REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SETIF 1 – SETIF

**THESE**

Présentée à la faculté des Sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité : physique des solides

Par

**Ahmed MAACHE**

THEME

# Elaboration et caractérisation optique des couches minces de ZnO dopé ou Co-dopé obtenues par méthode sol-gel

Soutenue publiquement le : 01/2/2021

Devant le jury :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Président : | **N. Benouattas** | Professeur | UFA Sétif 1 |
| Directeur de thèse : | **A. Chergui** | Professeur | UFA Sétif 1 |
| Co-directeur de thèse: | **D. Djouadi** | Professeur | UAM Bejaïa |
| Examinations: | **A. Chala** | Professeur | UMK Biskra |
| | **A. Souici** | Maitre de conférences | UAM Bejaïa |
| Invité: | **A. Chelouche** | Professeur | UAM Bejaïa |

# Dédicaces

*Je dédie ce travail a :*

- *avant tout à mes très chers parents et particulièrement à l'âme de mon père.*
- *à mon épouse* : *Nadjet*.
- *à mes chers fils* : *Mokhtar* et *Loudjaine* et mon petit oiseau *Baha eddine.*
- *A toutes mes amis.*

# Remerciements

Les quelques cents pages que vous vous apprêtez à lire, sans doute avec joie et entrain, n'auraient jamais pu être écrites sans le soutien de nombreuses personnes, avec lesquelles j'ai eu un grand plaisir à travailler et à vivre. Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse, **Mr. Chergui Abdelhamid**, professeur à l'université Ferhat Abbes de Sétif 1. Il m'a donné toutes les chances nécessaires pour mener à bien ce travail. Sa disponibilité, ses directives, son aide, ses conseils avisés et son optimisme contagieux m'ont été très précieux tout au long de ce travail et ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses côtés.

Un grand merci à **Mr. Benouatas Noureddine**, professeur à l'université Ferhat Abbes de Sétif 1, pour avoir présidé ce jury

Ont fait partie du jury de soutenance est un honneur pour moi dont je les remercie vivement. Je leur suis très reconnaissant de leur relecture attentive et de leurs remarques objectives, qui ont contribué à l'amélioration du manuscrit :

- ✓ à **Mr**. **Djouadi Djamel**, professeur à l'université Abderrahmane Mira de Bejaïa, pour avoir accepté d'être co-directeur de ma thèse.
- ✓ à **Mr. Chala Abdelouahad**, professeur à l'université Mohamed Khider de Biskra et à **Mr. Souici Abdelhafid**, Maitre de conférences à l'université Abderrahmane Mira de Bejaïa, pour avoir examiné mes travaux et pour leurs remarques très pertinentes.

Je remercie l'ensemble du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et aux échanges très enrichissants que nous avons pu avoir.

Je remercie également **Mr. Chelouche Azeddine**, professeur à l'université Abderrahmane Mira de Bejaïa, pour le soutien qu'il m'a accordé, pour leur aide, leurs conseils avises et leur appui tout au long de ces années et je tiens à adresser un remerciement tout particulier à **Mr. Benhaoua Boubaker**, professeur à l'université Hamma Lakhdar de Eloued, pour avoir suivie mes travaux tout au long de ma thèse avec grand intérêt. De même, je tiens à remercier tous les autres membres du Laboratoire VTRS.

J'adresse de vifs remerciements à **Mr. Boudissa Mokhtar**, professeur à l'université Ferhat Abbes de Sétif 1 et à **Mme. Hamici. Malia**, Maitre de conférences à l'université Ferhat Abbes de Sétif 1. À tous les membres du groupe du Laboratoire de recherche « LENMC » qu'Ils m'ont apporté, en plus de leur expertise scientifique et technique, de nombreuses opportunités très enrichissantes. Encore merci à tous les doctorants et post-doctorants que j'ai eu la chance de rencontrer et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# SOMMAIRE

*Introduction générale* ..... 1
**Chapitre 1: Généralités sur le ZnO et leurs applications** ..... 4
**1.1. Les propriétés de l'oxyde de zinc** ..... 4
1.1.1. Propriétés structurales et cristallographiques ..... 4
1.1.2. Propriétés optiques ..... 7
1.1.3. Propriétés vibrationnelles ..... 8
1.1.4. Structure de bande et propriétés de luminescence ..... 10
1.1.5. Propriétés optoélectroniques ..... 12
1.1.6. Propriétés chimiques ..... 12
1.1.7. Propriétés catalytiques ..... 13
**1.2. Applications des nanostructures de ZnO** ..... 13
1.2.1. Cellules photovoltaïques ..... 14
1.2.2. Diodes électroluminescentes ..... 15
1.2.3. Générateurs piézoélectriques ..... 15
1.2.4. Application en spintronique ..... 16
1.2.5. Varistances ..... 17
1.2.6. Détection d'espèces chimiques ..... 17
**1.3. Mécanismes de stabilisation des faces polaires du ZnO** ..... **17**
1.3.1. Métallisation des surfaces ..... 18
1.3.2. Adsorption des adatomes ..... 19
1.3.3. Facettage ..... 21
1.3.4. Formation des lacunes ..... 22
**1.4. Références** ..... 23
**Chapitre 2: Le ZnO dopé Lanthane (ZnO-La)** ..... 28
**2.1. Propriétés et applications des terres rares** ..... 29
**2.2. L'oxyde de lanthane ($La_2O_3$)** ..... 32
**2.3. Matrice de ZnO dopée au lanthane** ..... 33
2.3.1. Propriétés optiques ..... 33
2.3.2. Propriétés optoélectroniques ..... 34
2.3.3. Propriétés Magnétiques ..... 34
2.3.4. Propriétés photocatalytiques et physico-chimiques ..... 35
2.3.4.1. Effet photocatalytique ..... 35
2.3.4.2. Détection du gaz ..... 37

2.3.5. Activité antibactérienne ..... 40
**2.4. Méthodes d'élaboration des couches minces (ZnO-La)** ..... 42
2.4.1. Technique sol-gel ..... 44
2.4.2. Aspects physiques de la technique dip-coating: ..... 47
2.4.3. Dynamique de la technique dip-coating: ..... 48
2.4.4. Conditions expérimentales ..... 50
2.4.4.1. Choix de précurseur ..... 50
2.4.4.2. Choix du solvant ..... 50
2.4.4.3. Choix de complexant ..... 50
2.4.4.4. Choix de substrat ..... 50
2.4.4.5. Choix du traitement thermique (séchage et recuit) ..... 51
**2.5. Références** ..... 51
**Chapitre 3: méthodes d'élaboration et caractérisation** ..... 61
**3.1. Protocole de déposition des couches minces de ZnO purs et dopées La** ..... 61
**3.2. Techniques de caractérisation** ..... 64
3.2.1. Caractérisation structurale ..... 64
3.2.1.1. Diffraction de rayons X ..... 65
3.2.1.2. Spectroscopie Raman ..... 66
3.2.2. Caractérisations morphologiques ..... 68
3.2.2.1. Microscopie électronique à balayage ..... 68
3.2.2.2. Microscopie à force atomique (AFM) ..... 70
3.2.3. Caractérisations optiques ..... 72
3.2.3.1. Spectrophotométrie UV-Visible ..... 72
3.2.3.2. Calcul du gap optique ..... 74
3.2.4. Caractérisations électriques ..... 76
3.3. Références ..... 77
**Chapitre 4: effet de nombre de dépot sur les propriétés des couches ,inces de ZnO pur** ..... 80
4.1. Caractérisation des couches minces du ZnO pur. ..... 80
4.1.1. Caractérisation structurale ..... 80
4.1.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) ..... 80
4.1.1.1. Spectroscopie micro-Raman ..... 83
4.1.2. Caractérisations optiques ..... 86
4.1.2.1. Transmittance ..... 86
4.1.2.2. Calcul du gap optique ..... 87
4.2. Effet de l'épaisseur (nombre de dépôts) sur l'orientation préférentielle (002) ..... 89

4.3. Références ..... 90
**Chapitre 5: Effet de dopage (La) sur les propriétés des couches minces du ZnO ..... 94**
5.1. Caractérisations structurales ..... 94
5.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) ..... 94
5.1.2. Spectroscopie micro-Raman ..... 96
5.2. Caractérisation morphologique ..... 99
5.2.1. Microscopie électronique à balayage ..... 99
5.2.2. Microscopie à force atomique ..... 100
5.3. Caractérisations optiques ..... 103
5.3.1. Spectroscopie UV-Visible ..... 103
5.3.2. Calcul du gap optique ..... 104
5.4. Caractérisation électrique ..... 105
5.5. Effet de dopage La sur l'orientation préférentielle (002) des films ..... 106
5.6. Références ..... 108
*Conclusion générale et perspectives* ..... 112

# Liste des Tableaux

**Chapitre 1**

**Tableau 1.1**. *Quelques propriétés mécaniques du ZnO [1, 5].* 5

**Tableau 1.2**. *Quelques propriétés opte- mécaniques du ZnO [1, 15].* 8

**Tableau 1.3**. *Fréquences mesurées des différents phonons dans la structure ZnO [17].* 10

**Tableau 1.4**. *Quelques propriétés électriques du ZnO [28].* 12

**Chapitre 2**

**Tableau 2.1**. *Applications photocatalytiques des nanostructures ZnO : La.* 37

**Tableau 2.2**. *Effet de dopage des nanoparticules ZnO au lanthane sur la détection des gazes.* 40

**Tableau 2.3**. *Activité antibactérienne des nanoparticules ZnO dopées au lanthane (ZnO : La).* 42

**Tableau 2.4**. *Applications des couches minces ZnO: La.* 44

**Chapitre 4**

**Tableau 4.1**. *Les valeurs des paramètres structurales des couches non dopées.* 83

**Tableau 4.2**. *Fréquences de différents modes de vibration des films ZnO pur.* 86

**Chapitre 5**

**Tableau 5.1**. *Les valeurs des paramètres structuraux des couches minces du ZnO pur et dopé, obtenues à partir du pic (002).* 96

**Tableau 5.2**. *Fréquences de différents modes de vibration des films du ZnO pur et dopé.* 98

**Tableau 5.3**. *Valeurs des paramètres optiques et électriques des couches minces du ZnO pur et dopé.* 106

# Liste des figures

**Chapitre 1**

**Figure 1.1**. *Différentes structures du ZnO [6].* 5

**Figure 1.2**. *Représentation ionique d'un empilement du ZnO [7].* 6

**Figure 1.3**. *Surfaces polaires de ZnO ; (a) surface-O, b) surface-Zn [10].* 7

**Figure 1.4**. *Modes de vibration de ZnO [16].* 9

**Figure 1.5**. *Structure de bande du ZnO [18].* 11

**Figure 1.6**. *Diagramme des niveaux d'énergie des défauts [26].* 12

**Figure 1.7**. *Schéma d'une cellule solaire sensibilisée au colorant à base de nanofils [38].* 14

**Figure 1.8**. *Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [39].* 15

**Figure 1.9**. *Schéma d'un nano-générateur à base d'oxyde de zinc sur un substrat flexible polydimethylsiloxane (PDMS) [40].* 16

**Figure 1.10**. *Quelques applications en spintronique à base de Zinc : (a) magnétorésistance [41] .(b) transistor de spin à effet de champ (SFET) [42].* 16

**Figure 1.11**. *Différentes formes et tailles des varistances en ZnO pour la protection équipements électriques fonctionnent aux voltages [de quelques dizaines de volts à environ 1000 V [43].* 17

**Figure 1.12**. *Mécanisme d'absorption d'oxygène.* 18

**Figure 1.13**. *Image représentative d'un capteur réalisé à partir d'un tube d'alumine monté sur boîtier TO [44].* 18

**Figure 1.14**. *Configuration interatomique d'une surface polaire de ZnO, pour la correction dipolaire, en utilisant le code d'optimisation globale KLMC (Knowledge Led Master Code), dont $R_1$ et $R_2$ représentent deux régions : relaxée et fixe respectivement [7].* 19

**Figure 1.15**. *Modèle de Wang, représentant la dissociation partielle de $H_2O$ sur la surface ZnO* **1010** *[53].* 21

**Figure 1.16**. *Représentation de la relaxation atomique locale autour des lacunes [57, 58]* 22

**Chapitre 2**

**Figure 2.1**. *Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev [22].....* 29

**Figure 2.2**. *Diagramme d'énergie des ions lanthanides dans la matrice $LaCl_3$ [23]. .....* 30

**Figure 2.3**. *Quelque applications des terres rares [25]: a) batteries NiMH b) écorché et schéma d'un pot catalytique simple c) composition et fonctionnement d'une ampoule fluo-compacte d) éolienne à entrainement direct à aimants permanents.....* 32

**Figure 2.4**. *Représentation de : a) Lanthane, b) polyèdre ($La_2O_3$) et ses propriétés [26]....* 33

**Figure 2.5**. *Représentation de la structure d'une cellule solaire organique [38]*..... 34
**Figure 2.6**. *Mécanisme de photocatalyse par couche sensible du ZnO dopé au Lanthane (La).* ..... 36
**Figure 2.7**. *Effet de dopage au lanthane sur la morphologie des nanoparticules de ZnO [52].* ..... 36
**Figure 2.8**. *Effet de la taille des cristallites sur la sensibilité des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique [64].* ..... 38
**Figure 2.9**. *Les différents mécanismes responsables de l'activité antibactérienne des nanoparticules de* ..... 41
**Figure 2.10**. *Les techniques les plus utilisées pour le dépôt des couches minces.* ..... 43
**Figure 2.11**. *Illustration des différentes possibilités offertes par l'approche sol-gel [84].* .... 46
**Figure 2.12**. *Représentation des techniques sol-gel : (a) dip-coating (b) spin-coating.* ..... 46
**Figure 2.13**. *Représentation des techniques sol-gel : (a) L'écoulement de la solution au niveau du ménisque dynamique. (b) Schéma de la formation de la couche par la méthode dip coating [86].* ..... 47
**Figure 2.14**. *(a) graphe d'évolution de l'épaisseur finale en fonction de la vitesse de retrait pour le procède dip coating (b) Schéma de la formation de la couche dans le régime capillaire [86].* ..... 49

**Chapitre 3**

**Figure 3.1**. *Réactions principales se produisant dans le sol [1].* ..... 61
**Figure 3.2**. *Photographie de dip-coater de marque (PTL-MM02 dip-coater).* ..... 62
**Figure 3.3**. *Organigramme de procédé de dépôt des couches minces ZnO purs.* ..... 63
**Figure 3.4**. *Organigramme de procédé de dépôt des couches minces ZnO dopées.* ..... 64
**Figure 3.5**. *Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin [5].* . 65
**Figure 3.6**. *Les modes vibratoires et les transitions vibrationnelles lors de l'échange d'énergie lumière-matière [9].* ..... 67
**Figure 3.7**. *a) Schéma de principe du spectromètre Raman [10] et b)la photographie du spectromètre "SANTERIA" utilisé dans ce travail.* ..... 68
**Figure 3.8**. *Photographie du dispositif MEB (Quanta 650).* ..... 69
**Figure 3.9**. *(a) Poire d'interaction [12], (b)l'ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon [13].* ..... 69
**Figure 3.10**. *Photographie de l'appareil : microscope à force Atomique «MFP-3D ».* ..... 70

**Figure 3.11**. *(a) Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM) [14] (b) le détail de la zone d'interaction pointe-échantillon.* ..... 71

**Figure 3.12**. *: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [5].* ..... 72

**Figure 3.13**. *Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO et ses enveloppes maximales et minimales.* ..... 74

**Figure 3.14**. *Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes et b) la photographie du montage à quatre pointes utilisé.* ..... 77

**Chapitre 4**

**Figure 4.1**. *Diffractogrammes des couches minces du ZnO pur.* ..... 82

**Figure 4.2**. *Spectres micro-Raman des couches minces de ZnO pur.* ..... 84

**Figure 4.3**. *Evolution de la contrainte biaxiale en fonction de* $\Delta\omega\ E2high$..... 85

**Figure 4.4**. *Spectres de transmittance des films minces du ZnO pur.* ..... 87

**Figure 4.5**. *Valeurs du gap optique obtenues par la méthode de la dérivée* $dTdE$..... 89

**Figure 4.6**. *Mécanisme de croissance des multicouches suivant la direction (002) [24].* ..... 90

**Chapitre 5**

**Figure 5.1**. *Diffractogrammes des couches minces du ZnO pur et dopé La.* ..... 95

**Figure 5.2**. *Variation de la taille des grains et la microdéformation, en fonction de dopage.* 96

**Figure 5.3**. *Spectres Raman des couches minces du ZnO pur et dopé.* ..... 97

**Figure 5.4**. *Images MEB pour les couches du ZnO dopées :a) 0% La, b) 1% La, c) 3% La, a) 5% La.* ..... 100

**Figure 5.5**. *Images AFM (5×5 µm), pour les couches du ZnO dopées :a) 0% La, b) 1% La, c) 3% La, d) 5% La.* ..... 101

**Figure 5.6**. *Images AFM (1×1 µm), pour les couches du ZnO dopées :a) 0% La, b) 1% La, c) 3% La, d) 5% La.* ..... 102

**Figure 5.7**. *Spectres de transmission des films minces du ZnO pur et dopé La* ..... 104

**Figure 5.8**. *Valeurs du gap optique obtenues par la méthode de la dérivée (dT/dE).* ..... 105

**Figure 5.9**. *Variation de résistivité et de la taille des grains, des couches minces du ZnO dopées (0-5%)* ..... 106

**Figure 5.10**. *Représentation schématique du procédé de fusion: (i) collage dû à l'évaporation des ligands, (ii) rotations pour aligner les plans cristallins, (iii) rotations successives pour un alignement 3D complet, (iv) relaxations pour faire disparaître les défauts d'interface [39].* ..... 107

# *Glossaire*

| | |
|---|---|
| **PDMS** | Polydimethylsiloxane |
| **GMR** | Magneto-résistance géante |
| **DMS** | Semi-conducteur Magétique dilué |
| **SFET** | Transistor de spin à effet de champ |
| **KLMC** | Knowledge Led Master Code |
| **TR** | terres rares |
| **OCT** | oxydes Conducteurs transparents |
| **Eg** | énergie de gap |
| **BV** | Bande de valence |
| **BC** | Bande de conduction |
| **MO/ MB** | Orange de méthylène/ Bleu de méthylène |
| **ROS** | Site réactive d'oxygène |
| **AZD** | Acétate de zinc dihydraté |
| **PVD** | déposition physique en phase vapeur |
| **CVD** | déposition chimique en phase vapeur |
| **LPCVD** | CVD à basse pression |
| **PECVD** | Plasma CVD |
| **LO** | optiques longitudinaux |
| **TO** | optiques Transverseaux |
| **Γ** | zone de Brillouin |
| **$Zn_i$** | Interstitiels de zinc |
| **$V_O$** | Lacunes d'oxygène |
| **$V_{Zn}$** | Lacunes de zinc |
| **JCPDS** | Joint Committee of Powder Diffraction Standard |
| **DRX** | Diffraction des Rayons X |
| **MEB** | Microscope électronique a balayage |
| **AFM** | Microscope à force atomique. |
| **RMS** | Root Mean Square. |
| **CEP** | Couplage electron- phonon |

# Introduction générale

L'oxyde de zinc (ZnO) est le plus concurrent des oxydes semi-conducteurs transparents. Il peut cristalliser dans les conditions normales de température et de pression selon la structure wurtzite qui est la plus stable et la plus privilégiée. Cette structure formée par l'empilement de plans d'atomes ($O^{2-}$) et de ($Zn^{2+}$) en coordonnés tétraèdres ne possède pas un centre de symétrie, ce qui engendre un champ de polarisation spontané le long de l'axe *c* [1]. Cette polarité ainsi que la polarité piézoélectrique favorisent thermodynamiquement la croissance préférentielle du ZnO selon la direction (002) et améliorent leurs propriétés mécaniques et optoélectroniques [2]. C'est au XX$^{ème}$ siècle que le monde connait quelques éléments extraordinaires possédant de meilleures qualités chimiques, électroniques, magnétiques et surtout optiques. Ces éléments, au nombre de17 éléments, sont nommés « *terres rares* » qui vont faire par suite le progrès dans la fabrication des gammes actuelles de smartphones et des tablettes tactiles, des téléviseurs à écran plat et des mémoires d'ordinateurs [3].

Le dopage est la stratégie la plus souvent utilisée pour améliorer la qualité des nanoparticules du ZnO, en stabilisant d'abord les faces polaires de sa structure cristallographique wurtzite. Grâce aux excellentes caractéristiques (optiques, électriques et magnétiques) des terres rares, notamment de lanthane La, les nanostructures du ZnO dopé La (ZnO: La) sont largement utilisées dans l'industrie pour des applications comme la détection des gaz, la photocatalyse, l'activité antibactérienne,….etc.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour synthétiser des nanostructures du ZnO: La. Parmi ces méthodes, on cite la précipitation chimique [4], la combustion[5], le magnétron sputtering[6], le spray pyrolyse [7] et le procédé sol-gel [8]. Ce dernier est le plus utilisé à cause du faible coût pour la réalisation des couches minces hautement texturées, d'une morphologie uniforme et très homogène avec une taille des particules contrôlée.

Les couches minces (ZnO: La) déposées sur des substrats adéquats sont extrêmement polaires suivant la direction (002), ce qui justifie leurs nouvelles applications dans les circuits électroniques, la fabrication des écrans plasma et LCD et les capteurs piézoélectriques, l'anticorrosion et l'adsorption des métaux lourds.

Rappelons que les TR sont évidemment capables de modifier les propriétés optiques du ZnO. En effet, de nombreuses recherches visant à étudier l'effet de dopage par des TR, sur les propriétés optiques, structurales et morphologiques des couches minces de ZnO, néanmoins peu d'efforts a été consacré pour expliquer l'effet des propriétés physiques sur la topologie des couches déposées.

Dans ce travail de thèse, qui s'inscrit dans cette dynamique, notre travail consiste à élaborer des couches minces du ZnO et ZnO: La extrêmement texturées, à croissance verticale des grains selon la direction (002), par le procédé sol-gel et déposées sur des substrats en verre par la technique dip-coating (trempage-retrait). Nous avons étudié d'abord l'effet de l'épaisseur (nombre d'immersions) pour les couches minces du ZnO pur, ensuite l'effet de dopage La sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches minces de ZnO élaborées. Notre objectif est d'envisager une corrélation entre les propriétés structurales et morphologiques des couches minces obtenues. Pour atteindre cet objectif.

La structure et la topologie ainsi que les propriétés optiques et électriques des couches réalisées ont été étudiées à l'aide de différentes techniques : diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage et à force atomique ( MEB et AFM), spectrophotométrie UV-Visible, mesures à quatre pointes, de manière à évaluer les différentes caractéristiques des couches minces (taille des particules, déformations, contraintes résiduelles, défauts, épaisseur, adhérence, topologie, résistivité, etc….).

Cette thèse est organisée en cinq chapitres, une introduction et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous exposons l'état de l'art sur le ZnO pur. Une première partie sera consacrée à décrire l'oxyde de zinc (ZnO) et ses différentes propriétés. Les différentes applications de l'oxyde de zinc et les mécanismes de stabilisation des surfaces polaires du ZnO, sont décrites dans la seconde partie de ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre, une étude étendue basée sur une recherche bibliographique très récente, concernant les nanostructures du ZnO dopées par la terre rare La (Lanthane) a été présentée. Elle comporte une présentation des terres rares et des nanostructures du ZnO dopées La, à savoir leurs propriétés, les méthodes d'élaboration et leurs applications. Une comparaison entre les méthodes de synthèse des nanostructures de ZnO a été réalisée pour ensuite justifier notre choix (procédé sol-gel) pour l'élaboration des couches pures et dopées.

Le troisième chapitre présente les conditions optimales de dépôt des couches minces, décrit le protocole de dépôt des couches minces du ZnO pur et dopé La ainsi que les techniques de caractérisation employées pour étudier leurs propriétés structurales (par DRX et Raman), morphologiques (par MEB et AFM), optiques (par UV-visible) et électriques (par la méthode à quatre pointes) et le quatrième chapitre est consacré aux résultats obtenus pour les couches non dopées et l'étude de l'effet du nombre de dépôts (épaisseur) sur les caractéristiques structurales, morphologiques, optiques des couches minces du ZnO pur possédant une orientation préférentielle suivant la direction (002) perpendiculaires au substrat.

Le dernier chapitre est réservé à l'étude de l'effet de la teneur en La (élément dopant) sur les propriétés structurale, morphologique, optique et électrique des couches minces du ZnO. Les résultats obtenus y sont interprétés et discutés.

Cette thèse se termine par une conclusion générale et des perspectives.

**Références**

1. Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., ... & Morkoç, A. H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of applied physics 98.4 (2005): 11.
2. Kurniawan, R., Sutjahja, I. M., Winata, T., Herng, T. S., Ding, J., Rusydi, A., & Darma, Y.. "Polarization behavior of zinc oxide thin films studied by temperature dependent spectroscopic ellipsometry." Optical Materials Express 7.11 (2017): 3902-3908.
3. Daksh, Daksh, and Yadvendra Kumar Agrawal. Rare earth-doped zinc oxide nanostructures: a review. Reviews in Nanoscience and Nanotechnology 5.1 (2016): 1-27.
4. Lang, J., Fang, Y., Zhang, Q., Wang, J., Li, T., Li, X., ... & Yang, J. "Synthesis, characterization and photoluminescence property of La-doped ZnO nanoparticles." Applied Physics A 122.10 (2016): 1-7.
5. Veiga, Paula M., Claudia O. Veloso, and Cristiane A. Henriques. "Synthesis of Zn, La-catalysts for biodiesel production from edible and acid soybean oil." Renewable energy 99 (2016): 543-552.
6. Ahmed, Mai MA, et al. "Tailoring the optical and physical properties of La doped ZnO nanostructured thin films." Journal of Alloys and Compounds 791 (2019): 586-592.
7. Shingange, K., H. C. Swart, and G. H. Mhlongo. "H2S detection capabilities with fibrous-like La-doped ZnO nanostructures: A comparative study on the combined effects of La-doping and post-annealing." Journal of Alloys and Compounds 797 (2019): 284-301.
8. Shaban, Mohamed, and A. M. El Sayed. "Effects of lanthanum and sodium on the structural, optical and hydrophilic properties of sol–gel derived ZnO films: A comparative study." Materials Science in Semiconductor Processing 41 (2016): 323-334.

# Généralités sur le ZnO et leurs applications

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur transparent à gap large et direct (3.37) eV à la température ambiante) avec une énergie de liaison excitonique assez élevée de 60 meV. Il attire de plus en plus l'attention des chercheurs et ce en raison de son association unique de plusieurs propriétés intéressantes telles que : la non-toxicité, les très bonnes propriétés optiques, électriques, et piézoélectriques, la stabilité chimique ainsi que son faible coût de production [1]. Cette diversité de propriétés fait que le ZnO trouve de nombreuses applications dans plusieurs domaines comme les dispositifs optoélectroniques, acousto-optiques, piézoélectriques, catalytiques, détecteurs de gaz ,.....etc.

Ce chapitre a pour objectif de faire un état de l'art non exhaustif des propriétés connues sur ZnO à l'état massif et nanométrique afin d'apporter les éléments nécessaires pour la compréhension des résultats qui seront exposés dans les chapitres ultérieurs. Il est composé de trois parties: la première est consacrée à la description de l'oxyde de zinc (ZnO) ainsi que ses propriétés, la seconde rapporte les différentes applications de ce semi-conducteur et dernière, elle décrit les mécanismes physico-chimiques qui maintiennent la stabilité des faces polaires du ZnO à l'origine de ses uniques et importantes propriétés.

## 1.1. Les propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un matériau partiellement mou, dont la masse volumique environ 5,6 $g.cm^{-3}$ et la température de fusion est supérieure à 1800°C. Ce matériau qui est constitué de 80,34% du zinc (Zn) et de 19,66% d'oxygène (O), peut se déformer plastiquement à faible charge [2] Son mécanisme principal de déformation étant le glissement selon les plans de base (perpendiculaire à l'axe c) et les plans pyramidaux [3]. Le ZnO en couches minces peut être considérer comme étant dur par rapport au ZnO massif, avec une dureté de 5,75 GPa et un module de Young de 310 GPa [4]. Les propriétés mécaniques principales du ZnO wurtzite orienté suivant l'axe c, sont présentées dans le tableau 1.1.

### 1.1.1. Propriétés structurales et cristallographiques

Le ZnO existe sous forme naturelle « *zincite* », mais peut être aussi synthétisé de manière artificielle sous forme massive. C'est un semi-conducteur II-VI qui peut cristalliser selon trois phases (voir figure 1.1):

- ✓ la structure wurtzite hexagonale compacte B4 dont les paramètres de maille sont $a = (3.2475 - 3.2501\ )Å\ et\ c = (5.2042 - 5.2075\ )Å$. Cette structure qui appartient au

groupe d'espace $P6_3mc$, est la plus stable et la plus favorisée dans les conditions normales de température et pression [1].

- ✓ la structure blende (cubique B3) sur des substrats de symétrie cubique sous pressions élevées (environ 9 GPa) dont le paramètre de maille est de $(4.60 - 4.619\ \text{Å})$[1].
- ✓ La structure métastable sous grande pression hydrostatique (10-15 GPa) [1]. (dans une phase cubique type NaCl (B1)), nommée aussi «Rocksalt », dont le paramètre de maille est de $(4.271 - 4.300\ \text{Å})$[1].

***Tableau 1.1**. Quelques propriétés mécaniques du ZnO [1, 5].*

| Paramètre | Valeur |
|---|---|
| **Le module de Young (GPa)** | 111.2 |
| **La dureté : H (GPa)** | 5.0 |
| **Bulk modulus : B (GPa)** | [142 – 183] |
| $e_{33}(C, m^{-2})$ | 1.32 |
| $e_{31}(C, m^{-2})$ | [-0.51 – -0.66] |
| $e_{15}(C, m^{-2})$ | -0. |
| $d_{33}(C, m^{-2})$ | 11.7 |
| $d_{31}(GPa)$ | - 5.43 |
| $d_{15}(GPa)$ | -11.3 |
| $\alpha(10^{-6}/K)$ | 2.92 |
| *Polarisation spontanée (C m⁻²)* | *−0.047* |

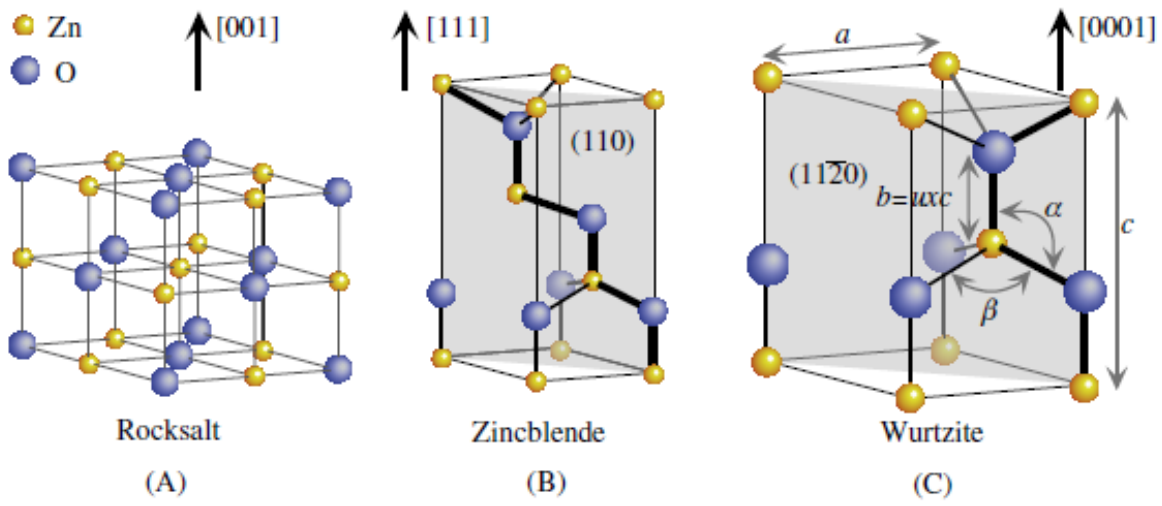



***Figure 1.1**. Différentes structures du ZnO [6].*

Dans la troisième forme, chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène disposés aux coins d'un tétraèdre, et vice versa. Dans le cas idéal, sa maille élémentaire comprend deux côtés $a = b = 3.2495$Å séparés par un angle de 120°, et un troisième coté $c = 5.2069$ Å. Ces paramètres sont corrélés par la relation $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$. L'axe $c$ est perpendiculaire au plan formé par les axes $a$ et $b$. Ce type de coordination tétraédrique est caractéristique de la liaison covalente, mais on trouve aussi un caractère de liaison de type ionique. En raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène (1.65 pour le zinc et 3.44 pour l'oxygène), la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique. Cette spécificité (antinomie) est traduite par un empilement alternatif de plans d'atomes ($O^{2-}$) chargés négativement, et de ($Zn^{2+}$) chargés positivement en coordonnées tétraèdres dont les atomes sont décalées entre eux par une distance de $u$=3/8 le long de l'axe $c$.

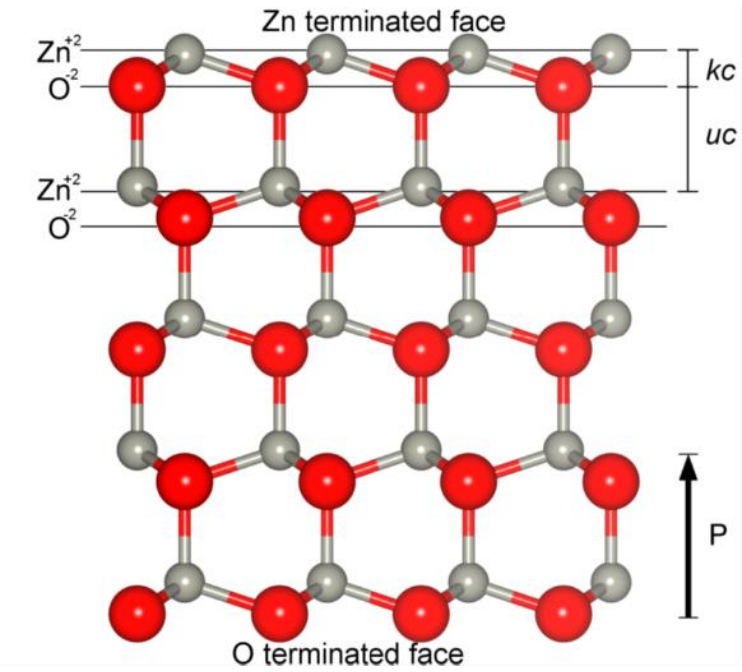



***Figure 1.2**. Représentation ionique d'un empilement du ZnO [7].*

Théoriquement, la polarisation spontanée est plutôt large dans des conditions de contraintes nulles est estimée autour de -0,057 $C.m^{-2}$ [8]. La maille élémentaire du ZnO n'est donc pas symétrique. En effet, elle ne présente pas de centre d'inversion, les deux directions (0001) et $(000\bar{1})$ selon l'axe $c$ ne sont donc pas équivalentes. De ce fait, deux types de polarités, montrés sur la figure 1.3, existent : la polarité Zn (ou $+c$) dans la direction [001] lorsque la liaison (ou le vecteur d'orientation) le long de l'axe $c$ se fait de l'atome de Zn vers l'atome de O, et la

polarité O (ou -*c*) dans la direction $[00\bar{1}]$ lorsque la liaison le long de l'axe c se fait de l'atome de O vers l'atome de Zn.

En absence de centre de symétrie, les faces polaires du ZnO ne sont pas stables. Malgré tout, les plans $(000\bar{1})$sont généralement plus stables que les plans (0001) dans des conditions riches en oxygène [9].

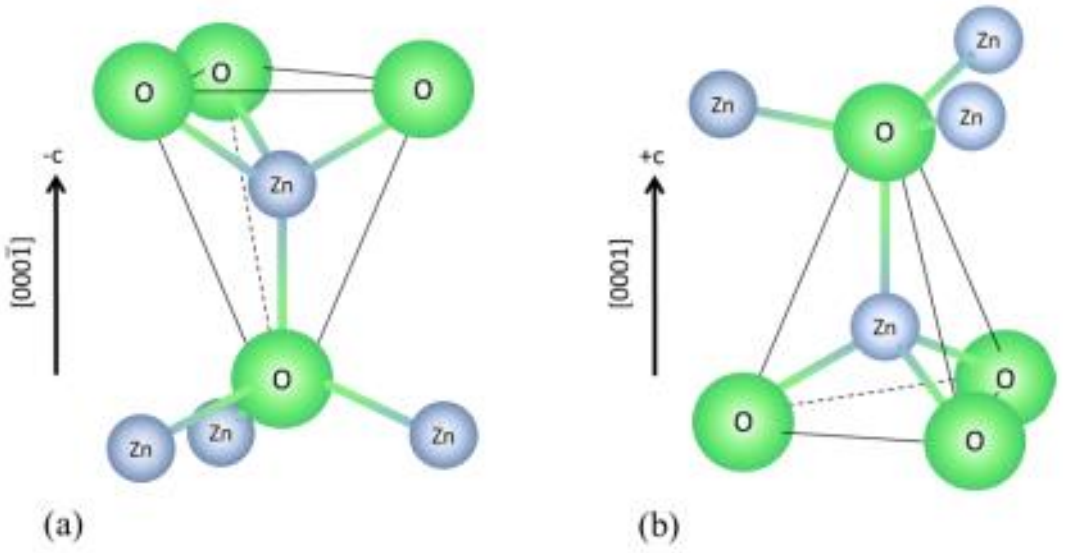



***Figure 1.3**. Surfaces polaires de ZnO ; (a) surface-O, b) surface-Zn [10].*

A cette polarisation spontanée, s'ajoute une polarisation piézoélectrique si le matériau est sous contrainte (ce qui est le cas par exemple dans les structures à puits quantiques). Ce champ électrique interne entraine une séparation spatiale des électrons et des trous. Les recombinaisons sont alors moins probables, et la lumière émise est décalée vers les grandes longueurs d'onde. Alors cette polarité est responsable d'un comportement spécifique de chacune des faces.

### 1.1.2. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau très transparent dans le visible et proche-infrarouge (jusqu'à 90 % de la lumière visible) ; celle-ci est due à son grand gap optique (≈ 3.7 eV), son indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 et le seuil d'absorption se situe proche de 380 nm. Par ailleurs, sous forme de couches minces, son indice de réfraction (compris entre 1,7 et 2,20 [11, 12]) et son coefficient d'absorption varie en fonction des conditions d'élaboration. 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 (gap optique)[13, 14]

***Tableau 1.2**. Quelques propriétés opte- mécaniques du ZnO [1, 15].*

| Paramètre | | Valeur |
|---|---|---|
| ***Structure cristalline*** | | Wurtzite |
| ***Groupe d'espace*** | | $P6_3mc$ |
| ***Paramètres de maille à 300 K*** | $a_0$ | 3.2495 nm |
| | $c_0$ | 5.2069 nm |
| | $u_0$ | 0,3817-0,3856 |
| | $c/a$ | 1.5930 - 1.6035 |
| ***Densité volumique à 300 K*** | | 5.675 $g.cm^{-3}$ |
| ***Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ les plus proches voisins*** | | Suivant l'axe C d= 0.196 nm<br>Pour les trois autres d= 0.198 nm |
| ***Rayon atomique pour une coordination tétraédrique*** | ***Liaison covalente*** | Zn = 0.131, O = 0.066 |
| | ***Liaison ionique*** | $Zn^{2+}$ = 0.060, $O^{2-}$ = 0.138 |
| ***Rayon atomique pour une coordination tétraédrique*** | | $Zn^{2+}$ = 0.074, $O^{2-}$ = 0.124 |
| ***Module de cisaillement*** | | 44 GPa |
| ***Point de métallisation*** | | 2248 K |
| ***Enthalpie de formation*** | | $6.5.10^5$ $J.mol^{-1}$ |
| ***Gap optique*** | | 3.37 eV (direct) |
| ***Constante diélectrique*** | | 8.47 |
| ***Energie de liaison d'excitons*** | | 60 meV |
| ***Indice de réfraction*** | | 1.7- 2.20 |

### 1.1.3. Propriétés vibrationnelles

Les phonons résultent d'un déplacement d'un ou plusieurs atomes du réseau cristallin autour de leur position d'équilibre entrainant une série d'onde de vibrations se propageant dans le

réseau. Dans les solides, il existe deux types de phonons. Les phonons acoustiques, qui correspondent aux ondes sonores dans le réseau cristallin et les phonons optiques, qui sont facilement excités par des ondes luminescentes dans les cristaux ioniques tels que NaCl et ZnO. Ils sont dus à un moment électrique dipolaire créé par le rapprochement et l'éloignement des ions positifs et négatifs des sites adjacents du réseau et créant des phonons optiques longitudinaux (LO) et transverses (TO).

