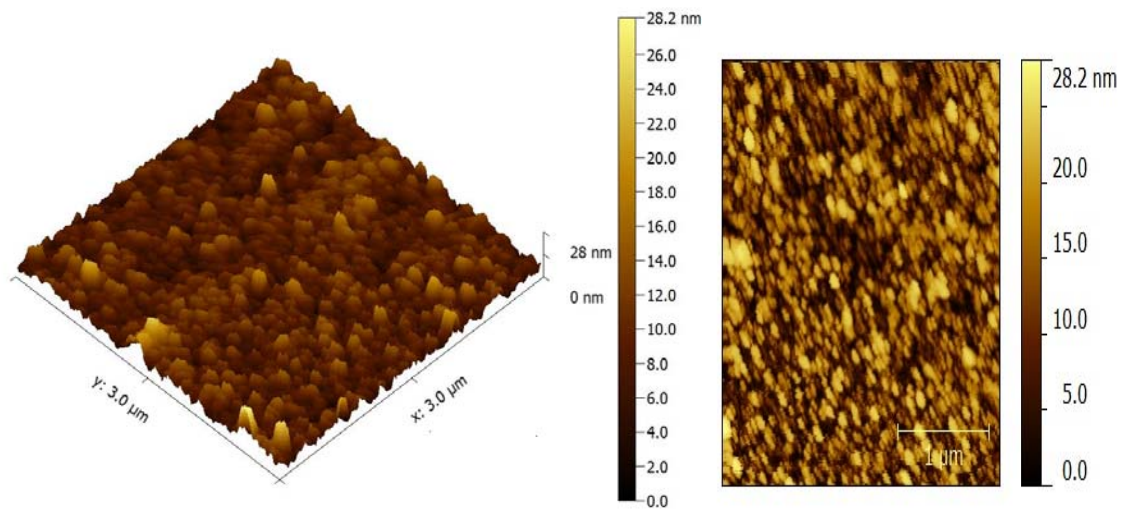


Figure III.9.b : Les images AFM 2 et 3D du film mince ZnO dopé avec 0,5% d'indium.

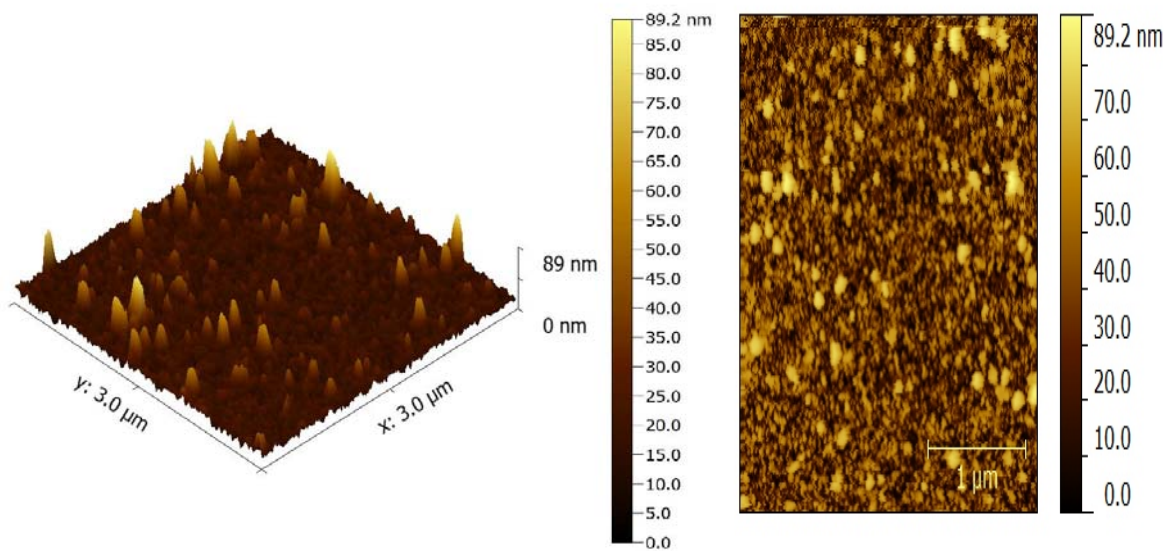


Figure III.9.c : Les images AFM 2 et 3D du film mince ZnO dopé avec 1% d'indium.

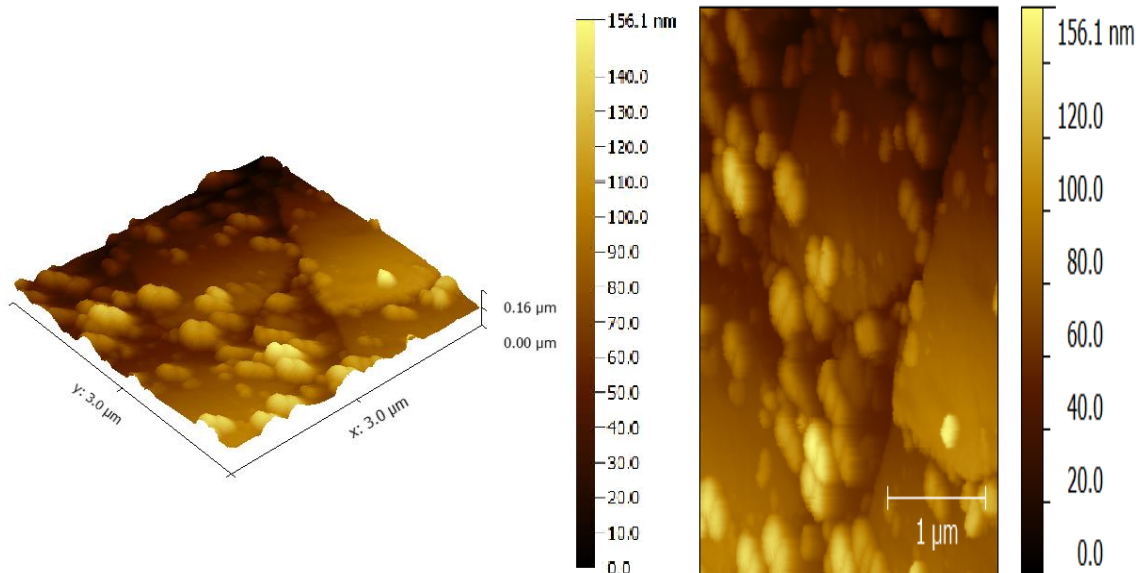


Figure III.9.d : Les images AFM 2 et 3D du film mince ZnO dopé avec 3% d'indium.

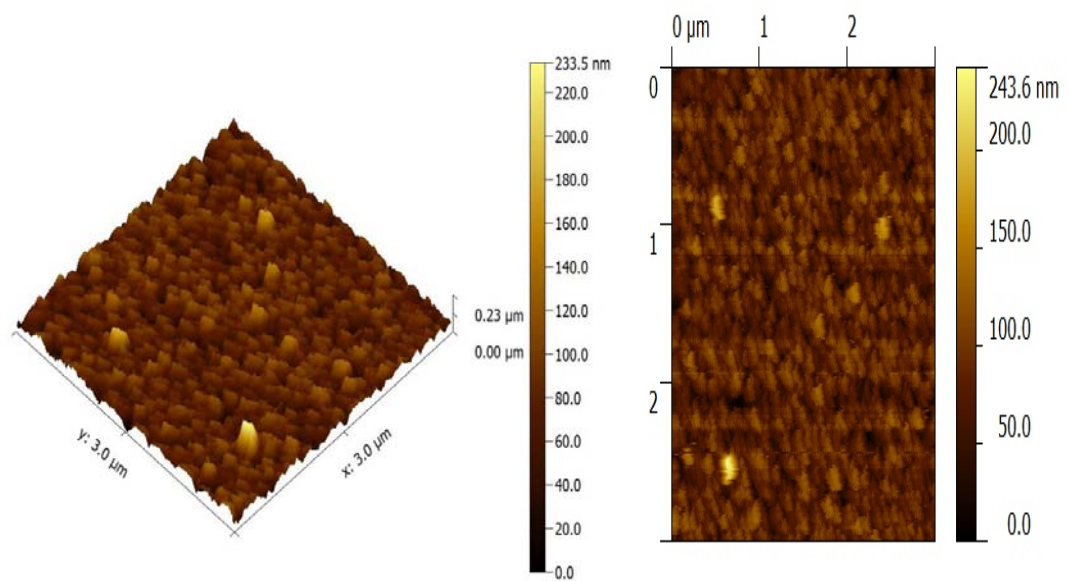


Figure III.9.e : Les images AFM 2 et 3D du film mince ZnO dopé avec 5% d'indium.

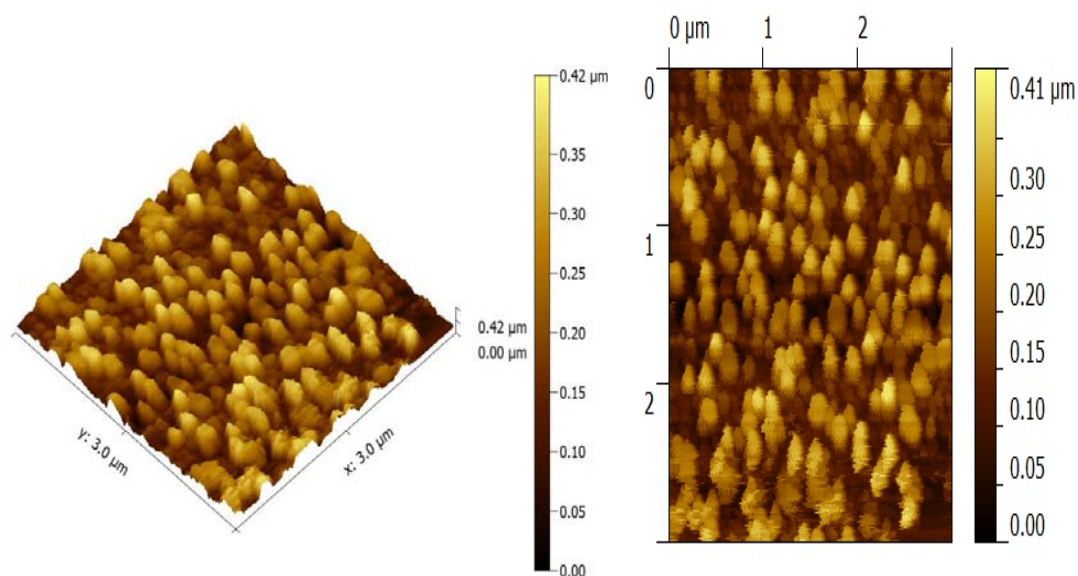


Figure III.9.f : Les images AFM 2 et 3D du film mince ZnO dopé avec 10% d'indium.

III. 4. 4. Spectroscopie de photoélectrons aux rayons X des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel :

Pour confirmer davantage la pureté et la composition des couches minces, les états des liaisons chimiques des ions existants dans les films ZnO dopés avec 0,5, 5 et 10% d'indium ont été examinés par spectroscopie de photoélectrons aux rayons X (XPS). Les résultats sont rapportés sur les figures III.10 (a-d), où la figure III.10.a montre le spectre complet de la région de balayage des films (de 0 à 1200 eV). À l'exception du carbone (C1s), seuls les pics caractéristiques de Zn, O et In sont observés dans le spectre, aucune autre phase d'impureté n'a été observée dans l'analyse XPS. La présence du pic d'indium confirme que ses ions ont été incorporés dans le réseau ZnO. Afin de mieux vérifier l'énoncé susmentionné, les spectres à haute résolution In_{3d} , Zn_{2p} , O_{1s} des films minces sont représentés sur les figures III.10 (b, c, d), respectivement.