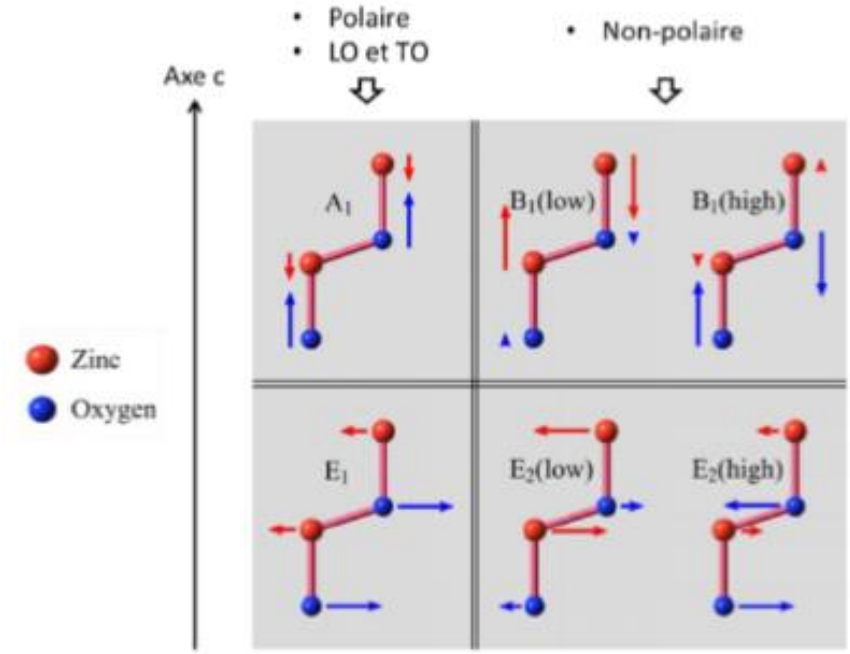



***Figure 1.4**. Modes de vibration de ZnO [16].*

Dans le ZnO, il y a quatre atomes dans la maille primitive et il existe 12 modes de vibrations (phonons). Trois modes acoustiques: un mode longitudinal et deux modes transversaux. Neuf modes optiques: trois sont longitudinaux (LO) et les six autres sont transversaux (TO) [1].

Les phonons qui existent dans la structure ZnO wurtzite sont résumés dans le tableau 1.3 et peuvent être présentés comme suit :

- . Les phonons $A_1$ et $E_1$ sont Raman et infrarouge actifs, ils se déplacent parallèlement et perpendiculairement à l'axe-c, respectivement. Chacun des modes ($A_1$ ou $E_1$) se scinde en un mode longitudinal et un mode transverse. ils sont qualifiés de polaires, à cause d'un couplage entre les aspects mécanique et électromagnétique associés à ces phonons ; d'une part les barycentres des charges positive et négative sont en mouvements relatifs, créant ainsi un dipôle qui va rayonner un champ électromagnétique lors du mouvement des atomes au passage de l'onde mécanique. D'autre part, le mouvement des atomes va subir la force de Lorentz consécutivement à l'existence de ce champ électromagnétique en retour.

- Les phonons $E_2$ (low et high) sont des Ramans actifs, dont le mode $E_2^{Low}$ est associé à la vibration du réseau d'atomes de zinc, cependant le mode $E_2^{high}$ est associé aux vibrations du réseau contenant uniquement des atomes d'oxygène [1].
- les phonons $B_1$ sont inactifs ou qualifiés de non polaires: lorsque le sous-réseau des atomes de zinc se déforme, c'est le mode $B_1^{low}$, et lorsque c'est le sous réseau des atomes d'oxygène qui se déforme, on parle alors du mode $B_1^{high}$. Ces phonons sont des candidats idéaux pour sonder uniquement les effets liés à une déformation cristalline.

***Tableau 1.3**. Fréquences mesurées des différents phonons dans la structure ZnO [17].*

| Mode | Nombre d'onde ($cm^{-1}$) | dégénérescence |
|---|---|---|
| $E_2^{low}$ | 100 | 2 |
| $B_1^{low}$ | 240 | 1 |
| $E_2^{high}$ | 440 | 2 |
| $B_1^{high}$ | 540 | 1 |
| $A_1^{TO}$ | 380 | 1 |
| $A_1^{LO}$ | 577 | 1 |
| $E_1^{TO}$ | 410 | 2 |
| $E_1^{LO}$ | 590 | 2 |

### 1.1.4. Structure de bande et propriétés de luminescence

Le ZnO est composé d'atomes Zn et O appartenant aux groupes II et VI du tableau des éléments périodiques. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont ($1s^2 2s^2 2p^4$) pour O et ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ pour Zn. Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

D'après la figure 1.5, on remarque l'existence d'une bande vide d'états située entre 0 et 3,3 eV correspondant à la bande interdite du ZnO. On constate aussi que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, du fait que la position du minimum de la bande de conduction et celle du maximum de la bande de valence se trouvent dans le même axe Γ de la zone de Brillouin où k = 0. Au niveau de cet axe, un électron de la bande de conduction a la possibilité de se désexciter radiativement en émettant un photon UV. En effet, la création d'un électron libre dans la bande de conduction est due à l'énergie des photons qui est supérieure à celle du gap, ce qui laisse un trou dans la bande de valence. D'ailleurs, la liaison entre ces deux particules est faite par une interaction coulombienne, ils se comportent alors comme une seule et même quasi-particule

appelée exciton. Dans le cas du ZnO, l'énergie de liaison de l'exciton (60 meV) est supérieure à l'énergie de l'agitation thermique qui vaut 23 meV à température ambiante, ce qui implique que l'exciton créée ne sera pas annihilé thermiquement. Ceci assure que le ZnO possède des propriétés d'émission excitonique très efficace expliquant son emploi dans de nombreuses applications optoélectroniques.

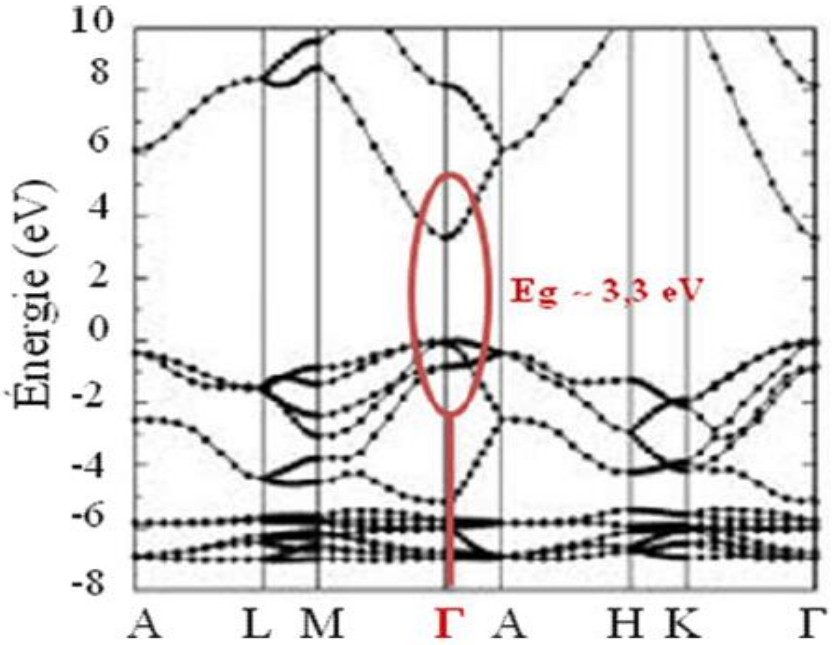



***Figure 1.5**. Structure de bande du ZnO [18].*

Avec une excitation lumineuse, d'une énergie au moins égale à celle de sa bande interdite, l'oxyde de zinc est capable d'émettre des photons. Ce phénomène de luminescence varie selon les caractéristiques du ZnO. Ainsi, le rayonnement émis peut aller du proche UV (λ= 350 nm) au visible (λ= 550 nm, rayonnement vert).Cette propriété est liée directement à sa qualité cristalline, notammemt aux défauts engendrés par le procédé de fabrication du ZnO, pour lesquelles des niveaux discrets dans la bande interdite du ZnO peuvent être formés.

La luminescence visible (~550nm) est attribuée aux émissions des niveaux profonds comme les interstitiels de zinc ($Zn_i$) et les lacunes d'oxygène ($V_O$) [19], tandis que la luminescence UV est attribuée à la recombinaison des excitons (paire électron-trou) [20]. La luminescence verte (LV ~510 nm) quant à elle, est attribuée par certains auteurs aux lacunes d'oxygène ($V_O$) [21, 22], et aux lacunes de zinc par d'autres auteurs ($V_{Zn}$) [23, 24], Une bande jaune-orange (610 nm) peut être aussi observée dans certain cas [25].

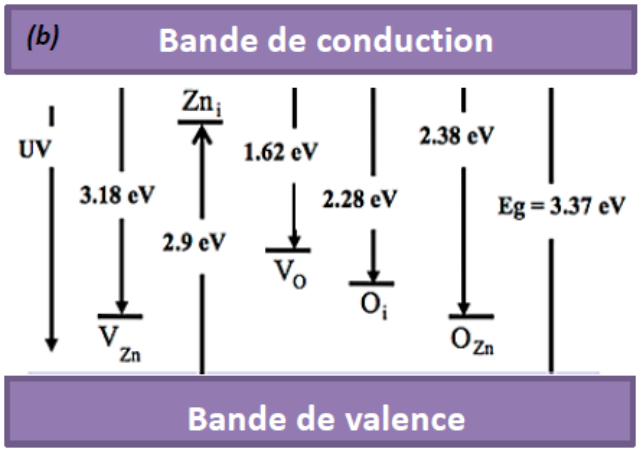



***Figure 1.6**. Diagramme des niveaux d'énergie des défauts [26].*

### 1.1.5. Propriétés optoélectroniques

Le ZnO est un semi-conducteur intrinsèquement de type n, néanmoins le type p est très difficile à obtenir. La grande conductivité des couches du ZnO pur est due à la forte concentration en porteurs (électrons), 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). Une conductivité élevée (> $5.10^3\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F, autres) ou en combinaison [27].

En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 $cm^2/V.s$. La réaction de formation de ZnO (stœchiométrique) est la suivante :

$$Zn^{2+} + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO \qquad (1.1)$$

Les propriétés optoélectroniques les plus importantes du ZnO sont résumées dans le tableau1.4, où $m_0$ est la masse de l'élection (9,1094 $10^{-31}$ kg).

***Tableau 1.4**. Quelques propriétés électriques du ZnO [28].*

| Propriété | Valeur | Propriété | valeur |
|---|---|---|---|
| Nature de la bande interdite | Directe | Densité d'Etats dans BV | $3.71.10^{18} cm^{-3}$ |
| Largeur de la bande interdite | 3.34 $eV$ | Densité d'Etats dans BC | $1.16.10^{19} cm^{-3}$ |
| Type de la conductivité | n et p | Vitesse thermique des électrons | $2.2.10^7 cm\ s^{-1}$ |
| Mobilité maximale des électrons | $200 cm^2/V.s$ | Vitesse thermique des trous | $1.5.10^7 cm\ s^{-1}$ |
| Masse effective des électrons | 0.28 $m_0$ | Résistivité maximale | $10^6\ \Omega m$ |
| Masse effective des trous | 0.60 $m_0$ | Résistivité minimale | $10^{-1}\ \Omega m$ |

### 1.1.6. Propriétés chimiques

L'oxyde de zinc est un pigment blanc stable dû aux interactions électrostatiques répulsives issues du son caractère ionique [29]. Du point de vue de la chimie, le zinc est un matériau très

réducteur et se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux. Il réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. Le zinc peut réagir avec les éléments ambiants tels que l'humidité, l'oxygène, le dioxyde de carbone, etc. Exposé à l'air par exemple, il forme en surface une couche mince d'oxyde imperméable, appelée rouille blanche.

Néanmoins, l'oxyde de zinc se trouve sous forme de cristaux hexagonaux blancs ou de poudres blanches, quasi-insoluble dans l'eau et il n'absorbe pas le dioxyde de carbone de l'air. Dans l'eau pure, sa solubilité est de l'ordre du millionième en proportion massique ou de $0.42 \times 10^{-3} g/\ 100g$ d'eau pure. Il se forme de précipité d'hydrogène de zinc $(Zn(OH)_2)$ qui est un composé hygroscopique (absorbe l'eau). Le ZnO est un oxyde amphotère, c'est à dire soluble dans les solutions acides (sous forme $Zn^{2+}$) et basiques (sous forme d'anions Zincates $Zn\ (OH)^{2-}$). Donc, il est légèrement soluble dans l'eau pure, non soluble dans l'alcool, mais soluble très bien dans la plupart des acides et des alcalis.

### 1.1.7. Propriétés catalytiques

Le ZnO possède des propriétés chimiques intéressantes en particulier celle d'absorption de surface. Une des applications possibles concerne le piégeage et la captation chimique de gaz ($H_2S$, $CO_2$, $O_3$, $H_2$ et $CH_4$) ou d'humidité [30-32]. Le ZnO possède également des propriétés catalytiques très prometteuses dues à l'efficacité du processus d'oxydoréduction. Les poudres en suspension dans l'eau jouent un rôle essentiel de catalyseur photochimique pour les réactions d'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la dégradation de polluants organiques (pesticides, colorants…) ou encore l'oxydation des phénols [33-35].

Comme tous les catalyseurs, l'efficacité du ZnO dans un système dépend essentiellement de sa méthode de synthèse, de son réseau cristallin, de ses propriétés de surface, de sa nature chimique et du dopage (lacunes électroniques, défauts interstitiels, atomes en position interstitielle…) [36, 37]. Ces nombreuses propriétés physico-chimiques en font du ZnO un matériau particulièrement intéressant dans le domaine photocatalytique pour dégrader des polluants organiques.

## 1.2.Applications des nanostructures de ZnO

Depuis ces dernières années, les applications des nanostructures de ZnO ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs multiples propriétés intéressantes (structurales, optiques, électriques, etc...) qui font du ZnO un matériau très prometteur pour une large gamme de dispositifs dont nous en citons quelques-unes ci-après.

### 1.2.1. Cellules photovoltaïques

L'effet photovoltaïque est la capacité de certains matériaux à capter l'énergie de photon pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction, en laissant derrière lui une lacune appeler trou. L'énergie photovoltaïque est basée sur la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique au moyen d'une cellule solaire photovoltaïque. Ces cellules ont la particularité de fournir directement une puissance électrique continue lorsqu'elles sont exposées au rayonnement solaire. Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules solaires photovoltaïques sont les semi-conducteurs qui possèdent un gap situé dans la gamme du rayonnement solaire (entre 1 et 5 eV) pour absorber le maximum de photons. Un photon de lumière incidente permet de mettre en mouvement un électron qui est éjecté du matériau semi-conducteur, produisant ainsi un courant électrique.

Un dispositif constitué de deux semi-conducteurs, l'un de type *n* qui a la propriété d'être chargé en électrons, et l'autre de type *p* ayant un excès en trous positifs, est nécessaire. La jonction entre ces deux semi-conducteurs *p-n* va provoquer un champ électrique au niveau de la zone de déplétion. Ce champ électrique aura pour but de trainer les charges négatives d'un côté et les charges positives de l'autre côté du système ; ce qui limite la recombinaison des paires électron-trou.

Grâce aux nombreux avantages comme la surface spécifique active élevée, la réduction des quantités de matière, la bonne absorption de la lumière grâce à un piégeage optique efficace que possèdent les structures du ZnO en couches minces ou en nanofils, ces dernières sont largement utilisées pour la fabrication des cellules solaires. Un exemple d'une cellule solaire à base de nanofils a été représenté dans la figure 1.7.

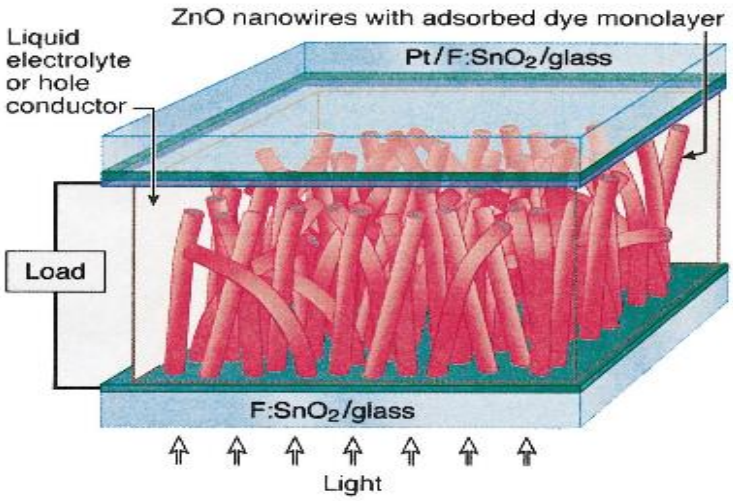



***Figure 1.7**. Schéma d'une cellule solaire sensibilisée au colorant à base de nanofils [38].*

### 1.2.2. Diodes électroluminescentes

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse (Figure 1.8). Son fonctionnement repose sur l'émission d'un photon produit grâce à la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semi-conducteur. L'oxyde de zinc a été utilisé aussi dans la fabrication des diodes électroluminescentes, et cela grâce à sa large bande interdite et sa grande énergie de liaison de l'exciton qui lui permettent d'avoir, à température ambiante, la capacité d'émission lumineuse. Cependant, l'obtention de la couche *p* pour le ZnO rencontre encore des difficultés. Certains chercheurs ont alors développé une autre approche, pour obtenir des diodes électroluminescentes, via une hétérojonction de ZnO (type *n)* avec un autre semi-conducteur de type *p* (par exemple, $CuGaS_2$, $Cu_2O$ ou GaN). Pour les multiples similitudes entre l'oxyde de zinc et le nitrure de gallium, beaucoup de chercheurs ont tenté de réaliser une diode avec une hétérojonction *n*-ZnO / *p*-GaN comme le montre la figure 1.8.

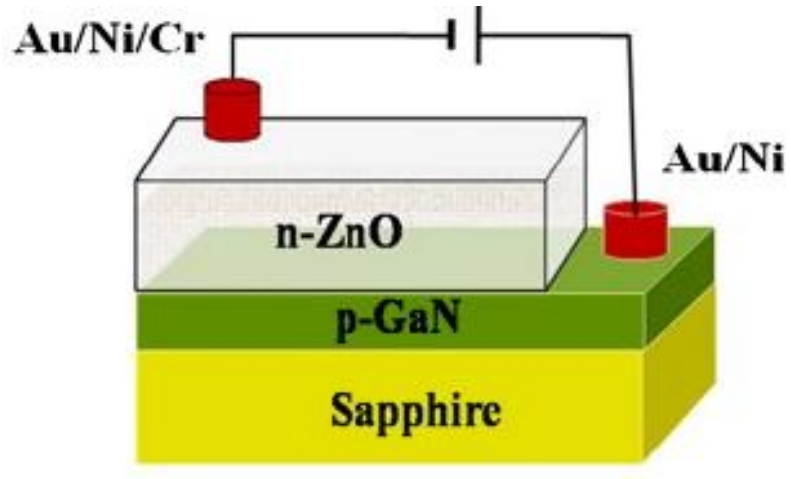



***Figure 1.8**. Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [39].*

### 1.2.3. Générateurs piézoélectriques

L'effet piézoélectrique est caractérisé par le couplage entre la mécanique et l'électrique. Cela signifie que certains matériaux ont la capacité de se polariser électriquement à la suite d'une contrainte mécanique ; et inversement, ils peuvent être déformés mécaniquement par l'action d'un champ électrique Ainsi, en appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, il apparaît une différence de potentiel (d.d.p) proportionnelle à la force appliquée. Ceci permet de mesurer des grandeurs physiques comme l'accélération, la pression…etc. Un exemple de générateurs piézoélectriques à base de ZnO est représenté sur la figure 1.9.

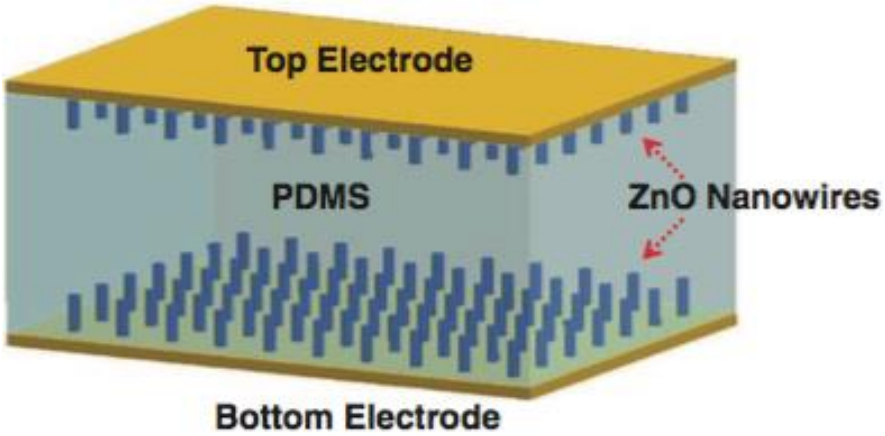



***Figure 1.9**. Schéma d'un nano-générateur à base d'oxyde de zinc sur un substrat flexible polydimethylsiloxane (PDMS) [40].*

### 1.2.4. Application en spintronique

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

Un autre dispositif emblématique du développement récent de la spintronique a été représenté par la figure 1.10. Ce dispositif est basé sur les propriétés ferromagnétiques de matériaux DMS, c'est le transistor de spin à effet de champ (SFET). Dans ces cas la jonction p-n n'est pas nécessaire, ce qui évite le problème de dopage de type p de ZnO.

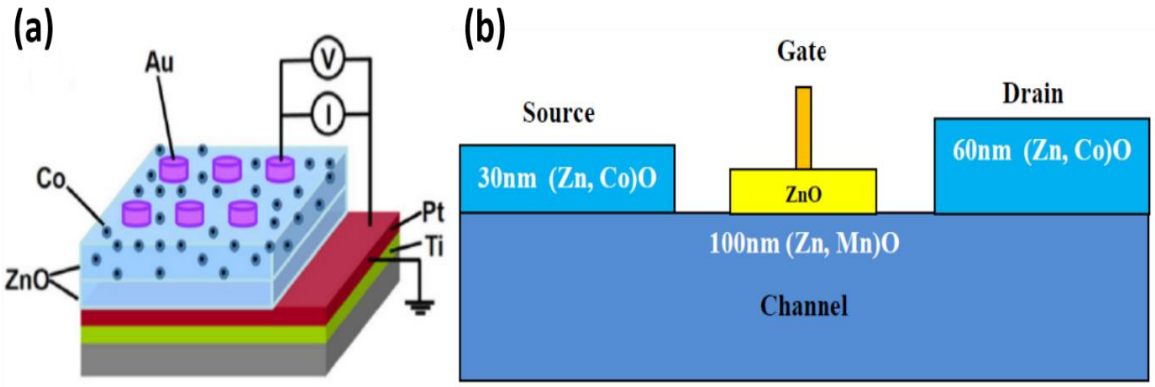



***Figure 1.10**. Quelques applications en spintronique à base de Zinc : (a) magnétorésistance [41] .(b) transistor de spin à effet de champ (SFET) [42].*

### 1.2.5. Varistances

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions. Un exemple de varistances à base d'oxyde de zinc commercialisée comme parafoudre est représenté sur la figure 1.11. Ces varistances permettent d'écouler les courants de foudre. La non-linéarité du parafoudre en ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. Par exemple, lorsque le courant est multiplié par 107, la tension n'est multipliée que par 1,8.

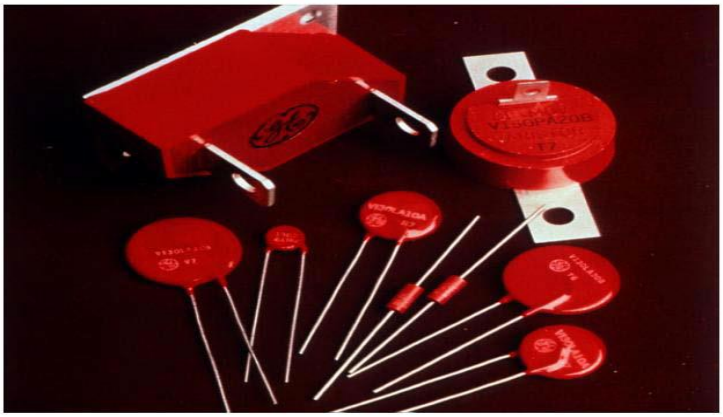


***Figure 1.11**. Différentes formes et tailles des varistances en ZnO pour la protection des équipements électriques fonctionnent aux voltages [de quelques dizaines de volts à environ 1000 V [43].*

### 1.2.6. Détection d'espèces chimiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. La présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, $H_2$...) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO alors que la présence d'un gaz oxydant ($NO_2$,.....ou $O_3$) se traduira par un comportement inverse. Le mécanisme de détection à base d'oxyde de zinc dépend de la température de fonctionnement du capteur, pour laquelle les molécules d'oxygène s'adsorbent sous plusieurs formes $(O_2, O_2^-, O^-, O^{2-})$ comme il est montré sur la figure 1.12. L'adsorption de l'oxygène en surface s'accompagne d'un transfert d'électrons qui entraîne la création d'une couche de déplétion, qui induit une augmentation de nombre des porteurs majoritaires et donc une augmentation de la résistivité., tandis que le gaz réducteur peut réagir avec les oxygènes de surface pour former une nouvelle espèce qui sera désorbée, entraînant ainsi une réinjection des électrons dans le réseau ZnO et donc une diminution de la résistivité.

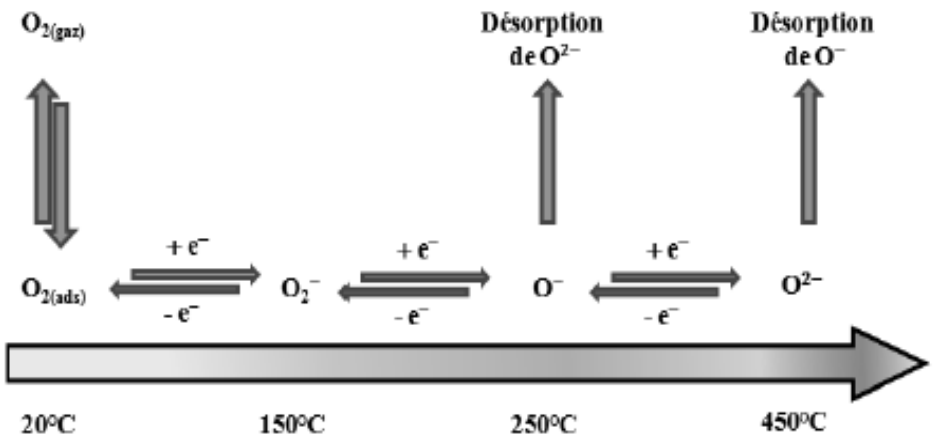



***Figure 1.12**. Mécanisme d'absorption d'oxygène.*

Un capteur à base d'oxyde de zinc (ZnO), utilisé pour la détection du dioxyde d'azote ($NO_2$) est illustré sur la figure 1.13.

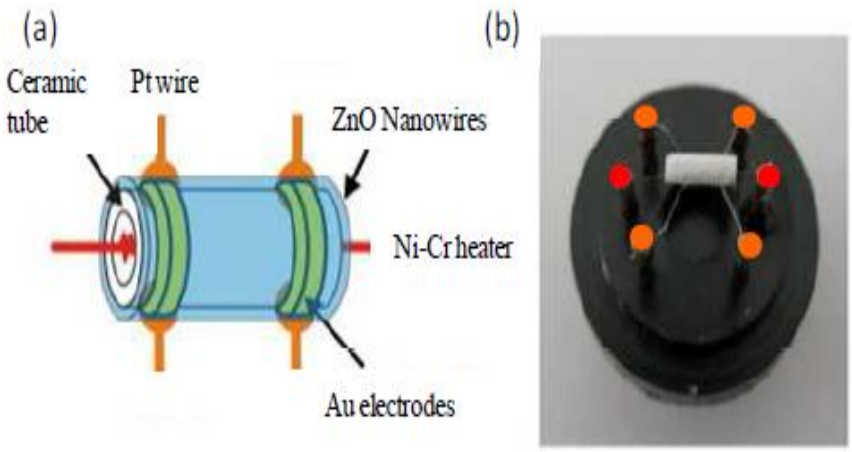



***Figure 1.13**. Image représentative d'un capteur réalisé à partir d'un tube d'alumine monté sur boîtier TO [44].*

### 1.3.Mécanismes de stabilisation des faces polaires du ZnO

La stabilité des faces polaires du ZnO est l'une des caractéristiques exclusives, qui servent à améliorer considérablement ses propriétés. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été réalisées pour comprendre le mécanisme de stabilisation de ces faces, en utilisant la technique de recherche globale couplée avec les méthodes basées sur les potentiels interatomiques. Quatre mécanismes principaux ont été présentés pour stabiliser les faces polaires du ZnO : métallisation des surfaces, adsorption des adatomes, facettage et formation des lacunes.

### 1.3.1. Métallisation des surfaces

Ce mécanisme de stabilisation a été étudié par différents groupes, par utilisation des techniques ab initio [45, 46]. Ces méthodes bien connues sont l'aperçu de la description covalente du ZnO. Mais dans la description ionique, la métallisation des surfaces est un phénomène commun des surfaces des semi-conducteurs polaires [47], exprimée par le transfert d'électron de la face d'oxygène (O) à la face du zinc (Zn) (figure 1.14). Ces reconstructions massives permettant de passer à une géométrie plus favorable, traduiront explicitement une forte réorganisation structurale en surface. Les atomes de la couche atomique supérieure en surface seraient dans la capacité de se lier avec les atomes voisins afin de partager leurs charges. Des reconstructions massives dans l'optique d'aboutir à des géométries plus favorables pourraient être la cause d'une importante réorganisation des atomes en surface affectant leur position initiale.

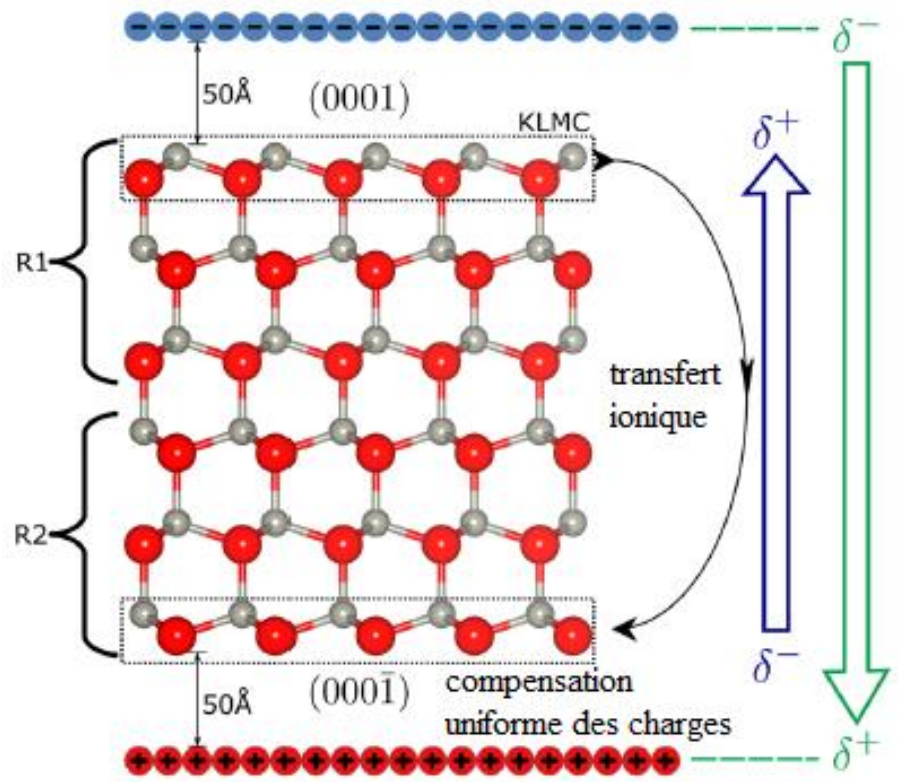



***Figure 1.14**. Configuration interatomique d'une surface polaire de ZnO, pour la correction dipolaire, en utilisant le code d'optimisation globale KLMC (Knowledge Led Master Code), dont $R_1$ et $R_2$ représentent deux régions : relaxée et fixe respectivement [7].*

### 1.3.2. Adsorption des adatomes

Il était évident théoriquement et expérimentalement, que la stabilité des faces polaires du ZnO peut être assurée par adsorption des espèces du milieu environnant, qui était principalement de l'eau, à savoir l'adsorption d'oxygène (O), d'hydrogène (H) ou encore du groupe hydroxyle

(OH) [48]. Des phénomènes de reconstruction de surface peuvent être liés au milieu environnant et à l'adsorption de certaines espèces. Par exemple, l'adsorption d'atomes d'hydrogène ou de molécules d'eau mènerait à la stabilisation des plans polaires et à la passivation de la surface lorsque le cristal de ZnO est orienté selon la direction +*c* [49]. Le réarrangement des atomes provoquerait l'apparition de structures de type triangulaires permettant la reconstruction de surface. Sur un cristal de ZnO orienté selon la direction –*c* les lacunes d'atomes d'oxygène favorisent également l'adsorption d'espèces chargées et donc la stabilisation de la surface [50]. Ce phénomène de stabilisation a été estimé théoriquement, mais aucun travail expérimental n'a été mené pour expliquer comment les atomes du zinc peuvent être enlevés. Les prédictions théoriques ont proposées que 25% de modification, concernant les surfaces (0001) ou $(000\bar{1})$peuvent satisfaire la stabilisation vis-à-vis du moment dipolaire [7]. Noei et al [51] ont proposé d'abord un modèle théorique pour la description du phénomène. Celui-là a été représenté dans la figure 1.15. L'énergie d'adsorptions d'un proton sur la face polaire $(000\bar{1})$ du ZnO, calculée à partir d'une structure (1 x 2) est de 412 kJ.mol$^{-1}$. Cette valeur est la plus favorable thermodynamiquement pour la structure wurtzite.[52]. Ce modèle a été validé expérimentalement par spectroscopie infrarouge, pour laquelle, une seule bande à 3620 cm$^{-1}$ a été trouvée et qui correspond au groupe hydroxyle ($OH^-$). Compte tenu de sa terminaison oxygène, la surface $(000\bar{1})$ du ZnO ne peut présenter qu'un seul type de groupe $OH^-$ qui provient de l'adsorption d'hydrogène.

Dans une autre étude récente Mora Fonz [7] a monté que :

- ✓ l'excès (au côté du zinc) et le manque (au côté d'oxygène) des trous /électrons peuvent être compensés par l'adsorption de ces charges ionisées.
- ✓ l'adsorption d'un site d'oxygène (O) par la face terminée par zinc (Zn) est plus stable que la création d'une lacune (Zn) dans la même surface.
- ✓ la reconstruction triangulaire est très décrit plus stable que les lacunes aléatoires du zinc ou celles d'oxygène
- ✓ les surfaces$(000\bar{1})$ hydroxylées sont plus stables, mais les surfaces des oxydes des métaux sont très passives avec la présence des groupes hydroxyles.

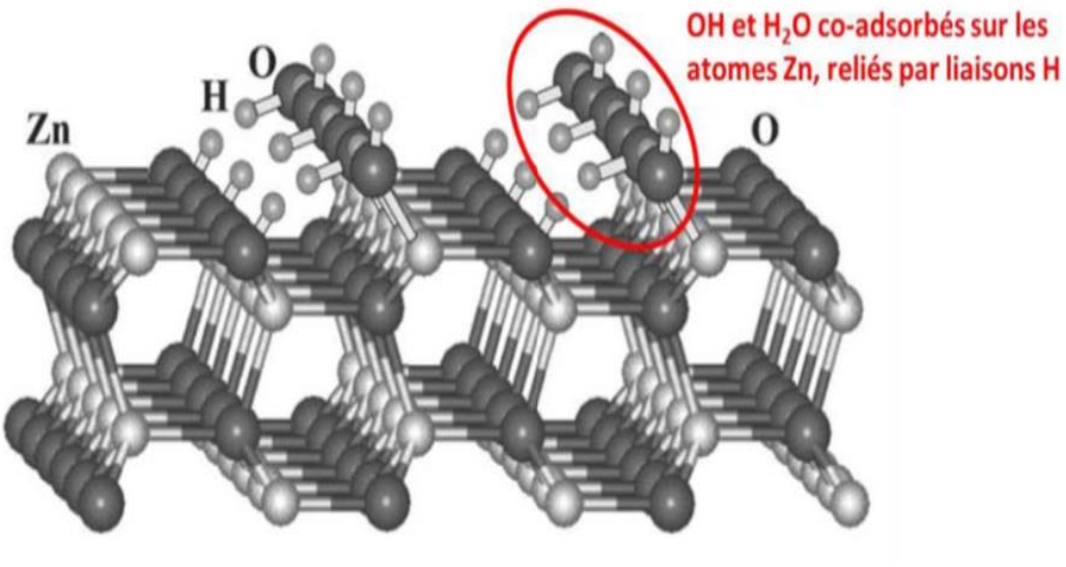



***Figure 1.15**. Modèle de Wang, représentant la dissociation partielle de $H_2O$ sur la surface ZnO* $(10\bar{1}0)$ *[53].*

### 1.3.3. Facettage

Des études concernant les reconstructions sur les surfaces polaires Zn-(0001) ont été reportées, en utilisant des modelés de potentiels empiriques [54]. Elles sont basées autour des motifs triangulaires qui servent électro-statiquement à compenser le moment dipolaire dans le ZnO et thermodynamiquement à réduire l'énergie de surface. Dulub et al [45] ont proposé un mécanisme qui se base sur une étude à l'aide d'un microscope électronique à effet tunnel combiné avec un calcul ab-initio. Ils ont constaté que la formation des puits et des îles, est essentielle pour stabiliser les surfaces polaires Zn- (0001)

### 1.3.4. Formation des lacunes

Les résultats théoriques et expérimentaux ont prouvé que la stabilisation des surfaces polaires du ZnO, peut être due aux lacunes Zn et/ou O [7, 47, 55]. Par exemple, le meilleur fit des points des diffractogrammes des rayons X a été obtenu dans la référence [56]., avec 25% des lacunes $Zn^{+2}$ aux surfaces terminées par Zn sur la base de modelé ionique. Ces charges sont nécessaires pour la compensation de dipôle. Néanmoins les images de microscopie électronique de Transmission (MET) et les calculs (DFT), ont montré que les sites lacunaires du zinc peuvent Se reconstruire sous formes triangulaires [45, 54, 57]. L'apparition de ces lacunes est liée directement à la non-stœchiométrie de la composition. Ces défauts introduisent des niveaux donneurs ou accepteurs dans la bande interdite de ZnO qui influencent considérablement les propriétés électriques et optiques.

Des calculs théoriques [46, 57, 58].concernant ce mécanisme de stabilisation peuvent montrer que:

- ✓ les lacunes d'oxygène exhibaient une transition entre l'état neutre ($V_O^0$) et l'état de charge doublement positive ($V_O^{2+}$) sous bande de conduction, dont les valeurs entre 0.9 eV et 2.7 eV sont proposés pour la position du niveau$E^{+2/0}$, tandis que les lacunes de zinc possèdent deux structures électroniques différentes basées soit sur$V_{Zn}^{-}$ soit sur $V_{Zn}^{2-}$dont les niveaux $E^{0/-}$ et $E^{-/-2}$sont situés à $E_V + 0.16\,eV$ et $E_V + 0.9\,eV$, respectivement
- ✓ $V_{Zn}$ possède une énergie de formation très basse sous conditions riche en oxygène, ce qui signifie qu'il a un effet important sur les propriétés électriques et optiques de ZnO, tandis que $V_O$ possède une énergie de formation très forte sous conditions riche en oxygène, ce qui signifie qu'il a un effet important sur les propriétés électriques.
- ✓ la présence de la lacune d'oxygène ($V_O$) va réduire la contraction de surface à environ 30% par rapport à la configuration originale. Mais, la présence de la lacune du zinc ($V_{Zn}$) sert à augmenter la contraction de la couche supérieure d'environ 60%.
- ✓ La luminescence visible est attribuée aux lacunes d'oxygène tandis que la luminescence verte est due principalement aux lacunes de zinc.

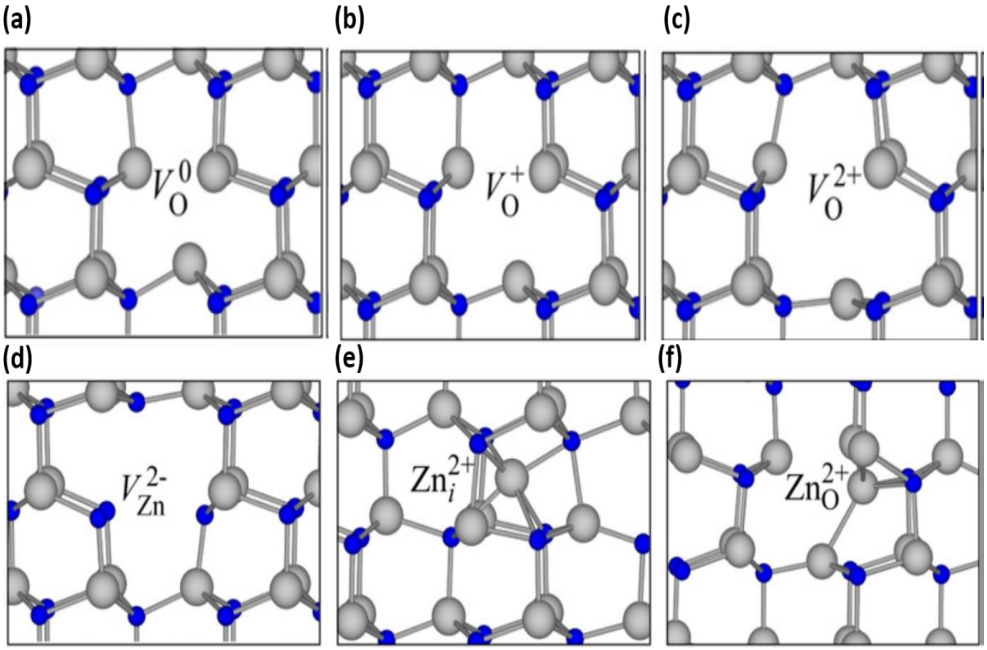



***Figure 1.16**. Représentation de la relaxation atomique locale autour des lacunes [57, 58]*

a) d'oxygène neutre ($V_O^0$) b) simplement ionisée ($V_O^+$) c) doublement ionisée($V_O^{2+}$), (d) de Zinc de l'état de charge −2 ($V_{Zn}^{2-}$), (e) zinc interstitiel de l'état de charge +2 ($Zn_i^{2+}$) (f) zinc antisite de l'état de charge +2 ($Zn_O^{2+}$).

**1.4. Références**


1. Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., ... & Morkoç, A. H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of applied physics 98.4 (2005): 11
2. Coleman, V. A., and C. Jagadish. Basic properties and applications of ZnO in Zinc Oxide Bulk, Thin films and Nanostructures. C. Jagadish and S. Pearton (Editors) (2006).
3. Bradby, J. E., Kucheyev, S. O., Williams, J. S., Jagadish, C., Swain, M. V., Munroe, P., & Phillips, M. R. Contact-induced defect propagation in ZnO. Applied physics letters 80.24 (2002): 4537-4539.
4. Kucheyev, S. O., Bradby, J. E., Williams, J. S., Jagadish, C., & Swain, M. V. Mechanical deformation of single-crystal ZnO. Applied Physics Letters 80.6 (2002): 956-958.
5. Amara. S. Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques. Thèse de doctorat. Université de Sétif. 2018.
6. Özgür, Ümit, Vitaliy Avrutin, and Hadis Morkoç. Zinc oxide materials and devices grown by molecular beam Epitaxy. Molecular Beam Epitaxy. Elsevier, 2018. 343-375.
7. Mora Fonz, D., A Theoretical Study on the Surfaces of Zinc Oxide, UCL (University College London), 2016.
8. Wang, Q. P., Zhang, D. H., Xue, Z. Y., & Zhang, X. J. Mechanisms of green emission from ZnO films prepared by rf magnetron sputtering. Optical Materials 26.1 (2004): 23-26.
9. Tang, Chunguang, Michelle JS Spencer, and Amanda S. Barnard. Activity of ZnO polar surfaces: an insight from surface energies. Physical Chemistry Chemical Physics 16.40 (2014): 22139-22144.
10. Parize, R., Architectures radiales à base de nanofils de ZnO pour des applications photovoltaïques.Thèse de doctorat. Grenoble Alpes, 2017.
11. Bachari, E. M., Baud, G., Amor, S. B., & Jacquet, M. Structural and optical properties of sputtered ZnO films. Thin solid films 348.1-2 (1999): 165-172.
12. Subramanyam, T. K., B. Srinivasulu Naidu, and S. Uthanna. Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures. Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography 35.10 (2000): 1193-1202.

13. Rebien, M., Henrion, W., Bär, M., & Fischer, C. H. Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition. Applied Physics Letters 80.19 (2002): 3518-3520.
14. Ng-Cheng-Chin, F., Roslin, M., Gu, Z. H., & Fahidy, T. Z On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films. Journal of Physics D: Applied Physics 31.19 (1998): L71.
15. Bekhti, W., Synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micro/nanostructures d'oxyde de Zinc. Thèse de doctorat. Lyon 1, 2015.
16. Schumm, Marcel. "ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy. Semimagnetic alloying, doping, and nanostructures. (2009).
17. Preston, A. R. H., Ruck, B. J., Piper, L. F. J., DeMasi, A., Smith, K. E., Schleife, A., ... & Durbin, S. M. Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy. Physical Review B 78.15 (2008): 155114.
18. Fons, P., Iwata, K., Niki, S., Yamada, A., & Matsubara, K. Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α-Al2O3. Journal of Crystal Growth 201 (1999): 627-632.
19. Li, W., Mao, D., Zhang, F., Wang, X., Liu, X., Zou, S., ... & Xu, J. Characteristics of ZnO: Zn phosphor thin films by post-deposition annealing. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 169.1-4 (2000): 59-63.
20. Fonoberov, V. A., Alim, K. A., Balandin, A. A., Xiu, F., & Liu, J. Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals. Physical review B 73.16 (2006): 165317.
21. Zu, P., Tang, Z. K., Wong, G. K., Kawasaki, M., Ohtomo, A. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature. Solid State Communications 103.8 (1997): 459-463.
22. Chang-xin, Guo, Fu Zhu-xi, and Shi Chao-shu. Ultraviolet super-radiation luminescence of sputtering ZnO film under cathode-ray excitation at room temperature. Chinese physics letters 16.2 (1999): 146.
23. Kohan, A. F., Ceder, G., Morgan, D., & Van de Walle, C. G. First-principles study of native point defects in ZnO. Physical Review B 61.22 (2000): 15019.
24. Yang, X., Du, G., Wang, X., Wang, J., Liu, B., Zhang, Y., ... & Yang, S. Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c-Al2O3 by metal-organic chemical vapor deposition. Journal of crystal growth 252.1-3 (2003): 275-278.

25. Elilarassi, R., and G. Chandrasekaran. Microstructural and photoluminescence properties of Co-doped ZnO films fabricated using a simple solution growth method. Materials science in semiconductor processing 14.2 (2011): 179-183.
26. Habba, Y.G. Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement: détection de gaz et dépollution de l'eau. Thèse de doctorat. Université Paris-Est, 2017.
27. Phillips, J. C. Bonds and Bands in Semiconductors: New insight into covalent bonding in crystals has followed from studies of energy-band spectroscopy. Science 169.3950 (1970): 1035-1042.
28. M, T. Etude des propriétes physiques des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) élaboré par la méthode sol-gel. Université M'hamed Bougara .Boumerdes, 2017.
29. Yang, L. Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu. Thèse de doctorat. Littoral, 2012.
30. Mortezaali, A., and R. Moradi. The correlation between the substrate temperature and morphological ZnO nanostructures for H2S gas sensors. Sensors and Actuators A: Physical 206 (2014): 30-34.
31. Kornyushchenko, A. S., Jayatissa, A. H., Natalich, V. V., & Perekrestov, V. I. Two step technology for porous ZnO nanosystem formation for potential use in hydrogen gas sensors. Thin Solid Films 604 (2016): 48-54.
32. Rocha, L. S. R., Foschini, C. R., Silva, C. C., Longo, E., & Simões, A. Z. Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route. Ceramics international 42.3 (2016): 4539-4545.
33. Byrappa, K., Subramani, A. K., Ananda, S., Rai, K. L., Dinesh, R., & Yoshimura, M. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO. Bulletin of materials science 29.5 (2006): 433-438.
34. Kansal, S. K., M. Singh, and D. Sud. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. Journal of hazardous materials 141.3 (2007): 581-590
35. Navarro, S., Fenoll, J., Vela, N., Ruiz, E., & Navarro, G. Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. Journal of hazardous materials 172.2-3 (2009): 1303-1310.
36. Bond, Geoffrey Colin. Heterogeneous catalysis. (1987).

37. Saravanan, R., Gupta, V. K., Narayanan, V., & Stephen, A. Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods. Journal of Molecular Liquids 181 (2013): 133-141.

38. Baxter, Jason B., and Eray S. Aydil. Nanowire-based dye-sensitized solar cells. Applied physics letters 86.5 (2005): 053114.

39. Lee, J. Y., Lee, J. H., Kim, H. S., Lee, C. H., Ahn, H. S., Cho, H. K., ... & Lee, H. S. A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED. Thin Solid Films 17.517 (2009): 5157-5160.

40. Lin, H. I., Wuu, D. S., Shen, K. C., & Horng, R. H. Fabrication of an ultra-flexible ZnO nanogenerator for harvesting energy from respiration. ECS Journal of Solid State Science and Technology 2.9 (2013): P400.

41. Li, X., Jia, J., Li, Y., Bai, Y., Li, J., Shi, Y., ... & Xu, X. Realization of resistive switching and magnetoresistance in ZnO/ZnO-Co composite materials. Scientific reports 6.1 (2016): 1-8.

42. Pan, F., Song, C., Liu, X. J., Yang, Y. C., & Zeng, F. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. Materials Science and Engineering: R: Reports 62.1 (2008): 1-35.

43. Levinson, Lionel M. ZnO varistor technology. Materials Engineering-New York- 25 (2004): 431-464.

44. Zhu, Ling, and Wen Zeng. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. Sensors and Actuators A: Physical 267 (2017): 242-261.

45. Dulub, Olga, Ulrike Diebold, and G. Kresse. Novel stabilization mechanism on polar surfaces: ZnO (0001)-Zn. Physical review letters 90.1 (2003): 016102.

46. Calzolari, Arrigo, Mirco Bazzani, and Alessandra Catellani. Dipolar and charge transfer effects on the atomic stabilization of ZnO polar surfaces. Surface science 607 (2013): 181-186.

47. Noguera, Claudine. Polar oxide surfaces. Journal of Physics: Condensed Matter 12.31 (2000): R367.

48. Wahl, R., Lauritsen, J. V., Besenbacher, F., & Kresse, G. Stabilization mechanism for the polar ZnO (000 1)-O surface. Physical Review B 87.8 (2013): 085313.

49. Valtiner, Markus, Mira Todorova, and Jörg Neugebauer. Hydrogen adsorption on polar ZnO (0001)-Zn: Extending equilibrium surface phase diagrams to kinetically stabilized structures. Physical Review B 82.16 (2010): 165418.

50. Meyer, B. First-principles study of the polar O-terminated ZnO surface in thermodynamic equilibrium with oxygen and hydrogen. Physical Review B 69.4 (2004): 045416.

51. Noei, H., Qiu, H., Wang, Y., Löffler, E., Wöll, C., & Muhler, M. "The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy." Physical Chemistry Chemical Physics 10.47 (2008): 7092-7097.

52. Viñes, F., Iglesias-Juez, A., Illas, F., & Fernandez-Garcia, M. Hydroxyl identification on ZnO by infrared spectroscopies: Theory and experiments. The Journal of Physical Chemistry C 118.3 (2014): 1492-1505.

53. Meskine, Hakim, and Paul A. Mulheran. Simulation of reconstructions of the polar ZnO (0001) surfaces. Physical Review B 84.16 (2011): 165430.

54. Kresse, Georg, Olga Dulub, and Ulrike Diebold. Competing stabilization mechanism for the polar ZnO (0001)-Zn surface. Physical Review B 68.24 (2003): 245409.

55. Nosker, R. W., P. Mark, and J. D. Levine. Polar surfaces of wurtzite and zincblende lattices. Surface Science 19.2 (1970): 291-317.

56. Jedrecy, N., M. Sauvage-Simkin, and R. Pinchaux. The hexagonal polar ZnO (0001)-(1× 1) surfaces: structural features as stemming from X-ray diffraction. Applied surface science 162 (2000): 69-73.

57. Janotti, Anderson, and Chris G. Van de Walle. Native point defects in ZnO. Physical Review B 76.16 (2007): 165202.

58. Janotti, Anderson, and Chris G. Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. Reports on progress in physics 72.12 (2009): 126501.

# Le ZnO dopé Lanthane (ZnO-La)

La grande disparité qui existe entre les rayons ioniques, de cation $Zn^{2+}$ (0,60 Å) et de l'anion $O^{2-}$ (1,38 Å) que possède la structure du ZnO, entraîne la formation d'espaces vides entre les atomes. Il apparaît ainsi qu'environ 55 % du volume du cristal demeure inoccupé [1]. Cette propriété intrinsèque lui offre la capacité de loger, dans certaines conditions :

- ✓ les atomes d'origine en excès, dans la position lacunaire (les lacunes d'oxygène ($V_O$)) ou interstitielle (les sites interstitiels du zinc ($Zn_i$)).
- ✓ des atomes étrangers:
    1. à caractère donneur d'électrons dans les sites de Zn comme (Al, Ga, In…etc)[2-4], ou par des anions de (Cl, I) [5, 6] dans les sites d'oxygène.
    2. des groupes (I, IV, V) à caractère accepteur, dont les ions (Li, Na, K, Cu) occupent les sites de zinc et les ions (N, P, Sb) résident dans les sites d'oxygène [7-9].
- ✓ des métaux de transition (Ni ,Fe, Co, Mn) pour améliorer les propriétés magnétiques du ZnO [10, 11].
- ✓ de terres rares : (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y , Yb, La) [12], pour l'amélioration des propriétés optiques [13],optoélectroniques [14] magnétiques [15] électriques [16], piézo-électriques [17], électrochimiques [18] , photocatalytiques [19] et antibactériennes [20].

Le dopage aux terres rares est donc, une bonne approche pour la modification des propriétés du ZnO dopé. Non seulement les propriétés optiques de semi-conducteur qui seront altérées par l'effet de dopage, mais aussi les propriétés microstructurales, morphologiques et électriques qui peuvent être de même modifiées par l'effet de dopage, en générant d'abord plusieurs types des défauts tels que les lacunes d'oxygène, les dislocations et la déformation du cristal et cela a élargi énormément le champ d'application des nanostructures du ZnO.

Dans ce contexte, une étude étendue basée sur des travaux très récents, concernant les nanostructures du ZnO dopées par la terre rare La (Lanthane) a été présentée dans ce chapitre. Elle comporte une présentation des terres rares et des nanostructures du ZnO dopées La, à savoir leurs propriétés, les méthodes d'élaboration et leurs applications. Une comparaison entre les méthodes de synthèse des nanostructures de ZnO a été réalisée pour ensuite justifier notre choix

sur l'utilisation du procédé sol-gel pour l'élaboration et la technique d'immersion (dip-coating) pour l'élaboration et le dépôt des couches minces du ZnO pur et dopé La.

### 2.1. Propriétés et applications des terres rares

Les terres rares sont constituées du groupe des lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du lanthane au lutétium) auquel on ajoute, du fait des propriétés chimiques voisines (même colonne de la classification périodique), l'yttrium (Y) et le scandium (Sc) (voir figure 2.1). Ces propriétés sont le fait d'une configuration électronique particulière constituée d'une couche insaturée [21] :

$$[Xe]\ 6s^2\ 5d^1\ 4f^{\ 0\rightarrow 14}$$

Tous les lanthanides (comme il a été montré par la figure 2.2) possèdent trois électrons sur les deux orbitales 6s et 5d de volumes relativement grands. Ces trois électrons seront donc très sollicités par les influences extérieures, et participeront toujours aux liaisons chimiques formées avec les atomes voisins. Ainsi s'explique le fait que la valence 3 soit l'état normal des lanthanides dans leurs combinaisons (excepté quelques cas particuliers). Cette particularité des ions lanthanides fait que leurs propriétés physico-chimiques sont presque les mêmes. Les électrons 4f jouent le rôle primordial dans les propriétés optiques et magnétiques de ces éléments dits de « transition interne ». Les couches externes totalement remplies $5s^2$, $5p^6$ et $6s^2$ jouent le rôle d'un écran électrostatique par rapport aux différentes perturbations venant de l'environnement extérieur et notamment du champ cristallin.

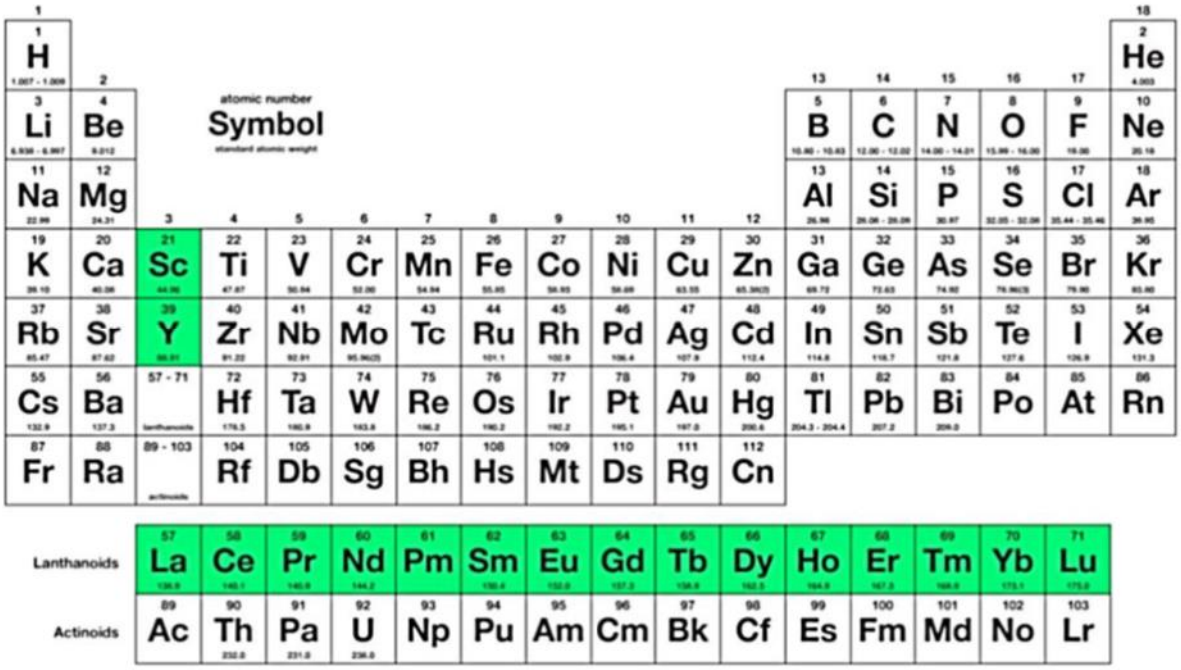



***Figure 2.1**. Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev **[22].***

Lors de leurs insertions dans un réseau cristallin, les ions terres rares trivalents existent sous deux Formes :

- ✓ Soit comme un centre optiquement actif avec une configuration différente de $4f^0$, $4f^7$ et $4f^{14}$. Dans ce cas, les ions trivalents sont très fortement fluorescents lorsqu'on les soumet à une excitation ultraviolette, le retour à l'état fondamental étant accompagné par une émission d'un rayonnement quasi monochromatique.
- ✓ Soit comme un constituant de la matrice non-luminescente lorsque l'ion terre rare présente une couche vide $4f^0$($La^{3+}$), saturée $4f^{14}$ ($Lu^{3+}$) ou à moitié remplie $4f^7$ ($Gd^{3+}$). Les configurations sont particulièrement stables et ne permettent que des transitions inter-configurationnelles 4f → 5d d'énergie supérieure à 5 eV. Par ailleurs, le premier niveau excité de l'ion $Gd^{3+}$ est situé à environ 6,2 eV du fondamental et n'absorbe que dans le domaine ultraviolet, des radiations de longueur d'onde inférieure à 308 nm.

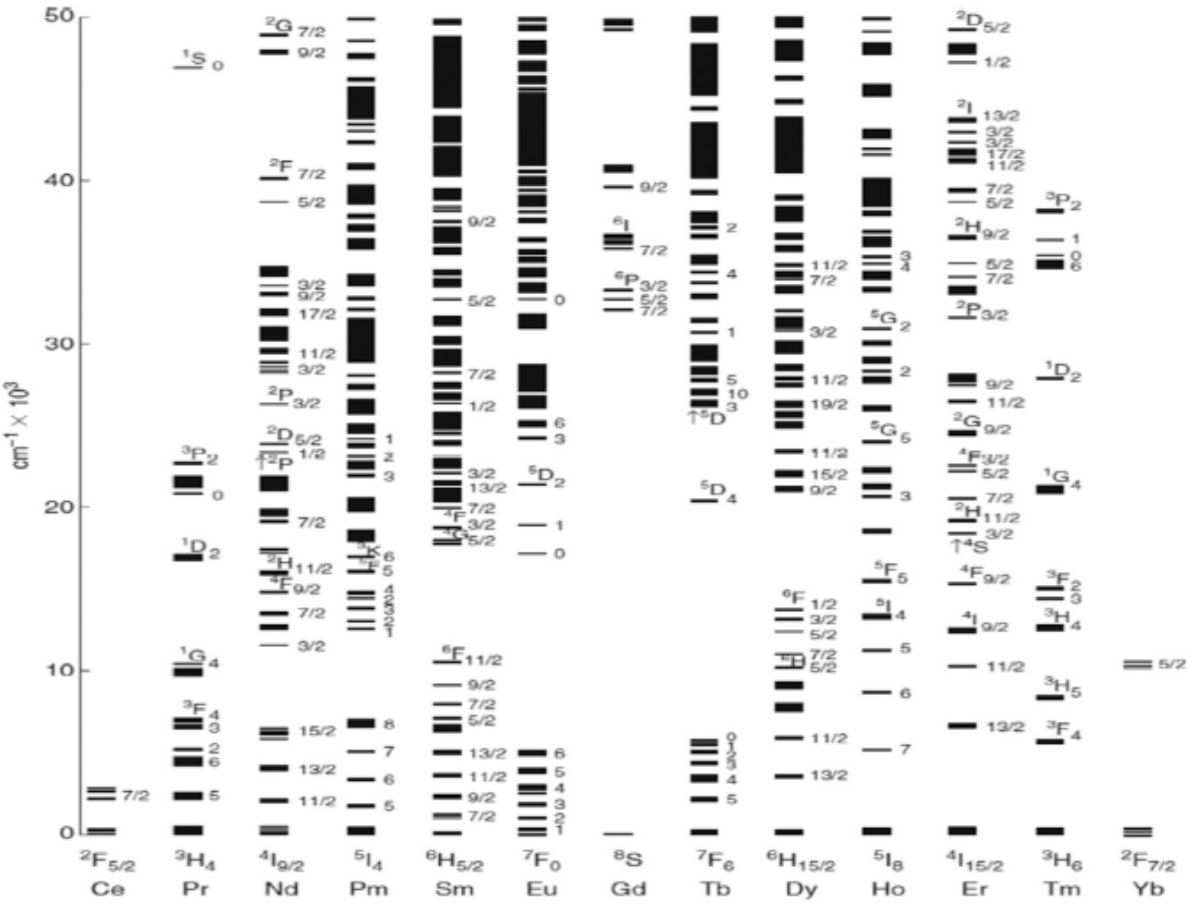



***Figure 2.2**. Diagramme d'énergie des ions lanthanides dans la matrice $LaCl_3$ [23].*

Les propriétés intrinsèques des terres tares sont récapitulées comme suit :

- Les lanthanides sont des éléments de densité moyenne proche de celle du fer (7,87). Ils sont considérés plutôt, des métaux avec duretés variables certains étant assez tendres (lanthane, néodyme, ytterbium), d'autres étant plutôt durs (holmium, erbium, lutétium) (cf. tab.3, 15ème colonne). Ils sont moyennement fusibles (leur température de fusion s'échelonne de 799 °C (cérium) à 1663 °C (lutétium)), Les températures d'ébullition sont assez élevées (de 1596 °C à 3520 °C, à l'exception de l'ytterbium qui bout à (1196 °C)). Ces propriétés justifient l'usage des terres rares dans les poudres de polissage pour des verres spéciaux (lunettes, montres, écrans plats des téléviseurs, pièces électroniques).

- De point de vue chimique, les éléments des terres rares sont réducteurs trivalents (s'oxydent au degré +3) rapides, sauf certains lanthanides (($Eu^{+2}$, $Sm^{+2}$, etc.) ou ($Ce^{+4}$, $Pr^{+4}$, $Tb^{+4}$)). Ils peuvent être utilisés comme :
  - ✓ une électrode négative en alliage TR-pentanickel dans les batteries NiMH (voir figure 2.3-a)
  - ✓ catalyseurs de craquage des pétroles lourds ou comme catalyseurs pour automobiles (voir figure 2.3-b).
- Les terres rares (TR) ont des propriétés spectrales remarquables tant en absorption (coloration) qu'en émission (luminescence) [24]. Chaque ion possède une émission caractéristique permettant ainsi de couvrir une large gamme spéciale allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Certains ions lanthanides émettent dans le visible : $Eu^{+3}$ dans le rouge et le bleu, $Tb^{+3}$ et Tm dans le vert, $Sm^{+3}$ dans l'orange, Dy et Ce dans le jaune. D'autres émettent dans le proche-infrarouge : $Nd^{+3}$, $HO^{+3}$, $Nd^{+3}$, $Er^{+3}$, $Yb^{+3}$. Ces propriétés photoluminescentes justifient alors leurs utilisations comme luminophores et lasers (voir figure 2.3-c)

  - ✓ En effet de la présence d'au moins un électron non apparié dans leurs orbitales 4f, les cations lanthanides trivalents sont généralement paramagnétiques, à part les cations lanthane ($4f^{0}$) et lutécium ($4f^{14}$) qui sont diamagnétiques. Ils peuvent avoir de grandes aimantations (très supérieures à celle du fer), s'ils entrent en interaction avec des éléments de transition [25]. Cela veut dire qu'elles ont le pouvoir de remplacer avec grand succès les aimants anciens, en offrant alors une nouvelle famille d'aimants performants " aimants permanents "(Sm-Co, Nd-Fe-B ou $Nd_2Fe_{14}B$), qui sont utilisés

dans les moteurs et générateurs électriques (voir figure 2.3-d) ainsi que dans les dispositifs électroacoustiques.

Le lanthane (La) est la deuxième terre rare la plus abondante. Ce métal blanc argenté et malléable, réagit lentement avec de l'eau et se dissout rapidement dans des acides dilués. Le métal est paramagnétique à 6 K, a son point de fusion à 1191 K avec une susceptibilité magnétique presque indépendante de température entre 4 et 300 K. Ce métal s'oxyde dans l'air à la température ambiante pour former $La_2O_3$ comme tous les oxydes des terres rares.

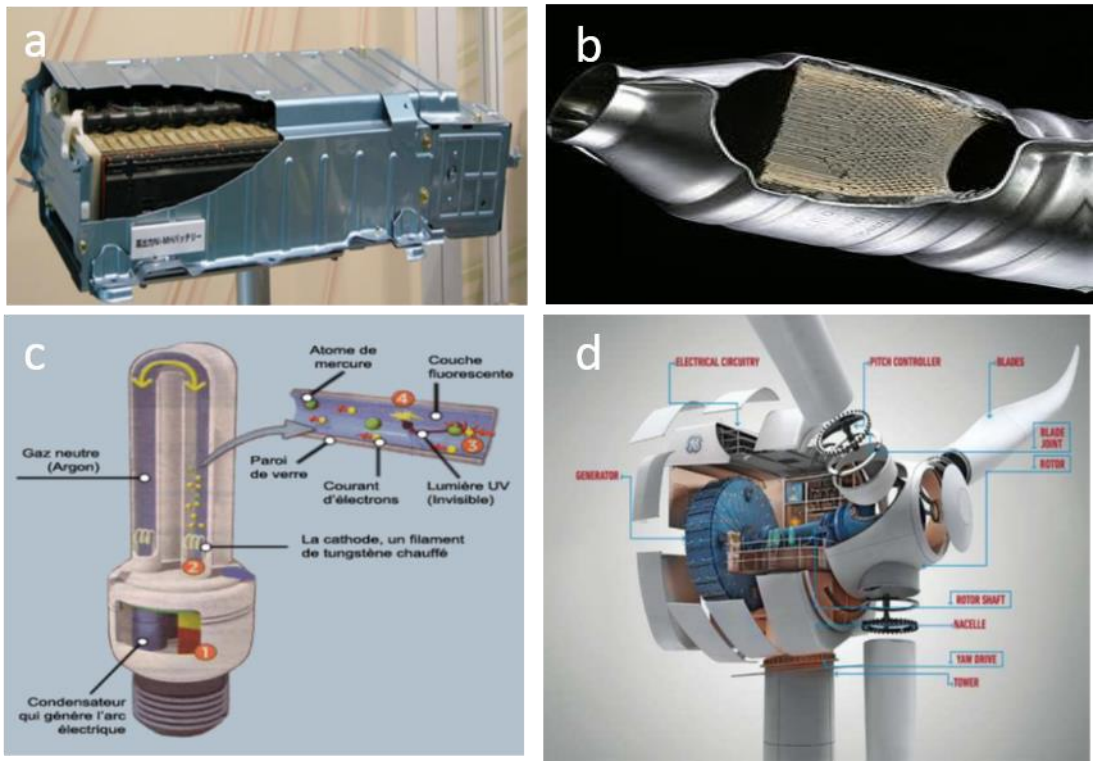


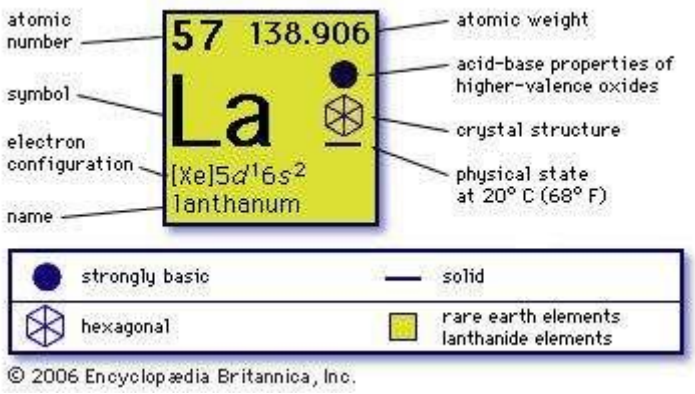

***Figure 2.3**. Quelque applications des terres rares [25]: a) batteries NiMH b) écorché et schéma d'un pot catalytique simple c) composition et fonctionnement d'une ampoule fluo-compacte d) éolienne à entrainement direct à aimants permanents.*

### 2.2.L'oxyde de lanthane ($La_2O_3$)

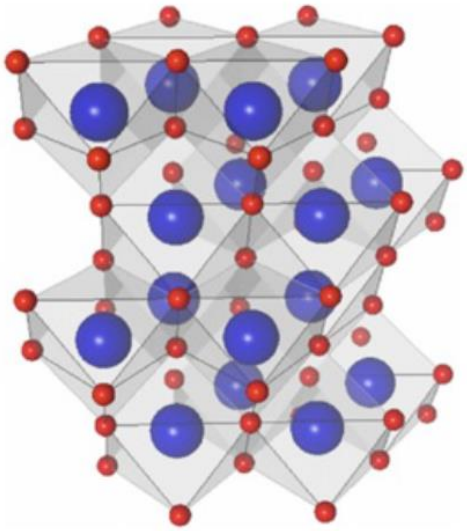
L'oxyde de lanthane se compose de trois atomes d'oxygène (O) liés à deux atomes de Lanthane (La). Les cations de ce dioxyde sont alors sous l'état d'oxydation trivalent stable 3+ et les trois atomes du lanthane se comportent comme donateurs d'électrons. L'électronégativité des ions d'oxygène a été améliorée alors par ces charges négatives.

L'oxyde de lanthane $La_2O_3$ se cristallise selon la structure hexagonale de type A [26] dont la figure 2.4 représente une image polyèdre et ses propriétés , où les grandes et les petites sphères représentent le Lanthane (La) et l'oxygène (O) respectivement.

**a)**




**b)**



| Propriétés physiques | Valeur |
|---|---|
| Structure cristalline | Hexagonal |
| Paramètre de lattice « a » | 3.94 (A°) |
| Paramètre de lattice « c » | 6.13 (A°) |
| Densité | 6.51 g/cm$^3$ |
| Energie pu gap | 5.5 eV |

***Figure 2.4**. Représentation de : a) Lanthane, b) polyèdre ($La_2O_3$) et ses propriétés [26].*

### 2.3.Matrice de ZnO dopée au lanthane

Grâce à leurs propriétés intrinsèques de transparence et de photoluminescence, les oxydes Conducteurs transparents (OCT) et notamment le ZnO sont idéaux comme étant des matrices hôtes pour les ions TR. Le lanthane est l'un des TR les plus solubles qui peut améliorer énormément la qualité du ZnO. Il sert à augmenter les sites vacants d'oxygène [27], et par conséquence une bonne stabilité des faces polaires [28]. Ce résultat a été récemment validé par M.A. Lahmer et al [29].

#### 2.3.1. Propriétés optiques

Sans dopage, la matrice de ZnO émet faiblement dans le visible. L'une des solutions pour améliorer l'émission dans le visible est d'introduire une terre rare dans la matrice du ZnO. Théoriquement, le fait de doper la matrice de ZnO avec des TR permet d'obtenir les luminescences de celles-ci ajoutées à celle de la matrice [30]. Le lanthane agit comme étant un

centre luminescent efficace, en augmentant d'abord la concentration des défauts et en améliorant ainsi l'intensité luminescente des nanoparticules de ZnO. Ceci montre que Les nanoparticules dopées présentent les meilleures propriétés de luminescence dans le violet et le vert simultanément [31], dans l'UV [32] et que leurs gap optique peut être ajusté par un contrôle de taille [33-35], de forme [36] ou de composition [37].

### 2.3.2. Propriétés optoélectroniques

Les nouvelles architectures de cellules solaires sont conçues de sorte à augmenter leur rendement en corrigeant d'abord les pertes d'énergie pour les photons qui possèdent des énergies inferieurs au gap (Eg=1.12 eV), d'une part, et les pertes de thermalisation des photons des énergies très supérieures à celle du gap de l'autre part.

La technique de compensation consiste à introduire une couche mince d'oxyde transparent semi-conducteur dopé aux TR en aval. Ces matériaux peuvent servir à absorber et à convertir efficacement le rayonnement solaire.

Dans le cas d'une couche mince du ZnO dopé TR, les rayons UV absorbés par la couche conduisent à l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, et le retour de ces électrons à la bande de valence passant par les niveaux créés par le dopant TR ( voir Figure 2.5) qui, par luminescence, génère des photons d'énergie plus faible, alors accessibles à la cellule solaire de silicium sous-jacente (concept down-conversion) et vice-versa (concept up-conversion) .

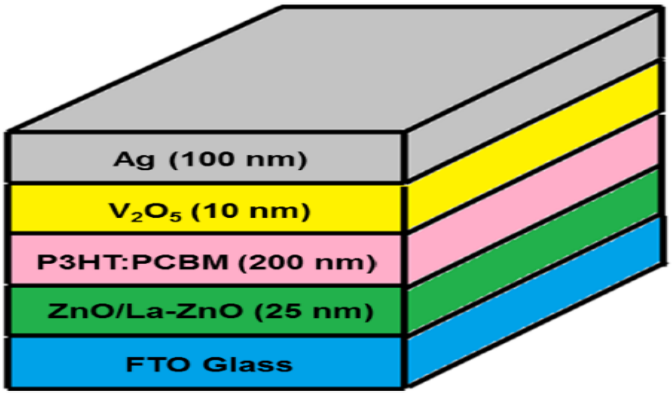



***Figure 2.5**. Représentation de la structure d'une cellule solaire organique [38].*

### 2.3.3. Propriétés Magnétiques

Le lanthane est un métal paramagnétique, tandis que son oxyde est diamagnétique [39]. L'ion ($La^{3+}$) peut présenter plus des lacunes d'oxygène lors de remplacement des ions $Zn^{2+}$ par celles de lanthane ($La^{3+}$), par conséquent le ZnO dopé La (ZnO: La) peut montrer un ferromagnétisme

[40-42]. L'origine de magnétisme dans le ZnO: La semble floue, car les travaux de Mei Long et al. [43] ont rapporté que ce magnétisme est lié aux sites vacants d'oxygène ($V_O$), tandis que Maekawa et autres [44] ont montré que les sites vacants de zinc ($V_{Zn}$) sont la source de ferromagnétisme observé dans le ZnO: La.