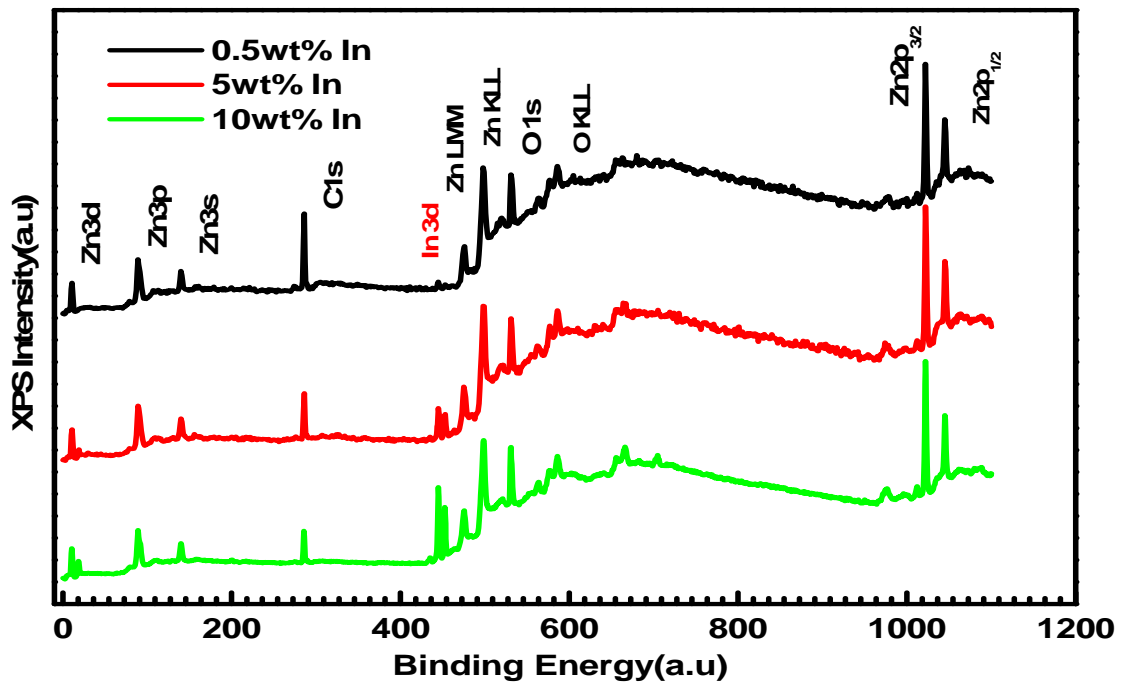


Figure IV.10.a : Le spectre XPS total de 0 à 1200 eV des films mince ZnO dopés avec 0,5, 5 et 10% d'indium préparés par voie sol-gel.

Le balayage haute résolution d' In_{3d} , illustré dans la figure (III.10.b), identifie l'emplacement d'un pic à 445eV, qui est considéré comme une caractéristique des ions $In_{3d5/2}$ [16]. Compte tenu de la proximité des valeurs correspondant à In_2O_3 et In_2S_3 et compte tenu du fait que l'énergie de liaison $In_{3d5/2}$ dans In_2S_3 est incluse dans l'intervalle d'énergie de liaison de $In_{3d5/2}$ dans In_2O_3 , on ne peut pas établir lequel de ces deux composés est prédominante [17].

La présence des deux pics aux positions d'énergie de 445 à 452,5eV, correspondent aux orbites $In_{3d5/2}$ et $In_{3d3/2}$, confirme la substitution réussie de l'indium dans les réseaux de ZnO. En plus, les intensités de ces deux pics confirment les résultats EDX.

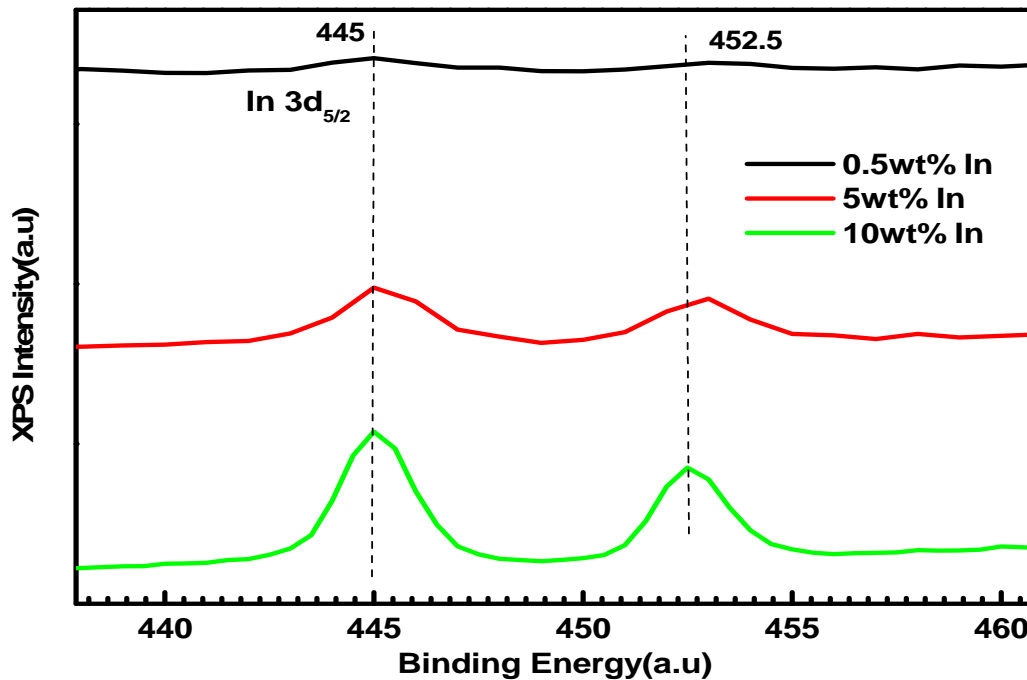


Figure III.10. b : Le spectre XPS à haute résolution In_{3d} des films mince ZnO dopés avec 0.5, 5 et 10% d'indium préparés par voie sol-gel.

D'autre part, deux pics aigus et fortement symétriques de $Zn_{2p_{3/2}}$ et $Zn_{2p_{1/2}}$ centrés à 1022,1 et 1045,3eV, respectivement, sont montrés à la figure (III. 10. c), Ce résultat confirme que Zn est présent sous la forme Zn^{2+} [17].

La différence d'énergie entre les deux pics $In_{3d_{5/2}}$ est de 7,5 eV et pour les pics Zn_{2p} est de 23,2eV, ce qui concorde bien avec leurs valeurs standard de 7,5 et 22,97eV respectivement (Figure III.10.d).

Le décalage positif de l'énergie de liaison des pics $In_{3d_{5/2}}$ par rapport à la valeur standard de l'indium, est probablement causée par le transfert d'électron de ZnO à l'indium en raison de la forte interaction électronique entre l'indium et l'oxyde, tandis que le décalage d'énergie de liaison des pics Zn_{2p} est dû à la différence d'électronégativité (χ) entre Zn ($\chi = 1,65$) et In ($\chi = 1,78$) [18].

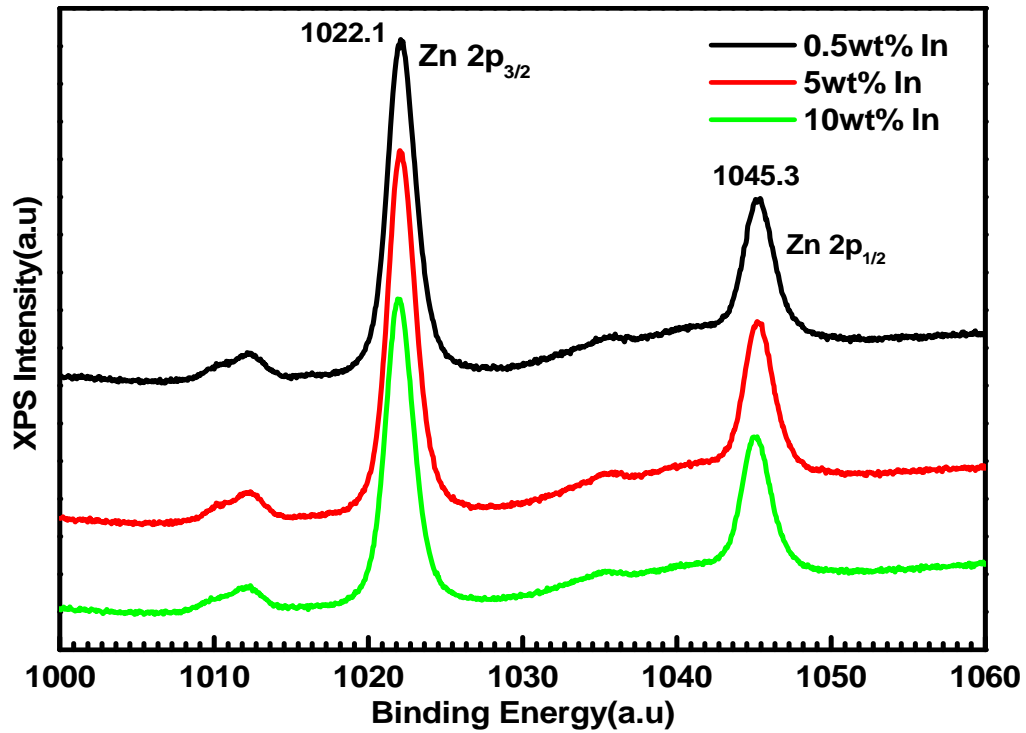


Figure III.10.c : Le spectre XPS à haute résolution Zn_{2p} des films mince ZnO dopés avec 0,5, 5 et 10% d'indium préparés par voie sol-gel.

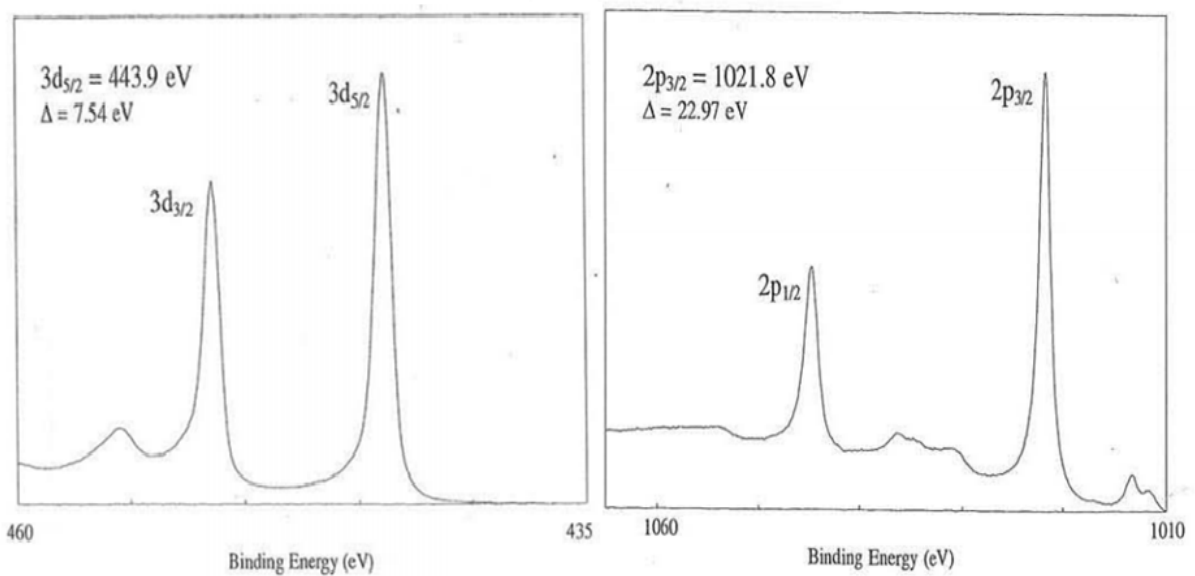


Figure III.10.d : Les spectres XPS à haute résolution In_{3d} et Zn_{2p} standard [16].

Le spectre d'O_{1s}, figure (III. 10. e), présente une caractéristique asymétrique indiquant la présence d'espèces d'oxygène multi composant sur la surface de l'échantillon [17]. Les pics O_{1s} correspondant aux ions d'oxygène dans un environnement entièrement oxydé indiquent que la quantité relative des défauts associés à l'absence d'oxygène [19] est réduite avec l'incorporation d'un plus grand nombre d'indium dans le film de ZnO.

En outre, le déplacement de la position du pic d' O_{1s} vers les énergies de liaison inférieures pour les films ZnO dopés avec 0,5, 5 et 10% d'indium, par rapport à celle de O_{1s} standard 531,0eV [16], est dû à une diminution de la concentration des lacunes d'oxygène [20], qui peut influencer la conductivité des semi-conducteurs et augmenter leur concentration en électrons [21].

En conséquence, nous concluons que les ions d'indium ont été incorporés avec succès dans le réseau ZnO comme In_{3d5/2}, ce qui confirme les résultats déjà obtenus à partir des données EDX et de l'analyse DRX.

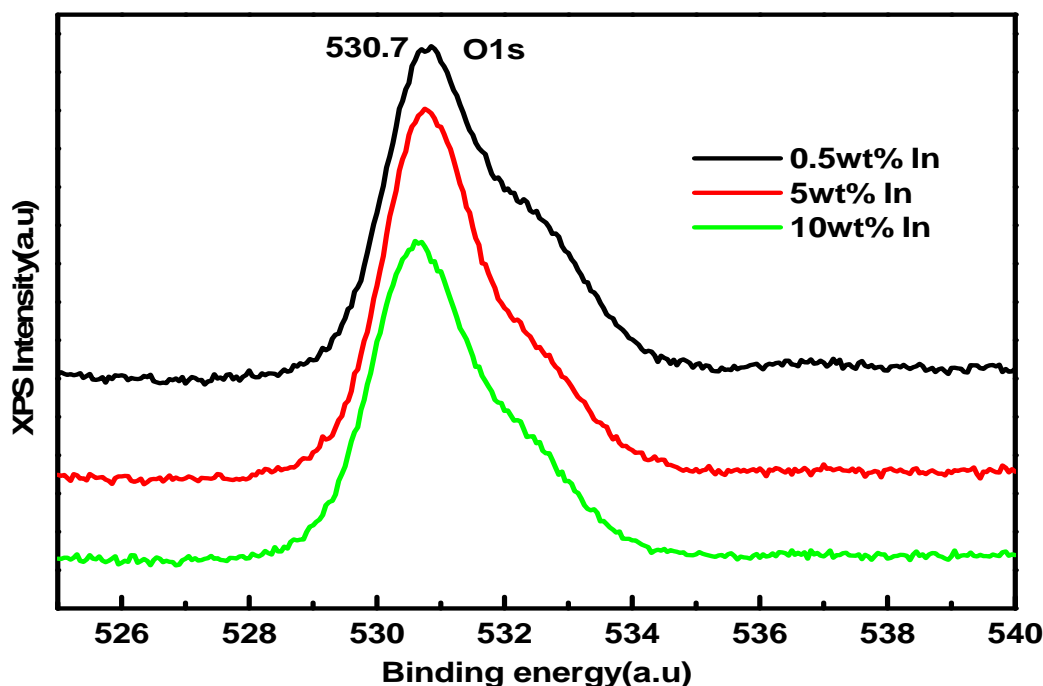


Figure III.10.e : Le spectre XPS à haute résolution O_{1s} des films mince ZnO dopés avec 0,5, 5 et 10% d'indium préparés par voie sol-gel.

III. 5. Caractérisations optiques des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel :

III. 5. 1. UV-visible des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel :

La figure III.11 montre les spectres de transmittance des films de ZnO non dopé et dopés avec différentes concentrations d'indium (0,5, 1, 3, 5 et 10%). Nous pouvons voir que la transparence optique est supérieure à 75% dans la région visible (400-700nm) du spectre électromagnétique pour tous les films ZnO dopés, ce qui leur donne le caractère de transparence dans le visible et fait de ce matériau un candidat potentiel pour les applications optoélectroniques. Malgré l'absence de pics caractéristiques de l'indium ou ses oxydes dans les spectres DRX, on peut voir deux bords d'absorption, le premier à environ 335 nm (3,7 eV) tandis que l'autre apparaisse autour de 398 nm (3,1 eV). Par ailleurs, cette remarque n'est pas valable pour le film de ZnO non dopé.

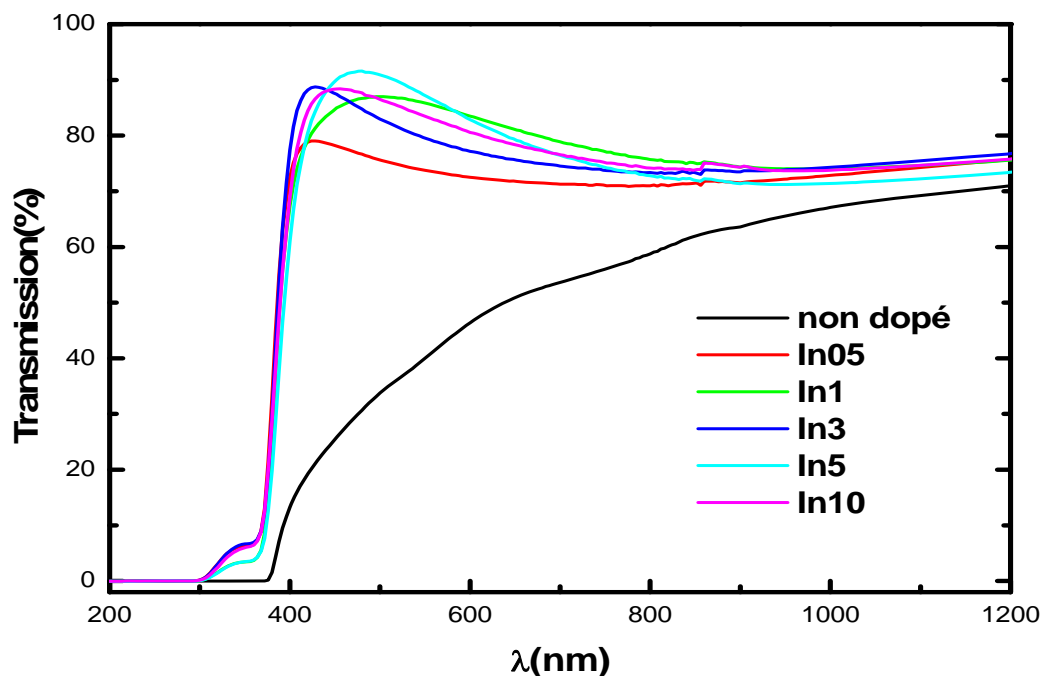


Figure III. 11 : Les spectres de la transmittance des films minces ZnO non dopé et dopés avec différentes concentrations d'indium, préparés par voie sol-gel.

La détermination des valeurs du gap d'un matériau semi-conducteur, sous forme d'une couche mince, se fait à partir du spectre d'absorption de l'échantillon enregistré en mode transmission.

Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption [22] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{(III.5)}$$

Où : A est un constant,

E_g est l'énergie du gap optique,

$h\nu$ est l'énergie du photon.

À partir des spectres de transmission des échantillons nous pouvant déduire le gap optique E_g selon la méthode suivante: on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de rayonnement $E = h\nu$ (sachant que $h\nu$ (eV) = 12400 / λ (Å)), puis on fait l'extrapolation de la portion linéaire du tracé à l'axe d'énergie, on déduit la valeur du gap optique E_g pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

La figure III.12 montre le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour les couches minces de ZnO dopées par différentes concentrations d'indium (0,5, 1, 3, 5 et 10% en masse), tandis que l'extrapolation de la portion linéaire du tracé à l'axe d'énergie à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ est rapportée dans la figure III. 13.

Pour les graphes des films dopés, on remarque la présence de deux parties linéaires, ce qui nous a amenés à attribuer les valeurs importantes obtenues à l'absorption bande à bande dans l'oxyde d'indium (In_2O_3). Par ailleurs, les valeurs les plus faibles peuvent être attribuées à l'absorption de l'oxyde de zinc (ZnO).

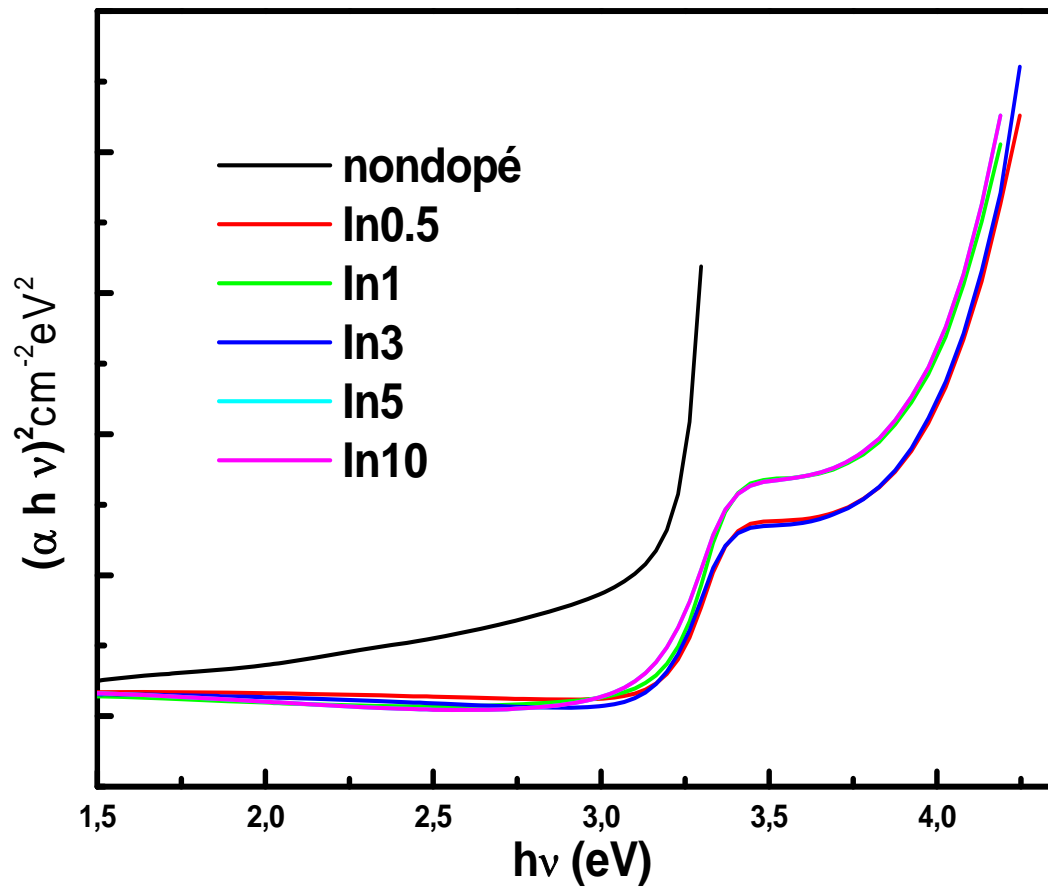


Figure III. 12 : Les spectres de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des films minces ZnO non dopé et dopés avec différentes concentrations d'indium, préparés par voie sol-gel.