### 2.3.4. Propriétés photocatalytiques et physico-chimiques

#### 2.3.4.1.Effet photocatalytique

L'effet photocatalytique est observé quand le catalyseur (ZnO) est irradié avec une lumière ayant une énergie supérieure à l'énergie de gap. Cette énergie absorbée engendre une séparation de charge, excitation des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) et d'une création des trous (h+) dans BV. Les couples porteurs (e-/h+) ensuite vont migrer à la surface de catalyseur (ZnO). Les électrons et les trous photo-générés vont alors pouvoir évoluer par recombinaison simultanément à un taux dépendant de plusieurs facteurs reliant à la structure de photocatalyse ainsi qu'aux modifications de la surface. Cet effet dépend essentiellement du photocatalyseur comme sa nature, sa concentration, le pH et le type du dopage. Ce mécanisme de dégradation photocatalytique des polluants ( représenté sur la figure 2 6) se base sur l'illumination des nanoparticules ZnO et la génération de paires trou-électrons [45]:

$$ZnO + h_\gamma(UV) \rightarrow e^- + h^+ \qquad (2.1)$$

L'une des propriétés indispensables de lanthane est sa capacité de capter les électrons photo-générés selon l'équation [45] :

$$La^{3+} + e^- \rightarrow La^{2+} \qquad (2.2)$$

L'ion de lanthane ($La^{2+}$= [Xe] $5d^1$) se retrouve avec une orbite électronique supplémentaire 5d. $La^{2+}$ tend à retourner leurs configurations stables avec les états d'oxydation 3+ ($La^{3+}$ = [Xe]). Ceci peut être réalisé en transférant l'électron piégé à la molécule d'oxygène $O_2$ comme suit [45] :

$$La^{2+} + O_2 \rightarrow La^{3+} + O_2^{-*} \qquad (2.3)$$

Le radical super oxyde produit ($O_2^{-*}$) est le responsable de la génération des radicaux •OH, appelés oxydes électrophile hautement réactifs [45]:

$$O_2^{-*} + H^+ \rightarrow *OOH \qquad (2.4)$$

$$2 * OOH \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (2.5)$$

$$H_2O_2 + e_{CB}^- \rightarrow OH^- + *OH \qquad (2.6)$$

Les trous photo-générés peuvent réagir avec les molécules de $H_2O$ et produire des radicaux •OH [45] :

$$h_{VB}^{+} + H_2O \rightarrow H^{+} + *OH \qquad (2.7)$$

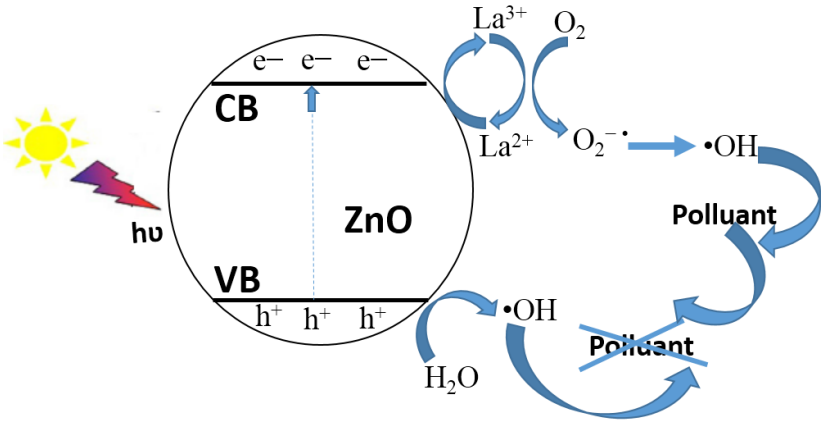



***Figure 2.6**. Mécanisme de photocatalyse par couche sensible du ZnO dopé au Lanthane (La).*

Le dopage du ZnO par La sert à améliorer considérablement ses propriétés catalytiques par la modification de l'état de surface du ZnO (voir tableau 2.1). Ceci peut se traduire par la grande quantité des défauts générés , notamment des sites lacunaires d'oxygène [39, 46-49] servant de piéger les électrons et de produire par la suite une quantité des radicaux (-OH) qui vont augmenter le pH de la solution jusqu'à un optimum, qui a été estimé à environ 10 [50].

Grâce au grand rayon atomique de Lanthane (La) comparé à celui du zinc, la substitution du zinc par lanthane provoque une réduction de la taille des cristallites [51-55]. Par conséquent, la contrainte de compression générée va modifier ensuite les formes des cristallites en créant différentes structures avec différentes orientations cristallographiques (nanosphères, nanoflakes, nanofleurs, nanofils, nanotiges.....etc.) [56-58] en fonction de taux de dopage (voir figure 2.7) , dont les nanotiges et les nanofils très orientés préférentiellement suivant l'axe *c*, ont les meilleures activités photocatalytique [52].

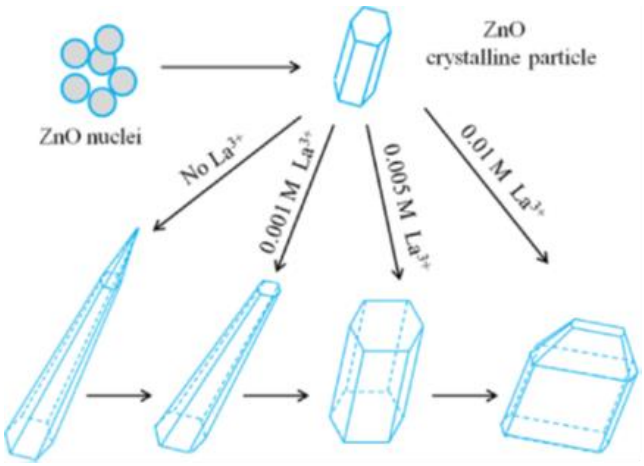



***Figure 2.7**. Effet de dopage au lanthane sur la morphologie des nanoparticules de ZnO [52].*

***Tableau 2.1.*** *Applications photocatalytiques des nanostructures ZnO : La.*

| Polluant | Concentration | Méthode d'élaboration | Morphologie / taille( nm) | pH $_{Op}$ | Dégradation | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MO | 10 ppm | Hydrothermale | Nanotiges / 80-120 | - | > 90% | [52] |
| | 10 mg.L$^{-1}$ | Combustion | Nanosphères/ 34.3 – 10.3 | 4 | 85.86% | [54] |
| | 32.7-3.27 | Precipitation | Nanosphères / 15.2 – 11.3 | 5.85 | > 85% | [50] |
| | 15 mg.L-1 | sol–gel | Nanosphères /50 | 8 | 98.2% | [46] |
| MB | 20 ppm | sol–gel (AMO) | Nanofleurs/ 35–18 | - | 95% | [49] |
| | 1-11 ppm | Hydrothermale | Nanosphères/ 16.35- 9.75 | 12 | (> 80%) | [43] |
| | 10$^{-5}$ M | Hydrothermale | Nanofleurs/ 25–15 | - | 94.58 % | [53] |
| | 1.5.10$^{-5}$ M | Hydrothermale | Nanosphères/ 38.89- 27.56 | 6.5 | > 95% | [47] |
| RB$_5$ | 3-10 ppm | Sol gel | Nanosphères 150- 230 | - | 99.43% | [44] |
| | 20 ppm | Hydrothermale | nanosphères 10-14 | - | 99% | [51] |
| | 20 ppm | Hydrothermale | Nanosphères/ 36.68 – 42 | 5.8-6.1 | > 90% | [45] |
| | 20 ppm | Hydrothermale | Nanofils/57-54 | 9 | 99.8% | [55] |

**MO** : Méthyle Orange, **MB** : Méthyle bleu, **RB$_5$** : Colorant reactive Black 5

### 2.3.4.2.Détection du gaz

Il est bien connu que le ZnO, soumis à l'air, est capable d'adsorber des molécules d'oxygène qui peuvent être transformées par la suite en ions ($O_2^-$, $O_2^{2-}$, $O^{2-}$). Suivant le type du gaz, les molécules adsorbées servent à piéger et/ou libérer les électrons de la couche dépliée de charge d'espace. L'enrichissement et/ou l'appauvrissement des électrons de BC conduit à modifier l'énergie de la barrière de potentiel de surface, et par conséquent augmenter et/ou diminuer la résistance dans le cas du gaz oxydant et/ou réducteur, respectivement.

Plusieurs travaux ont été reportés pour expliquer l'effet de la microstructure (tailles des grains, porosité) sur la sensibilité des capteurs de gaz. Ils ont montré que la présence de cristallites de très petite dimension augmente généralement la sensibilité à l'action du gaz [59-62] . Suivant le modèle de N. Yamazoe [63] et selon le diamètre D des cristallite et la largeur de la zone de déplétion $Ld$ , on distingue trois modes de conduction (voir figure 2.8):

- Si $D \gg 2L_d$, la conductivité du matériau est contrôlée par les joints de grains et elle est donc influencée par le processus d'absorption de surface.
- Si $D \geq 2L_d$, la conductivité est contrôlée au niveau des cols qui peuvent devenir brusquement « bloquants » ou « passants ». Il y a alors apparition de barrières de potentiel dans l'espace inter-granulaire. Ces barrières de potentiel tendent à s'opposer à la circulation des électrons au sein du matériau, ce qui se traduit finalement par une diminution de la conductivité de ce dernier.
- Si$D < 2L_d$, tous les grains sont entièrement déplétés et la conductivité est contrôlée à la fois par le grain lui-même et les joints de grains.

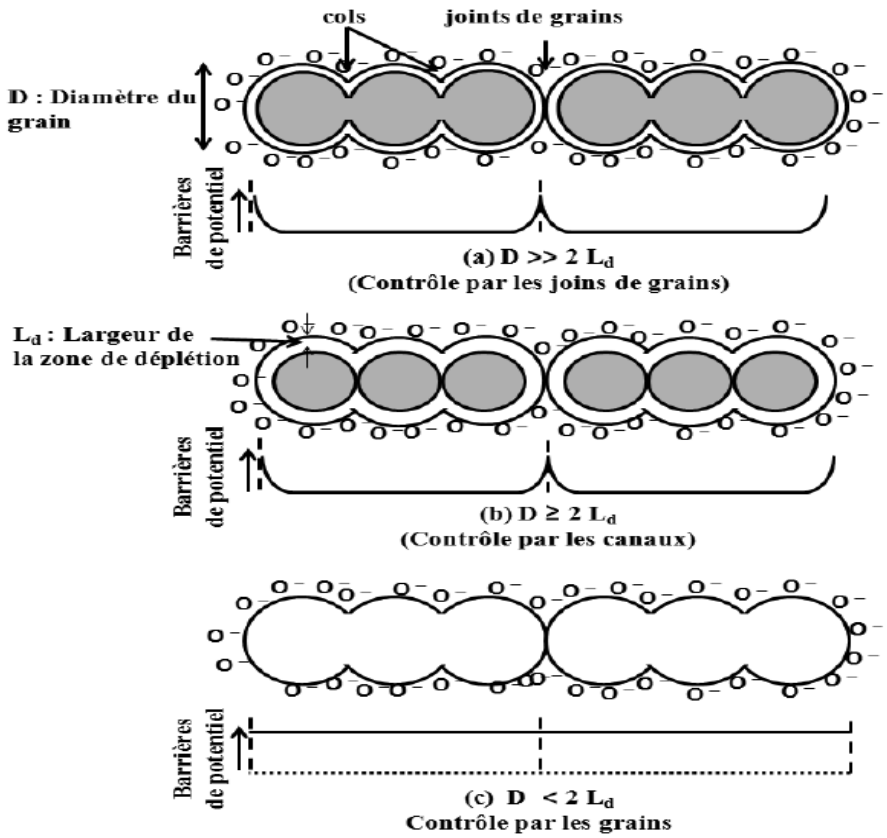



***Figure 2.8**. Effet de la taille des cristallites sur la sensibilité des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique [64].*

Les performance d'un capteur de gaz sont communément régies par plusieurs paramètres comme : les 3S (Sensibilité , Sélectivité et Stabilité) ainsi que la réversibilité, le temps de réponse et de recouvrement ($T_{rep}$ et $T_{rec}$) et la reproductibilité [64].

Dans le tableau 2.2, nous avons présenté une collection des résultats récents concernant la détection des gaz et solvants ($CO_2$, éthanol, acétone, $H_2$, $H_2S$, HCHO) par des capteurs à base des couches sensibles (Zn-La). La diversité des résultats peut s'expliquer comme suit :

- La réponse d'une couche sensible du ZnO, légèrement dopée($\leq 1\%$), en présence d'un gaz est due originalement aux fluctuations de concentration des électrons dans la couche dépliée de charge, induite par la consommation d'oxygène adsorbé à la surface d'oxyde semi-conducteur, lors de substitution du $Zn^{2+}$ par $La^{3+}$. Les ions trivalents ($La^{3+}$) peuvent générer des électrons, en se transformant en ions $La^{2+}$ [61]. Ces derniers électrons peuvent être dû à la formation de lacunes de zinc [62, 65] suivant la réaction [66, 67] :

$$La_2O_3(s) \xrightarrow{ZnO} 2La_{Zn}{}^{*} + 3O_0^{\times} + 2e^- \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.8).$$

  - Les électrons générés servent à adsorber les molécules d'oxygène, dégrader les gaz ou les solvants (Ethanol, $H_2$, CO, $H_2S$) et à produire soit de l'eau ($H_2O$), soit de ($CO_2$), suivant les réactions simplifiées suivantes [68]:

$$C_2H_5OH_{(g)} + 3O_{2\,(ads)}^{-} \rightleftharpoons 2CO_2 + 3H_2O + 3e^- \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.9)$$

$$2H_{2(g)} + O_{2\,(ads)}^{-} \rightarrow 2H_2O_{(g)} + e^- \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.10)$$

$$CO_{(g)} + O_{(ads)}{}^{-} \rightarrow CO_{2(g)} + e^- \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.11)$$

$$2H_2S_{(g)} + 3O_{2\,(ads)}^{-} \rightleftharpoons 2H_2O_{(g)} + 2SO_{2(g)} + 3e^- \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.12)$$

- Dans le cas d'un dopage relativement élevé [61, 67, 69] des ions $La^{3+}$ en excès peuvent migrer aux joints des grains et provoquent une diminution de la surface active des sites d'oxygène adsorbées, qui sert ,d'une part, à augmenter la résistance par effet d'agrégation [67] et de l'autre part, le grand échange des charges (électron/trou) aux interfaces d'hétérojonction p-n formée par la jonction p d'oxyde de lanthane ($La_2O_3$) et la jonction n du ZnO, va augmenter la réponse de la couche sensible [67].

- Les excellentes sensibilités obtenues dans les travaux [59, 62, 70, 71] sont dues à la grande surface spécifique de leurs structures (grand rapport surface/volume) et servent à augmenter leurs porosités. Par conséquent, un grand nombre des sites peuvent être occupés par les ions adsorbés d'oxygène.

***Tableau 2.2**. Effet de dopage des nanoparticules ZnO au lanthane sur la détection des gazes.*

| Gaz testé | Réponse | | | | $t_{rec}$ (s) | $T_{opt}$ ($^0$C) | Structure | | Réf |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t_{rép}$ (s) | $T_{rép}$ ($^0$C) | C (ppm) | S | | | Taille (nm) | forme | |
| $H_2$ | 15 | 25 | 500 | 63.8% | 9 | 25 | | nanotiges | **[63]** |
| | - | 230 | 1000 | 51% | - | - | 15-20 | nanocornes | **[59]** |
| $CO_2$ | 90 | 400 | 5000 | 65% | 38 | 400 | 25 | nanofleurs | **[58]** |
| Ethanol | 18 | 300 | 200 | 120 | 11 | 300 | - | nonuplâtes | **[67]** |
| Acétone | 16 | 300 | 100 | 48 | 8 | 340 | 60 | nanofibres | **[65]** |
| | 4 | 330 | 200 | 127 | 3 | 330 | - | nonuplâtes | **[67]** |
| | 13 | 350 | 200 | 54.1 | 9 | 350 | 90 | nanofleurs | **[64]** |
| $H_2S$ | 53.7 | 175 | 90 | 6485 | 20.7 | 175 | 3-25 | nanofleurs | **[60]** |
| HCHO | - | 250 | 100 | 67 | - | 250 | - | nanofleurs | **[71]** |

**$t_{rép}$**: temps de réponse, **$T_{rép}$**: température de réponse, **C** : concentration, **S** : sensibilité, **$t_{rec}$**: temps de recouvrement, **$T_{opt}$**: température optimale.

### 2.3.5. Activité antibactérienne

Il était bien reporté que sous l'effet photocatalytique, des espèces réactives de l'oxygène (ROS) peuvent être générées dans une solution du ZnO diluée dans l'eau: à savoir les radicaux hydroxyles (-OH), les anions super-oxydés ($O_2^-$) et le peroxyde d'oxygène ($H_2O_2$). Ces espèces jouent un rôle crucial dans l'activité antibactérienne (AA) des nanoparticules d'oxyde de zinc. D'après la figure 2.9, plusieurs mécanismes ont été proposés pour interpréter l'activité cytoxique ou antibactérienne des nanoparticules de ZnO [72] : la toxicité est basée sur la composition chimique (décharge des ions toxiques), la production des sites réactifs d'oxygène en présence des nanoparticules du ZnO, contraintes dues aux effets de surface ou de la taille des nanoparticules, de leurs formes, d'endommagement de la membrane de la cellule et de la Pénétration des nanoparticules à travers la cellule.

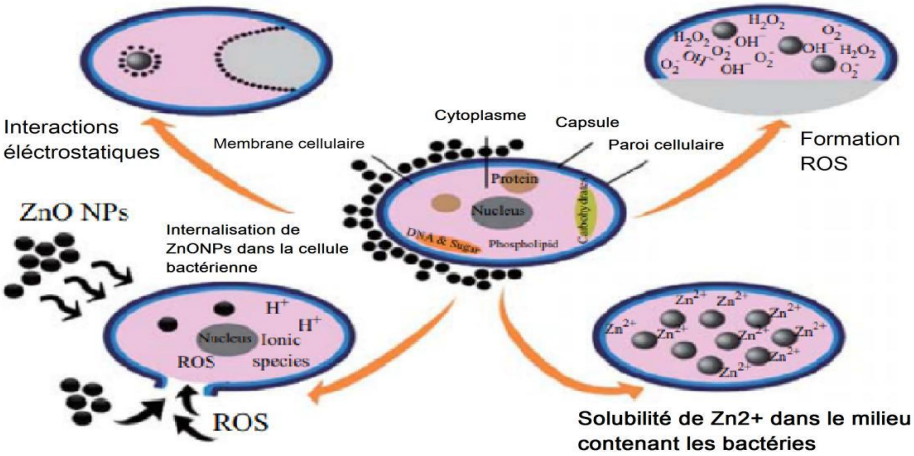



***Figure 2.9**. Les différents mécanismes responsables de l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO [72].*

L'activité antibactérienne des nanoparticules du zinc est améliorée énormément à travers un dopage par des TR, notamment La. Ceci est bien illustré dans le tableau 2. 3 et peut être expliqué comme suit :

- ✓ Aux grandes concentrations de solution du zinc, un grand nombre d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), peuvent provenir lors de substitution des ions ($Zn^{2+}$) par les ions $La^{3+}$. La formation de ces espèces est le mécanisme le plus commun par lequel la bactérie peut être effectivement détruite [20]. Ces ions entrent dans la cellule par l'intermédiaire de la membrane et interfèrent divers processus métaboliques conduisant aux produits toxiques, qui provoquent ensuite la mort de la bactérie [73].
- ✓ La diversité des bactéries, en structure et en composition chimique, justifie leurs différentes activités [40] .

- ✓ Parmi les effets de dopage lanthanide, une amélioration de l'activité antibactérienne peut être accentuée par un changement dans la forme ainsi qu'une diminution de la taille. Des formes spécifiques comme les nanotiges (Nt) et les nanofils (Nf) sont plus efficaces que les nanosphères (Ns) [72, 74] tandis que les nanostructures à taille réduite [39, 40, 46]peuvent s'attacher facilement aux membranes de la cellule et bloquent les pores essentiels et les cavités, ce qui mène à la détérioration rapide des bactéries.

***Tableau 2.3**. Activité antibactérienne des nanoparticules ZnO dopées au lanthane (ZnO : La).*

| Bactérie | Méthode utilisée | Résultats | Forme | Taille (nm) | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|
| ***P. mirabilis*** | CMI/11nm | 7, 9 pour 0 et 1% La respectivement | Ns | 16.35- 9.75 | [46] |
| | CMI/24 nm | 7, 9, 20, 22 pour 0, 3, 5 et **7**% La respectivement | Ns | 15.64-10.18 | [20] |
| ***S .typhi*** | CMI/19 nm | 5, 9, 15 7 pour 0, 3, **5** et 7% La respectivement | Ns | 15.64-10.18 | [20] |
| | CMI/19 nm | 5, 9, 15, 7 pour 0, 1, **3** et 5% La respectivement | Ns | 16.35- 9.75 | [46] |
| | MABA/ | | Ns/Nt | 61- 35 | [74] |
| ***B. subtilis*** | CMI/11nm | Non active | Ns | 15.64-10.18 | [20] |
| | MIC/12 nm | Non active | | 16.35- 9.75 | [46] |
| ***S. aureus*** | CMI(µg/ml) | 312.5, 156.25, 312.5, 625 pour 0, 1, **5** et 10% La respectivement | Ns | 30.74- 23.46 | [40] |
| | CMI/24nm | 8, 11, 19, 22 pour 0, 1, 3 et **5%** La respectivement | Ns | 16.35- 9.75 | [46] |
| | CMI/12nm | Non active | Ns | 15.64-10.18 | [20] |
| | MABA/ | | Ns/Nt | 61- 35 | [74] |
| | CMI(µg/ml) | 12.5, 3.125, 6. 25 pour 0, 5 et 10% La respectivement | Ns | 32.91- 29.78 | [39] |
| ***E. coli*** | CMI(µg/ml) | Non active | Ns | 30.74- 23.46 | [40] |
| | CMI(µg/ml) | 25 pour 5 et 10% La | Ns | 32.91- 29.78 | [39] |

**CMI :** Concentration Minimum d'inhibition**, MABA :** Microplate alamar blue assay**, Ns :** nanosphères**, Nt :** nanotiges

### 2.4.Méthodes d'élaboration des couches minces (ZnO-La)

La majorité des applications du ZnO sont basées sur des mécanismes de surface comme l'émission et l'absorption optiques pour des applications en photonique et optoélectronique, l'adsorption et la désorption pour des applications photocatalytiques et antibactériennes, les réactions d'oxydo-réduction pour la protection anodique et anticorrosive... etc. En outre, l'utilisation du ZnO en couches minces a énormément élargi les domaines d'application des couches minces ZnO: La (voir tableau 2.4).

Les techniques d'élaboration des couches minces, représentées sur la figure 2.10, peuvent être divisées en deux grands types : physiques et chimiques.

- les méthodes physiques [55] consistent à élaborer la couche par extraction de la matière provenant d'une cible, dont les plus fréquentes sont : l'ablation laser, l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique (sputtering).
- les méthodes chimiques [9] qui consistent à élaborer la matière par réaction chimique ou décomposition de molécules. On peut citer le DCPV (dépôt chimique en phase vapeur), l'électrodéposition, le spray pyrolyse et le sol-gel.

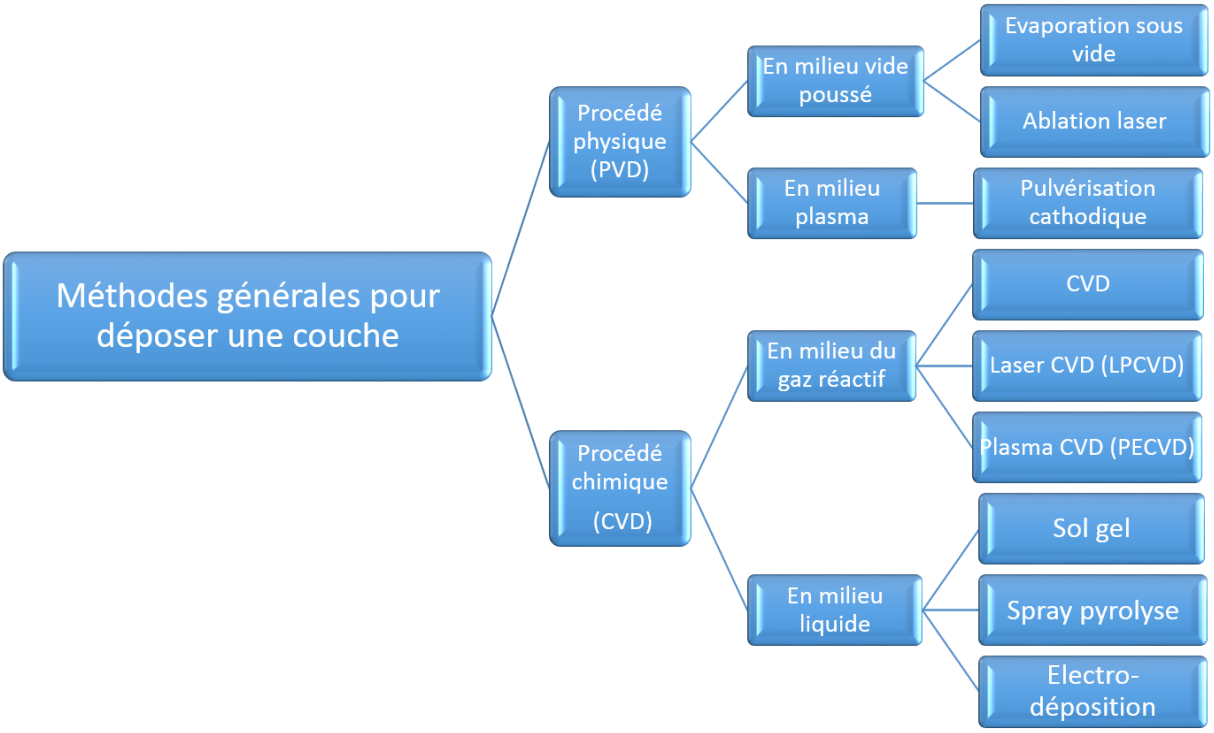



***Figure 2.10**. Les techniques les plus utilisées pour le dépôt des couches minces.*

***Tableau 2.4**. Applications des couches minces ZnO: La.*

| | Différents domains | Applications |
|---|---|---|
| 1 | Electronique et optoélectronique | Photo-détecteurs [75], UV- détecteurs [76], électrodes transparent [13], nano-générateurs [77], cellules solaire [38], applications optoélectroniques [78] |
| 2 | Environnemental | Traitements des eaux [79], Détection des gazes [77], dégradation des polluants [54] |
| 3 | Fabrications nano-médicine et pharmaceutiques | activités antibactériennes et anticancéreux [54] |
| 4 | Calcul | fabrication des mémoires de stockage [80] |
| 5 | Spintronique | applications électromagnétiques [81] |
| 6 | Miscellanées et varistors | Varistore [82]…..etc. |

En général, les couches minces déposées par des méthodes physiques telles que l'épitaxie par jet moléculaire ou le dépôt par laser pulsé conduisent à l'orientation (002) des couches de ZnO comparées à celles synthétisées à partir d'une solution chimique [83]. Malgré tout, la technique sol-gel reste la plus utilisée pour le dépôt des couches minces de nanostructures de ZnO-La. Cette particularité est due à la simplicité de mise en œuvre et la réduction potentielle du coût, le contrôle précis de la stœchiométrie, de la porosité, de l'homogénéité et de l'uniformité des nanostructures.

### 2.4.1. Technique sol-gel

Le nom « *sol-gel* » correspond à l'abréviation de « *solution-gélification* », dont le sol se caractérise par une suspension stable de particules colloïdales dans une solution de solvant, tandis que le gel détermine un système biphasé dans lequel le solvant est emprisonné dans un réseau solide. Le procédé sol-gel sert à transformer une solution liquide contenant des précurseurs moléculaires en un matériau solide, le plus souvent un oxyde métallique, via un processus de polymérisation inorganique faisant intervenir des réactions d'hydrolyse-condensation. Il est notamment attractif car il permet d'élaborer de formes très variées (aérogels, verres monolithiques, nanoparticules, couches minces……etc) à des températures relativement basses.

Le dépôt de films minces par voie sol-gel se divise généralement en trois étapes (Figure 2.11). Tout d'abord, une solution est préparée en mélangeant des précurseurs chimiques, constitués

d'atomes métalliques du matériau recherché entourés par des ligands organiques ou minéraux, dans un solvant. Des réactions d'hydrolyse-condensation conduisent à la formation d'une suspension stable d'espèces inorganiques de taille nanométrique ou micrométrique, appelée « sol » (étape 1 de la Figure 2.11). Généralement, la préparation du sol peut se faire selon deux voies principales :

- Soit à partir de sels métalliques (inorganiques ou organiques) en milieu aqueux.
- Soit à partir d'alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_xR'_y$ (où M désigne un atome métallique lié à un groupement alcoxyde OR et éventuellement lié à un radical alkyl R') dans un solvant organique.

Dans le deuxième cas, les deux étapes de polymérisation inorganique, hydrolyse et (poly)condensation, menant à la formation du sol sont représentées sur la Figure 2.11. Lors de l'hydrolyse, l'alcoxyde métallique réagit avec l'eau présente en faible quantité dans la solution. Un groupe hydroxyle se lie alors à l'atome métallique suivant la réaction:

$$\equiv M - OR + H_2O \rightarrow \equiv M - OH + ROH \qquad (2.13)$$

Les molécules hydrolysées peuvent ensuite réagir ensemble via des réactions de condensation (alcoxolation ou oxolation) formant des liaisons M-O-M et relâchant soit une molécule d'eau selon la réaction :

$$\equiv M - OH + HO - M \equiv \rightarrow \equiv M - O - M \equiv + H_2O \qquad (2.14)$$

Ou une molécule d'alcool selon la réaction :

$$\equiv M - OR + HO - M \equiv \rightarrow \equiv M - O - M \equiv + ROH \qquad (2.15)$$

Ces réactions mènent progressivement à la formation de chaines polymériques (M-O)n (polycondensation) puis finissent par se stabiliser. Le sol peut être ensuite déposé sur un substrat pour former un film mince par des techniques de dépôt comme le « *dip-coating* » ou le « *spin-coating* » (étape 2 de la Figure 2.11). L'évaporation progressive du solvant présent dans le film déposé fait augmenter la concentration des espèces réactives et active de ce fait les réactions d'hydrolyse-condensation. La polymérisation inorganique se poursuit alors jusqu'à former un réseau tridimensionnel d'oxyde, appelé « *gel* » ou, si tout le solvant s'est évaporé, « *xérogel* ». Cette transformation sol → gel → xérogel ne dure en général que quelques secondes. Enfin, un traitement thermique peut être réalisé afin de faire évaporer ou décomposer les résidus organiques et de condenser les derniers groupes hydroxyles de sorte à obtenir un film dense d'oxyde pur (étape 3 de la Figure 2.11).

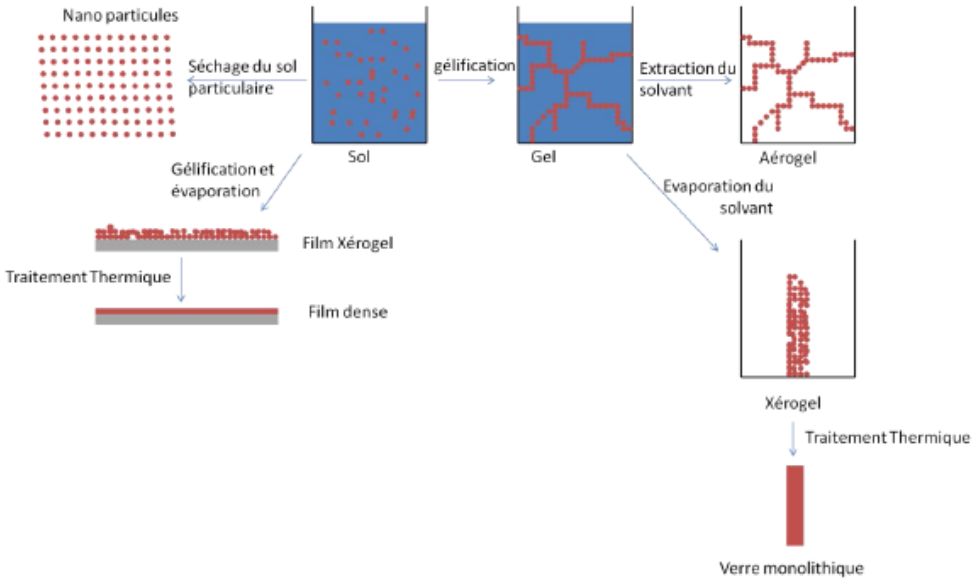



***Figure 2.11**. Illustration des différentes possibilités offertes par l'approche sol-gel [84].*

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes (Figure 2.12) :

- Le " *spin-coating* " ou enduction par centrifugation qui consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt
- Le " *dip-coating* " ou enduction par trempage est le procédé qui consiste à immerger un substrat, préalablement nettoyé dans une solution fortement concentrée de réactifs (par exemple l'acétate de zinc en solution dans l'éthanol) et de le retirer ensuite avec une vitesse constante. Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une couche d'épaisseur régulière.

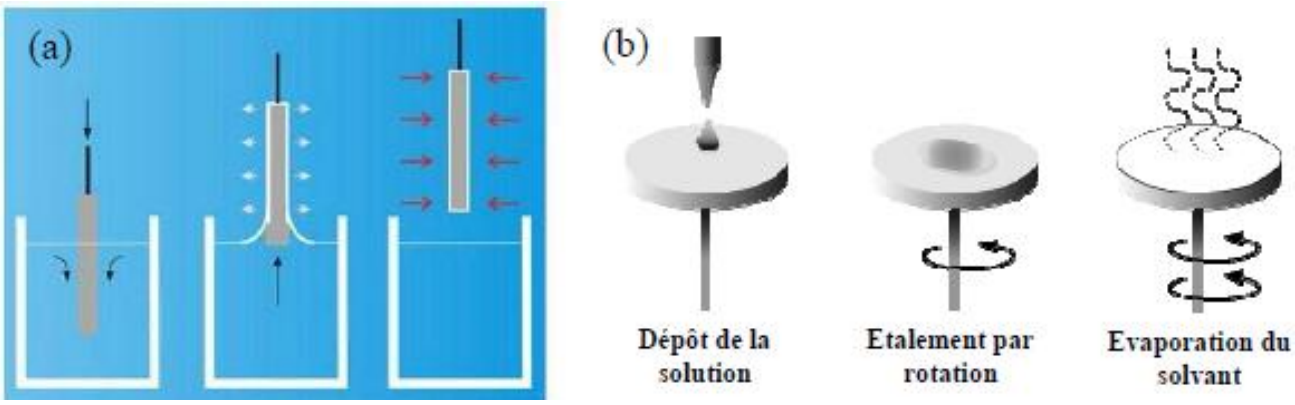



***Figure 2.12**. Représentation des techniques sol-gel : (a) dip-coating (b) spin-coating.*

Dans ce qui suit, nous présentons un développement plus approfondi de notre technique de dépôt « *enduction par trempage* », ce choix est basé sur l'étude de Habibi et al [85] qui ont montré que les couches obtenues par dip-coating sont meilleures que celles de spin-coating.

### 2.4.2. Aspects physiques de la technique dip-coating:

Lors de son retrait (figure 2.13-a), le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se subdivise en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans sa montée sous l'effet des forces d'entraînement, tandis que l'autre retourne dans le récipient sous l'action des forces de drainage. Mais au point de stagnation (S) un équilibre entre les forces d'entraînement et de drainage sert à déterminer l'épaisseur de la couche. Dans le même temps et au-dessus du point de stagnation S (figure 2 13-b), lorsque le flux de mouvement ascendant est équilibré en raison de l'évaporation, la position et la forme du profil du film restent stables par rapport à la surface du bain de revêtement. Cette évaporation va causer l'agrégation des nanoparticules puis la gélation par réaction de condensation.

Un xérogel est alors obtenu. Un premier recuit permet alors d'évaporer les molécules de solvant restantes du gel. Un deuxième recuit permet une cristallisation et une texturation de la couche, qui est alors composée de nanoparticules du matériau déposé. Ce mécanisme de formation des couches est bien présenté dans la figure 2.13-b.

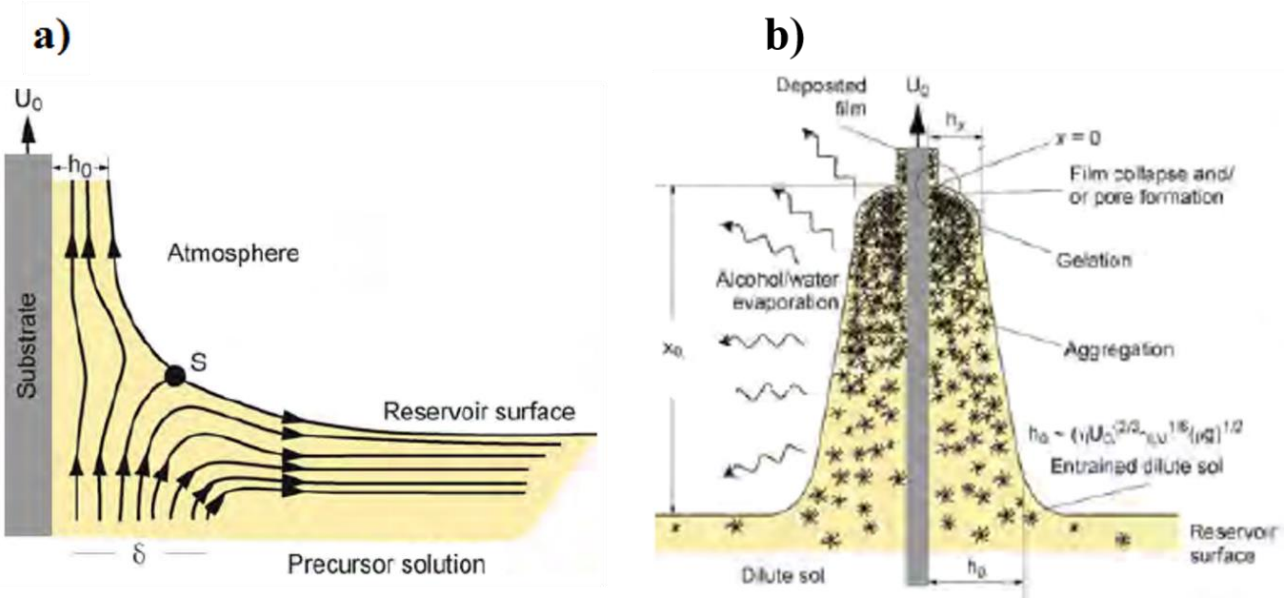



***Figure 2.13**. Représentation des techniques sol-gel : (a) L'écoulement de la solution au niveau du ménisque dynamique. (b) Schéma de la formation de la couche par la méthode dip coating [86].*

### 2.4.3. Dynamique de la technique dip-coating:

Plusieurs travaux ont été effectués pour comprendre les dynamiques globales de la technique de déposition par trempage « *dip coating* », afin de bien contrôler la structure et l'épaisseur finale des couches élaborées. Parmi eux, Faustini et al [87] ont proposé un modèle global semi-empirique qui détermine l'évolution de l'épaisseur en fonction des vitesses de retrait comprises entre 0,01 $mm.s^{-1}$ et 12 $mm.s^{-1}$, pour des couches obtenues par un certain nombre de solutions de type sol-gel enduites par trempage. Ils ont pris en compte dans ce modèle les caractéristiques intrinsèques des solutions de revêtement, couvrant à la fois les régimes : capillaire et drainage. Ce modèle est bien exprimé par l'équation :

$$h_f = k_i \left( \frac{E}{LU_0} + D{U_0}^{2/3} \right) \qquad (2.16)$$

Où $E$ est le taux d'évaporation, $L$ est la longueur de la couche déposée, $D$ et $k_i$ sont deux constantes universelles de solution et $U_0$ est la vitesse de retrait. Le premier terme de la parenthèse est lié au régime capillaire tandis que le deuxième terme est lié au régime de drainage. Le profil d'épaisseur correspond au travail de Faustini et al, qui a été représenté dans la figure 2.14-a, comporte plusieurs régions:

I. Une région de très faible vitesse de retrait, gouvernée par un régime capillaire dont l'évaporation du solvant est plus rapide que le mouvement de la triple ligne (frontière des trois phases solide-liquide-vapeur) menant à une alimentation continue de la partie supérieure du ménisque par la solution du précurseur par l'élévation capillaire (figure 2.14-b). En supposant que le taux d'évaporation E est constant et en appliquant la loi sur la conservation de la masse, on pourrait établir la relation suivante [87]:

$$h_f = \frac{c_i M_i E}{\alpha_i \rho_i L U_0} = k_i \left( \frac{E}{LU_0} \right) \qquad (2.17)$$

Où $C_i$ est la concentration de la solution de précurseur inorganique, $M_i$ est le poids molaire de la matière inorganique, $\alpha i$ est la fraction de la matière inorganique dans le film [88], $\rho_i$ est la densité (masse volumique) de la matière inorganique et L est la largeur du film.

II. Une région pour de très grande vitesse de retrait du substrat (de 1 à 12 mm/s) régie par le régime drainage, gouvernée par l'équilibre entre l'adhésion du liquide mouillant à la paroi du substrat et l'écoulement visqueux induit par la gravité terrestre. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche liquide peut être donnée par l'équation:

$$h_f = c\left(\frac{\eta U_0}{\rho g}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2.18)$$

Mais pour les solutions de plus faible viscosité, l'équilibre entre les forces d'entraînement et la force de drainage dépend également du mouvement entraîné par la tension superficielle de la solution et obéit à la théorie de Landau-Levich pour un fluide newtonien et non évaporant [88]:

$$h_f = 0.94.\frac{(nU_0)^{2/3}}{(Y_{LV})^{1/6}(\rho g)^{1/2}} = D{U_0}^{2/3} \qquad (2.19)$$

Où D est une constante globale regroupant les paramètres physico-chimiques de la solution sol-gel ainsi que la gravité.

III. Une région pour les vitesses intermédiaires [0.1-1] mm.s$^{-1}$, aucune équation ne peut à elle seule donner des valeurs précises pour l'épaisseur du revêtement. Cela se produit au minimum absolu pour l'épaisseur du revêtement, dont la combinaison des équations régissant l'épaisseur pendant le régime de drainage et le régime capillaire sert à déterminer ce minimum. A partir de l'équation (2.16) résultante, il est possible de définir la vitesse critique Uc pour laquelle l'épaisseur du film déposé pour une solution donnée sera minimale $h_{min}$, c'est-à-dire quand la dérivée $\frac{dh}{dU}$ est nulle :

$$\frac{dh}{dU} = 0 \rightarrow U_c = \left(\frac{2DL}{3E}\right)^{-3/5} \qquad (2.20)$$

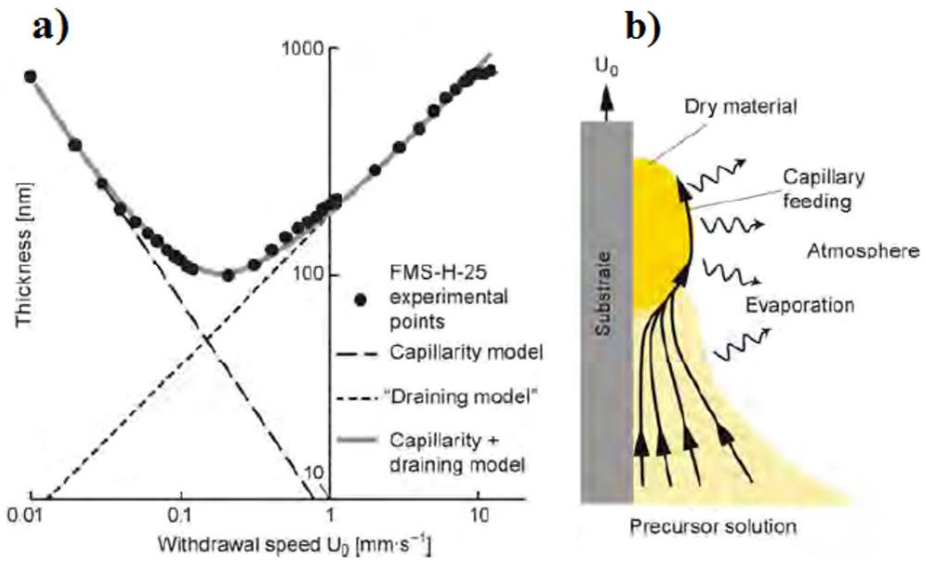



***Figure 2.14**. (a) graphe d'évolution de l'épaisseur finale en fonction de la vitesse de retrait pour le procède dip coating (b) Schéma de la formation de la couche dans le régime capillaire [86].*

### 2.4.4. Conditions expérimentales

Les propriétés des couche minces dopées et préparées par voie sol-gel dépendent de plusieurs paramètres expérimentales: type de substrat, nature de précurseur et sa concentration, type du solvant, pH de la solution de ZnO, températures des traitements thermiques (séchage et recuit), type du dopant et enfin l'épaisseur de la couche à déposer.

Le choix optimal de ces paramètres a été pris sur la base d'une étude bibliographique concernant les travaux qui ont été déjà réalisés, dont le but est de préparer des couches minces de ZnO orientées seulement suivant la direction (002). Cette stratégie est la clé ultime pour avoir des couches de bonnes qualités structurales, morphologiques et optiques.

#### 2.4.4.1.Choix de précurseur

Divers sels métalliques sont utilisés dans la littérature, tels que des sels inorganiques, comme le nitrate de zinc : $Zn(NO_3)_2$, le chlorure de zinc $ZnCl_2$ et l'acétate de zinc dihydraté (AZD) de formule $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$. L'acétate possède l'avantage de se décomposer aisément en produits volatils lors du recuit et ne risque donc pas de contaminer la couche de ZnO. De plus, l'acétate de zinc aide à stabiliser le sol en se chélatant à l'ion zinc , alors la concentration de zinc doit être prise dans le domaine ($0.3 \leq C_{Zn} \leq 0.6$ M) [89] pour avoir des couches fortement orientées suivant l'axe (002). Pour cela, nous avons choisi AZD avec une concentration moyenne de 0.5 M dans ce travail.

#### 2.4.4.2. Choix du solvant

Grâce à son vaste usage dans le domaine du revêtement, l'éthanol est le solvant organique, que nous avons choisi pour synthétiser des couches minces de ZnO extrêmement orientées selon l'axe (002). Cet avantage est dû à leur faible point d'ébullition (78.37 °C) et même leur faible taux d'évaporisation. Pour cela une relaxation de gel est générée avant qu'il s'évapore [89].

#### 2.4.4.3.Choix de complexant

Les amines à caractère basique (comme le MEA) jouent un rôle essentiel pour obtenir des solutions stables. Le rapport molaire ($C_{MEA}/C_{Zn}=1$) défini à grand terme un pH d'une solution basique [89]. Dans ce cas l'ajout de MEA dans la solution sert à complexer les ions $Zn^{2+}$, afin de limiter la vitesse des réactions de condensation. Par conséquent, le pH de la solution augmente et la réaction d'hydrolyse se favorise.

#### 2.4.4.4.Choix de substrat

Le choix de substrat ne doit pas être indépendant du matériau à déposer, pour avoir un dépôt homogène et adhérant au substrat. Il doit satisfaire les conditions suivantes :

- ✓ son coefficient de dilatation thermique doit être plus proche de celui du matériau à déposer pour diminuer tout type des contraintes engendrées par l'incompatibilité de ces coefficients.
- ✓ la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince à déposer par diffusion d'espèces chimiques au cours du recuit.
- ✓ sa température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitement final.

En plus de ces conditions, le choix dépend de domaine d'application des couches à déposer, et comme les TR sont des matériaux luminophores, l'utilisation des substrats de verre est plus appropriée.

#### 2.4.4.5.Choix du traitement thermique (séchage et recuit)

La température élevée de séchage est généralement requise afin d'achever la décomposition et l'élimination des espèces organiques et optimiser les propriétés structurales des films, le prétraitement thermique est annoncé comme étant le facteur le plus important influençant l'orientation selon l'axe c. Sa température est censée être relativement faible tout en restant supérieure à la température d'ébullition et/ou de décomposition du solvant, des additifs et des précurseurs de zinc utilisés. Cela justifie le choix de la température de séchage entre 175°C et 240°C [90], cependant le recuit a été maintenu entre 500°C et 550°C [91] .

## 2.5. Références

1. Özgür, Ümit, Daniel Hofstetter, and Hadis Morkoc. ZnO devices and applications: a review of current status and future prospects. Proceedings of the IEEE 98.7 (2010): 1255-1268.
2. Young, Sheng-Joue, Chih-Chiang Yang, and Lin-Tzu Lai. growth of Al-, Ga-, and In-doped ZnO nanostructures via a low-temperature process and their application to field emission devices and ultraviolet photosensors. Journal of The Electrochemical Society 164.5 (2016): B3013.
3. Tynell, Tommi, and Maarit Karppinen. Atomic layer deposition of ZnO: a review. Semiconductor Science and Technology 29.4 (2014): 043001.
4. Yilmaz, Mehmet. Investigation of characteristics of ZnO: Ga nanocrystalline thin films with varying dopant content. Materials Science in Semiconductor Processing 40 (2015): 99-106.

5. Edynoor, O., Warikh, A. R. M., Moriga, T., Murai, K., & Manaf, M. E. A. Transparent Coating Oxide-Indium Zinc Oxide As Conductive Coating: A Review." Reviews on Advanced Materials Science 49.2 (2017).
6. Das, Debajyoti, and Praloy Mondal. Photoluminescence phenomena prevailing in c-axis oriented intrinsic ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering. Rsc Advances 4.67 (2014): 35735-35743.
7. Leung, Y. H., Chen, X. Y., Ng, A., Guo, M. Y., Liu, F. Z., Djurišić, A. B., ... & Van Hove, M. A. "Green emission in ZnO nanostructures—Examination of the roles of oxygen and zinc vacancies. Applied Surface Science 271 (2013): 202-209.
8. Talebian, Nasrin, Seyedeh Matin Amininezhad, and Monir Doudi. Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 120 (2013): 66-73.
9. Fan, J. C., Sreekanth, K. M., Xie, Z., Chang, S. L., & Rao, K. V. "p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices." Progress in Materials Science 58.6 (2013): 874-985.
10. Pearton, S. J., Norton, D. P., Ivill, M. P., Hebard, A. F., Zavada, J. M., Chen, W. M., & Buyanova, I. A. ZnO doped with transition metal ions. IEEE Transactions on electron devices 54.5 (2007): 1040-1048.
11. Pan, F., Song, C., Liu, X. J., Yang, Y. C., & Zeng, F. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. Materials Science and Engineering: R: Reports 62.1 (2008): 1-35.
12. Daksh, Daksh, and Yadvendra Kumar Agrawal. Rare earth-doped zinc oxide nanostructures: a review. Reviews in Nanoscience and Nanotechnology 5.1 (2016): 1-27.
13. Yang, Y., Li, Y., Wang, C., Zhu, C., Lv, C., Ma, X., & Yang, D. Rare-Earth Doped ZnO Films: A Material Platform to Realize Multicolor and Near-Infrared Electroluminescence." Advanced Optical Materials 2.3 (2014): 240-244.
14. Ong, Chin Boon, Law Yong Ng, and Abdul Wahab Mohammad. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews 81 (2018): 536-551.
15. Obeid, M. M., Jappor, H. R., Al-Marzoki, K., Al-Hydary, I. A., Edrees, S. J., & Shukur, M. M. Unraveling the effect of Gd doping on the structural, optical, and magnetic

properties of ZnO based diluted magnetic semiconductor nanorods. RSC advances 9.57 (2019): 33207-33221.

16. Jiang, F., Peng, Z., Zang, Y., & Fu, X. Progress on rare-earth doped ZnO-based varistor materials. Journal of Advanced Ceramics 2.3 (2013): 201-212.
17. Rajagopalan, P., Jakhar, P., Palani, I. A., Singh, V., & Kim, S. J. Elucidations on the effect of lanthanum doping in ZnO towards enhanced performance nanogenerators. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology 7.1 (2020): 77-87.
18. Wang, T., Yang, Z., Huang, J., Wang, R., & Zhao, Z. The electrochemical performances of La2O3-doped ZnO in Ni–Zn secondary batteries. Electrochimica Acta 112 (2013): 104-110.
19. Sin, J. C., Lam, S. M., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. Preparation of rare earth-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. Ceramics International 40.4 (2014): 5431-5440.
20. Manikandan, A., Manikandan, E., Meenatchi, B., Vadivel, S., Jaganathan, S. K., Ladchumananandasivam, R., ... & Aanand, J. S. Rare earth element (REE) lanthanum doped zinc oxide (La: ZnO) nanomaterials: synthesis structural optical and antibacterial studies. Journal of Alloys and Compounds 723 (2017): 1155-1161.
21. Damhus, T., Hartshorn, R. M., Hutton, A. T., & Connelly, N. G. Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005. Chemistry International (2005).
22. Ibessaten, Louiza, Chabha Lahbib, et Madjid Berkani. Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le rendement de la réaction de synthèse du tribromure de gadolinium. Thèse de doctorat. Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2016.
23. Carnall, William T. The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution. Handbook on the physics and chemistry of rare earths 3 (1979): 171-208.
24. Bru, K., Christmann, P., Labbé, J., & Lefebvre, G. Panorama 2014 du marché des Terres Rares. Rapport public (2015): 194.
25. Lucas, J., Lucas, P., Le Mercier, T., Rollat, A., & Davenport, W. G. Rare earths: science, technology, production and use. Elsevier, 2014.
26. Zinkevich, Matvei. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. Progress in Materials Science 52.4 (2007): 597-647.

27. Mrabet, C., Mahdhi, N., Boukhachem, A., Amlouk, M., & Manoubi, T. Effects of surface oxygen vacancies content on wettability of zinc oxide nanorods doped with lanthanum. Journal of Alloys and Compounds 688 (2016): 122-132.
28. Herrmann, H., Nolde, J., Berger, S., & Heise, S. Aquatic ecotoxicity of lanthanum–a review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. Ecotoxicology and Environmental Safety 124 (2016): 213-238.
29. Lahmer, M. A. The effect of doping with rare earth elements (Sc, Y, and La) on the stability, structural, electronic and photocatalytic properties of the O-terminated ZnO surface; A first-principles study. Applied Surface Science 457 (2018): 315-322.
30. Davesnne, Christian. Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques. Thèse de doctorat. Université de Caen Basse Normandie, 2014.
31. Ji, Haocheng, Wen Zeng, and Yanqiong Li. Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review. Nanoscale 11.47 (2019): 22664-22684.
32. Purbayanto, M. A. K., Nurfani, E., Chichvarina, O., Ding, J., Rusydi, A., & Darma, Y. Oxygen vacancy enhancement promoting strong green emission through surface modification in ZnO thin film. Applied Surface Science 462 (2018): 466-470.
33. He, H. Y., Huang, J. F., Fei, J., & Lu, J. La-doping content effect on the optical and electrical properties of La-doped ZnO thin films. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 26.2 (2015): 1205-1211.
34. Sridevi, D. and K. Rajendran, Enhanced optical properties La doped ZnO nanoparticles. Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun, 10. 4 (2010): 1591-1593.
35. Sun, L. W., Shi, H. Q., Li, W. N., Xiao, H. M., Fu, S. Y., Cao, X. Z., & Li, Z. X. "Lanthanum-doped ZnO quantum dots with greatly enhanced fluorescent quantum yield." Journal of Materials Chemistry 22.17 (2012): 8221-8227.
36. Jia, T., Wang, W., Long, F., Fu, Z., Wang, H., & Zhang, Q. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires." Journal of Alloys and Compounds 484.1-2 (2009): 410-415.
37. Zhang, H. D., Yu, M., Zhang, J. C., Sheng, C. H., Yan, X., Han, W. P., ... & Long, Y. Z. Fabrication and photoelectric properties of La-doped p-type ZnO nanofibers and crossed p–n homojunctions by electrospinning." Nanoscale 7.23 (2015): 10513-10518.

38. Zafar, Muhammad, BongSoo Kim, and Do-Heyoung Kim. Improvement in performance of inverted organic solar cell by rare earth element lanthanum doped ZnO electron buffer layer. Materials Chemistry and Physics 240 (2020): 122076.
39. Suwanboon, S., Amornpitoksuk, P., Sukolrat, A., & Muensit, N. Optical and photocatalytic properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared via precipitation and mechanical milling method. Ceramics International 39.3 (2013): 2811-2819.
40. Suwanboon, S., Amornpitoksuk, P., Bangrak, P., & Muensit, N. Structural, optical and antibacterial properties of nanocrystalline Zn1–xLaxO compound semiconductor. Materials science in semiconductor processing 16.2 (2013): 504-512.
41. Hong, N. H., Sakai, J., Poirot, N., & Brizé, V. Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films." Physical Review B 73.13 (2006): 132404.
42. Sundaresan, A., Bhargavi, R., Rangarajan, N., Siddesh, U., & Rao, C. N. R. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides." Physical Review B 74.16 (2006): 161306.
43. Long, M., Zhou, H., Gao, D., Wu, C., Gao, M., Shao, J., & Qi, J. Room temperature ferromagnetism in Zn0. 99La0. 01O and pure ZnO nanoparticles. Materials Chemistry and Physics 145.3 (2014): 510-514.
44. Maekawa, M., Abe, H., Miyashita, A., Sakai, S., Yamamoto, S., & Kawasuso, A. Vacancy-induced ferromagnetism in ZnO probed by spin-polarized positron annihilation spectroscopy. Applied Physics Letters 110.17 (2017): 172402.
45. Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E., & Moshfegh, A. Z. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. Thin Solid Films 605 (2016): 2-19.
46. Bomila, R., Srinivasan, S., Gunasekaran, S., & Manikandan, A. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye, opto-magnetic and antibacterial behaviour of pure and La-doped ZnO nanoparticles. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 31.3 (2018): 855-864.
47. Kaneva, N., A. Bojinova, and K. Papazova. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 and Malachite Green with ZnO and lanthanum doped nanoparticles. Journal of Physics: Conference Series. Vol. 682. No. 1. IOP Publishing, 2016.

48. Kaneva, N., Bojinova, A., Papazova, K., & Dimitrov, D. Photocatalytic purification of dye contaminated sea water by lanthanide (La3+, Ce3+, Eu3+) modified ZnO. Catalysis Today 252 (2015): 113-119.

49. Yang, Xin-ke, and Zhang Lei. The preparation and property research on doping rare earth into Nanosized La/ZnO photocatalyst. 2011 International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering. IEEE, 2011.

50. Anandan, S., Vinu, A., Lovely, K. S., Gokulakrishnan, N., Srinivasu, P., Mori, T., ... & Ariga, K. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 266.1-2 (2007): 149-157.

51. Uchiyama, H., Hosono, E., Honma, I., Zhou, H., & Imai, H. A nanoscale meshed electrode of single-crystalline SnO for lithium-ion rechargeable batteries. Electrochemistry communications 10.1 (2008): 52-55.

52. Liu, Xinmei, Fengming Fu, and Huajiang Zuo. Lanthanum ions-induced synthesis of ZnO nanostructures from zinc foil: Morphology change and photocatalytic activity. Surfaces and Interfaces 1 (2016): 29-34.

53. Zaharieva, K., et al. "Effect of la doping and thermal treatment on the photocatalytic activity of zno for degradation of reactive black 5 dye." Machines. Technologies. Materials. 9.5 (2015): 7-10.

54. Nguyen, L. T., Nguyen, L. T., Duong, A. T., Nguyen, B. D., Quang Hai, N., Chu, V. H., ... & Bach, L. G. "Preparation, characterization and photocatalytic activity of La-doped zinc oxide nanoparticles." Materials 12.8 (2019): 1195..

55. Kumar, R., Kumar, G., Al-Dossary, O., & Umar, A. "ZnO nanostructured thin films: Depositions, properties and applications—A review." Materials Express 5.1 (2015): 3-23.

56. Selvam, N. Clament Sagaya, J. Judith Vijaya, and L. John Kennedy. Comparative studies on influence of morphology and La doping on structural, optical, and photocatalytic properties of zinc oxide nanostructures. Journal of colloid and interface science 407 (2013): 215-224.

57. Akhlaghian, F., and H. Azadi. Removal of Rhodamine B from aqueous solution using photocatalyst of nanowire of zinc oxide doped with lanthanum. Iranian Journal of Health and Environment 10.2 (2017).

58. Look, David C. "Electrical and optical properties of p-type ZnO." Semiconductor Science and Technology 20.4 (2005): S55.

59. Look, David C. Electrical and optical properties of p-type ZnO. Semiconductor Science and Technology 20.4 (2005): S55.

60. Muthukrishnan, Karthika, et al. "Studies on acetone sensing characteristics of ZnO thin film prepared by sol–gel dip coating." Journal of Alloys and Compounds 673 (2016): 138-143.

61. Venkatesh, K. S., Vijayalakshmi, K., Karthick, K., Krishnamoorthi, S. R., Palani, N. S., & Ilangovan, R. Fabrication of room temperature H 2 gas sensor using pure and La: ZnO with novel nanocorn morphology prepared by sol–gel dip coating method. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 25.10 (2014): 4339-4347.

62. Shingange, K., H. C. Swart, and G. H. Mhlongo. H2S detection capabilities with fibrous-like La-doped ZnO nanostructures: A comparative study on the combined effects of La-doping and post-annealing. Journal of Alloys and Compounds 797 (2019): 284-301.

63. Yamazoe, Noboru. New approaches for improving semiconductor gas sensors Sensors and Actuators B: Chemical 5.1-4 (1991): 7-19.

64. Gaddari, Abdelhadi. Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain: Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté, 2013.

65. Kathiravan, Deepa, and Bohr-Ran Huang. "Concurrent enhancement in the H 2 and UV sensing properties of ZnO nanostructures through discontinuous lattice coating of La 3+ via partial p–n junction formation." Journal of Materials Chemistry C 6.9 (2018): 2387-2395.

66. He, J. Q., Yin, J., Liu, D., Zhang, L. X., Cai, F. S., & Bie, L. J. Enhanced acetone gas-sensing performance of La2O3-doped flowerlike ZnO structure composed of nanorods. Sensors and Actuators B: Chemical 182 (2013): 170-175.

67. Xu, X. L., Chen, Y., Ma, S. Y., Li, W. Q., & Mao, Y. Z. Excellent acetone sensor of La-doped ZnO nanofibers with unique bead-like structures. Sensors and Actuators B: Chemical 213 (2015): 222-233..

68. Li, Z., Li, H., Wu, Z., Wang, M., Luo, J., Torun, H., ... & Fu, Y. Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature. Materials Horizons 6.3 (2019): 470-506.

69. Ge, C., Xie, C., Hu, M., Gui, Y., Bai, Z., & Zeng, D. Structural characteristics and UV-light enhanced gas sensitivity of La-doped ZnO nanoparticles. Materials Science and Engineering: B 141.1-2 (2007): 43-48.

70. Li, Y., Chen, L. L., Lian, X. X., & Li, J. Formation Mechanism and Gas-Sensing Performance of La/ZnO Nanoplates Synthesized by a Facile Hydrothermal Method. Journal of Electronic Materials 47.5 (2018): 2970-2978.

71. Tian, S., Zhang, Y., Zeng, D., Wang, H., Li, N., Xie, C., ... & Zhao, X. Surface doping of La ions into ZnO nanocrystals to lower the optimal working temperature for HCHO sensing properties. Physical Chemistry Chemical Physics 17.41 (2015): 27437-27445.

72. Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N. H. M., Ann, L. C., Bakhori, S. K. M., ... & Mohamad, D. "Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism." Nano-micro letters 7.3 (2015): 219-242.

73. Raghupathi, Krishna R., Ranjit T. Koodali, and Adhar C. Manna. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. Langmuir 27.7 (2011): 4020-4028.

74. Shahzad, K., Mushtaq, S., Akhtar, S., Yaseen, K., Amin, F., & Ali, Z. Effect of lanthanum substitution on shape and cytotoxicity of zinc oxide (LaxZn1− XO) nano-colloids. Materials Research Express 6.5 (2019): 055012.

75. Lan, W., Liu, Y., Zhang, M., Wang, B., Yan, H., & Wang, Y. Structural and optical properties of La-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering. Materials Letters 61.11-12 (2007): 2262-2265.

76. Hsu, Cheng-Liang, Hsieh-Heng Li, and Ting-Jen Hsueh. Water-and humidity-enhanced UV detector by using p-type La-doped ZnO nanowires on flexible polyimide substrate. ACS applied materials & interfaces 5.21 (2013): 11142-11151.

77. Pandey, R., Khandelwal, G., Palani, I. A., Singh, V., & Kim, S. J. A La-doped ZnO ultra-flexible flutter-piezoelectric nanogenerator for energy harvesting and sensing applications: a novel renewable source of energy. Nanoscale 11.29 (2019): 14032-14041.

78. Lee, J. H., Kim, E. M., Heo, G. S., Jeong, H. C., Kim, D. H., Lee, D. W., ... & Seo, D. S. Surface modified solution-derived lanthanum-doped zinc oxide film for nematic liquid crystal system with free residual DC voltage. Materials Chemistry and Physics 213 (2018): 383-388.

79. Tliba, M. T., Benhaoua, A., Gheriani, R., Benhaoua, B., Rahal, A., Boukaous, C., & Tliba, A. La-doped zno thin films prepared by spray pyrolysis withmoving nozzle: study of physical properties and adsorption ability of the copper. Dig. J. Nanomater. Biostructures 13.4 (2018): 991-1002.

80. Xu, D., Xiong, Y., Tang, M., & Zeng, B. Top electrode-dependent resistance switching behaviors of lanthanum-doped ZnO film memory devices. Applied Physics A 114.4 (2014): 1377-1381.

81. Williams, P., Krivanek, O. L., Thomas, G., & Yodogawa, M. "Microstructure-property relationships of rare-earth–zinc-oxide varistors." Journal of Applied Physics 51.7 (1980): 3930-3934.

82. 82. Xu, D., Jiang, B., Cui, F. D., Yang, Y. T., Xu, H. X., Song, Q., & Yu, R. H. Microstructure and electrical properties of La 2 O 3-doped ZnO-based varistor thin films by sol-gel process. Journal of Central South University 21.1 (2014): 9-13.

83. Lai, Min, and D. Jason Riley. Templated electrosynthesis of zinc oxide nanorods. Chemistry of Materials 18.9 (2006): 2233-2237.

84. Gâté, Valentin. Ecriture de motifs périodiques submicrométriques sur films TiO2 sol-gel par lithographie interférométrique dynamique sur de grandes surfaces. Thèse de doctorat. Université Jean Monnet-Saint-Etienne, 2013.

85. Habibi, M. H., and M. Khaledi Sardashti. Structure and morphology of nanostructured zinc oxide thin films prepared by dip-vs. spin-coating methods. Journal of the Iranian Chemical Society 5.4 (2008): 603-609.

86. Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., & Payne, D, eds. Chemical solution deposition of functional oxide thin films. Vienna: Springer Vienna, 2013.

87. Faustini, M., Louis, B., Albouy, P. A., Kuemmel, M., & Grosso, D. Preparation of sol−gel films by dip-coating in extreme conditions. The Journal of Physical Chemistry C 114.17 (2010): 7637-7645.

88. Landau, Levich, and B. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. Dynamics of curved fronts. Academic Press, 1988. 141-153.

89. Znaidi, Lamia. Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. Materials Science and Engineering: B 174.1-3 (2010): 18-30.

90. Pakdel, A., and F. E. Ghodsi. Influence of drying conditions on the optical and structural properties of sol–gel-derived ZnO nanocrystalline films. Pramana 76.6 (2011): 973-983.

91. Nagarani, N., and V. Vasu. Structural and optical characterization of ZnO thin films by sol-gel method. Journal on Photonics and Spintronics 2.2 (2013): 2324-8572.

# Méthode d'élaboration et caractérisations

Pour atteindre notre objectif, des couches minces de ZnO pures et dopées ont été élaborées, suivant le protocole qui se suit, ces échantillons ont été caractérisés par diverses techniques, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie RAMAN, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la spectrophotométrie UV-Visible et méthode à quatre pointes.

## 3.1. Protocole de déposition des couches minces de ZnO purs et dopées La

De nombreuses études ont été menées pour déterminer le meilleur couple précurseur/solvant/stabilisateur à utiliser pour la fabrication de couches minces de *ZnO*. L'un des plus prometteurs est l'acétate de zinc dihydraté de formule chimique $Zn(OOCCH_3)_2,2H_2O$/l'éthanol absolu/le Monoéthanolamine (*MEA* $C_2H_7NO$).

Les espèces chargées $Zn^{2+}$, $OH^-$, $CH_3COO^-$ provenant de la décomposition en solution de l'acétate de zinc dihydraté sont présentes suite à sa solvatation par les molécules d'alcool. Les principales réactions d'hydrolyse et de condensation ayant lieu dans un milieu composé d'éthanol, de *MEA* et d'acétate de zinc sont données en figure 3.1. Le *MEA* entre en compétition avec les ions $OH^-$ et $CH_3COO^-$ afin de réduire la cinétique des réactions, en formant d'abord de complexes zinc-oxo-acétate ou de particules de *ZnO* entourées de groupements acétate [1]. Il sert à stabiliser alors le sol en contrôlant, notamment le pH de la solution. Les réactions présentées sont grandement influencées par la température du milieu et du temps. La couche est déposée grâce au simple trempage du substrat dans cette solution.

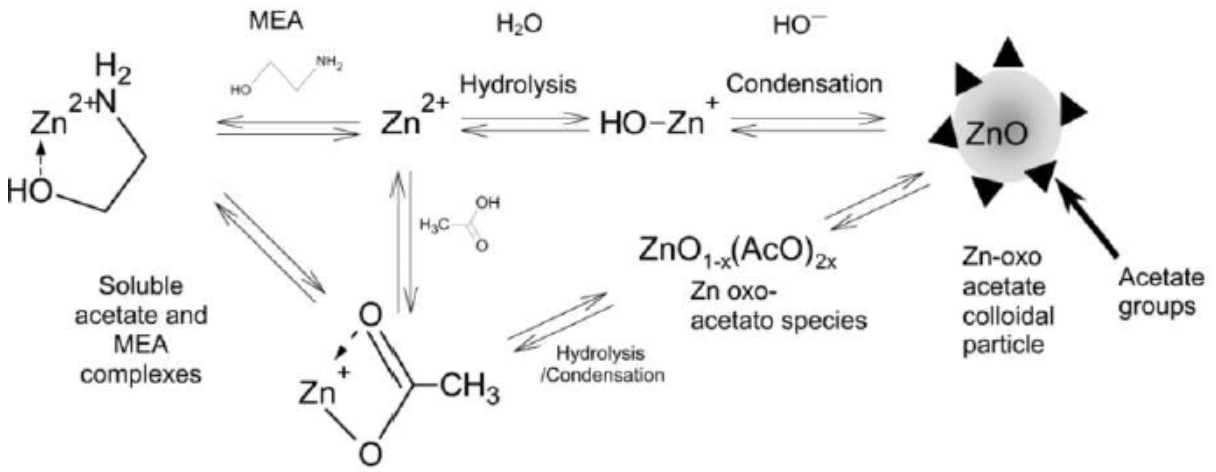



***Figure 3.1**. Réactions principales se produisant dans le sol [1].*

L'acétate de zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2\ 2H_2O$) et l'éthanol absolu ($C_2H_5OH$,), de marque Sigma Aldrich avec une pureté de 99.5% et 99.9% respectivement, sont employés comme précurseur et solvant. De plus, le Monoéthanolamine *MEA* ($C_2H_7NO$, Sigma Aldrich, avec une pureté de 99.8%) a été utilisé comme stabilisateur. Une quantité de 2.19 g d'acétate de zinc est ajoutée à une solution qui contient 20 ml de l'éthanol pur pour avoir une solution de concentration 0.5M. Quelques gouttes de Monoéthanolamine *(MEA)* sont également ajoutées dans le sol. Cet additif courant permet de solubiliser plus facilement le sel de zinc dans le solvant l et de stabiliser le sol en complexant l'ion $Zn^{2+}$. De plus, son caractère basique favorise la formation du *ZnO* [1]. Un rapport des concentrations de l'acétate et de MEA ($C_{Zn}/C_{MEA}$) de 1 a été fixé afin d'aboutir à une solution blanchâtre. La solution obtenue est maintenue sous agitation magnétique à température de 60°C pendant une heure (1h)[2].une solution transparente, claire et homogène a été obtenue après un vieillissement de 24 h dans les conditions standards de température et de pression atmosphériques[3].

Le dépôt a été réalisé par immersion des substrats en verre bien nettoyés, dans la solution préparée pendant 30 secondes, puis les retirer du bain avec une vitesse de 15 mm/min[4], à l'aide d'un dip coater de Marque PTL-MM02 représenté sur la figure 3.2. Après chaque dépôt, un séchage de 10 min dans une étuve, à 225 °C est réalisé. Les échantillons élaborés ont subi un recuit thermique d'une heure (1h) dans un four à la température de 550 °C. Ce protocole de préparation a été bien représenté dans la figure 3.3.

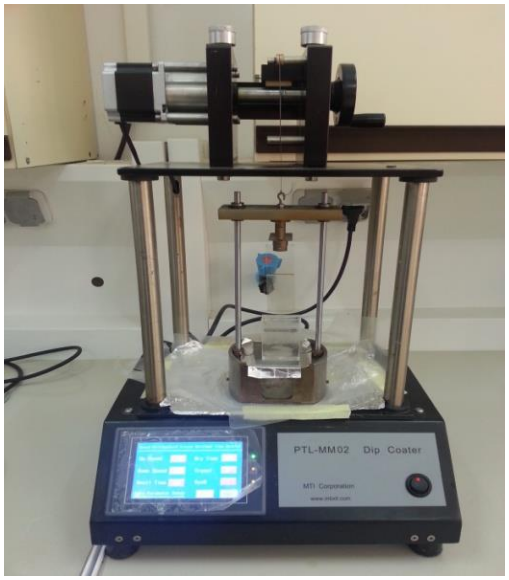



***Figure 3.2**. Photographie de dip-coater de marque (PTL-MM02 dip-coater).*

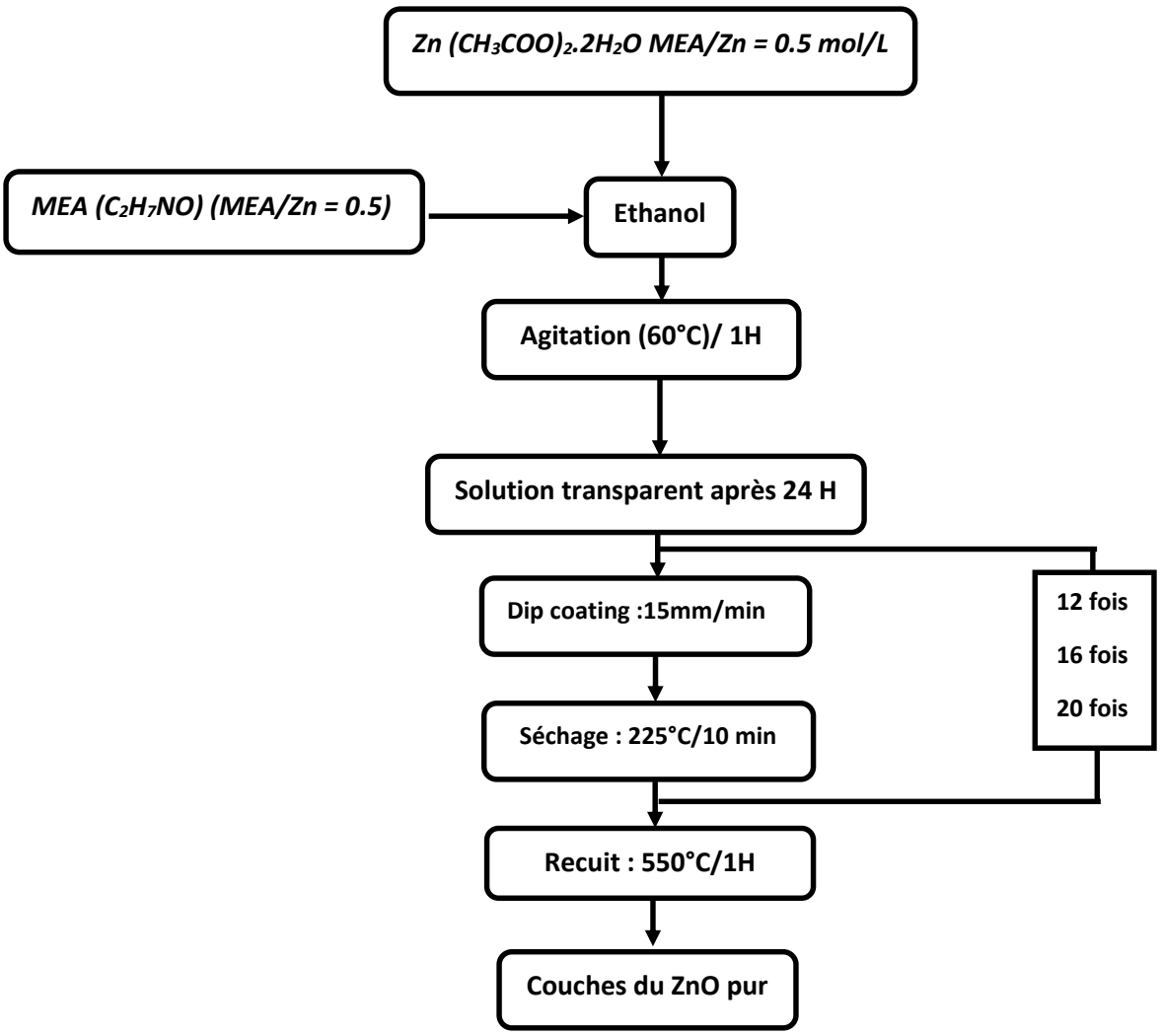



***Figure 3.3**. Organigramme de procédé de dépôt des couches minces ZnO purs.*

Le procédé de dépôt des couches *ZnO* dopées La est le même que celui du *ZnO* pur. Une solution 0.5 M de l'acétate de zinc est formée premièrement à 60° C, par l'ajout d'une quantité appropriée d'acétate du zinc à un mélange composé de l'éthanol et de *MEA*, dont le rapport molaire ($C_{MEA}/C_{Zn}$) est fixé à 1. Ensuite, une autre solution préparée séparément par dissociation du nitrate de lanthane dans l'éthanol avec différentes teneurs (0, 1, 2, 3, 4 et 5 %)[5]. Les deux solutions sont ensuite mises en rotation dans un agitateur thermique à 60° C pendant deux heures (2 H). La solution produite est laissée à la température ambiante pendant 24 h, afin d'obtenir une solution claire et homogène. Les lames de verre nettoyées vont être immergées verticalement pendant 60 s dans le bain de la solution préparée, puis les retirer avec une vitesse constante de 15 mm/min. Après chaque dépôt, on fait subir aux échantillons un pré

séchage de 10 min à 225°C dans une étuve. Enfin, les échantillons élaborés ont subi un recuit thermique pendant 1h dans un four tubulaire à 550 °C (Voir figure 3.4).