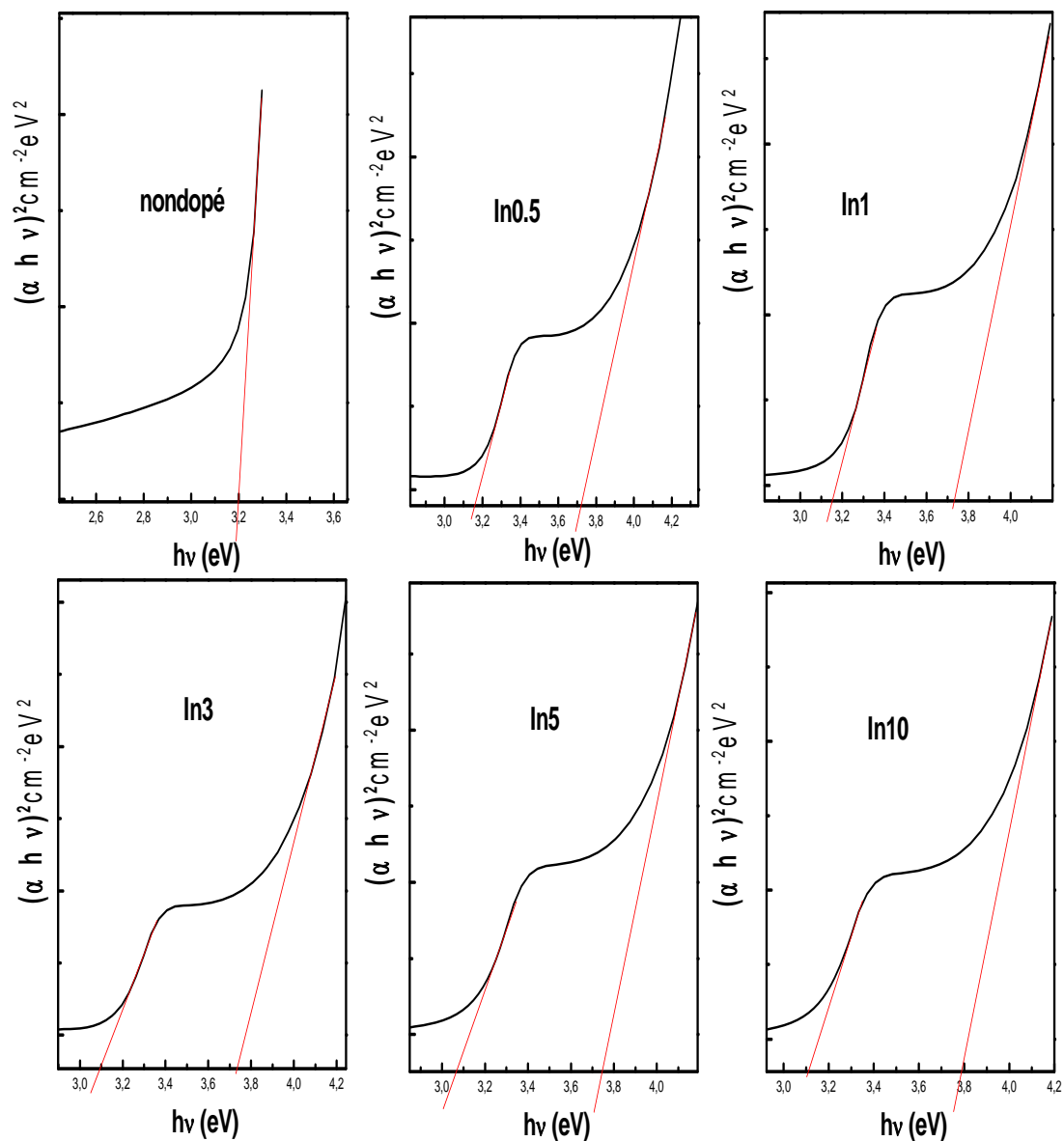


Figure III.13 : Estimation de E_g des films minces ZnO non dopé et dopés avec différentes concentrations d'indium, préparés par voie sol-gel.

Les différentes valeurs des énergies du gap estimées pour les films non dopé et dopés sont rapportées dans le tableau III.5.

Dans le cas du pourcentage $\leq 5\%$, nous remarquons une diminution du gap optique (Figure III.14) qui peut être liée à l'introduction de niveaux profond dans le gap ce qui modifie le potentiel cristallin et induit une diminution de l'énergie de la bande interdite.

Par contre, nous pensons que l'augmentation du gap pour les pourcentages au delà de 5% est due à l'effet Burstein-moss [23]. Il est également possible que ce dopage par indium a affecté la cristallinité de la couche, et a donné lieu à des faibles tailles des cristallites, et de ce fait a induit un effet de confinement quantique se traduisant par le blue shift du gap optique.

Tableau III.5 : Variation de E_g des films minces ZnO non dopé et dopés avec différentes concentrations d'indium, préparés par voie sol-gel.

	Grain size(nm)	E_{g1} (eV)	E_{g2} (eV)
non dopé	37,95	3,199	-
0,5% In	23,40	3,160	3,721
1% In	17,78	3,149	3,728
3% In	16,11	3,106	3,735
5% In	16,01	3,065	3,748
10% In	11,95	3,111	3,780

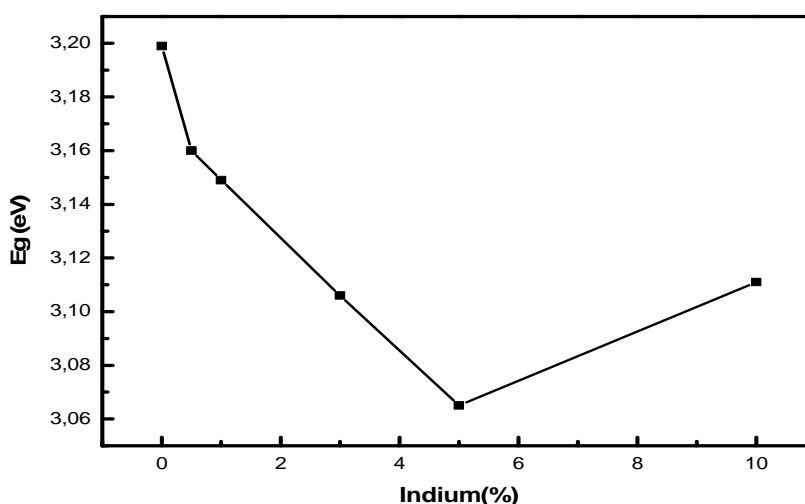


Figure III.14 : Variation de E_g en fonction de la concentration d'indium pour les films minces ZnO non dopé et dopés avec différentes concentrations d'indium, préparés par voie sol-gel.

III. 5. 2. Photoluminescence des couches minces ZnO non dopée et dopées Indium élaborées par voie sol-gel :

La figure III.15 montre les spectres d'émission de photoluminescence à température ambiante des films minces ZnO non dopé et dopés avec différentes concentrations d'indium (0,5, 1, 3, 5 et 10%) obtenus en fonction des longueurs d'onde de 350 à 700 nm. Les spectres présentent différentes bandes d'émission dans différentes régions et leurs forme asymétrique révèle l'émission radiative qui se produit dans les spécimens en raison de la présence de divers états de défauts de ZnO.

On peut voir que le film de ZnO non dopé montre le comportement de luminescence d'un centre d'émission correspondant à la transition proches des bords de bande de ZnO (NBE) [21, 23] à 381.1nm (3,25eV), qui est aussi présent mais avec une faible intensité dans le cas des films ZnO dopés avec 0,5 et 1% d'indium, puis il disparaît pour les autres pourcentages. On note qu'il y a un décalage du spectre d'émission du film ZnO non dopé observé par rapport au ZnO pur vers le rouge (basse énergie), dû à la diminution d'énergie du gap, ce qui confirme les résultats de la transmission.

Tous les spectres présentent des pics d'émission visibles liés aux défauts, y compris l'émission de violet à 410 nm (3,02eV) pour ZnO non dopé et à 413nm (3,00eV) pour les films ZnO dopés, l'émission violet-bleu à 448nm (2,76eV), l'émission bleu vert à 473,5nm (2,61eV), et une émission de niveau profond (DL) (émission verte de 508nm (2,44eV) à 544nm (2,27eV)).

Ce résultat révèle que plus de défauts ont été générés dans les films ZnO dopés. Un comportement similaire a été observé par Kaul pour le ZnO dopé au Ga préparé par MOCVD [24].

L'émission de NBE pour les films ZnO non dopé et dopés indium, provenant d'excitons combinés, est liée à la recombinaison directe des supports photo-générés à proximité du bord de bande. On sait que l'émission de NBE est couramment associée à la qualité cristalline.

En conséquence, la qualité cristalline des films ZnO dopés diminue avec l'augmentation de la concentration de dopage de l'indium due à la distorsion accrue du réseau cristallin par la concentration en indium étendue. De plus, l'excès d'atomes de carbone peut réduire l'intensité des émissions de NBE en introduisant soit des niveaux radiatifs profonds, soit des canaux non radiatifs.

L'émission de DL, qui provient du niveau profond de déficience dans le réseau de ZnO, est probablement liée à la variation des défauts intrinsèques dans les films de ZnO. Il existe six types de défauts intrinsèques dans les films de ZnO [25]: lacunes d'oxygène (VO), lacunes de zinc (VZn), atome d'oxygène à la position du zinc dans le réseau cristallin (OZn), atome de zinc à la position de l'oxygène dans le réseau cristallin (ZnO), l'oxygène interstitiel (Oi) et le zinc interstitiel (Zni). Tous les films ont été déposés avec du 2-méthoxyéthanol, ce qui suggère que les films doivent avoir beaucoup de lacunes d'oxygène (VO).

Comme le rayon de l'ion zinc est beaucoup plus petit que celui de l'oxygène, la probabilité d'oxygène interstitiel (Oi) dans le réseau ZnO est très faible.

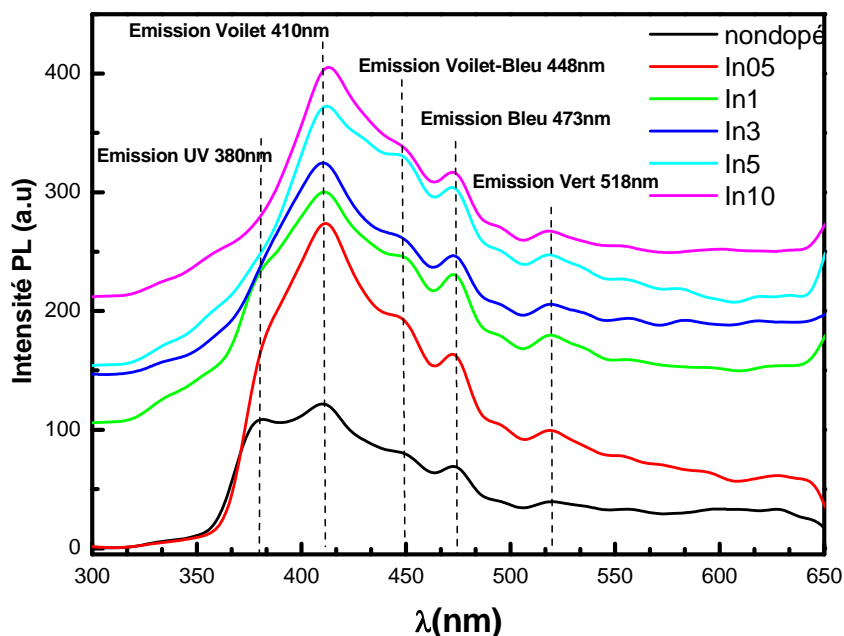


Figure III.15 : Les spectres de la photoluminescence des films minces ZnO non dopé et dopés avec différentes concentrations d'indium, préparés par voie sol-gel.

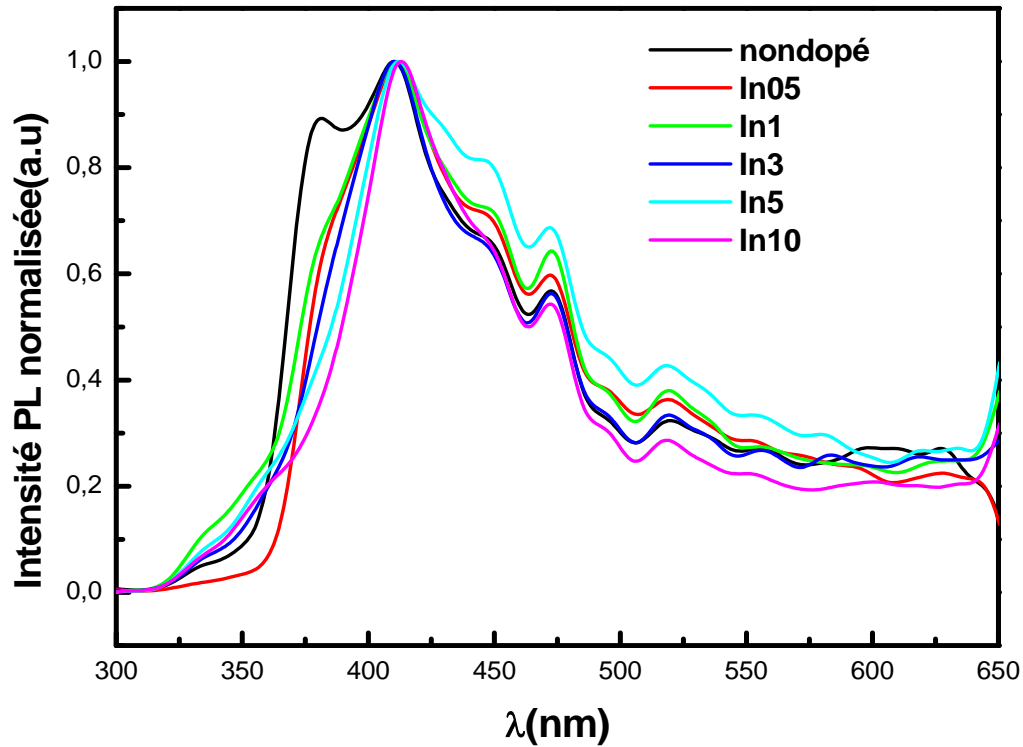


Figure III.16 : Les spectres de la photoluminescence normalisés des films minces ZnO non dopé et dopés avec différentes concentrations d'indium, préparés par voie sol-gel.