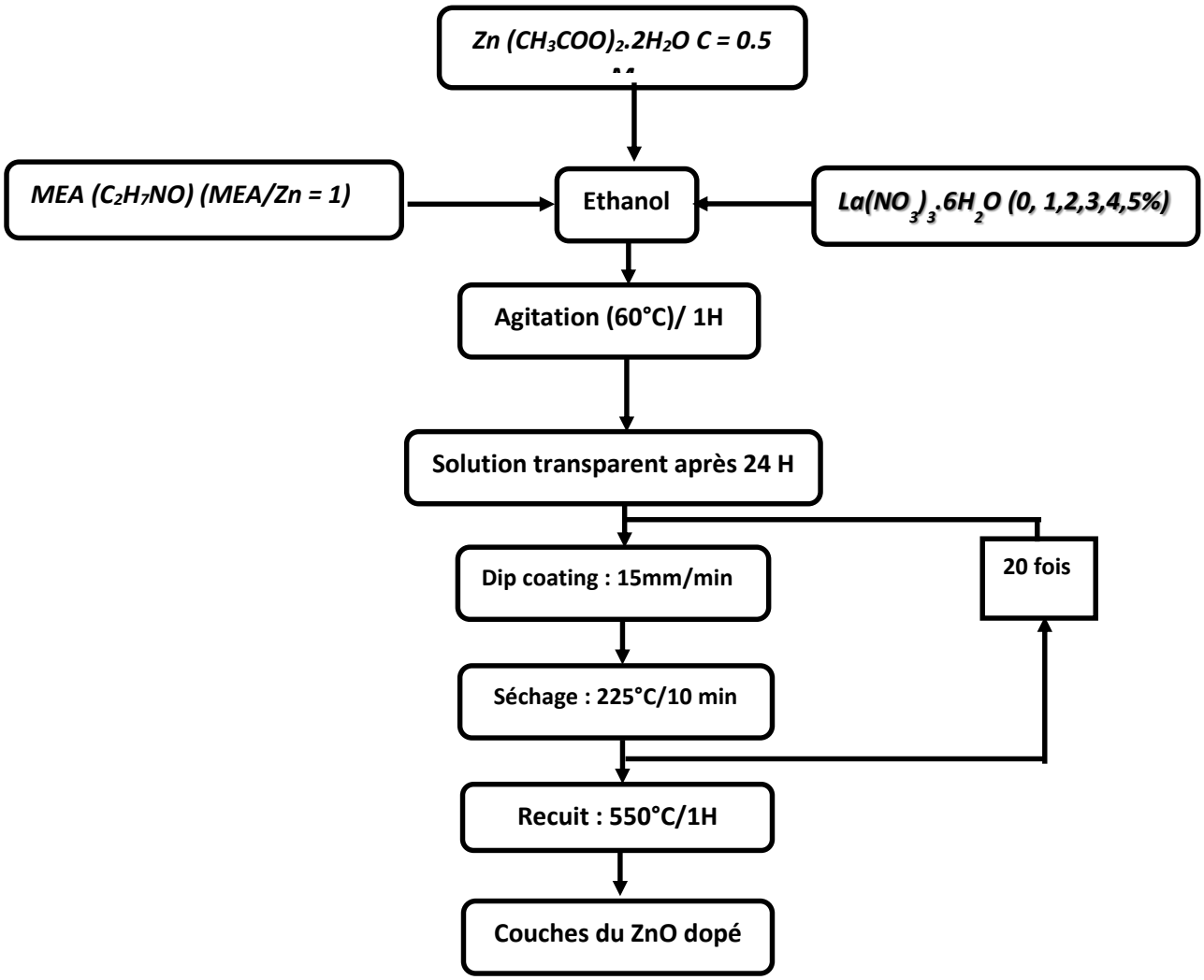



***Figure 3.4**. Organigramme de procédé de dépôt des couches minces du ZnO dopées.*

## 3.2. Techniques de caractérisation

### 3.2.1. Caractérisation structurale

Afin de définir le type de réseau cristallin ainsi que leur qualité, deux techniques sont utilisées. L'une est la diffraction des rayons X (DRX) qui sert à déterminer la structure cristalline des échantillons élaborés : le paramètre de maille *c*, la taille des cristallites (G), La largeur à mi-hauteur des pics (FWHM), la microdéformation du réseau. La seconde technique est la spectroscopie Raman qui sert à confirmer les informations issues des mesures DRX concernant la qualité cristalline et les types des imperfections lors de procédé de fabrication.

### 3.2.1.1. Diffraction de rayons X

Les rayons X. étant ceux dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (de 10 à $10^{-3}$ nm). Pour cela, la diffraction de rayons X sur les plans atomiques de la matière à analyser, est la meilleure technique non destructive, privilégiée qui fournit de précieuses informations sur les différents composés et/ou phases présents dans les couches polycristallines [6].

Ces rayons X sont créés à partir d'un bombardement de l'échantillon avec un faisceau monochromatique (de forte fluorescence X comme le cuivre Cu-$K_\alpha$ avec une longueur d'onde $\lambda$=1.5406 Å, qui sont les caractéristiques du diffractomètre utilisé) de rayons X d'angle d'incidence $\theta$ variable par un faisceau d'électrons de hautes tensions (~ $10^3$ à $10^6$ V) généré par un filament.

Les pics de diffractions formés par les interférences constructives des rayons diffusés, représentées sur la figure 3.5, vont satisfaire à la loi de Bragg [7]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad (3.1)$$

Avec $d_{hkl}$ : la distance inter-réticulaire de la famille de plans d'indice de Miller $(hkl)$, $\theta$ l'angle incident entre le faisceau incident et les plans diffractants du matériau, $n$ (nombre entier) représentant l'ordre de diffraction et $\lambda$ est la longueur d'onde monochromatique incidente.

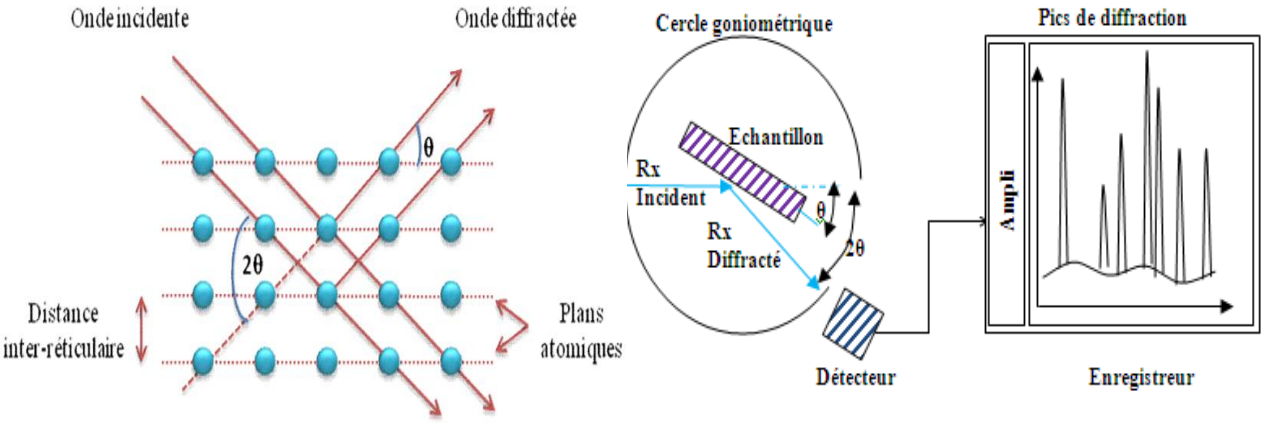



***Figure 3.5**. Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin [8].*

L'identification des phases cristallines est déterminée par une comparaison des pics de diffractions présents avec celles des bases de données (les fiches JCPDS). A partir des diffractogrammes DRX , on peut également estimer les tailles des cristallites et les micro-contraintes présentent dans l'échantillon à analyser [3], en utilisant les lois de Braag et de Debye-Scherrer [7, 9].

#### 3.2.1.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive largement utilisée en complément de la diffraction des rayons X (DRX) [10], basée sur l'observation des modes vibratoires, rotatifs et autres modes à basse fréquence dans un système [11]. Elle sert à analyser le décalage en nombre d'onde entre le rayon lumineux incident monochromatique et la lumière diffusée par un milieu cristallin (ou non). Ce décalage est provoqué par une interaction inélastique entre la lumière et la matière occasionnant un échange d'énergie. Des modes de vibration propres au matériau étudié apparaissent et sont sensibles aux défauts cristallins, aux contraintes appliquées ou encore aux dopants introduits. Ceux-ci ont la faculté de modifier quelque peu la fréquence de la lumière diffusée et influent sur la position ou la largeur des raies Raman données en nombre d'ondes ($cm^{-1}$).

Dans une expérience de diffusion Raman, l'échantillon est excité par un faisceau de lumière monochromatique, de fréquence $\nu_0$ généralement située dans le visible et produite par un laser. L'énergie des photons incidents $h\nu_0$ est nettement supérieure à celles des vibrations moléculaires et cristallines, qui sont situées dans l'infrarouge lointain. L'échantillon diffuse la Lumière reçue dans toutes les directions de l'espace, mais la détection est plus souvent réalisée dans une direction perpendiculaire à la lumière incidente.

Ce phénomène de diffusion peut être décrit schématiquement comme il a été montré sur la figure 3.6 de la façon suivante : lors de l'excitation par un photon $h\nu$, la molécule transite vers un état virtuel et redescend sur un niveau réel. Il pourra y avoir alors :

- un phénomène élastique : la diffusion de faisceau incident se produit sans changement de fréquence, c'est la diffusion Rayleigh.
- un phénomène inélastique : la diffusion se fait avec un changement de fréquence ($\nu_1<\nu$ ou $\nu_2>\nu$) correspondant respectivement aux raies Raman Stockes et anti-Stockes. C'est cette diffusion que l'on appelle diffusion ou effet Raman.

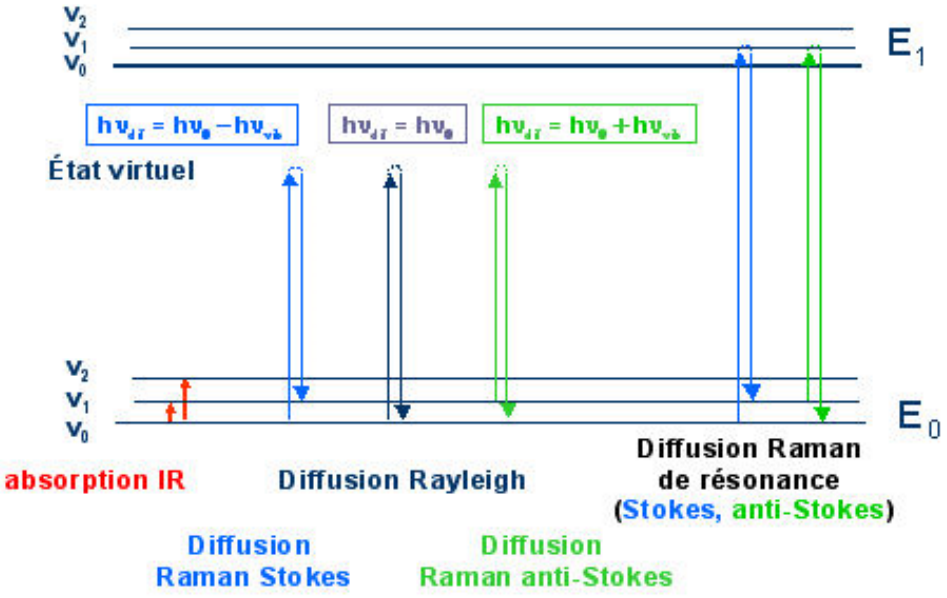



***Figure 3.6**. Les modes vibratoires et les transitions vibrationnelles lors de l'échange d'énergie lumière-matière [12].*

Un spectromètre Raman est constitué généralement :

- 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 et 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, et au 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. Ce mécanisme est montré sur la figure 3.7

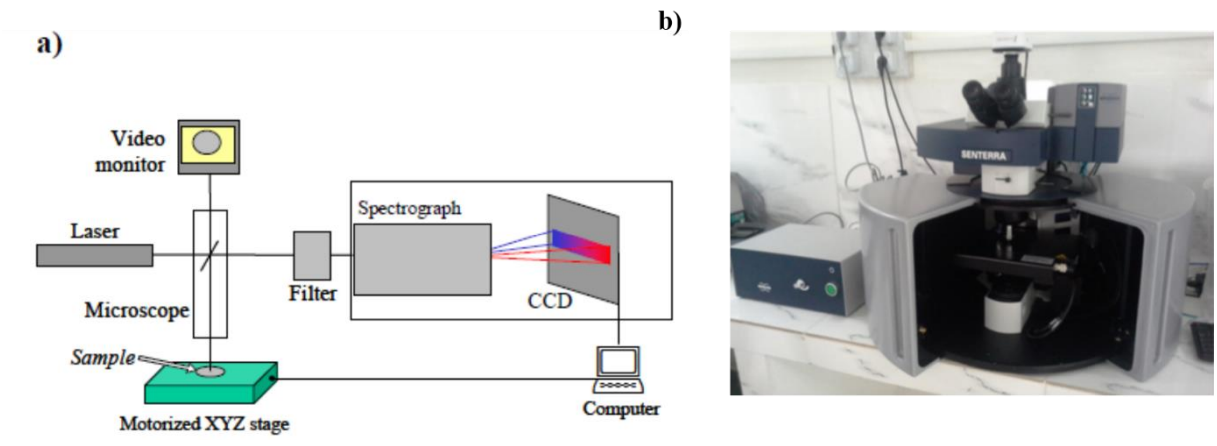



***Figure 3.7**. a) Schéma de principe du spectromètre Raman [13] et b)la photographie du spectromètre "SANTERIA" utilisé dans ce travail.*

Les spectres µ-Raman ont été enregistrés sur un spectromètre de type BRUKER "Senterra" de l'université Frères Mentouri de Constantine 1, au 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 un laser vert de longueur d'onde 532 nm.

### 3.2.2. Caractérisations morphologiques

#### 3.2.2.1. Microscopie électronique à balayage

L'analyse a été réalisée au sein de Laboratoire de physique fondamentale et appliquée (FUNDAP, Université de Blida 1), les échantillons ont été examinés à l'aide d'un un microscope électronique de type (Quanta 650, FEI Netherlands) équipé d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie (EDS-X) (Brucker XFlash 6/10) dont l'appareil utilisé est illustré sur la figure 3.8 La microscopie électronique à balayage (MEB) est une des techniques de caractérisation les plus utilisées en sciences des matériaux. Elle est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons- matière [14].

***Figure 3.8**. Photographie du dispositif MEB (Quanta 650).*

Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" (Figure 3.9). L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ces derniers sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope.

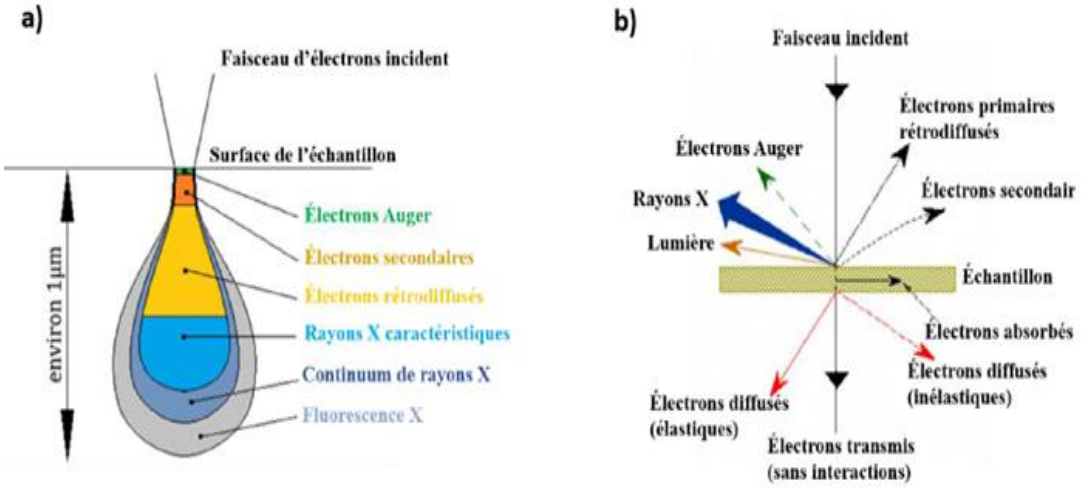



***Figure 3.9**. (a) Poire d'interaction [15], (b)l'ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon [16].*

L'interaction entre les électrons incidents ou « primaires » et les atomes de l'échantillon produit des signaux qui donnent des informations sur la composition et la morphologie de l'échantillon. Par exemple :

- ✓ les électrons primaires peuvent être rétrodiffusés par les atomes mais peuvent aussi leur arracher des électrons dits « secondaires » ou provoquer l'émission de rayons X.

- ✓ La détection des électrons rétrodiffusés ou secondaires à l'aide de détecteurs spécifiques permet d'obtenir une image en niveaux de gris de la surface de l'échantillon. Chaque pixel de l'image correspond à un point de la surface balayée par le faisceau et le niveau de gris du pixel est associé à l'intensité du signal généré par les électrons rétrodiffusés ou secondaires.
- ✓ Dans le cas des électrons rétrodiffusés, l'intensité du signal détecté dépend principalement de la composition de l'échantillon, les atomes les plus lourds induisent une rétrodiffusion plus importante des électrons. L'image obtenue fournit donc plutôt un contraste chimique.
- ✓ Dans le cas des électrons secondaires, du fait de leur faible énergie, l'intensité du signal détecté est fortement influencée par la morphologie de l'échantillon. L'image obtenue fournit donc plutôt un contraste topographique.

#### 3.2.2.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La caractérisation par AFM constitue une méthode d'analyse non destructive qui sert à obtenir des renseignements complémentaires à celles de MEB. Cette technique permet d'obtenir une information quantitative des morphologies locales et sous certaines conditions de déterminer la taille des grains.

La caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) a été effectuée au Laboratoire de (LCIMN AFM) de l'Université de Sétif 1. Les analyses ont été réalisées par un AFM de marque MFP-3D (Oxford Instruments Asylum Research) dont l'appareil utilisée est montrée par la figure 3.10.

***Figure 3.10**. Photographie de l'appareil : microscope à force Atomique «MFP-3D ».*

Le principe de l'AFM utilisé repose sur la mesure de la force qu'exerce une pointe placée à l'extrémité d'un micro-levier (cantilever) sur un échantillon au cours d'un balayage à sa surface (figure 3.11). Un faisceau laser illumine le micro-levier avant d'être réfléchi sur une photodiode. Il utilise un transducteur pour déplacer une pointe qui est maintenue avec un cantilever (ou un levier). C'est par ce cantilever qu'il est possible de définir la surface de l'échantillon à examiner. Les forces subies par la pointe vont créer une déflexion du cantilever, et qu'on utilise la loi de Hooke (avec k la raideur du levier et z la déflexion de celui-ci), on peut déduire les variations de hauteur de l'échantillon. Ces variations sont déterminées à l'aide d'une boucle d'asservissement. En effet, une distance à maintenir entre la pointe et l'échantillon est fixée, et l'asservissement permet de maintenir cet écart, pour cela, le cantilever change de hauteur et c'est par ce moyen que sont connues ces variations de hauteur. La déflexion du cantilever est suivi avec un faisceau laser positionné sur sa face supérieure, ce faisceau sera alors réfléchi sur un miroir puis capté par des photo-détecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les différents déplacements suivant les trois directions sont assurés par des céramiques piézo-électriques [17].

Les forces qui s'appliquent sur la pointe se répartissent en deux catégories : les forces de contact et les forces de longue portée. En fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon, les forces n'agissent pas de la même façon. Différentes forces de longue portée peuvent être des forces électrostatiques, magnétiques ou encore de capillarité. Les forces de type Van Der Waals, agissent suivant la polarisation des molécules (molécules polaires ou non).

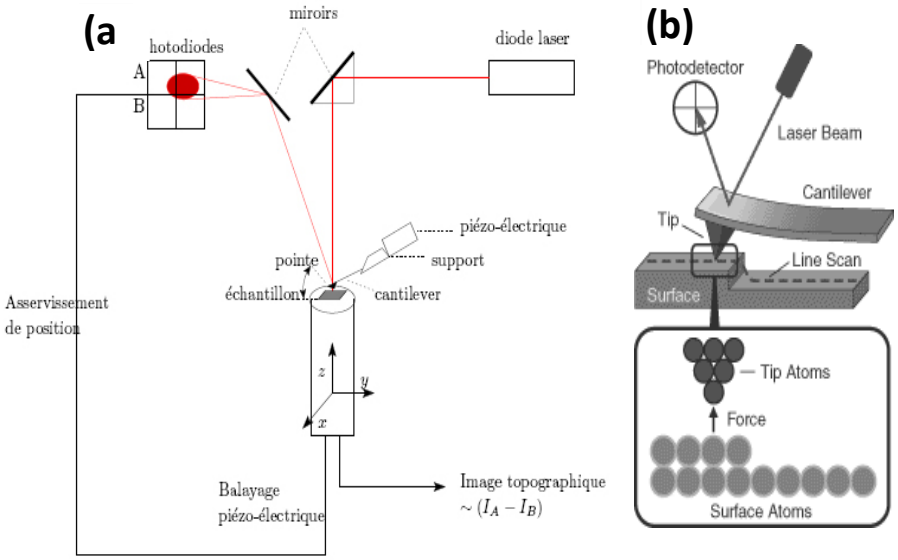



***Figure 3.11**. (a) Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM) [17] (b) le détail de la zone d'interaction pointe-échantillon.*

### 3.2.3. Caractérisations optiques

#### 3.2.3.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substance. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique comme il a été montré sur la figure 3.12, repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. 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 plus 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.

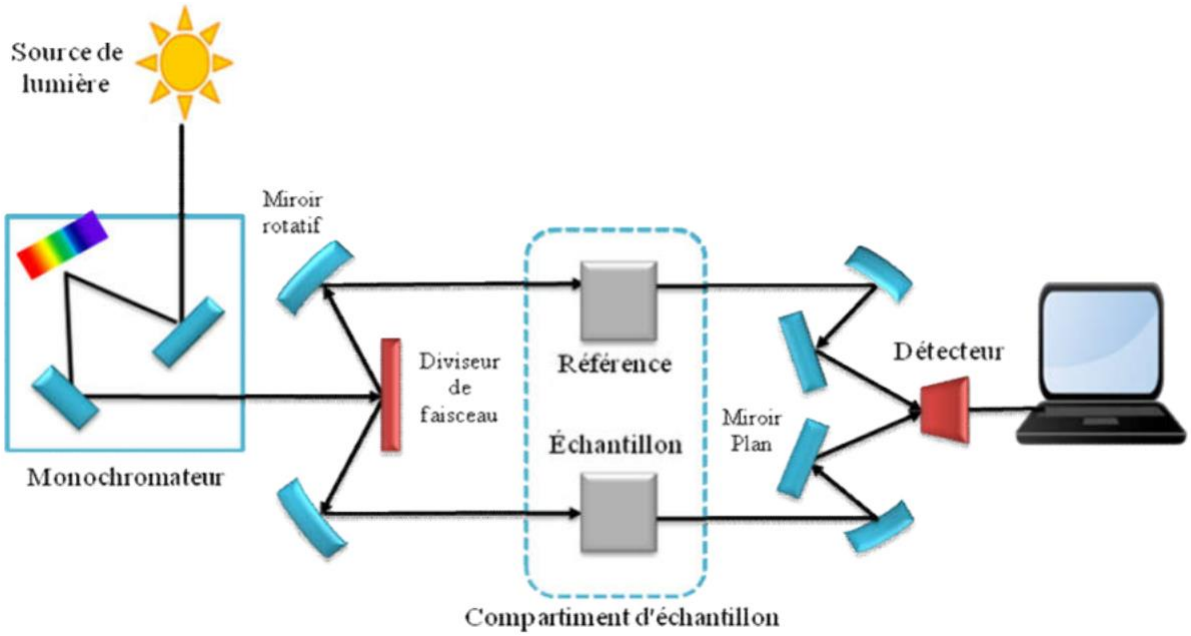



***Figure 3.12**. : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [8].*

Les caractérisations optiques de nos couches minces ont été réalisées en utilisant un spectromètre de type Shimadzu (Model UV 3101 PC) à double faisceau dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 190 nm à 3200 nm. Ce dispositif dispose de deux types de

source de lumière : une source de lumière UV générée par une lampe au deutérium et une source de lumière visible et infrarouge fournie par une lampe halogène. Ces lampes génèrent un signal incident $I_0$ en faisant varier la longueur d'onde. La détection du signal I transmis à travers l'échantillon dans les domaines UV-Vis (200–800 nm) et PIR (800–3300 nm) est assurée respectivement par les deux détecteurs.

Le rapport $I/I_0$ nous permet de remonter à la transmission T (en %) de nos couches minces pour chaque longueur d'onde explorée et l'acquisition du spectre de transmission nous permet aussi l'extrapolation de la valeur du coefficient d'absorption α (en $cm^{-1}$) par l'intermédiaire de la loi de Beer-lambert [18] :

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) ln\left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \left[\frac{(1-R^2)^4}{4T^2} + R^2\right]^{1/2}\right] \qquad (3.2)$$

Avec :

d : épaisseur de la couche ; T : transmission de la couche, et R : la réflexion.

Dans le cas où la couche est épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche; il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minimums et des maximums en fonction de la longueur d'onde. La figure 3 13 illustre un spectre de transmission d'une couche du ZnO et ses enveloppes maximales et minimales.

Soient $\lambda_1$ et $\lambda_2$ les longueurs d'ondes de deux maximums consécutifs, et $T_{Max1}$ et $T_{Max2}$, les transmissions respectives, $T_{min}$ la transmission du minimum qui se trouve entre les deux; l'épaisseur de la couche est déterminée en utilisant la méthode de Swanepoel [19, 20] :

$$d = \frac{\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \qquad (3.3)$$

$n_1$ et $n_2$ sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde $\lambda_1$ et $\lambda_2$ : les indices $n_1$ et $n_2$ sont déterminées par les relations :

$$n_{1,2} = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - n_s)}} \qquad (3.4)$$

Où :

$$N = 2n_s\frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}T_{min}} + \frac{{n_s}^2 + 1}{2} \qquad (3.5)$$

$n_s$ est l'indice de réfraction du substrat de verre. Pour calculer n, il faut obtenir les valeurs de $T_{max}$ et $T_{min}$ à différentes longueur d'onde λ.

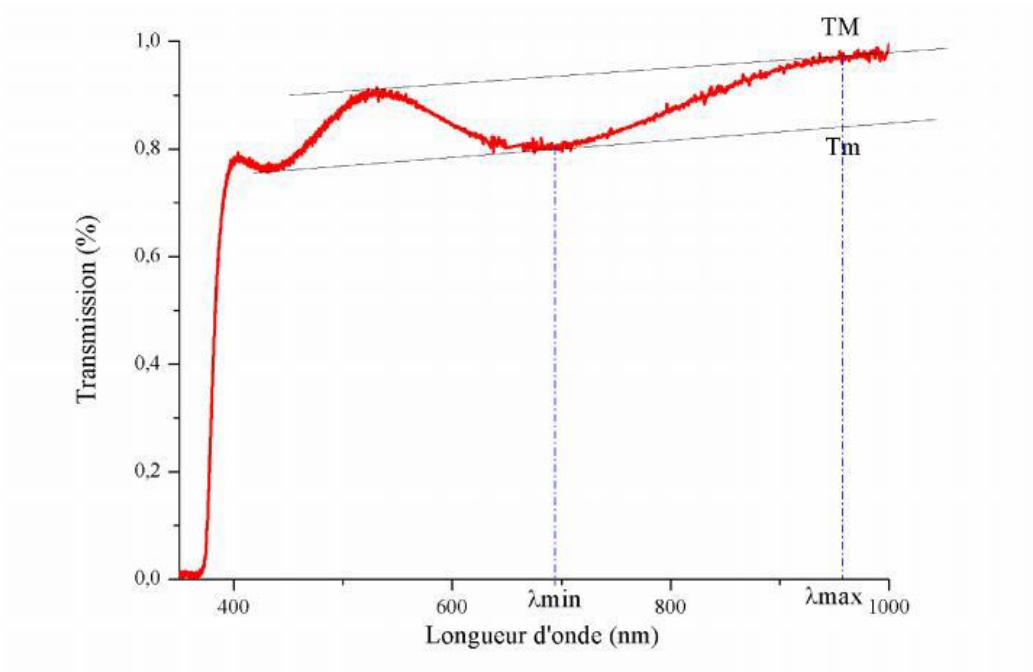



***Figure 3.13**. Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO et ses enveloppes(maximale et minimale).*

### 3.2.3.2. Calcul du gap optique

On commence d'abord par [21]:

$$T = e^{-\alpha.t^{-1}} \qquad (3.6)$$

Où α est le coefficient d'absorption donné suivant le modèle de Ridley [21] par :

$$\alpha = C^{*}\left(\frac{1}{E.n_r}\right).\left(E - E_g\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (3.7)$$

Où $C^{*}$ est une constante ; $E$ est l'énergie de la lumière incidente et $n_r$ est l'indice de réflexion dépendant d'énergie.

A partir de l'équation (3.6) la transmittance $T$ peut être exprimée par la relation:

$$T = e^{-C^{*}\left(\frac{1}{E.n_r}\right).(E-E_g)^{\frac{1}{2}}.t^{-1}} = e^{-C^{**}\left(\frac{1}{E.n_r}\right).(E-E_g)^{\frac{1}{2}}} \qquad (3.8)$$

Où $t$ exprime l'épaisseur de la couche.

Ensuite, la première dérivée de la transmittance T par rapport à l'énergie (E) de la lumière incidente (dT/dE) est donnée par :

$$\frac{dT}{dE} = -e^{-C^{**}.(E)^{-1}(n_r)^{-1}\sqrt{(E-E_g)}}.\frac{d}{dE}\left[C^{**}.(E)^{-1}(n_r)^{-1}\sqrt{(E-E_g)}\right]$$

$$= -e^{-C^{**}.(E)^{-1}(n_r)^{-1}\sqrt{(E-E_g)}}.C^{**}\left[-(E)^{-2}(n_r)^{-1}\sqrt{(E-E_g)}\right.$$

$$\left.+(E)^{-1}\frac{d}{dE}(n_r)^{-1}\sqrt{(E-E_g)}\right]$$

$$= -e^{-C^{**}.(E)^{-1}(n_r)^{-1}\sqrt{(E-E_g)}}.C^{**}\left[-(E)^{-2}(n_r)^{-1}\sqrt{(E-E_g)}\right.$$

$$\left.+\frac{d(n_r)^{-1}}{dE}.\frac{\sqrt{(E-E_g)}}{E}+\frac{1}{2n_r}\frac{1}{E\sqrt{(E-E_g)}}\right]$$

$$= -e^{-C^{**}.(E)^{-1}(n_r)^{-1}\sqrt{(E-E_g)}}.C^{**}\left[-(E)^{-2}(n_r)^{-1}\sqrt{(E-E_g)}\right.$$

$$\left.-\frac{1}{{n_r}^2}\frac{dn_r}{dE}.\frac{\sqrt{(E-E_g)}}{E}+\frac{1}{2n_r}\frac{1}{E\sqrt{(E-E_g)}}\right]$$

Finalement, on obtient:

$$\frac{dT}{dE} = -C^{**}.exp\left[-C^{**}.\frac{1}{E\,n_r}\sqrt{E-E_g}\right].\left[-\frac{1}{E^2 n_r}\sqrt{E-E_g}-\frac{dn_r}{dE}\frac{\sqrt{E-E_g}}{E\,{n_r}^2}\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2n_r\,E\sqrt{E-E_g}}\right] \qquad (3.9)$$

Supposant que l'indice de réfraction est presque constant alors le terme $\frac{dn_r}{dE}$ est ignoré, à l'effet de cette supposition, au point dans lequel l'énergie de la lumière incidente tend vers la bande d'énergie de gap: $E \to E_g$, l'équation (3.9) devient :

$$\lim_{E\to E_g}\frac{dT}{dE} = -1C^{**}\left(-0-0+\frac{1}{0}\right) \to -\infty$$

Pratiquement, cela est expliqué par une apparition d'un grand pic dans le graphe$\left(\frac{dT}{dE} = \mathrm{f(E)}\right)$, très pointu positionné à la valeur d'énergie égale à celle du gap optique.

### 3.2.4. Caractérisations électriques

La méthode de quatre pointes représentée sur la figure 3.14 est utilisable pour un lingot, une tranche, ou une couche déposée sur un substrat isolant ou isolé par jonction. On applique sur l'échantillon quatre pointes métalliques alignées, équidistantes (s = 1 mm) sur la surface de l'échantillon, qui peuvent être soient alignées soient disposées en carré [22]. Le terme pointe signifie ici que le contact au niveau de la couche mince s'effectue de manière ponctuelle par le biais d'une électrode en forme de pointe le plus généralement en or.

Dans la configuration des 4 pointes alignées, la sonde du dispositif est constituée de quatre contacts alignés et régulièrement espacés, l'écart s entre les pointes étant de 1 mm, dont deux pointes (1 et 4) sert d'amener le courant I, tandis que les deux pointes internes (2 et 3) permettent la mesure de la différence de potentiel ΔV. Lorsque la distance s entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur de la couche mince, i.e. e << s, les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré et donne :

$$\frac{\Delta V}{I} = k\frac{\rho}{d} \qquad (3.6)$$

$\rho$ : La résistivité de la couche

$d$ : L'épaisseur de la couche.

$I$ : Le courant imposé (A)

$\Delta V$ : représentant la chute de potentiel mesurée (V)

$k$ : est un coefficient, $k = \frac{ln2}{\pi}$

En se basant sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Le diamètre du contact des pointes sur l'échantillon est petit devant S.
- ✓ La vitesse de recombinaison à l'interface pointes-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés s'y recombinent et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau.

On considère que l'échantillon est bidimensionnel et que les équipotentielles du courant injecté en I sont cylindriques (la couche isolée du substrat est d << S). Sur la base de ces hypothèses,

nous déterminons les expressions fondamentales qui conduisent à l'expression de la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur [23] :

$$\rho = \frac{\pi}{ln2}\frac{\Delta V}{I}d = R_s \qquad (3.7)$$

Avec $R_s$ est la résistance carrée

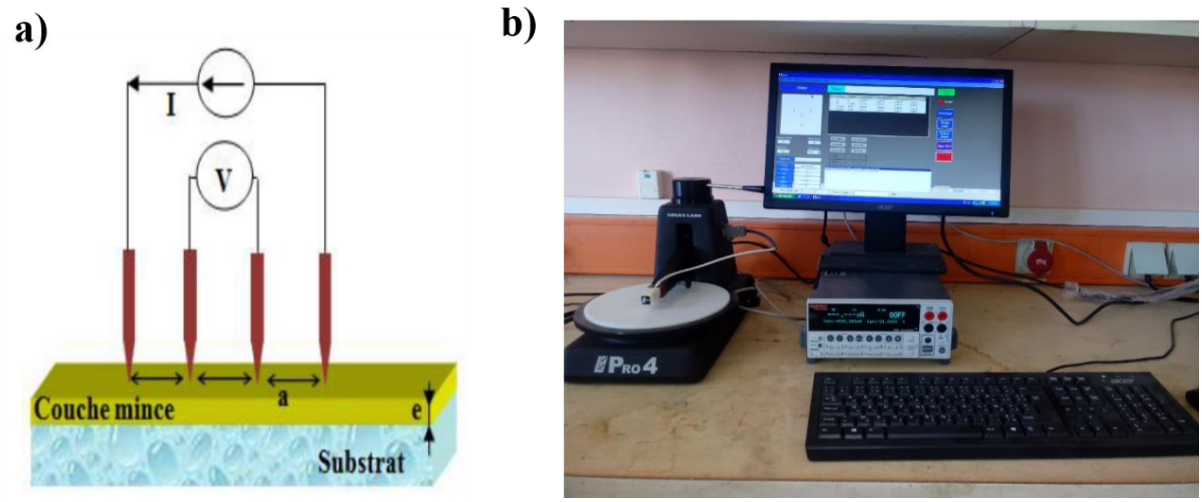



***Figure 3.14***. *Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes et b) la photographie du montage à quatre pointes utilisé.*

### 3.3. Références

1. Znaidi, Lamia. Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. Materials Science and Engineering: B 174.1-3 (2010): 18-30.
2. O'Brien, Shane, L. H. K. Koh, and Gabriel M. Crean. "ZnO thin films prepared by a single step sol–gel process." Thin Solid Films 516.7 (2008): 1391-1395.
3. Li, Yaoming, et al. "Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method." Applied Surface Science 256.14 (2010): 4543-4547.
4. Chelouche, A., Touam, T., Necib, K., Ouarez, L., Challali, F., & Djouadi, D. Investigation of the effects of drying process on microstructural and luminescence properties of Al-doped ZnO thin films. Journal of Luminescence 219 (2020): 116891.
5. Chen, J. T., Wang, J., Zhang, F., Zhang, G. A., Wu, Z. G., & Yan, P. X. The effect of La doping concentration on the properties of zinc oxide films prepared by the sol–gel method. Journal of Crystal Growth 310.10 (2008): 2627-2632.

6. Williams, David B., and C. Barry Carter. X-ray Spectrometry. Transmission Electron Microscopy. Springer, Boston, MA, 2009. 581-603.
7. Guinier, André. Théorie et technique de la radiocristallographie. No. 548.83. Dunod,, 1964.
8. El Fakir, Amina. Élaboration et caractérisation physico-chimique de films minces d'oxyde de Zinc dopés et codopés aux éléments terres rares pour la conversion photovoltaïque. these de doctorat. Université de Mohammed V,(2017).
9. Pannetier, J. Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et de neutrons par les poudres. Formation permanente du CNRS, Nantes (1995).
10. Charpentier, C., et al. X-Ray diffraction and Raman spectroscopy for a better understanding of ZnO: Al growth process. EPJ Photovoltaics 2 (2011): 25002.
11. Ferraro, John R., and Kazuo Nakamoto. "Introductory Raman spectroscopy. Academic." (1994).
12. Butler, Holly J., et al. Using Raman spectroscopy to characterize biological materials. Nature protocols 11.4 (2016): 664-687.
13. Gouadec, Gwénaël, and Philippe Colomban. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. Progress in crystal growth and characterization of materials 53.1 (2007): 1-56.
14. Joy, D. C., and C. S. Joy. Scanning electron microscope imaging in liquids–some data on electron interactions in water. Journal of microscopy 221.2 (2006): 84-88.
15. Haye, Emile. Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO3 élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. Thèse de doctorat. Université de Lorraine, 2016.
16. Amelinckx, S., Van Dyck, D., Van Landuyt, J., & van Tendeloo, G. (Eds.), eds. Electron microscopy: principles and fundamentals. John Wiley & Sons, 2008.
17. Bachelet, Romain. Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt. Thèse de doctorat. Limoges, 2006.
18. Yahia, I. S., et al. Effects of stabilizer ratio on the optical constants and optical dispersion parameters of ZnO nano-fiber thin films. Superlattices and Microstructures 53 (2013): 63-75.
19. Swanepoel, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. Journal of Physics E: Scientific Instruments 16.12 (1983): 1214.

20. Swanepoel, R. Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films." Journal of Physics E: Scientific Instruments 17.10 (1984): 896.
21. Ridley, Brian K. Quantum processes in semiconductors. Oxford university press, 2013.
22. Karmazsin, Etienne. Thermo conductimétrie du solide. Ed. Techniques Ingénieur, 2001.
23. Ali, D., Butt, M. Z., Arif, B., Al-Sehemi, A. G., Al-Ghamdi, A. A., & Yakuphanoglu, F. Li induced enhancement in c-axis orientation and its effect on structural, optical, and electrical properties of ZnO thin film Materials Research Express 4.2 (2017): 026405.

# Effet du nombre de dépôts sur les propriétés des couches minces de ZnO pur

L'application intense des couches minces du ZnO provient de ces excellentes propriétés : mécaniques, électriques et surtout optiques comme nous l'avons souligné dans les précédents chapitres. Les propriétés optiques peuvent être bien contrôlées, en ajustant d'abord les conditions d'élaboration, ou en effectuant un dopage approprié. Ces modifications vont permettre aux couches, de s'orienter préférentiellement suivant l'axe *c*. L'une des propriétés optiques indispensable parmi les plus recherchées dans les technologies comme le photovoltaïque, l'optoélectronique ou la photocatalyse est la transmittance optique. Cette caractéristique est directement reliée à l'état de surface de dépôt (à savoir : la taille des grains, la taille des joints des grains, la porosité, l'épaisseur, la rugosité…etc.).