III. 6. Conclusion :

Des couches minces de ZnO non dopée et dopées par différentes concentrations d'indium (0,5, 1, 3, 5 et 10% en masse) ont été élaborées par voie sol-gel et déposées sur des substrats en verre par la technique dip-coating. Leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques ont été étudiées.

La diffraction des rayons-X a montré la formation de la phase du ZnO de structure hexagonal avec une orientation préférentielle (002). Alors que, Les cristallites formant les couches ont des tailles nanométriques. Ce résultat a été confirmé par MEB et AFM.

Les images AFM montrent une variation de la rugosité des films due probablement à la variation du pourcentage du dopage.

La caractérisation XPS a confirmé l'incorporation avec succès des ions d'indium dans le réseau ZnO comme $\text{In}_{3d5/2}$, ce qui est en accord avec les résultats obtenus à partir des données EDX et de l'analyse DRX.

La transmission optique de nos couches a indiqué que le gap optique diminue jusqu'à 3,06eV quand le dopage augmente jusqu'à 5%, puis il augmente à 3,11eV pour 10%. La photoluminescence des films a montré des émissions dans les domaines de l'ultraviolet (UV) et du violet.

III. 7. Références bibliographiques :

- [1] M. Medjaldi, O. Touil, B. Boudine, M. Zaabat, O. Halimi, M. Sebais, L. Ozyuzer. Study of Undoped and Indium Doped ZnO Thin Films Deposited by Sol-Gel Method. *Silicon.*, (2018). <https://doi.org/10.1007/s12633-018-9793-4>.
- [2] E. J. Luna-Arredondo, A. Maldonado, R. Asomoza, D. R. Acosta, M. A. Melendez-Lira, L. de la. M. Olvera. *Thin Solid Films.*, **490** (2005), 132-136.
- [3] S. BENZITOUNI «Etude des propriétés optiques, mécaniques, antibactériennes et photocatalytiques des nanostructures à base d'oxyde métalliques ZnO », Thèse de Doctorat, Université LARBI BEN MHIDI-OUM, EL BOUAGHI, (2018).
- [4] A. Hafdallah, F. Yanineb, M. S. Aida, N. Attaf. *Journal of Alloys and Compounds.*, **509** (2011), 7267–7270.
- [5] P Scherrer, *Göttinger Nachrichten, Gesell 2* (98), (1918).
- [6] S. S. Shinde, P. S. Shinde, C. H. B. Hosale, K. Y. Rajpure, *J. Phys: D: Appl.Phys.*, **41** (2008) 105-109
- [7] Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [8] J. M. Calleja, M. Cardona. Resonant raman scattering in ZnO. *Phys. Rev.*, **B16**, Num. 8 (1977) 3753-3761.
- [9] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell. Raman Effect in Zinc Oxide. *Physical Review.*, **142**, Num. 2 (1966), 570-574.

- [10] S. Shi, Y. Yang, J. Xu, L. Li, X. Zhang, G.H. Hu, Z.M. Dang. Structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanorods prepared by hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds.*, **576** (2013), 59-65.
- [11] X. Wang, J. Xu, X. Yu, K. Xue, J. Yu, X. Zhao. Structural evidence of secondary phase segregation from the Raman vibrational modes in $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 < x < 0.6$). *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007), 031908.
- [12].A. Umar, S.H. Kim, H. Lee, N. Lee, Y.B. Hahn. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41** (2008), 065412.
- [13] W. B. White, V. G. Keramidas, *spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.*, **28** (1972), 501-509.
- [14] M. Zhao, X. Wang, L. Ning, J. Jia, X. Li, L. Cao. *Sensors and Actuators.*, **B156** (2011), 588– 592.
- [15] B. RAHAL «Elaboration et Caractérisation des Couches minces du Semi-conducteur ZnO pures et dopées par le Cadmium», Thèse de Doctorat, Université FRERES MENTOURI-CONSTANTINE1(2017).
- [16] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin Elmer, Eden Prairie, MN, 1979). Zinc: 89-90, Indium: 124-125.
- [17] R. Al-Gaashania, b,n, S. Radimana, A. R. Dauda, N. Tabetc, Y. Al-Dourid. *Ceramics International.*, **39** (2013), 2283–2292.
- [18] M. Ahmad, S. Hongyu and J. Zhu. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **3** (2011), 1299–1305.
- [19] J. Das, n, S. K. Pradhan, D. R. Sahu, D. K. Mishra, S. N. Sarangi, B. B. Nayakd, S. Verma, B. K. Rou. *Physica.*, **B405** (2010), 2492–2497.
- [20] K. C. Barick, M. Aslam, J. Wu, V. P. Dravid, D. Bahadur. *J Mater Res.*, **24** (2009), 3543–3550.
- [21] S. J. Seo, J. H. Jeon, Y. H. Hwang, S. B. Bae. *Appl Phys Lett.*, **99** (2011), 152102.
- [22] J. J. Tauc. Amorphous and Liquid Semiconductor, Plenum, New York, 1976.
- [23] G. C. Xie, L. Fang, L. P. Peng, G. B. Liu, H. B. Ruan, F. Wua, C. Y. Kong, *Physics Procedia.*, **32** (2012), 651 – 657.
- [24] A. R. Kaul, O. Yu. Gorbenko, A. N. Botev, L. I. Burova. *Superlattice Microstruct.*, **38** (2005), 272.
- [25] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger. *Phys. Rev.*, **B63** (2001), 075205.

Conclusion

Générale

Cette thèse porte sur l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc non dopée et dopées par différentes teneurs d'indium par la méthode sol-gel, avec l'utilisation du 2-méthoxyéthanol comme solvant. Ces couches ont été déposées sur des substrats en verre par la technique dip-coating, et ont fait l'objet d'études structurales, morphologiques et optiques.

La diffraction des rayons X (DRX) a montré que le ZnO s'est cristallisé dans la structure hexagonale (wurtzite) et présente une orientation préférentielle selon le plan (002). Les cristallites des couches élaborées ont des tailles nanométriques. On a observé une modification des paramètres de maille $a(\text{Å})$ et $c(\text{Å})$, qui est attribuée à l'effet du dopage par l'indium.

La diffusion Raman a confirmé les résultats obtenus par DRX. On a observé sur les spectres Raman des pics relatifs aux modes de vibration Raman caractéristiques de l'oxyde de zinc. Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM) ont révélé que les couches sont granulaire dont les grains sont de taille nanométrique, de plus on a remarqué la présence des îlots sur la surface des couches.

Les spectres EDX détectent la présence des éléments formant les couches de ZnO non dopée et dopées par indium à savoir le zinc (Zn), l'oxygène (O) et l'indium (In) pour les pourcentages 5 et 10%. Le même résultat a été confirmé par la Spectroscopie de photoélectrons aux rayons X (XPS), où l'incorporation avec succès des ions d'indium dans le réseau ZnO comme $\text{In}_{3d5/2}$ a été prouvé.

La spectroscopie UV-visible des couches colloïdales, nous a permis de détecter une diminution du gap optique de 3,19 à 3,06 eV pour $\text{In}\% \leq 5$, suivie par une augmentation à 3,11 eV pour $\text{In}\% = 10$. La photoluminescence des films a montré des émissions ultraviolettes (UV) et visibles liées aux défauts.

En conclusion, le travail fait dans ce manuscrit a montré que les couches minces ZnO élaborées par la méthode sol-gel présentent une bonne qualité cristalline avec des caractéristiques physiques très compatibles avec celles rapportées dans la littérature.

Cette étude nous a permis de confirmer la possibilité de modifier les propriétés des couches de l'oxyde de zinc en y insérant un dopant, ces propriétés sont influencées par la méthode d'élaboration adaptée.

Annexe



Study of Undoped and Indium Doped ZnO Thin Films Deposited by Sol Gel Method

M. Medjaldi^{1,2} · O. Touil² · B. Boudine² · M. Zaabat³ · O. Halimi² · M. Sebais² · L. Ozyuzer⁴

Received: 23 February 2016 / Accepted: 28 February 2018
© Springer Science+Business Media B.V., part of Springer Nature 2018

Abstract

In this paper, we report the effects of Indium doping concentrations (from 0 to 10wt%) on the structural, morphological, and optical properties of deposited In doped ZnO (IZO) thin films prepared by the sol–gel method through the dip coating technique. X-ray diffraction (XRD) analysis indicates that all ZnO thin films have a polycrystalline nature with a hexagonal wurtzite phase with (002) as a preferential orientation. XRD results demonstrate that the particle size of ZnO decreased with the increase in Indium concentrations. Raman scattering spectra confirmed the wurtzite phase and the presence of intrinsic defects in our samples. Energy dispersive spectroscopy (EDS) and the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements, confirmed the presence of zinc, oxygen and indium elements which is in agreement with XPS results. The photoluminescence (PL) spectra of the films exhibit defects-related visible emission peaks, with intensities differing owing to different concentrations of zinc vacancies. UV–Vis spectrometer measurements show that all the films are highly transparent in the visible wavelength region ($\geq 70\%$) and presented two different absorption edges at about 3.21 eV and 3.7 eV, these may be correspond to the band gap of zinc oxide and indium oxide respectively.

Keywords IZO thin films · Raman · Phonon · Transmittance · Photoluminescence

1 Introduction

Transparent Conducting Oxides (TCOs) are extensively used in microelectronic devices, light emitting diodes, thin films, anti-reflection coatings for transparent electrodes in solar cells [1, 2], gas sensors in surface acoustic wave devices [3], varistors, spintronic devices, and lasers [4]. They perform in a very interesting way in optical, mechanical and electrical applications [5].

Among TCOs, ZnO has advantages of low cost and non-toxicity, so it has been acknowledged as a promising alternative to indium tin oxide and tin oxide [6]. ZnO easily

crystallizes in the wurtzite structure with n-type electrical conductivity. It is a binary II–VI semiconductor compound, with a bulk direct band gap of 3.37eV at room temperature and a large exciton binding energy of 60meV. This could be increased to over 100meV in super lattices [7]. As a result of its high electrochemical stability and absence of toxicity, it is typically used in a variety of optical and electrical applications [8].

In spite of its excellent conductivity, as it contains high concentrations of native defects (oxygen vacancies or zinc interstitials), ZnO is not stable chemically and electrically at high temperature. However, its physical properties can be deeply modified and improved by n-type impurity doping, the doped ZnO thin films having low resistivity and suitable good optical gap energy at low temperature and being transparent in the visible region. ZnO nanostructures can be doped with a variety of elements, like Al, Ga, Mg, Li, P, N, Ni, In, and Co [9–11]. IZO thin films have been selected as the object of this study because they exhibit high mobility, good optical transparency, and lower material cost.

Thin films can be developed by some physical methods, such as thermal evaporation [12], pulsed laser deposition (PLD) [13] and sputtering [14], or chemical techniques,

✉ M. Medjaldi
medjaldi.malika@gmail.com

¹ Université Abbas Laghrour Khanchela, El Hamma, Khenchela, Algeria

² Laboratoire de Cristallographie, Université frères Mentouri Constantine, Constantine, Algeria

³ Laboratoire des composants actifs et matériaux Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, El Bouaghi, Algeria

⁴ Izmir Institute of Technology, TR-35430 Izmir, Turkey

e.g. chemical vapor deposition (CVD) [15], spray pyrolysis [16] and sol–gel processes [17]. Among these, the sol–gel method has been chosen for of its simplicity, safety, and large area substrate coating. In this process, deposited films are transformed from amorphous to crystalline states by post annealing.