Dans ce chapitre, on présente l'effet d'immersions multiples des substrats en verre, dans une solution de zinc pur par *dip-coating*. Le nombre d'immersions (ou épaisseur des couches) est la variable qu'on a choisi pour modifier leurs transmittances, en déposant par le même procédé : 10, 12, 16 et 20 couches. Les propriétés structurales et optiques de ces dépôts sont révélées à travers une caractérisation DRX, spectroscopie micro-Raman et UV visible.

## 4.1. Caractérisation des couches minces du ZnO pure.

Après le choix justifié des paramètres de dépôt, on cherche à étudier l'effet de l'épaisseur de film sur les propriétés structurales et optiques des couches élaborées. Pour se faire, on garde les mêmes paramètres de dépôt et on change seulement le nombre des cycles de revêtement de 10, 12,16 et 20 couches. L'étude est alors réalisée à travers des caractérisations structurales et optiques.

### 4.1.1. Caractérisation structurale

#### 4.1.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les mesures ont été effectuées à l'université de Bejaïa, à l'aide d'un diffractomètre de type PanAlytical équipé d'une source monochromatique $CuK\alpha_1$ ($\lambda$ =1.54056 Å). En utilisant la géométrie Bragg-Brentano ($\theta$ -2$\theta$). Avec une tension d'accélération de 40kV et un courant de 20 mA. Les mesures ont été relevées dans la plage [0°-70°] avec un pas de 0.05033°.Les diffractogrammes des couches minces élaborées en fonction du nombre de couches sont représentés sur la figure 4 1. ils montrent un seul pic de diffraction très étroit et intense, situé autour de 2$\theta$ = 34,40° correspondant exactement au plan (002) comme la fiche ASTM (American Society for Testing Materials) (JCPDS.036-1451[1] ) le montre. Aucun pic lié à

d'autres phases crustallines secondaires n'a été détecté. Cela indique qu'il n y a aucune phase supplémentaire présente dans les échantillons et justifie la croissance des grains suivant l'axe *c* perpendiculairement au substrat. Cette direction de croissance est la plus préférable pour l'oxyde de zinc puisqu' elle possède une densité d'énergie minimale par rapport aux autres plans cristallographiques [2] .

On remarque aussi que l'augmentation de nombre de couches déposées influe fortement sur l'intensité des pics de diffractions car plus l'épaisseur augmente plus la quantité de la matière est importante ce qui intensifie les pics de diffraction. Aussi, un léger décalage non uniforme (vers les petits ou vers les grands angles de diffraction (en fonction de nombre de couches)) de la position de pic (002) a été observé. Ceci montre que l'épaisseur des couches conduit à la création d'une contrainte de tension ou de compression de la maille élémentaire du ZnO selon le nombre d'immersions effectuées. Le paramètre de maille *c* est plus petit pour un dépôt de 10 couches (5.2021 Å) et est plus grand pour un dépôt de 12 couches ((5.2087 Å). On représente en insertion dans la figure 4 1, le pic affiné (002) des différents échantillons. La largeur à mi-hauteur (*full width at half maximum* : *(FWHM))* du pic de diffraction (002) a diminué de 0.272° (10 couches) à 0.264° (20 couches) avec le nombre des dépôts impliquant une augmentation de la taille des cristallites (G).

Cette valeur (G) a été déterminée à partir du spectre de diffraction DRX, en utilisant la formule de Scherrer [3] :

$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta \sin\theta} \qquad (4.1)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-$K_\alpha$ (λ = 1,5406 Å), θ est l'angle de diffraction et β est largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) (exprimée en radians).

La distance inter-planaire des plans de diffraction $d_{hkl}$ a été identifiée par la loi de Bragg [4] :

$$2d_{hkl} sin\theta = n\lambda \qquad (4.2)$$

où $d_{hkl}$ , θ, n, et λ sont les distances inter-planaires, l'angle de diffraction, l'ordre de diffraction des raies et la longueur d'onde des rayons X, respectivement.

Les valeurs $d_{hkl}$ ont été données par [5] :

$$\frac{1}{{d_{hkl}}^2} = \frac{4}{3}\frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (4.3)$$

Où $a$ et $c$, sont les deux paramètres de maille et $(hkl)$ sont les indices de Miller des plans cristallographiques.

Le paramètre $c$ est évalué à partir du pic (002) par la relation suivante [5] :

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \qquad (4.4)$$

D'autres paramètres structuraux, comme la microdéformation et la densité des dislocations des couches préparées , peuvent être calculés à l'aide des formules ci-dessous [6] :

$$\xi = \frac{\beta}{4\tan(\theta)} \qquad (4.5)$$

$$\delta = \frac{1}{G^2} \qquad (4.6)$$

Il est bien clair que la microdéformation et inversement proportionnelle à la taille de cristallites. Il est bien reporté aussi que le modèle bi-axial (déformation- contrainte) est le plus souvent utilisé pour le calcul de la contrainte dans le plan ($\sigma$) [7] :

$$\sigma\left(\frac{N}{m^2}\right) = 4.5 \times 10^{11}\,\frac{c_0 - c}{c_0} \qquad (4.7)$$

où $c_0$ correspond à la valeur du paramètre de maille du ZnO massif ($c_0$ =5.2054 Å) [7], c'est sa valeur standard. Il est révélé que les couches minces sont sollicitées par une contrainte de compression. Les valeurs de $2\theta$, $\beta$, le paramètre de maille $c$, la taille des grains $G$, la densité des dislocations δ et la contrainte dans le plan σ sont calculées et répertoriées dans le tableau 3.1.

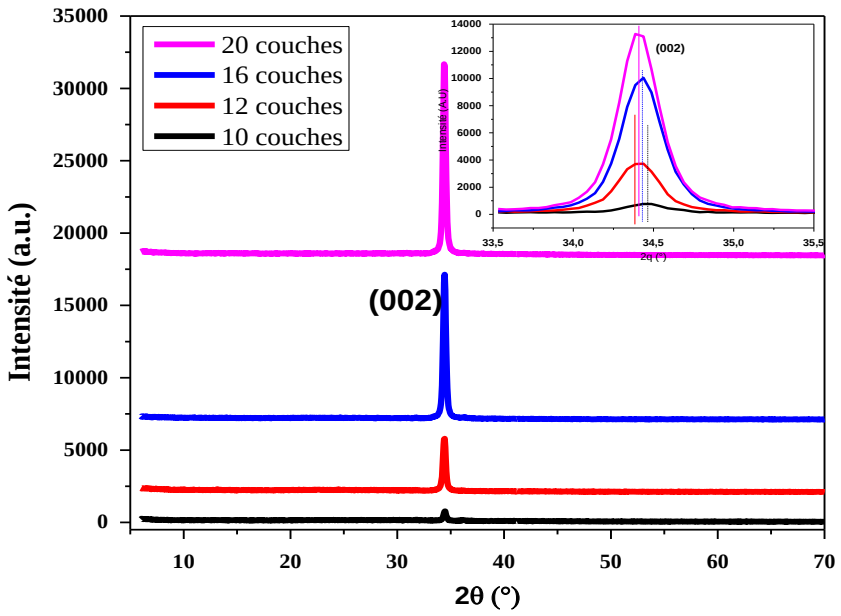



***Figure 4.1**. Diffractogrammes des couches minces du ZnO pur.*

D'après le tableau 4.1, on remarque une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de l'épaisseur des films minces. Ceci peut s'expliquer par le phénomène de coalescence qui se traduit par une fusion de petites particules pour former une grosse particule ou grains [8] Ce phénomène qui traduit la bonne qualité cristalline des revêtements a été confirmé par l'augmentation des intensités et le rétrécissement des raies (002).

***Tableau 4.1.*** *Les valeurs des paramètres structurales des couches non dopées.*

| Echantillons | 2θ(002) (°) | β(002) (°) | Paramètre de maille «*c*» (Å) | Tailles des grains (nm) | δ ($\times 10^{16}$lines/m$^2$) | σ (N/m$^2$)*$10^9$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **10 couches** | 34.453 | 0.272 | 5.2021 | 30.594 | 3.8258 | 0.285 |
| **12 couches** | 34.406 | 0.270 | 5.2089 | 30.817 | 3.8032 | -0.303 |
| **16 couches** | 34.427 | 0.270 | 5.2059 | 30.818 | 3.8007 | -0.043 |
| **20 couches** | 34.408 | 0.264 | 5.2087 | 31.517 | 3.7184 | -0.285 |

Un dépôt de 10 couches est susceptible de créer un désordre qui se traduit par une apparition d'une petite contrainte de traction de 0.285 GPa due à l'effet de la différence entre la valeur mesurée de paramètre de maille *c* et celui du ZnO standard $(c_0 = 5.2054\ \text{Å})$. Cette contrainte a été transformée en une contrainte de compression (σ = -0.303 GPa) pour un dépôt de 12 couches. Les grandes interactions entre les particules d'une part, et entre les particules et le substrat, d'autre part, sont à l'origine de cette transformation. Ensuite, la contrainte va subir une relaxation afin de minimiser l'énergie mise en jeu [8], alors la maille cherche à devenir quasiment libre de toutes sollicitations et s'approche donc de son état standard. Au-delà de ce seuil (σ = -0.043 GPa) obtenu pour un dépôt de16 couches, la contrainte de compression s'accroit de nouveau pour atteindre une valeur de -0.285 GPa pour un dépôt de 20 couches.

#### 4.1.1.1. Spectroscopie micro-Raman

Il était évident que les phonons sont mis en interaction avec la maille via les électrons dans les oxydes semi-conducteurs au cours d'une caractérisation par spectroscopie micro-Raman. A cet effet, les mesures de diffusion Raman sont très sensibles à la qualité de la structure cristalline, à la nature des défauts intrinsèques et extrinsèques du cristal, ainsi qu'à leurs concentrations. Le ZnO, étant dans la structure cristalline hexagonale wurtzite, appartient au système hexagonal dans le groupe d'espace $c_{6v}^4$ (P6$_3$mc) [9]. L'unité de la structure wurtzite comporte 4 atomes (2 unités moléculaires du Zn-O). Cependant, le nombre d'atomes (n= 4) dans la cellule unitaire, le nombre des phonons quantifiés est de 3n = 12, avec 3 modes acoustiques (1xLA, 2xTA) et 3n - 3 = 9 phonons optiques (3xLO, 6xTO).Les phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin appartiennent à la représentation [10] :

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2E_1 + E_1 + 2B_1 \qquad (4.8)$$

La théorie des groupes présente des modes de vibration ci-après [10] :

- ✓ Les deux modes $A_1$ et $E_1$ (modes de vibration du phonon optique transversal TO et longitudinal LO).
- ✓ Les deux modes non-polaires $\left(E_2^{\mathrm{Low}} \text{et } E_2^{\mathrm{High}}\right)$ actifs.
- ✓ Les deux modes $B_1$ qui ne sont pas actifs (silencieux).

Comme il est montré dans la figure 4 2, les spectres Raman correspondant comportent plusieurs pics :

- ✓ Deux petits pics autour de 100 $cm^{-1}$ et de 439,5 $cm^{-1}$, représentant respectivement les deux modes actifs $E_2^{\mathrm{Low}}$ et $E_2^{\mathrm{High}}$ [11].
- ✓ Un pic observé à 800 $cm^{-1}$, qui était émis par le substrat du verre, en raison de bonne transmittance dans le visible [12] .
- ✓ Deux pics prédominants : l'un à 565- 571 $cm^{-1}$ et l'autre à environ 1100 $cm^{-1}$, correspondants respectivement aux deux modes optiques longitudinales $A_1$(LO) et $A_1$ (2LO) dans tous les échantillons. [13].

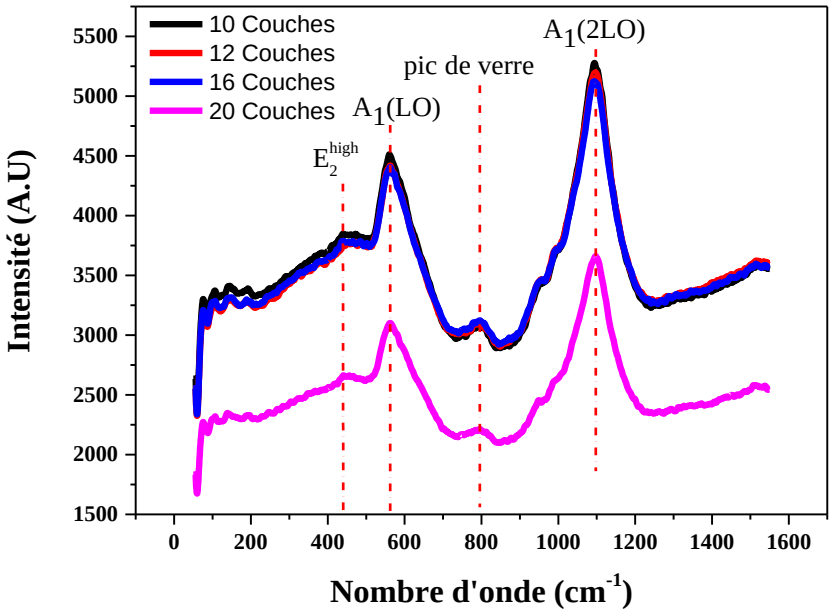



***Figure 4.2**. Spectres micro-Raman des couches minces de ZnO pur.*

Il est souvent reporté [14] que le mode $E_2$ pour le ZnO, traduit explicitement la qualité du cristal notamment sa structure wurtzite. En conséquence, plusieurs auteurs ont mentionné que l'augmentation d'intensité de ce pic est une indication sur la haute qualité cristalline de la

structure wurtzite [15]. Par ailleurs, le pic $E_2^{\text{High}}$ est très sensible à la contrainte résiduelle intrinsèque du matériau [14, 15] . Si une contrainte de compression se produit dans la maille, le pic $E_2^{\text{High}}$ peut se décaler vers les plus grands nombres d'onde. Tandis que dans le cas d'une contrainte de traction, elle mènera à sa rétrogradation. Cela justifie les valeurs de la contrainte de compression biaxiale qui ont été reparties précédemment dans le tableau 3.1. Ces valeurs ont montré une bonne corrélation entre la contrainte biaxiale dans la matrice du ZnO et le décalage de ce mode de vibration. Cette dépendance peut être modélisée par la formule empirique suivante :

$$\sigma(MPa) = -218.2\ \Delta\omega + 741.18 \qquad (4.9)$$

Avec $\Delta\omega$ est la différence de vibration du mode $E_2^{\text{High}}$ observée sous contrainte et sans contrainte (437 $cm^{-1}$) [14] , $\sigma$ est la contrainte mécanique exercée sur la couche mince du ZnO, qui été exprimée en MPa. La valeur de la pente calculée ($-218.2\ MPa/cm^{-1}$ ) à partir de la figure 4.3, est en bon accord avec les travaux précédents de Mitra et al [16, 17] pour le ZnO massif qui a été estimée à environ$-200\ MPa/cm^{-1}$. Ces résultats montrent que la spectroscopie µ-Raman est une méthode utile pour mesurer la contrainte biaxiale des couches minces de ZnO.

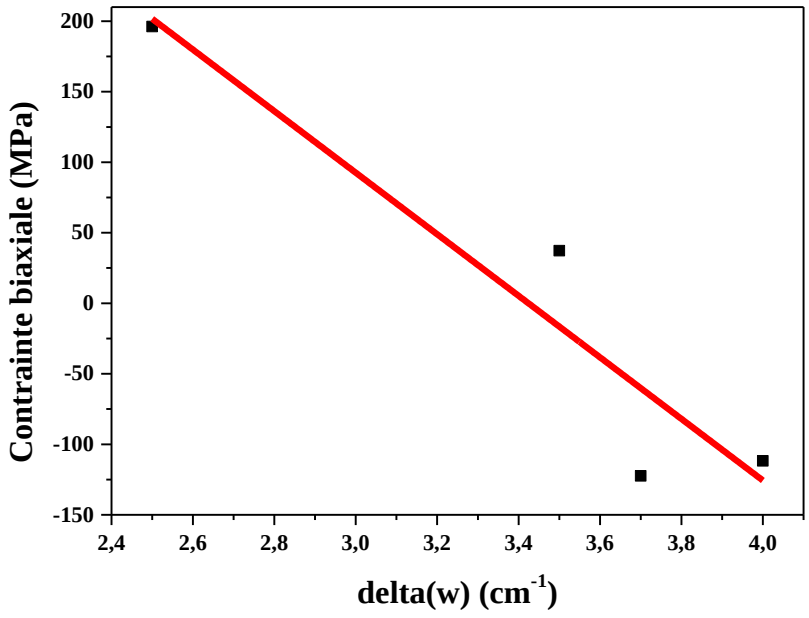



***Figure 4.3**. Evolution de la contrainte biaxiale en fonction de* $\Delta\omega$ $\left(E_2^{high}\right)$.

On observe aussi une forte diminution d'intensité des deux pics prédominants ($A_1$(LO) et $A_1$ (2LO)) en fonction de nombre de dépôts (Tableau 4.2), par contre le rapport des intensités entre ces deux modes ($I_{A1(2Lo)}/I_{A1(Lo)}$) a subi une augmentation, Cela semble raisonnable à cause de la

bonne amélioration de nos échantillons, comme a été déjà confirmé précédemment par les mesures DRX. Ce rapport nommé couplage électron-phonon (CEP), est souvent utilisé pour quantifier l'interaction électron-phonon [18]. Il est généralement gouverné par deux mécanismes possibles : le potentiel de déformation et le mécanisme de Fröhlich [19]. L'augmentation de CEP, provient des grandes interactions particule-particule que possèdent les cristaux à caractère polaire comme le ZnO [20], est notamment due à la grande polarité des couches minces suivant l'axe (002). Le mécanisme de Fröhlich est alors le mieux adapté pour expliquer ce phénomène car :

- ✓ ce mécanisme qui a été fortement présent dans les modes optiques longitudinaux (LO) est traduite par les grandes intensités des modes $A_1$(LO) et $A_1$ (2LO).
- ✓ le CEP s'améliore avec l'augmentation de la taille de cristallite dû au mécanisme de Fröhlich [21]. Cela est en bon accord avec les valeurs de la taille des grains estimées, et reparties précédemment dans le tableau 4.1.

***Tableau 4.2**. Fréquences de différents modes de vibration des films ZnO pur.*

| Échantillons | $A_1(LO)$ | | | $A_1(2LO)$ | | | $I_{A1(2Lo)}/I_{A(Lo)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Centre ($cm^{-1}$)** | **Intensité (a.u)** | **FWHM** | **Centre ($cm^{-1}$)** | **Intensité (a.u)** | **FWHM** | |
| **10 couches** | 570. 84 | 1383.48 | 136. 15 | 1091.61 | 1822.96 | 108.52 | 1.32 |
| **12 couches** | 570. 88 | 1264. 86 | 128. 66 | 1090.99 | 1760.13 | 120.39 | 1.39 |
| **16 couches** | 570.84 | 1250.57 | 131.20 | 1090.94 | 1711.15 | 122.27 | 1.37 |
| **20 couches** | 571.19 | 853.67 | 132.11 | 1090.93 | 1229.40 | 125.55 | 1.44 |

### 4.1.2. Caractérisations optiques

#### 4.1.2.1. Transmittance

La caractérisation optique a été basée sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-visible. La figure 4.4 représente les spectres de transmission des films minces de ZnO pur, déposés par la technique dip-coating en fonction du nombre de dépôts (immersions) dans la gamme spectrale [300-900] nm. Les échantillons présentent une grande transmission dans le visible (de 85% à 90%), ce qui traduit la bonne qualité optique des couches élaborées. Ces résultats sont en bon accord avec ceux reportés par d'autres auteurs [5, 22-24].

En général, l'allure des spectres de transmittance pour le ZnO en fonction de nombre de dépôts comporte deux régions :

- ✓ L'une est la région correspond à l'absorption fondamentale (λ<500nm) qui est due à la transition électronique interbande et elle est exploitée pour la détermination du gap optique.
- ✓ L'autre est la région de forte transparence (supérieure à 85%) située entre 450 et 900 nm, où la transmittance présente une série des franges d'interférences, dues à la réflexion multiple sur les deux interfaces du film indiquant que les films déposés sont lisses et homogènes.

La valeur de la transmittance a légèrement diminué avec l'augmentation du nombre de dépôts. Ceci est dû à l'augmentation de la densité des nanostructures (diminution de la porosité des films) et justifie la forte transparence des échantillons [5]. Ces couches minces de ZnO peuvent alors être utilisées avec succès comme fenêtres transparentes dans de nombreux dispositifs optoélectroniques [25]. En effet, lorsque le nombre de dépôts augmente, la porosité diminue et l'homogénéité des couches s'améliore. Par conséquent, la diffusion de la lumière est l'origine d'une diminution de la densité des joints de grains due à l'augmentation de leur taille et provoque ainsi une grande uniformité de la surface des couches minces élaborées.

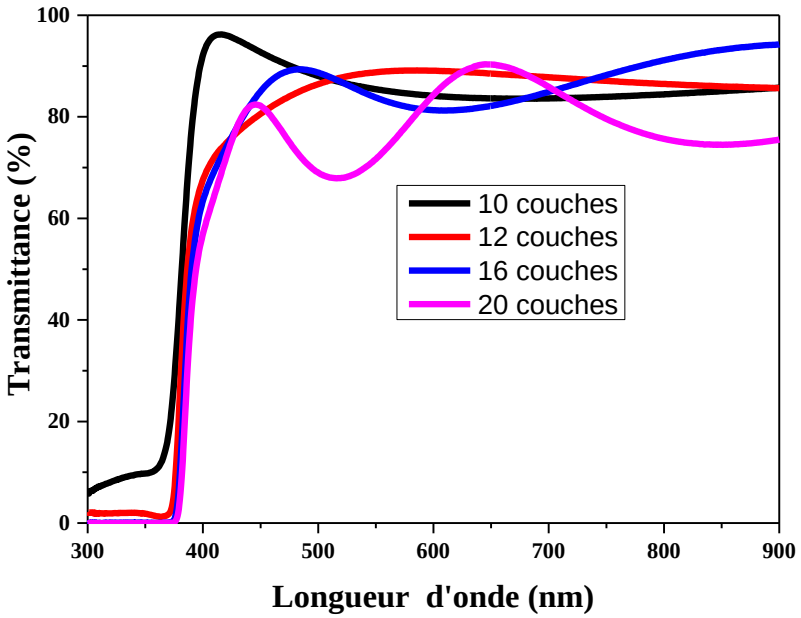



***Figure 4.4**. Spectres de transmittance des films minces du ZnO pur.*

#### 4.1.2.2. Calcul du gap optique

Le gap optique est un paramètre important pour estimer la limite de la bande d'absorption du semi-conducteur et peut être calculé par la dérivée première par rapport à l'énergie E de la transmission (dT\dE). Cette méthode de calcul a été reportée par plusieurs auteurs [26-28]. Vu

les spectres de transmittance, le calcul du gap optique est déduit graphiquement par un point vif d'inflexion dans le graphe $\frac{dT}{dE} = f(E)$ [29]. Les valeurs estimées de l'énergie du gap en fonction du nombre des couches sont tracées dans la figure 4.5.

Il est bien révélé que la variation du gap optique peut être expliquée par plusieurs phénomènes :

- L'élargissement du gap optique qui se traduit par le décalage du spectre de transmittance vers les petites longueurs d'onde (dans le bleu) est un phénomène connu sous le nom d'effet de Moss-Burstein [30, 31]. Ce phénomène est observé dans les semi-conducteurs à grand gap comme le ZnO et il peut se traduire par une augmentation de la concentration des porteurs libres majoritaires (électrons libres) qui caractérisent le type *n* du semi-conducteur [32]. D'autre part, cet élargissement peut aussi avoir lieu par l'effet de la concentration des défauts comme les lacunes d'oxygène et les dislocations [33].
- La réduction de la taille moyenne des cristallites sous l'effet de la déformation de la maille du ZnO peut provoquer une modification de sa structure électronique, et par conséquent, une augmentation du gap optique [34].
- La microdéformation peut induire des changements dans l'espacement interatomique dans les semi-conducteurs, ce qui affecte à son tour la valeur de l'énergie de gap [35]. D'autres chercheurs ont constaté que l'élargissement du gap est dû à l'augmentation de la contrainte de compression le long de l'axe *c* [002], tandis la diminution de la contrainte de traction engendre une diminution du gap optique. Ceci est en bon accord avec nos résultats traduisant une forte réduction des défauts, et par conséquent, une amélioration de la qualité cristalline des couches.

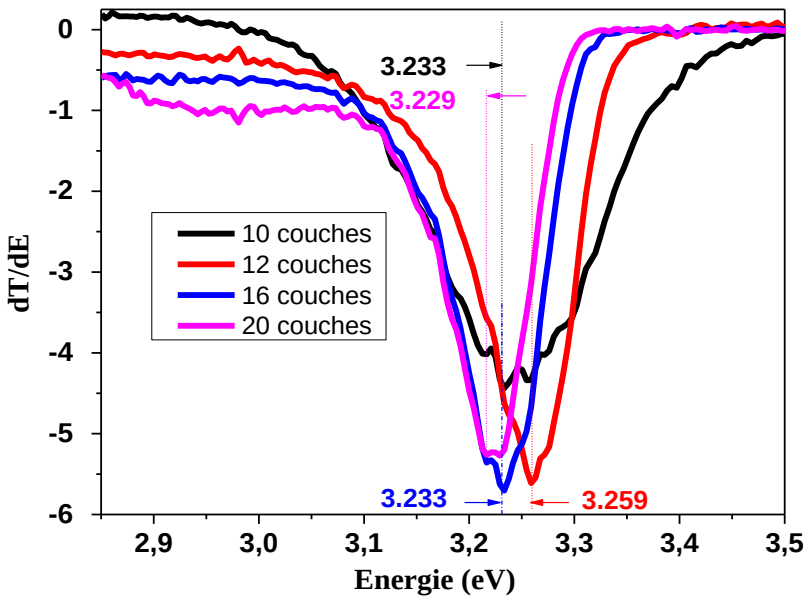



***Figure 4.5**. Valeurs du gap optique obtenues par la méthode de la dérivée* $\left(\frac{dT}{dE}\right)$.

### 4.2. Effet de l'épaisseur (nombre de dépôts) sur l'orientation préférentielle (002)

L'effet de l'épaisseur (nombre de dépôts) sur l'orientation préférentielle des couches minces du ZnO élaborées par la méthode sol gel, suivant la direction (002) a été rapporté par plusieurs auteurs [26, 35]. Ils ont d'abord étudié les possibles mécanismes de la croissance des cristaux du ZnO suivant cette direction. Ces travaux ont été basés sur deux principes : le mécanisme de croissance évolutionnaire et la minimisation de l'énergie de surface.

Ce processus nommé *"couche par couche"* ou " *auto-modèle"* explique la croissance des films multicouches, en prenant la première couche comme modèle de cristallisation pour la deuxième couche (voir figure 4.6). Lorsque la première couche subit un séchage rapide (à haute température proche de la température de cristallisation du ZnO), les noyaux formés croissent graduellement en cristaux. Comme le substrat de verre est amorphe, les noyaux formés sont orientés de façon aléatoire. Puisque le plan (002) a l'énergie minimale de surface libre [36], la plupart des cristaux poussent le long de cette direction [002]. Les nouveaux cristaux formés après cette couche utilisent la première couche en tant que modèle de croissance. Avec l'augmentation du nombre de couches, les grains commencent à se regrouper et se développent le long de la direction (002).

Ces hypothèses sont bien présentes dans notre cas. Pour expliquer la haute orientation préférentielle de nos couches suivant l'axe *c*, on s'appuie d'abord sur le taux de croissance qui est influencé par une compétition entre les interactions de type substrat/particules et les interactions de type particules/particules [37] .

En premier lieu, le dépôt de 10 couches n'est pas assez épais pour créer une grande déformation du cristal($\sigma = 0.285\ GPa$) , alors les deux interactions s'équilibrent et les couches présentent une grande orientation préférentielle suivant la direction (002), qui possède le minimum d'énergie de formation. Ensuite, l'augmentation de nombre des dépôts engendre une contrainte de compression qui favorise donc les interactions substrat/particules. Par conséquent, le dépôt de 12 couches présente une grande amélioration de texture.

Au fur et à mesure que le nombre des cycles de déposition augmente (16 couches), une relaxation des contraintes a été provoquée par l'effet des interactions particules/particules. Les grains "cherchent" à optimiser l'énergie mise en jeu et s'orientent alors suivant la direction (002), prenant d'abord la couche formée précédemment comme étant un gabarit. Enfin, dû à l'augmentation de nombre des couches, les interactions de type substrat/particules vont croitre pour compenser la chute en contrainte. Alors le dépôt de 20 couches, s'oriente énormément suivant la direction (002). Ce nombre de dépôt est choisi par suite, pour l'élaboration du ZnO dopé à cause des meilleurs propriétés optiques que présentes les couches pures de 20 dépôts.

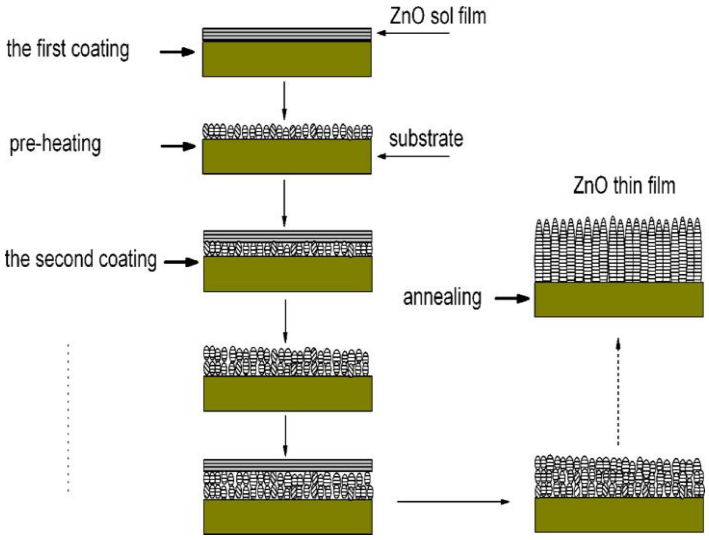



***Figure 4.6**. Mécanisme de croissance des multicouches suivant la direction (002) [24].*

### 4.3. Références

1. McMurdie, H. F., Morris, M. C., Evans, E. H., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., & Hubbard, C. R. Standard X-ray diffraction powder patterns from the JCPDS research associateship. Powder Diffraction 1.3 (1986): 265-275.
2. Bao, Dinghua, Haoshuang Gu, and Anxiang Kuang. Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films. Thin solid films 312.1-2 (1998): 37-39.

3. Scherrer, Paul. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Kolloidchemie Ein Lehrbuch. Springer, Berlin, Heidelberg, 1912. 387-409.
4. Bragg, William Lawrence. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. (1929).
5. Malek, M. F., Mamat, M. H., Musa, M. Z., Khusaimi, Z., Sahdan, M. Z., Suriani, A. B., ... & Rusop, M. Thermal annealing-induced formation of ZnO nanoparticles: minimum strain and stress ameliorate preferred c-axis orientation and crystal-growth properties. Journal of alloys and compounds 610 (2014): 575-588.
6. Mrabet, C., Kamoun, O., Boukhachem, A., Amlouk, M., & Manoubi, T. Some physical investigations on hexagonal-shaped nanorods of lanthanum-doped ZnO. Journal of Alloys and Compounds 648 (2015): 826-837.
7. Shaban, Mohamed, and A. M. El Sayed. Effects of lanthanum and sodium on the structural, optical and hydrophilic properties of sol–gel derived ZnO films: A comparative study. Materials Science in Semiconductor Processing 41 (2016): 323-334.
8. Maache, Mostefa. Elaborattion de films Minces d'oxydes Semiconducteurs Par Voie sol-Gel. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, 2014.
9. Arguello, C. A., Denis L. Rousseau, and SP da S. Porto. First-order Raman effect in wurtzite-type crystals. Physical Review 181.3 (1969): 1351.
10. Damen, T. Co, S. P. S. Porto, and B. Tell. Raman effect in zinc oxide. Physical Review 142.2 (1966): 570.
11. Gültekin, Deniz, and Hatem Akbulut. Raman studies of ZnO products synthesized by solution based methods. Acta Phys. Pol., A 129 (2016): 803-805.
12. Yahia, S. B., Znaidi, L., Kanaev, A., & Petitet, J. P. "Raman study of oriented ZnO thin films deposited by sol–gel method." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 71.4 (2008): 1234-1238.
13. Quiñones-Galván, J. G., Sandoval-Jiménez, I. M., Tototzintle-Huitle, H., Hernández-Hernández, L. A., de Moure-Flores, F., Hernández-Hernández, A., ... & Araiza-Ibarra, J. J. Effect of precursor solution and annealing temperature on the physical properties of Sol–Gel-deposited ZnO thin films. Results in Physics 3 (2013): 248-253.
14. Li, Q., Bian, J., Sun, J., Wang, J., Luo, Y., Sun, K., & Yu, D. Controllable growth of well-aligned ZnO nanorod arrays by low-temperature wet chemical bath deposition method. Applied Surface Science 256.6 (2010): 1698-1702.

15. Wei, Sufeng, Jianshe Lian, and Hua Wu. "Annealing effect on the photoluminescence properties of ZnO nanorod array prepared by a PLD-assistant wet chemical method." Materials Characterization 61.11 (2010): 1239-1244.
16. Mitra, S. S., Brafman, O., Daniels, W. B., & Crawford, R. K. "Pressure-induced phonon frequency shifts measured by Raman scattering." Physical Review 186.3 (1969): 942.
17. Harriman, T. A., Bi, Z., Jia, Q. X., & Lucca, D. A. Frequency shifts of the E2high Raman mode due to residual stress in epitaxial ZnO thin films. Applied Physics Letters, 2013. 103(12): p. 121904.
18. Huang, Kun, and Avril Rhys. Theory of light absorption and non-radiative transitions in F-centres. Selected Papers Of Kun Huang: (With Commentary). 2000. 74-92.
19. Kranert, Christian. Investigation of wide-bandgap semiconductors by UV Raman spectroscopy: resonance effects and material characterization. (2015).
20. Wang, R. P., G. Xu, and P. Jin. Size dependence of electron-phonon coupling in ZnO nanowires. Physical Review B 69.11 (2004): 113303.
21. Gandhi, A. C., Yeoh, W. S., Wu, M. A., Liao, C. H., Chiu, D. Y., Yeh, W. L., & Huang, Y. L. New insights into the role of weak electron–phonon coupling in nanostructured zno thin films. Nanomaterials 8.8 (2018): 632.
22. Li, J., Zhu, X., Gu, P., Zhang, X., Li, X., Chen, Y., & Yang, D. Changes in the growth orientation, morphological and optical properties of sol-gel nanocrystalline ZnO thin films coated with different thickness. Materials Technology 34.2 (2019): 80-85.
23. Toubane, M., Tala-Ighil, R., Bensouici, F., Bououdina, M., Cai, W., Liu, S., ... & Iratni, A. Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanorods: effect of aging time and number of layers. Ceramics International 42.8 (2016): 9673-9685.
24. Xu, L., Li, X., Chen, Y., & Xu, F. Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method with different thickness. Applied Surface Science 257.9 (2011): 4031-4037.
25. Lee, J. C., Kang, K. H., Kim, S. K., Yoon, K. H., Park, I. J., & Song, J. RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu (In, Ga) Se2-based solar cell applications. Solar energy materials and solar cells 64.2 (2000): 185-195.
26. Farag, A. A. M., Cavaş, M., Yakuphanoglu, F., & Amanullah, F. M. Photoluminescence and optical properties of nanostructure Ni doped ZnO thin films prepared by sol–gel spin coating technique. Journal of Alloys and Compounds 509.30 (2011): 7900-7908.

27. Yahia, I. S., Farag, A. A. M., Cavas, M., & Yakuphanoglu, F. Effects of stabilizer ratio on the optical constants and optical dispersion parameters of ZnO nano-fiber thin films. Superlattices and Microstructures 53 (2013): 63-75.
28. Kaur, Narinder, and Sanjeev K. Sharma. Stress relaxation and transitions in optical bandgap of yttrium doped zinc oxide (YZO) thin films. Current Applied Physics 16.3 (2016): 231-239.
29. Ridley, Brian K. Quantum processes in semiconductors. Oxford university press, 2013.
30. Burstein, Elias. Anomalous optical absorption limit in InSb. Physical review 93.3 (1954): 632.
31. TS, Moss. The interpretation of the properties of indium antimonide. (1954).
32. Vafaee, M., M. Sasani Ghamsari, and S. Radiman. Highly concentrated zinc oxide nanocrystals sol with strong blueemission. Journal of luminescence 131.1 (2011): 155-158.
33. Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., Sangkanu, S., Sukhoom, A., & Muensit, N. Morphology, photocatalytic and antibacterial activities of radial spherical ZnO nanorods controlled with a diblock copolymer. Superlattices and Microstructures 51.1 (2012): 103-113.
34. Meziane, K., El Hichou, A., El Hamidi, A., Chhiba, M., Bourial, A., & Almaggoussi, A. Li concentration dependence of structural properties and optical band gap of Li-doped ZnO films. Applied Physics A 123.6 (2017): 430.
35. Fujimura, N., Nishihara, T., Goto, S., Xu, J., & Ito, T. Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture. Journal of Crystal Growth 130.1-2 (1993): 269-279.
36. Znaidi, Lamia. Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. Materials Science and Engineering: B 174.1-3 (2010): 18-30.
37. Guillemin, Sophie. Mécanismes de croissance de nanostructures de ZnO par voie chimie liquide et caractérisation avancée. Thèse de doctorat. INSA de Lyon, 2014.

# Effet de dopage (La) sur les propriétés des couches minces du ZnO

Afin d'étudier l'influence du dopage sur les propriétés physiques du ZnO, des couches minces de ce matériau dopé lanthane (La) ont été élaborées avec différentes teneurs (0,1, 2, 3, 4 et 5% at.) et déposées sur des substrats en verre par la technique dip-coating suivant le protocole d'élaboration décrit au chapitre 3. Des caractérisations (structurale, morphologique, optique et électrique) des couches élaborées ont été faites à travers diverses techniques : diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie µ-Raman, MEB, AFM, spectroscopie UV-visible et méthodes des quatre pointes.

## 5.1. Caractérisations structurales

### 5.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes XRD des couches élaborées sont relevés dans la plage 20°-60°, avec un pas de 0.01671°, et représentés sur la figure 5.1. Un seul pic situé à environ $\theta$ = 34° a été observé dans tous les échantillons (pur et dopés La). Ce pic représente la raie de réflexion suivant la direction (002) de la structure hexagonale wurtzite du ZnO (comme il a été montré précédemment). Dans la limite de détection de l'appareil utilisé, aucun pic de diffraction, correspond à la terre rare ou à ses différents oxydes, a été relevé, ce qui montre que la seule phase présente dans les couches élaborées est celle du ZnO.

Les positions des pics (002) pour les différentes couches minces dopées ont été décalées vers le côté des petits angles de diffraction (de 34,427° à 34.143°) par rapport à la position du pic (002) de la couche non dopée. L'intensité de ces pics a subi une forte diminution et la largeur à mi-hauteur de ces raies (FWHM) a fortement diminué.