The crystallization behavior of ZnO thin films is affected by the ZnO solution concentration, the doping concentration, the type or the nature of the substrate, the conditions of the heat treatment, the film thickness, and the organic compounds [18]. The main objective of this study is to identify the best doping concentration which gives sol-gel deposited IZO thin films with the best semiconducting properties. For this reason, we have investigated the effects of a high Indium doped concentration (0.5, 5 and 10wt%) on the structural, morphological, and optical properties of IZO thin films prepared by the sol gel method and deposited by the dip coating technique on a glass substract.

2 Experimental Procedure

2.1 Preparation of the solution

Before the deposition process, it is very important to have a transparent and stable sol. To prepare 0.17M of a undoped ZnO solution, 1.5g of zinc acetate dihydrate as a precursor was dissolved in 40ml of 2-methoxyethanol. When the solution turned milky, an equimolar amount of monoethanolamine (MEA) ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$) was added as a stabilizer to obtain a clear and transparent solution after stirring at 60°C for 2h. The solution was aged for 24 hours. Indium chloride (InCl_3) was used as the Indium doping source. The mass doping rates were 0.5, 5 and 10wt%.

The undoped and doped films were deposited by the dip coating technique, at room temperature, in air, with a controlled withdrawal speed, on a cleaned glass substrate.

The samples were dried after each coating step in a furnace to evaporate and remove any organic residuals. The process of dip coating and drying was repeated 10 times in order to achieve the desired film thickness (Table 1). As a consequence, the resulting coatings are transparent and adhere well to the substrate.

2.2 Characterization

The crystalline structure was analyzed by the PANalytical X'PERT Pro diffractometer using the Cu $K\alpha$ radiation

Table 1 The mean value of thickness for undoped and IZO thin films

	ZnO undoped	ZnO:0.5%In	ZnO:5%In	ZnO: 10%In
thickness	547nm	591 nm	591nm	418 nm

($\lambda = 1.54059\text{\AA}$) and a Ni filter at 40 kV and 20mA in the 2θ range ($10\text{--}80^\circ$). The thicknesses measurements were carrying out in situ by a profilometer Altisurf®. This equipment uses a light source that contacts the sample; this process does not damage the sample. The morphology of thin films was observed by an atomic force microscope (A100-AFM) with non-contact mode. Elemental Analysis was performed using OXFord X-act Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out with a SPECS DLD3500 Phoibos. The Raman spectra were recorded using a Santerra Bruker μ -Raman Spectrometer. The Optical properties were analyzed using a UV–visible spectrophotometer (Shimadzu, UV-3101) in the energy region of 2–6eV, while photoluminescence (PL) measurements were carried out by a Perkin-Elmer LS 50B luminescence spectrophotometer. The PL was measured at pumped helium temperature (1.2°K). The films was excited by an argon laser (ionized light $E_{\text{exc}} = 3.47\text{eV}$) with an output power of 20mW. The PL signals were detected with a photon counting system with a photomultiplier.

3 Results and Discussion

3.1 Structural properties

Figure 1 shows the XRD spectra of all the IZO thin films deposited on the glass substrate at various In doping concentrations.

It can be seen that all the films are polycrystalline with a hexagonal wurtzite-type structure. Undoped ZnO has (002) as the preferred orientation at $2\theta = 34.22^\circ$. It is due to the minimal surface energy in the densest packed plane which, in the hexagonal structure, is the c -plane of the ZnO

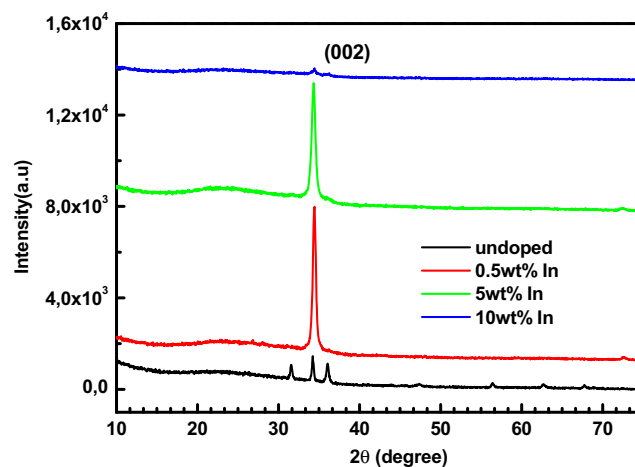


Fig. 1 The XRD patterns of the undoped and IZO thin films (0.5, 5 and 10%)

crystallites. This result is in good agreement with literature data [19, 20].

Other major peaks present are (100) and (101) at $2\theta = 31.55^\circ$ and 36.06° respectively, while other peaks like (102), (110), (103) and (112) at 47.39° , 56.42° , 62.70° and 67.75° respectively, are observed comparatively with lower intensities.

The IZO films with 0.5, 5 and 10wt% indium content, display sharp peaks, at 34.42° and 34.32° for 0.5, 5 and 10wt% respectively, maybe since ZnO crystals growing along the [002] direction, indicating the texture nature of the obtained films. This is due to the fact that the incorporation of Indium in the film favors the growth of the film according [002] direction. The crystallinity of the films deteriorated when indium content increased to 10wt% (the intensity of the (002) peak decreases drastically). Thus, preferential growth in the IZO films is strongly affected by the variation in the indium content.

Neither metallic zinc and indium characteristic peaks nor indium oxide peak were observed on any of the XRD spectra. Thus, the incorporation of indium does not alter the hexagonal structure of IZO films and does not initiate the formation of the In_2O_3 phase.

The grain size D is simply estimated by the Debye-Scherrer's formula:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Where β is the full width at half maximum of the diffraction peak, 2θ is the Bragg angle and λ is the X-rays wavelength. The calculated values of D are listed in Table 2. The average grain sizes are found to be 37.20, 25.42, 22.15 and 13.44nm for 0, 0.5, 5 and 10wt% IZO thin films respectively.

The grain size decreased with increasing In content, indicating deteriorated the crystal quality of the film, which may be due to the formation of stresses by the difference in ion size between zinc ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.074\text{nm}$) and the dopant ($r_{\text{In}^{3+}} = 0.081\text{nm}$) and the segregation of dopant in grain boundaries for high doping concentrations [21].

According to group theory, hexagonal wurtzite ZnO belongs to the C_{4v}^6 space group. The optical phonons at the Γ point of the Brillouin zone are $A_1+2B_1+E_1+2E_2$.

Table 2 Variation of grain size for undoped and IZO thin films

	Grain size(nm)	Eg of ZnO (eV)	Eg of In_2O_3 (eV)
undoped	37.20	3.21	-
0.5wt% In	25.42	3.15	3.73
5 wt% In	22.15	3.12	3.75
10 wt% In	13.44	3.14	3.78

Among these, the $2B_1$ modes are both infrared and Raman inactive (silent modes), they have two frequencies: $B_1(\text{high})$ and $B_1(\text{low})$ [22].

The A_1 and E_1 are polar modes and are both infrared and Raman active, they are split into transverse optical (TO) and longitudinal optical (LO) phonons, whereas the E_2 modes are non polar and have two frequencies: $E_2(\text{high})$ associated with oxygen displacement and $E_2(\text{low})$ associated with the heavy Zn sub-lattice; both are Raman active. Each active vibration mode corresponds to a band in the Raman spectrum and the intensity of the band depends on the scattering cross section of the corresponding mode [22].

Figure 2 shows the typical Raman scattering spectra of undoped and IZO thin films observed at room temperature in the range from 120 to 1800cm^{-1} . A peak located at 438cm^{-1} for 5 and 10wt% IZO thin films is observed in the spectrum. It can be assigned to the $E_2(\text{high})$ mode of non-polar optical phonons; this is the intrinsic characteristic of the Raman-active mode of wurtzite hexagonal ZnO [28]. The $E_2(\text{high})$ mode indicates the good crystallization of the IZO thin films in the hexagonal wurtzite structure, which further confirms the results of XRD analysis. On the other hand, the Raman spectrum of the 10wt% IZO thin films shows a weaker $E_2(\text{high})$ peak in comparison to the 5wt% IZO thin films. The Raman spectrum of undoped ZnO and 0.5wt% IZO thin films exhibit no detectable $E_2(\text{high})$ peak.

Usually, Raman peaks observed between 570 and 590cm^{-1} are considered to be associated with structural disorders, such as oxygen vacancies, Zn interstitials and their combination [22].

We observed on our Raman scattering spectra, the strong peak at 572cm^{-1} , corresponding to the $E_1(\text{LO})$ mode, visible for undoped ZnO and 0.5wt% IZO thin films, is probably caused by the impurities and formation defects such as oxygen vacancies or oxygen-deficient regions [23].

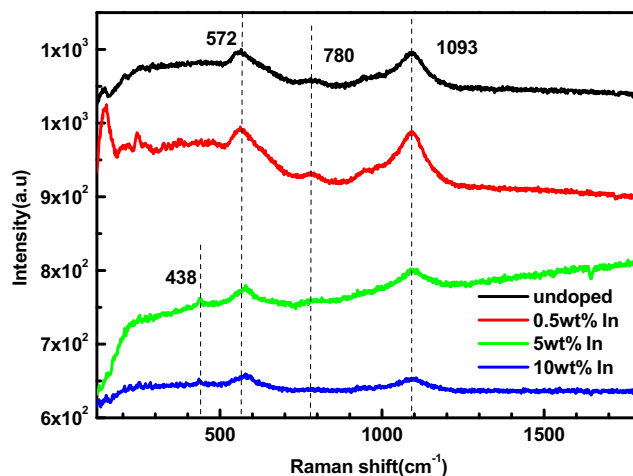


Fig. 2 Raman spectra of undoped and IZO thin films (0.5, 5 and 10%)

Therefore, the appearance of negligibly small E1(LO) peaks for the 5 and 10wt% IZO thin films indicates a fewer oxygen vacancies in these films.

In addition, two peaks located at 780 and 1093cm^{-1} may well correspond to multiple phonon scattering processes ($(E_2(\text{high})-E_2(\text{low}))$ and A_{1T} mode, respectively) [24], and this strong multiple-phonon scattering is indicative of quantum confinement effect in our samples.

3.2 Morphological properties

It is also important to investigate the effect of In dopant concentration on the surface morphology of the films, which may affect the properties of the devices. AFM (atomic force microscopy) images of $3\times 3\mu\text{m}^2$ scan areas on the films were taken in non-contact mode.

Two and three-dimensional AFM images of the surface morphology are given in Fig. 3 for 0, 0.5, 5 and 10wt% IZO thin films, respectively. It can be seen that the surface of 5wt% IZO thin films shows higher roughness and is less dense, and most of the irregularly rounded grains are separated from each other with voids. However, for 0.5 and 10wt% IZO thin films, the surface is relatively smooth and the spherical grains are uniformly and densely stacked up, which implies good crystallinity. The Indium incorporation in ZnO films significantly affects the surface morphology of the films. ZnO thin films with average thicknesses of 547 nm, 591 nm, 591 nm and 418 nm, of undoped and IZO thin films respectively, were obtained. The thickness decreases when the rate doping becomes 10%. (agreement with XRD results) Table 1.

EDS is performed to estimate quantitatively the doping concentration. The EDS data indicate that amounts of

Fig. 3 AFM images of the samples **a** undoped; **b** 0.5; **c** 5 and **d** 10 wt% IZO thin films

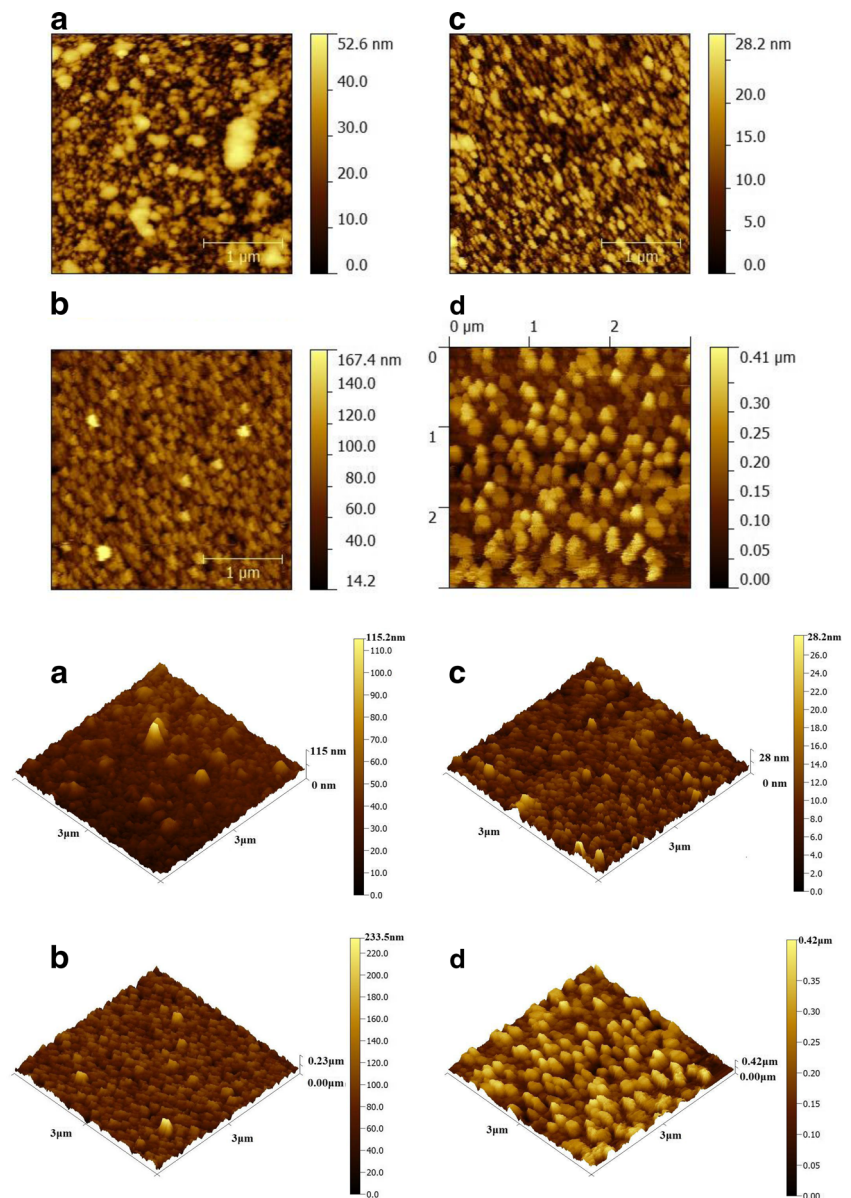


Table 3 Quantitative analyzes of the EDS spectrum for undoped and IZO thin films

Element	undoped		0.5wt% In		5 wt% In		10 wt% In	
	wt%	Atomic%	wt%	Atomic%	wt%	Atomic%	wt%	Atomic%
Zn	43.93	19.10	18.23	6.65	38.90	16.45	15.31	5.54
O	31.15	55.35	39.13	58.34	32.01	55.30	39.77	58.76
In	-	-	-	-	1.19	0.29	2.13	0.44
Si	15.18	15.36	24.44	20.76	16.43	16.17	25.96	21.85
Na	5.58	6.91	7.96	8.26	6.76	8.13	7.98	8.20
Ca	3.45	2.45	5.27	3.14	3.57	2.46	5.35	3.15
Mg	0.71	0.83	1.42	1.39	0.90	1.02	1.39	1.35

indium introduced to the matrix of films are 0, 0, 0.29 and 0.44at% for 0, 0.5, 5 and 10wt% IZO thin films respectively (Table 3). Thus, the incorporation of Indium into the ZnO films is confirmed. The glass substrate, may be the originated of observed (Si, Na, Ca,...) elements.

In addition, the chemical bonding states of Indium ions in the IZO thin films were examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results are shown in Fig. 4, where Fig. 4a shows the full scanning region spectrum of the IZO samples (from 0 to 1200eV). Except for adventitious

carbon (C_{1s}), only the characteristic peaks of Zn, O and In are observed in the spectrum, no other impurity phase was observed in the XPS analysis. The presence of the In peak confirm that indium ions have been incorporated in the ZnO lattice. In order to further verify the above mentioned statement, the high-resolution In_{3d} , Zn_{2p} , O_{1s} spectrum of IZO thin films are shown in Fig. 4b, c, d, respectively. From the scan, peaks detected at the energy positions of 440–460eV correspond to the In_{3d} orbital, their intensities confirm the EDS results. The high-resolution scan of In_{3d} ,

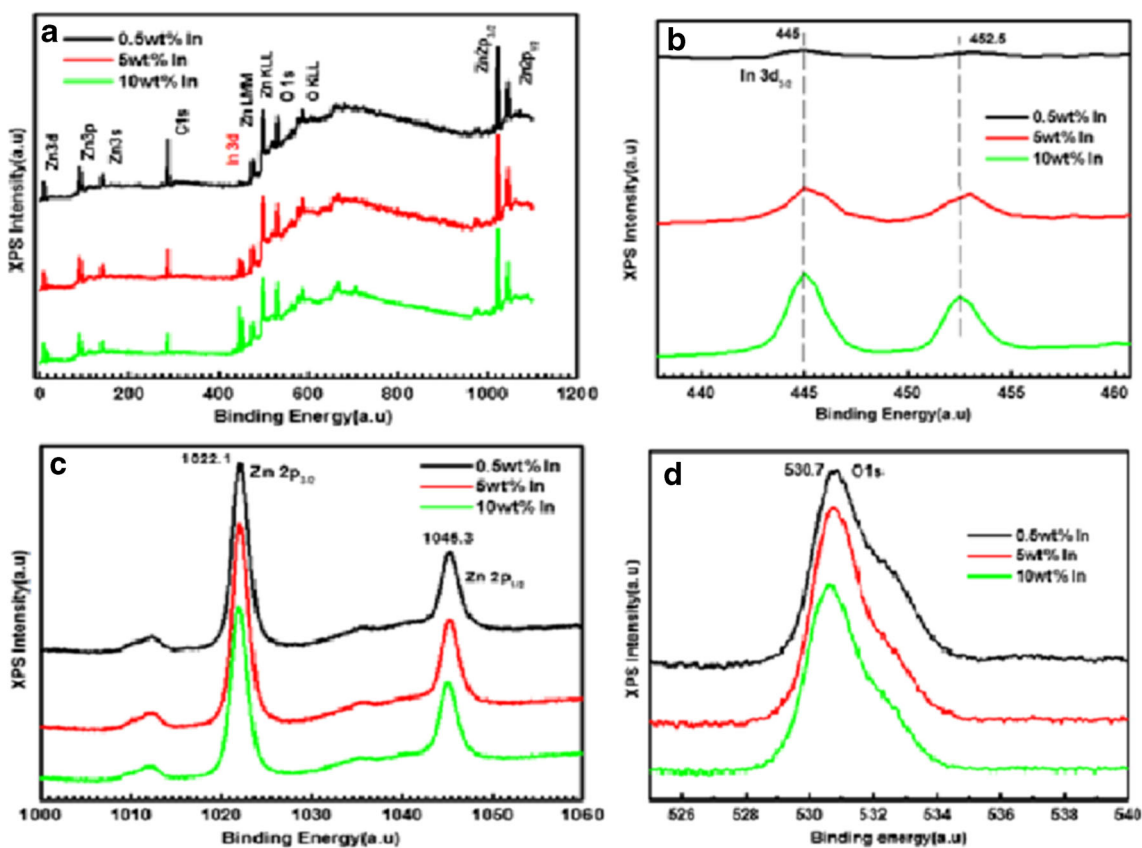


Fig. 4 XPS spectra of IZO thin films: **a** XPS spectrum of IZO thin films fully scanning from 0 to 1200 eV, **b** high resolution selective spectrum of In_{3d} , **c** high resolution selective spectrum of Zn_{2p} , **d** high resolution selective spectrum of O_{1s}

shown in Fig. 4b, identifies the exact peak location at 445eV, which is considered a feature of $\text{In}_{3d5/2}$ ions [25]. Given the proximity of the values corresponding to In_2O_3 and In_2S_3 , and taking into account that the $\text{In}_{3d5/2}$ binding energy in In_2S_3 is included in the binding energy interval of $\text{In}_{3d5/2}$ in In_2O_3 , it can't be established which of these two compounds is predominating [25]. The sharp and high symmetric peaks of $\text{Zn}_{2p3/2}$ and $\text{Zn}_{2p1/2}$ centered at 1022.1 and 1045.3eV, respectively are shown in Fig. 4c, with a spin orbital-splitting (D) of 23.2eV; this result confirms that Zn is present as Zn^{2+} [26]. The O_{1s} spectrum, Fig. 4d, exhibits an asymmetric feature indicating the presence of multi-component oxygen species on the surface of the sample [26]. The O_{1s} peaks corresponding to oxygen ions in a fully oxidized surrounding indicate that the relative quantity of the oxygen-vacancy related defects [27] is reduced with the incorporation of more Indium into the ZnO films.

Also, the O_{1s} peak position shift to lower binding energies for 0.5, 5 and 10wt% IZO thin films is due to a decrease in the concentration of oxygen vacancies [28], which can influence the conductivity of oxide semiconductors and increase the background electron concentration [29]. Therefore, incorporating Indium reduces oxygen vacancies, indicating that In serves as the electron suppressor in ZnO films. Accordingly, we conclude that the In ions were successfully incorporated into the host ZnO lattice as In_{3d} , which confirms the results obtained from EDS data and XRD analysis.

3.3 Optical properties

Figure 5 shows the transmittance spectra of the undoped and IZO thin films. We can see that optical transparency is higher than 70% in the visible region (400–700nm) of electromagnetic spectrum for all the IZO films, which gives

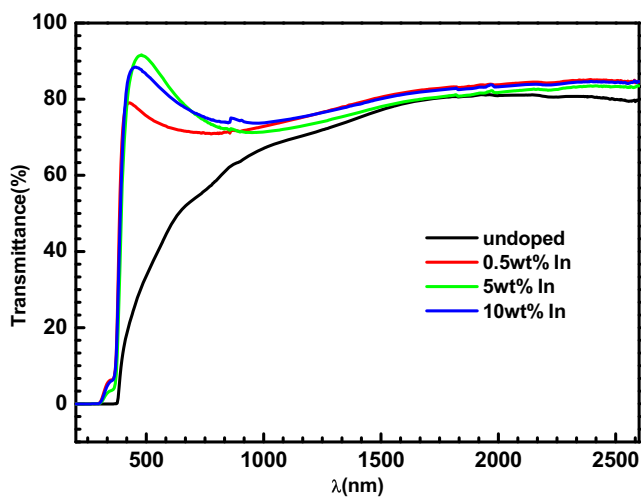


Fig. 5 Transmittance of undoped and IZO thin films (0.5, 5 and 10%)

them the character of transparency in the visible region and makes this material a potential candidate for optoelectronic applications. Despite, the absence of any characteristic peaks of indium oxide in XDR patterns, we can see two absorption edges, a strong clear one closed about 335 nm (3.7eV) and a weak salient absorption appear around 386 nm (3.2eV).

In the direct transition, the absorption coefficient can be expressed by [2]:

$$\alpha hv = A\sqrt{hv - E_g} \quad (2)$$

where A is a constant, α is a absorption coefficient, $h\nu$ is a photon energy and E_g is a optical band gap. The plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ is shown in Fig. 6. It can be seen that a extrapolation of the linear portion of the plot to the energy axis at $(\alpha h\nu)^2 = 0$ gives the optical band gap energy E_g . The obtained wide gaps (3.73, 3.75 and 3.78 eV for the 0.5, 5 and 10wt% indium doped ZnO thin films respectively) may be attributed to the absorption edge of the indium oxide (In_2O_3). While, the lowest values of gaps (3.21, 3.15, 3.12 and 3.14 eV) can be attributed to the absorption edge of zinc oxide (ZnO).

Figure 7 shows the room-temperature photoluminescence emission spectra of the undoped ZnO film and the IZO thin films deposited at various In concentrations. The spectra exhibit various emission bands in different regions, and their asymmetric shape reveals the radiative emission happening in the specimens due to the presence of various ZnO native defects states. It can be seen that the undoped ZnO film shows the luminescence behavior of a narrow near band edge (NBE) emission centering at 380nm (3.26eV), which is weak in the case of the IZO thin films deposited at 0.5wt% Indium concentration. All the spectra exhibit strong defects-related visible emission peaks including violet emission at 408 nm (3.03eV) for undoped ZnO and at

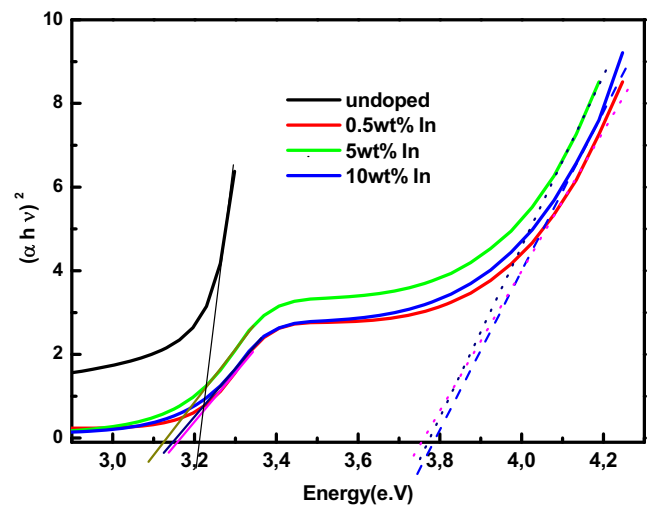


Fig. 6 Tauc's plots of undoped and IZO thin films (0.5, 5 and 10%)

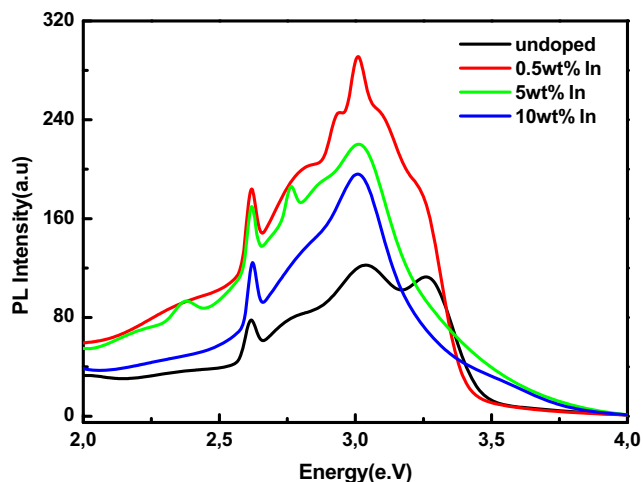


Fig. 7 Room temperature photoluminescence spectra of undoped and IZO thin films (0.5, 5 and 10%)

412nm (3.00eV) for the IZO films, blue emission at 448nm (2.76eV), blue–green emission at 473.5nm (2.61eV), and a deep level (DL) emission (green emission from 508nm (2.44eV) to 544nm (2.27eV)) for 5wt% IZO thin films. The intensity ratio of NBE-to-DL emission of the films is also dependent on the In concentration, and decreases with the increase in In doping concentration. This result reveals that more defects were generated in the IZO thin films. Similar behavior was observed by Kaul for Ga-doped ZnO prepared by MOCVD [30].

The NBE emission for the undoped ZnO and IZO thin films, originating from excitonic combination process, is related to the direct recombination of photo-generated carriers near the band edge. It is known that the NBE emission is commonly associated with the crystalline quality.

Accordingly, the crystalline quality of the deposited IZO thin films decreases with the increase of indium doping concentration due to the increased distortion of the crystal lattice by the extensive In concentration. Furthermore, the excess In atoms may reduce the NBE emission intensity by introducing either radiative deep levels or non-radiative channels.

The DL emission, which originates from the deep level of deficiency in the ZnO lattice, is probably related to the variation of the intrinsic defects in ZnO films. There are six kinds of intrinsic defects in ZnO films [31]: oxygen vacancy (VO), zinc vacancy (VZn), oxygen atom at the zinc position in the crystal lattice (OZn), zinc atom at the oxygen position in the crystal lattice (ZnO), interstitial oxygen (Oi) and interstitial zinc (Zni). All the films were deposited with 2-methoxyethanol, which suggests that the films should have a lot of oxygen vacancies (VO). As the radius of the zinc ion is much smaller than that of oxygen, the probability of interstitial oxygen (Oi) in ZnO lattice is very small.

4 Conclusion

Undoped and (0.5, 5, 10wt%) IZO thin films were prepared by sol gel method deposited on a glass substrate using the dip coating technique. The influence of doping concentration on structural, morphological, and optical properties was investigated. All films obtained have a wurtzite structure and preferred orientation along the [002] direction. Improvement in the films crystallinity are observed when the In rate doping with increasing up to 5 wt%. It was found that, as the indium concentration increases, the crystallite size decreases. The EDS and XPS results confirmed the incorporation of indium in the ZnO thin films. The transmittance spectra show that all films are highly transparent in the visible region. Room temperature PL measurements display NBE emissions, followed by defects-related emission peaks in the visible range attributed to defects and vacancies.

References

1. Benramache S, Benhaoua B (2012) Superlattices Microstruct 52:807–815
2. Khomchenko VS, Kryshab TG, Savin AK, Zavyalova LV, Roshchina NN, Rodionov VE, Lytvyn OS, Kushnirenko VI, Khachatryan VB, Adame JAA (2007) Superlattices Microstruct 42:94–98
3. Venkatachalam S, Iida Y, Kanno Y (2008) Superlattices Microstruct 44:127–135
4. Rahmane S, Djouadi MA, Aida MS, Barreau N, Abdallah B (2010) Thin Solid Film 519:5–10
5. Park SM, Ikegami T, Ebihara K (2005) Jpn J Appl Phys 44:8027–8031
6. Ciobanu G, Carja G, Apostolescu G, Taraboanta I (2006) Superlattices Microstruct 39:328–333
7. Chia CH, Makino T, Tamura K, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H (2003) Appl Phys Lett 82:1848–1850
8. Xu H, Liu Y, Mu R, Shao C, Lu Y, Shen D (2005) Appl Phys Lett 86:123–107
9. Yamada T, Nebiki T, Kishimoto S, Makino H, Awai K, Narusawa T, Yamamoto T (2007) Superlattices Microstruct 42:68–73
10. Duclère JR, Novotny M, Meaney A, O’Haire R, Mc Glynn E, Henry MO, Mosnier PJ (2005) Superlattices Microstruct 38:397–405
11. Benzaouk H, Drici A, Mekhnache M, Amara A, Guerione M, bernède JC, Bendjffal H (2012) Superlattices Microstruct 52:594–604
12. Ma J, Ji F, Ma HI, Li SY (1995) J Vac Sci Technol A13:92–94
13. Gu XQ, Zhu LP, Cao L, Ye ZZ, He HP, Chu PK (2011) Mater Sci Semicond Process 14:48–51
14. Teehan S, fstathiadis H, Haldar P (2011) J Alloys Compd 509:1094–1098
15. Kim D, Yun I, Kim H (2010) Curr Appl Phys 10:459–462
16. Park J, Lee C, Kim I, Jang S, Lee B (2009) Thin Solid Films 517:4432–4435
17. Sharma M, Mehra RM (2010) Thin Solid Films 518:3725–3730
18. Wang DY, Zhou J, Liu GZ (2009) J Alloys Compd 481:802–805

19. Luna-Arredondo EJ, Maldonado A, Asomoza R, Acosta DR, Melendez-Lira MA, de la L. Olvera M (2005) *Thin Solid Films* 490:132–136
20. Zi-qiang X, Hong D, Yan L, Hang C (2006) *Mater Sci Semiconduct Process* 9:132–135
21. Caglar Y, Ilcan S, Caglar M, Yakuphanoglu F (2007) *Spectrochim Acta A* 67:1113–1119. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/33/334214>
22. Calleja JM, Cardona M (1977) *Phys. Rev. B* 16:3753. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.3753>
23. Umar A, Kim SH, Lee H, Lee N, Hahn YB (2008) *J. Phys D: Appl Phys* 41:065412. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/6/065412>
24. Fauteux C, Longtin R, Pegna J, Therriault D (2007) *Inorg Chem* 46:11036–11047
25. Wagner CD, Riggs WM, Davis LE, Moulder JF (1979) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer, Eden Prairie, MN
26. Barick KC, Aslam M, Wu J, Dravid VP, Bahadur D (2009) *J Mater Res* 24:3543–3550
27. Seo SJ, Jeon JH, Hwang YH, Bae BS (2011) *Appl Phys Lett* 99:152102. <https://doi.org/10.1063/1.3646388>
28. Ku CJ, Duan ZQ, Reyes PI, Lu YC, Xu Y, Hsueh CL, Garfunkel E (2011) *Appl Phys Lett* 98:123511. <https://doi.org/10.1063/1.3567533>
29. King PDC, Veal TD, Phys J (2011) *Condens Matter* 23:334214
30. Kaul AR, Gorbenko OY, Botev AN, Burova LI (2005) *Superlattice Microstruct.* 38:272
31. Zhang SB, Wei SH, Zunger A (2001) *Phys. Rev. B* 63:075205. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.075205>

Abstract

The present work consists of the elaboration and characterization of undoped and doped ZnO thin films by different concentrations of indium (In) by weight in order to improve the structural and optical properties of ZnO. The samples were developed by sol-gel method, then deposited on glass substrates by the dip-coating technique.

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

The EDX spectra have proved the existence, in our thin films, of elements (zinc, oxygen) and indium for the percentages of 5 and 10%. The incorporation of indium has also been proven by XPS Spectroscopy. UV-visible spectroscopy has shown that our layers have a transparency, in the visible, which varies between 75 and 80%. And that the gap changes with the increase of doping. The photoluminescence of the films showed ultraviolet (UV) and visible emissions related to defects.

Key words: Thin layers, Dip-Coating, Sol-Gel, Zinc Oxide, Indium Oxide.

ملخص

يتكون العمل الحالي من إعداد وتوصيف الأغشية الرقيقة ZnO غير المنزوعة والمركبة بتركيزات مختلفة من الإنديوم (In) بالوزن من أجل تحسين الخواص التركيبية والبصرية لـ ZnO. تم تطوير العينات بطريقت سول-جل ، ثم ترسبت على ركائز الزجاج بواسطة تقنية طلاء الغمس . أظهر التوصيف الهيكلي تشكيل ZnO من بنية سداسية (wurtzite) مع اتجاه تفضيلي حسب المستوى (002). (كشفت صور SEM و AFM الطابع النانوي لطبقاتنا . أكد نثر رامان نتائج XRD ، وهي تشكيل بنية سداسية. ZnO (wurtzite) وقد أثبتت أطياف EDX وجود ، في طبقات لدينا ، عناصر (الزنك والأكسجين) والإنديوم للنسب المئوية من 5 و 10 % . كما تم إثبات دمج الإنديوم بواسطة مطيافية XPS. وقد أظهر التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية أن طبقاتنا تتميز بالشفافية ، في المرئية ، والتي تتراوح بين 75 و 80 % . وأن الفجوة تتغير مع زيادة المنشطات . وأظهرت الإضاءة الضوئية للأفلام الأشعة فوق البنفسجية والانبعاثات الواضحة المرتبطة بالعيوب.

الكلمات المفتاحية: طبقات رقيقة ، غمس ، سول-جل ، أكسيد الزنك ، أكسيد الإنديوم.

Résumé

Le présent travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO non dopées et dopées par différentes concentrations d'indium (In) en poids afin d'améliorer les propriétés structurales et optiques du ZnO. Les échantillons ont été élaborés par la méthode sol-gel, puis déposés sur des substrats en verre par la technique dip-coating.

La caractérisation structurale a montré la formation du ZnO de structure hexagonale (wurtzite) avec une orientation préférentielle selon le plan (002). Les images MEB et AFM ont révélé le caractère nanométrique de nos couches. La diffusion Raman a confirmé les résultats de la DRX à savoir la formation du ZnO de structure hexagonale (wurtzite).

Les spectres EDX ont prouvé l'existence, dans nos couches, des éléments (zinc, oxygène) et de l'indium pour les pourcentages de 5 et 10%. L'incorporation de l'indium a été aussi prouvée par la Spectroscopie XPS. La spectroscopie UV-visible a montré que nos couches ont une transparence, dans le visible, qui varie entre 75 et 80%, et que le gap change avec l'augmentation du dopage. La photoluminescence des films a montré des émissions ultraviolettes (UV) et visibles liées aux défauts.

Mots clés : Couches minces, Dip-Coating, Sol-Gel, Oxyde de zinc, Oxyde d'indium.