Ce comportement peut être expliqué par l'augmentation du paramètre de maille *c*, qui passe de 5.214 Å pour un film de ZnO pur, à 5.243Å dans le cas du ZnO dopé 5% at. Ce résultat semble être logique étant donné que le rayon ionique du $La^{3+}$(1.15Å) est énormément grand devant le rayon ionique du $Zn^{2+}$ (0.74 Å) [1]. Ceci montre que lors du dopage La, les ions de la terre rare occupent les sites des ions zinc $Zn^{2+}$. Alors, la substitution des ions de zinc ($Zn^{2+}$) par les ions de lanthane ($La^{3+}$) engendre une élongation du paramètre de la maille, ce qui donne naissance aux lacunes du zinc pour établir la neutralité du ZnO. Ce mécanisme de compensation de la

charge a été bien reporté pour d'autres ions trivalents de terres rares comme $Er^{3+}$[2], $Sm^{3+}$[3, 4] et $Nd^{3+}$[5].

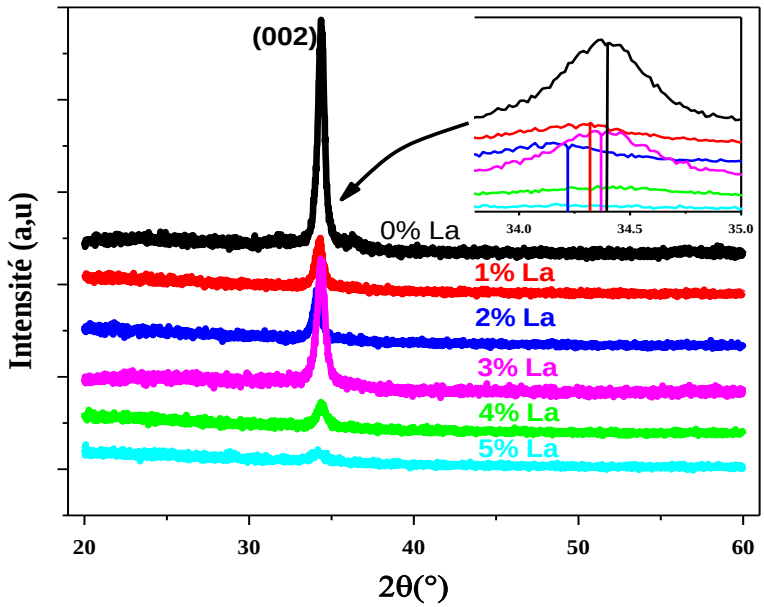



***Figure 5.1**. Diffractogrammes des couches minces du ZnO pur et dopé La.*

Le mécanisme de stabilisation électrique des couches du ZnO par l'effet d'incorporation des ions lanthanides se repose sur des hypothèses récemment étudiées et validées expérimentalement [6-8]. Il peut être expliqué comme suit :

Lors de dopage du ZnO par lanthane (La), trois ions $Zn^{2+}$peuvent être substitués par deux ions $La^{3+}$, dont la neutralité est assurée par création d'un site vacant ($V_{Zn}^{2+}$) ou d'oxygène ($O_i^{2-}$) suivant les deux réations :

$$3Zn^{2+} \rightarrow 2La^{3+} + V_{Zn}^{2+} \qquad (5.1)$$

$$3Zn^{2+} \rightarrow 2La^{3+} + Zn^{2+} + O_i^{2-} \qquad (5.2)$$

Les différentes valeurs des paramètres structuraux des couches minces de ZnO élaborées sont calculées et répertoriées dans le tableau 5. 1. D'après ce tableau, on constate que l'augmentation de taux de dopage au lanthane (de 0% La à 5% La) engendre une diminution de la taille des cristallites ainsi qu'une grande augmentation de la contrainte (σ). Ceci provient de la substitution des ions ($Zn^{2+}$) par ceux de Lanthane ($La^{3+}$).

***Tableau 5.1**. Les valeurs des paramètres structuraux des couches minces du ZnO pur et dopé, obtenues à partir du pic (002).*

| Echantillon | 2θ(002) (°) | β(002) (°) | Paramètre de maille c (Å) | Taille des cristallites (nm) | δ ($\times 10^{16}$lines/ $m^2$) | σ $(N/m^2)*10^9$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ZnO pur | 34.372 | 0.541 | 5.214 | 15.37 | 0.423 | -00.743 |
| ZnO : La 1% | 34.251 | 0.679 | 5.232 | 12.25 | 0.666 | -02.288 |
| ZnO : La 2% | 34.140 | 0.652 | 5.248 | 12.76 | 0.614 | -03.653 |
| ZnO : La 3% | 34.360 | 0.677 | 5.216 | 12.28 | 0.663 | -00.914 |
| ZnO : La 4% | 34.375 | 0.721 | 5.213 | 11.53 | 0.752 | -00.656 |
| ZnO : La 5% | 34.178 | 0.923 | 5.243 | 09.01 | 1.232 | -03.227 |

La figure 5.2 représente la variation de la taille des cristallites et de la microdéformation (estimées à partir des formules reportées précédemment [9, 10]) en fonction de la concentration en lanthane dans les couches élaborées. On remarque que la taille des cristallites du ZnO dans les films dopés diminue largement (de 15.37 nm pour la couche non dopée, à 9.01 nm pour la couche mince dopée (5% La) avec l'augmentation de la teneur en La, tandis que la microdéformation augmente considérablement avec le dopage, notamment au-delà de 3% at. Cela peut s'expliquer par la présence d'oxyde de lanthane dans les joints des grains ainsi qu' à surface des nanoparticules du ZnO [11], par conséquent, la croissance des grains a été retardée et la taille des cristallites a considérablement diminué.

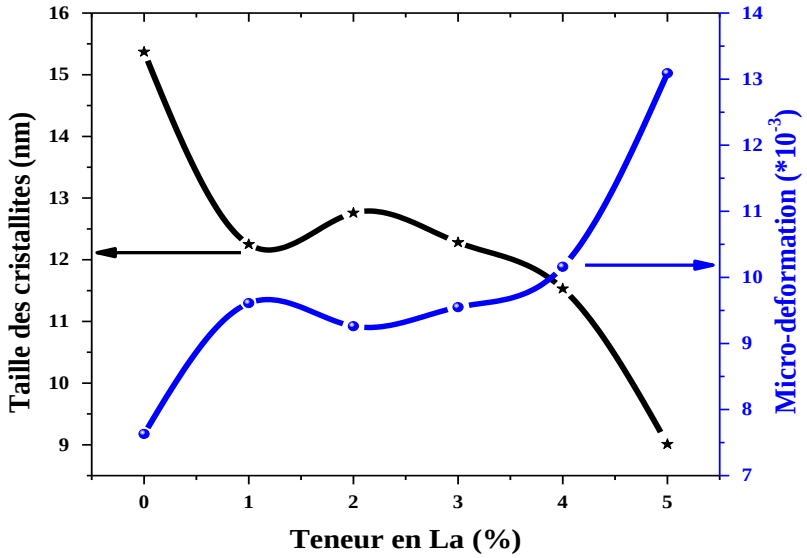



***Figure 5.2**. Variation de la taille des grains et la microdéformation, en fonction de dopage.*

### 5.1.2. Spectroscopie micro-Raman

L'analyse par spectroscopie micro-Raman de nos échantillons, va nous permettre de mieux visualiser l'effet de dopage et de confirmer aussi les résultats de l'étude par la diffraction des rayons X. Les spectres de diffusion Raman des couches minces $Zn_{1-x}La_xO$ avec les différentes

teneurs en Lanthane (x = 0; 0.01; 0.02; 0.03; 0.04 et 0.50) enregistrés entre 50-1500 $cm^{-1}$ sont représentés sur la figure 5.3.

Comme il est montré sur cette figure, les spectres Raman ne présentent que :

- ✓ Deux pics prédominants : l'un à 565- 571 $cm^{-1}$ et l'autre pic à environ 1100 $cm^{-1}$ correspondants aux deux modes optiques longitudinaux $A_1$(LO) et $A_1$ (2LO) dans tous les échantillons (pur et dopés).
- ✓ La présence d'un pic Raman $E_2^{High}$ au voisinage de 437,5 $cm^{-1}$(infiniment petit, dont l'intensité diminue avec le dopage) révèle la génération des nouveaux défauts au cours de dopage suite à la substitution des sites du zinc par les ions de la terre rare (le rayon ionique de $La^{3+}$ est plus grande que celui du $Zn^{2+}$) [12], ce qui confirme les résultats DRX qui ont été discutés précédemment.
- ✓ Un pic à 800 $cm^{-1}$ émis par le substrat du verre, en raison de bonne transmittance dans le visible [13].

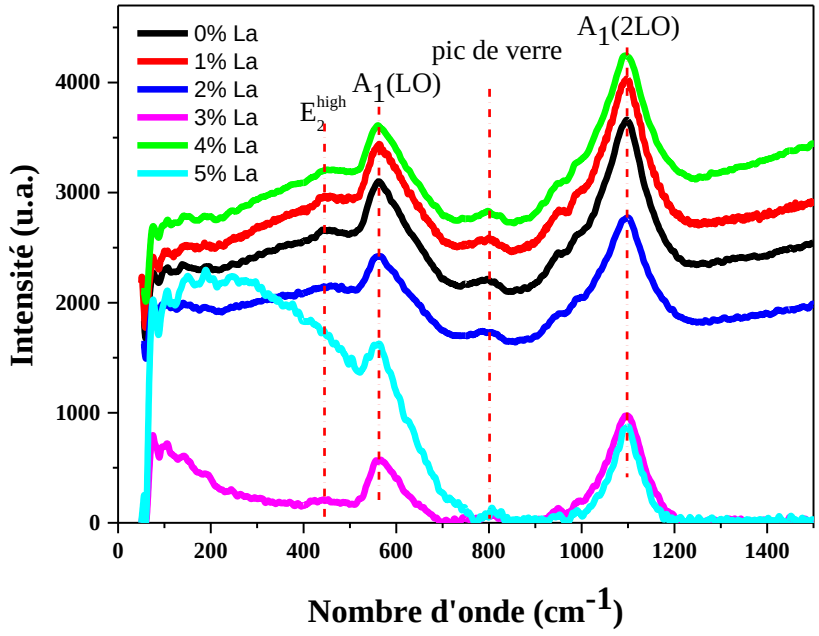



***Figure 5.3**. Spectres Raman des couches minces du ZnO pur et dopé.*

On observe aussi une grande perturbation des intensités des deux pics prédominants en fonction de la teneur en élément dopant. Le couplage électron-phonon (CEP) est très important pour expliquer les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs cristallins et de traduire l'apparition de ces deux modes longitudinaux $A_1$(LO) et $A_1$(2LO) ainsi que leurs intensités. Cette force de couplage entre les électrons et les phonons longitudinaux (LO) dans les semi-conducteurs polaires est déterminée par le rapport des intensités ($A_1$(2LO)/$A_1$(LO)), entre le deuxième et le premier ordre de vibration Raman du mode longitudinal $A_1$ [14].

Deux mécanismes en contribution, peuvent expliquer ce phénomène :

1. L'interaction à longue portée présente à l'intérieur du nanocristal, principalement due au champ électrique macroscopique lié aux phonons longitudinaux (LO) et nommée « mécanisme de Fröhlich ». Il exprime fortement la polarité du semi-conducteur qui sert à augmenter le CEP et implicitement la taille des cristallites[15].
2. Le potentiel de déformation qui est un mécanisme qui rapporte la modification dans l'énergie de la distribution électronique à la contrainte dans le solide, il est sensible alors aux défauts de surface extérieurs (déformation du réseau) [16] qui sert à compenser la grande chute de mécanisme Fröhlich dans le solide déformé, en accroissant le CEP pour les tailles des cristallites infiniment petites.

Les caractéristiques des modes $A_1$(LO) et $A_1$(2LO) sont calculées et regroupées dans le tableau 5.2.

***Tableau 5.2**. Fréquences de différents modes de vibration des films du ZnO pur et dopé.*

| Dopage (La %) | $A_1$(LO) | | $A_1$(2LO) | | $I_{A1(2LO)}/I_{A1(LO)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | Centre ($cm^{-1}$) | Intensité (a u) | Centre ($cm^{-1}$) | Intensité (a u) | |
| 0 | 568,66 | 556,48 | 1093,09 | 1026,49 | 1.84 |
| 1 | 569,92 | 542,95 | 1091,67 | 1170,58 | 2.15 |
| 2 | 565,78 | 361,08 | 1092,49 | 788,21 | 2.18 |
| 3 | 571,67 | 418,57 | 1092,51 | 868,78 | 2.07 |
| 4 | 567,60 | 465,11 | 1094,20 | 1019,61 | 2.19 |
| 5 | 557,32 | 247,61 | 1095,27 | 766,99 | 3.09 |

On constate que la petite déformation du ZnO pur ($\sigma$ = 00.743 GPa (voir tableau 5.1)) entraine un rapport des intensités $I_{A1(2LO)}/I_{A1(LO)}$ de 1.84. C'est une valeur importante pour exprimer le CEP et montre alors une grande polarité des couches élaborées, qui a été traduite par une grande orientation préférentielle des cristallites suivant la direction (002) comme il a été déjà montré dans les diffractogrammes DRX.

Au fur et à mesure que le taux de dopage augmente (de 0% La à 2%La), la grande déformation du réseau, accompagnée par une réduction de taille des cristallites, est l'origine de l'augmentation du CEP (de 1.84 à 2.18), tandis que la petite perturbation de la valeur de CEP (de 2.18 à 2.07) est la cause d'une légère amélioration de mécanisme de Fröhlich pour les couches du ZnO dopées de 3% La. Au-delà de cette quantité du dopant, la valeur du CEP va

croitre rapidement pour atteindre 3.09. Ceci peut s'expliquer par l'effet de confinement quantique gouverné par le potentiel de déformation et causé par la migration des ions de lanthane ($La^{3+}$) vers les joints des grains. Ceci a pour effet de limiter la substitution des sites $Zn^{2+}$ par les ions $La^{3+}$ dans le réseau de ZnO comme il a été suggéré précédemment.

## 5.2. Caractérisation morphologique

L'état de surface d'un échantillon est une donnée très importante dans la compréhension de quelques propriétés telles que la morphologie, la rugosité et la taille des grains. C'est dans ce contexte que nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (Atomique Force Microscopy: AFM en anglais).

### 5.2.1. Microscopie électronique à balayage

La figure 5.4 montre les images MEB prises sur les échantillons de ZnO pur et dopés La (1%, 3% et 5%). Ces images montrent des micro-tiges, de structures de réseaux de rides (wrinkling networks) distribuées uniformément sur la surface. Cette structure interconnectée est bien reportée par Kwon et al [17]. Ces squelettes ayant un diamètre moyen de 1.41 µm, 0.67 µm, 1.68 µm et 0.087 µm pour le pur, 1%, 3% et 5%, respectivement.

Il est bien clair que les micro-tiges sont reparties sur la totalité du substrat pour l'échantillon du ZnO pur. Mais pour la couche dopée avec 1% La, ces microstructures sont développées, leur diamètre moyen a diminué et leur densité a augmenté. Pour la couche dopée avec 3% La, ces micro-tiges sont moins adhérentes au substrat, mais possèdent un diamètre moyen qui tend à augmenter.

Le dernier échantillon (couche dopée avec 5% La) préparé présente une bonne adhérence au substrat et une bonne coalescence des micro-tiges.

La formation de telles structures dans les couches minces obtenues par voie sol gel, est due à la relaxation des contraintes issues des conditions d'élaboration, à savoir: la nature de substrat [18], la concentration de la solution [19], la nature du solvant [20], le type de stabilisateur [13], la température ainsi que le taux de chauffage, du processus de séchage[21, 22]et l'épaisseur des couches [23, 24].

Deux causes en contribution sont à l'origine de ces instabilités :

1. La désorption du groupe hydroxyle contenant dans le solvant au cours de recuit de la couche du ZnO engendre une déformation de l'échantillon mise en jeu [25]. Par conséquent, un réseau constitue des phases mixtes de liquide et de solide a été construit.

Comme les coefficients d'expansion thermiques du verre et de la couche déposée sont approximativement égaux, le processus de recuit ne génère aucune contrainte de compression alors la taille des nano-tiges ne change pas. Cette explication reste inutile dans notre cas, car nos échantillons sont élaborés dans les mêmes conditions et par le même protocole.

2. La deuxième explication est liée à la contrainte interne de dépôt. Lorsque cet effort dépasse une certaine valeur limite, la surface plane devient instable et le diamètre moyen des micro-tiges change. Cette supposition est plus favorable dans notre cas, vu que nos échantillons sont élaborés de la même façon, sauf le pourcentage du dopant qui change. De ce fait, des micro-tiges à branches fines se forment sur la surface des couches minces au cours d'élaboration par effet de dopage en lanthane. Les valeurs des contraintes internes ont été classées dans le tableau 5.1.

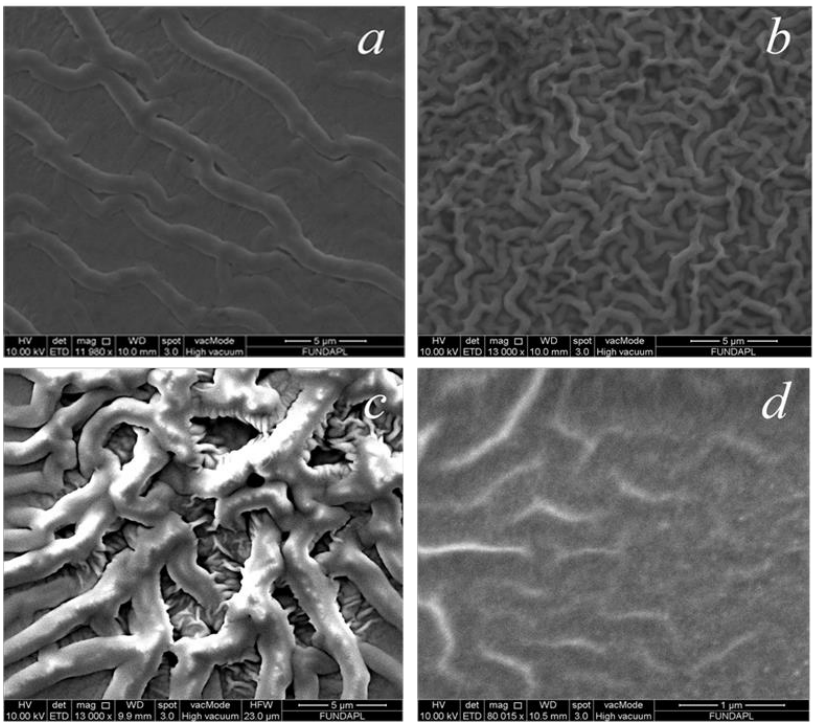



***Figure 5.4**. Images MEB pour les couches du ZnO dopées :a) 0% La, b) 1% La, c) 3% La, a) 5% La.*

### 5.2.2. Microscopie à force atomique

La caractérisation par microscopie à force atomique effectuée sur nos échantillons a permis d'avoir la topologie des couches en 2 et en 3 dimensions. Sur les images 2D, on retrouve la structure particulière de rides (wrinkling). La Figure 5.5 représente les images AFM (2D et 3D) des couches déposées obtenues dont la taille du scan est de 5×5 µm. Comme ces images représentent la topologie des couches du ZnO pur et dopés (1% à 5% La), on remarque que nos

couches sont très orientées préférentiellement suivant l'axe (002) et les grains vont croitre alors perpendiculairement à la surface du substrat (voir figure 5.5 a, 3D), sauf pour l'échantillon 5% La où les grains sont plus faibles, qu'on ne peut pas les voir à cause de grand taux de planéité des surfaces.

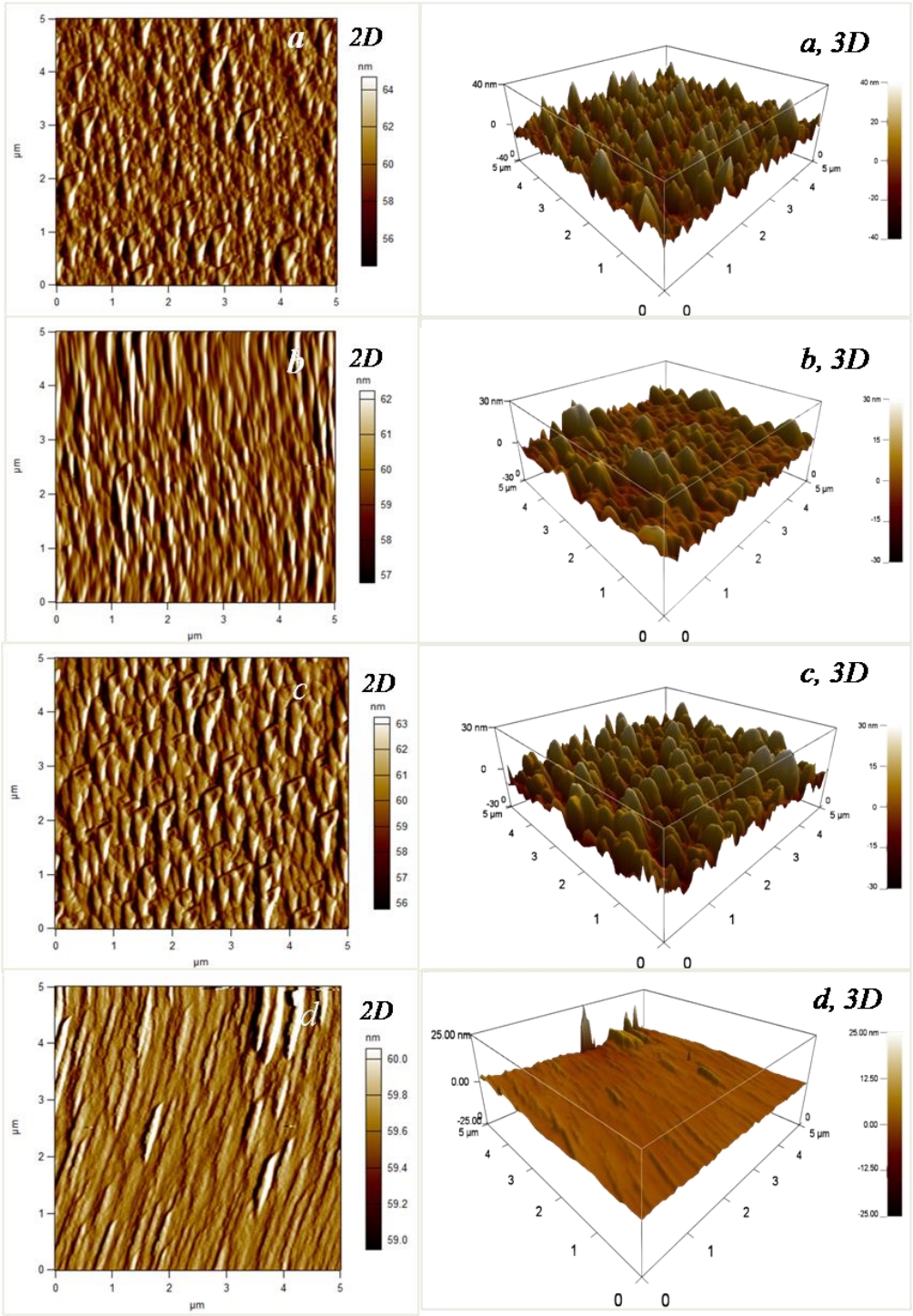



***Figure 5.5**. Images AFM (5×5 µm), pour les couches du ZnO dopées :a) 0% La, b) 1% La, c) 3% La, d) 5% La.*

Pour bien visualiser l'effet de dopage sur la topologie des couches obtenues, une autre série d'images AFM (2D et 3D) dont la taille du scan est de 1×1 µm a été présentée sur la figure 5.6. Les valeurs de la rugosité des surfaces élaborées ont été estimées à partir des valeurs RMS (Root-Mean-Square) et regroupées dans le tableau 5.3.

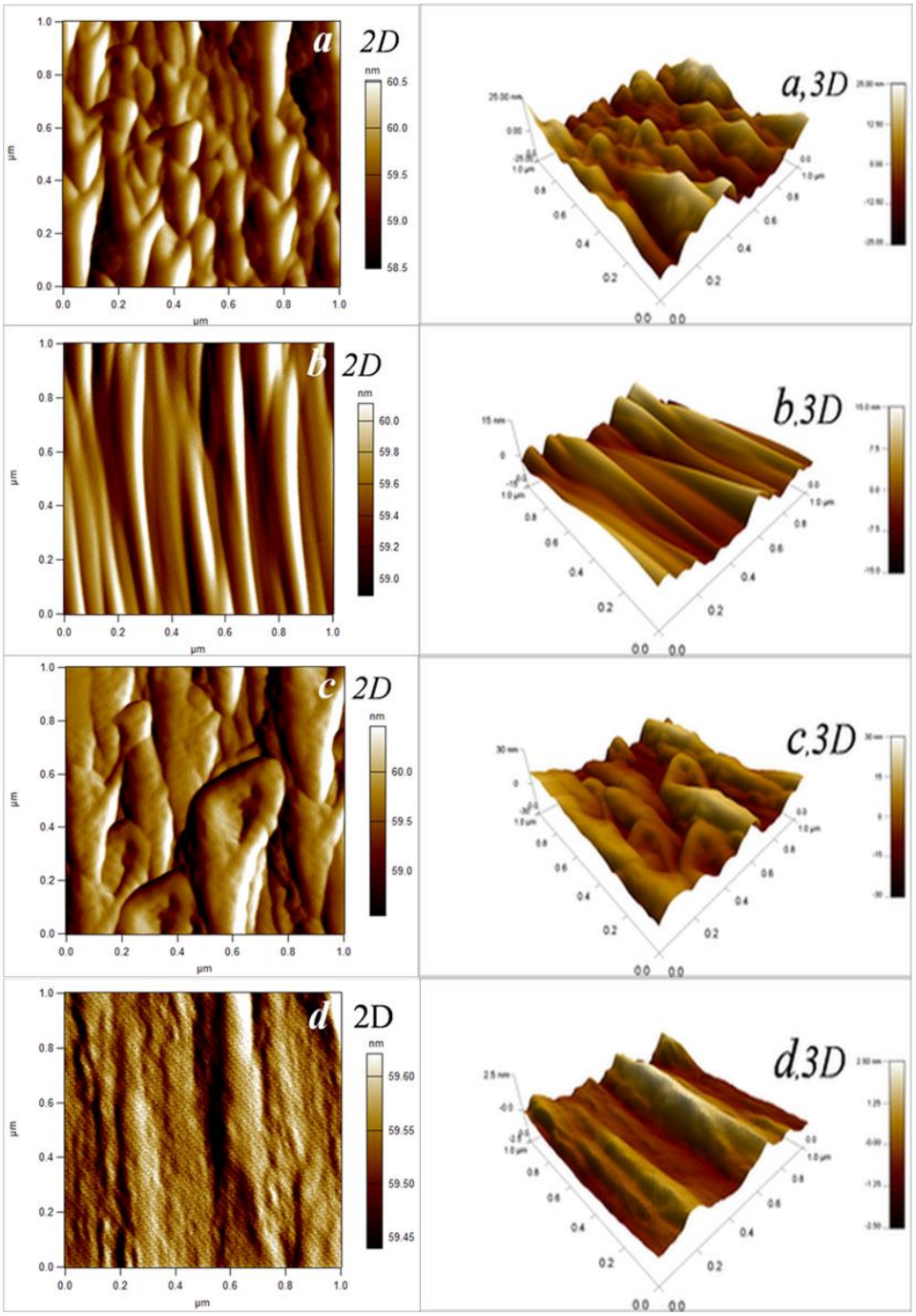



***Figure 5.6**. Images AFM (1×1 µm), pour les couches du ZnO dopées :a) 0% La, b) 1% La, c) 3% La, d) 5% La.*

Comme il est observé dans la figure 5.6 (a, 2D et 3D), la surface des couches du ZnO pur est constituée de grains répartis dans une structure mixte ondulée, contenant des vallées et des crêtes, avec une valeur RMS de 6.37 nm. Quand le taux de dopage en lanthane (La) augmente et atteint 2% La, la morphologie de la surface formée change brutalement en une structure coalescente de plis (rides) (voir Figure 5.6 b, 2D et 3D), probablement due aux effets des contraintes internes. Pour une concentration de 3% (voir figure 5.6 c, 2D et 3D**)**, les crêtes deviennent libres de tous genres de contraintes et cette transformation peut être due à la diminution de la contrainte interne comme il a été montré précédemment dans la section DRX
En dessous de 3% de dopant, la surface de la couche devient très mince, homogène et adhérente au substrat (voir figure 5.6 d, 2D et 3D).
Ce phénomène peut s'expliquer par la substitution des ions $Zn^{2+}$ par les ions $La^{3+}$ à la surface de dépôt. Cette substitution est l'origine d'une contrainte de compression provoquée par la différence dans les rayons ioniques des deux ions ($La^{3+}$ et $Zn^{2+}$). Au fur et à mesure que le taux de dopage augmente, une bonne couche ondulée, homogène et très adhérente au substrat, se forme. Les grains ont été obligés à s'orienter suivant l'axe (002) par l'effet de grandes interactions dipolaires, mais au-delà d'une valeur limite de dopage (3% La) correspond à la limite de substitution de lanthane dans la matrice du ZnO, les ions ($La^{3+}$) tendent à se déplacer vers les joints de grains, ce qui enduit un retard de croissance des grains suivant l'axe c. Dans ces conditions, une relaxation de contraintes a été provoquée et les vallées et les crêtes commencent à disparaître (voir la figure 5.5 d, 2D et 3D) [11].

### 5.3. Caractérisations optiques

#### 5.3.1. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres de transmission optique des couches minces élaborées, enregistrés à la température ambiante dans la gamme de 300-1100 nm, sont représentés sur la figure 5.7. Il a été observé que la transmission moyenne est alternée entre 85% et 98% dans la gamme de visible avec l'augmentation de la concentration de lanthane. Nous distinguons clairement l'apparition des franges d'interférence de Fabry–Pérot [26] pour tous les échantillons qui est un phénomène dû à la planéité et l'homogénéité des surfaces.
Un accroissement rapide de la transmission, à des valeurs proches de 380 nm [27], a été observé pour tous les films minces. Cette valeur correspond à la limite d'absorption due à la transition électronique inter-bande. Au cours du dopage, le seuil d'absorption subit un shift dans le bleu, vers les petites longueurs d'onde (de 375 nm à 365 nm). Cette diminution est un signe de l'élargissement du gap optique d'une part, comme on peut le constater dans le paragraphe

suivant. Mais d'autre part, elle est aussi traduite par la présence des atomes La dans la matrice du ZnO.

On observe également que la transmission a subi une nette diminution au cours de dopage, dans la gamme [300-1100] nm. Cela est exprimé par la grande chute de la rugosité de la surface du revêtement comme décrit précédemment.

la réduction de diffusion lumineuse qui a été observée dans le cas de 4% La, est traduite par une augmentation de la transmission et une diminution de la taille des cristallites [28].

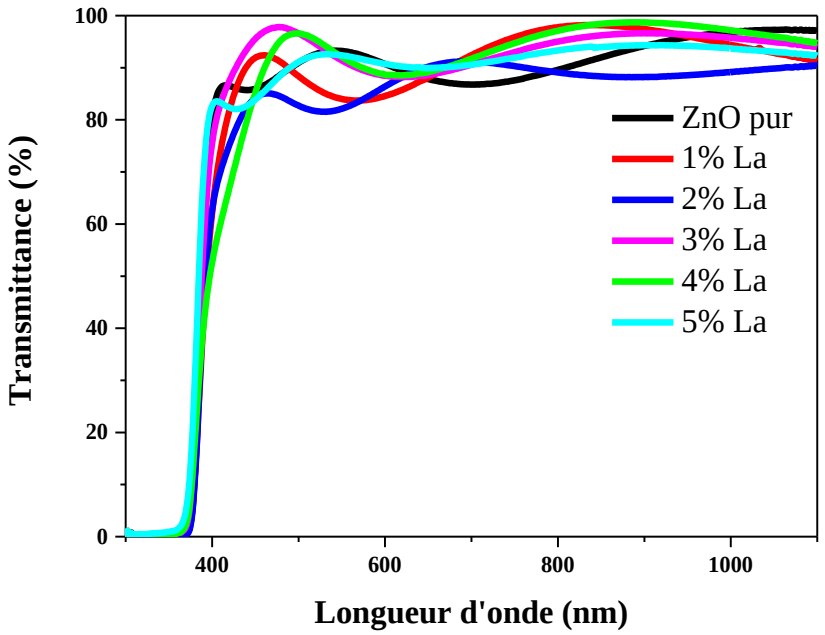



***Figure 5.7**. Spectres de transmission des films minces du ZnO pur et dopé La*

### 5.3.2. Calcul du gap optique

Selon le modèle de Ridley [29], basé sur le seuil de la bande d'absorption, les valeurs d'énergie du gap sont estimées à partir de la position du pic prédominant. Sur la figure 5.8 sont représentées les dérivées premières de la transmission optique en fonction de l'énergie des photons (hυ) : (dT/dE). On remarque que les valeurs du gap optique augmentent considérablement comme indiqué dans le tableau 5.3, de 3.212 eV pour la couche pure à 3.246 eV pour la couche dopée de 5% La.

Cependant, ces valeurs sont plus faibles que celles du ZnO massif (3.27 eV). Dans notre cas, la déformation du réseau cristallin, la modification de la structure électronique, la réduction de la taille moyenne des grains sont principalement les origines d'une augmentation dans la valeur du gap optique [30]. Cet élargissement est une conséquence directe de la mécanique quantique:

les niveaux électroniques sont confinés dans un puits de potentiel dont la taille est proche des longueurs d'onde typiques des électrons. En diminuant suffisamment la taille des particules de semi-conducteurs, le seuil d'absorption est décalé vers les plus hautes énergies, le gap devient plus large et la structure électronique est affectée[31].

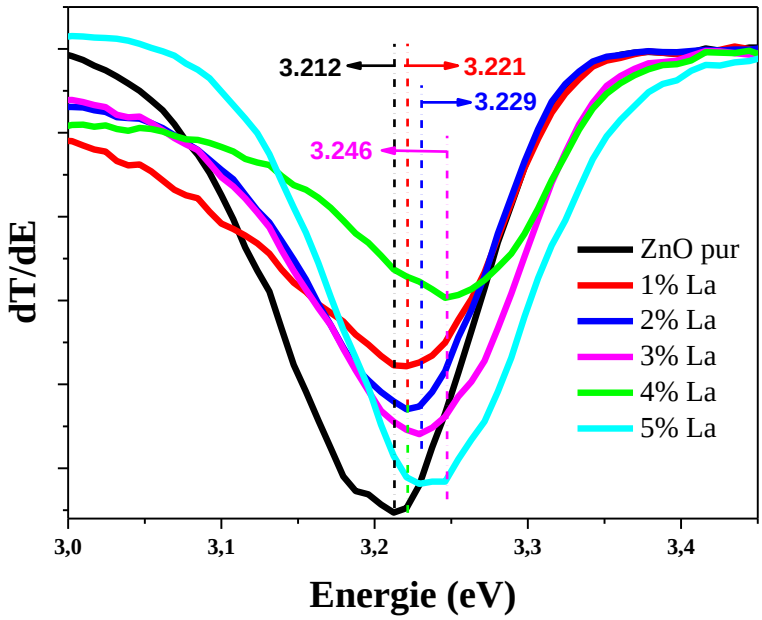



***Figure 5.8**. Valeurs du gap optique obtenues par la méthode de la dérivée (dT/dE).*

### 5.4. Caractérisation électrique

La méthode des quatre pointes a été adoptée pour la mesure des valeurs de résistivité (ρ) des couches du ZnO pur et dopé La. Les valeurs de la conductivité électrique sont présentées dans le tableau 5.3 et schématisées dans la figure 5.9. On peut voir que les films du ZnO dopé présentent une valeur de résistivité plus grande que celle du film du ZnO pur. Plus le taux de dopage augmente, plus les couches deviennent résistives. Ce comportement est justifié par le caractère donateur des électrons que possède le dopant (La). Comme il été bien reporté dans la littérature, les deux facteurs déterminant la conductivité des couches sont les défauts et les joints de grains [36]. Ces derniers sont en corrélation avec les tailles des cristallites : si ces tailles sont plus grandes qu'une valeur limite correspondant au libre parcours moyen de semi-conducteurs, les défauts de surface existants deviennent prépondérants et pour cela les valeurs de conductivité deviennent importantes. Par contre, dans le cas de plus petites cristallites, les joints de grains dominent et en conséquence les couches sont très résistives.

***Tableau 5.3**. Valeurs des paramètres optiques et électriques des couches minces du ZnO pur et dopé.*

| Echantillon | RMS(nm) | Eg (eV) | $E_U$ (meV) | Epaisseur (nm) | Résistivité ($\Omega.cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| ZnO pur | 6.374 | 3.212 | 74.44 | 303.034 | 335.140 |
| ZnO : La 1% | 3.415 | 3.221 | 79.92 | 222.360 | 5158.77 |
| ZnO : La 2% | 3.492 | 3.221 | 75.65 | 372.822 | 5272.98 |
| ZnO : La 3% | 6.857 | 3.229 | 78.86 | 292.656 | 5726.98 |
| ZnO : La 4% | 0.559 | 3.246 | 74.00 | 247.886 | 4142.51 |
| ZnO : La 5% | 0.593 | 3.246 | 69.93 | 315.173 | 4121,29 |

Dans notre cas, le dopage du ZnO par la terre rare (La) engendre une forte diminution de la taille des grains (de 15 à 9 nm) et qu'elles sont plus inférieures à la valeur du libre parcours moyen du ZnO (≈20 nm) [37], alors les couches deviennent très résistives (de 335.14 $\Omega.cm^{-1}$ à 5726.98 $\Omega.cm^{-1}$) (voir figure 5. 9) par l'effet de la collision des électrons aux joints des grains [10].

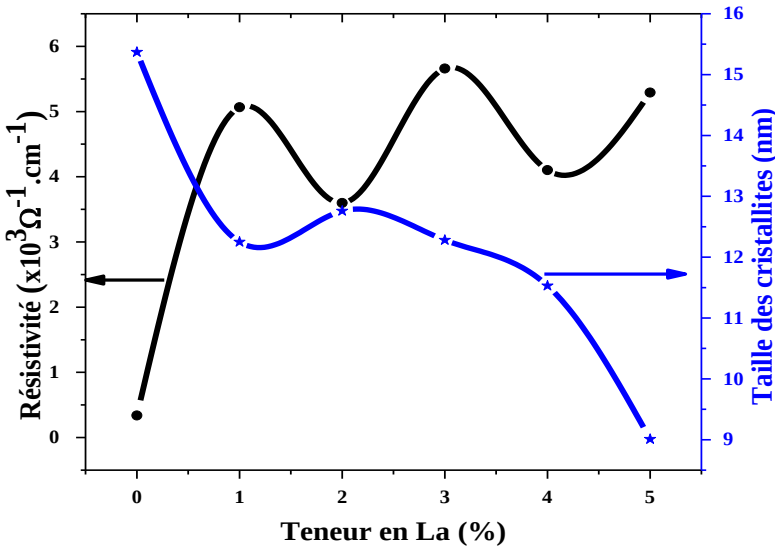



**Figure 5.9**. Variation de résistivité et de la taille des grains, des couches minces du ZnO dopées (0-5%)

### 5.5. Effet de dopage La sur l'orientation préférentielle (002) des films

L'effet de l'épaisseur sur l'orientation préférentielle suivant la direction (002) des couches minces du ZnO est fortement reportée dans la littérature. Plusieurs mécanismes ont été proposés et ils sont tous basés sur le mécanisme de croissance évolutionnaire et la minimisation de l'énergie de surface, tandis que le processus de croissance des couches minces de ZnO dopé, selon l'axe *c* est peu discuté. Un mécanisme hybride de croissance des couches minces du ZnO dopé au lanthane (La) a été proposé. Ce mécanisme est basé sur le processus d'auto-organisation, d'une part, ou par les interactions dipolaires, d'autre part.

En premier lieu, le dépôt du ZnO pur à 20 couches possède une très faible contrainte dans le réseau. Ces grains sont presque libres de toute contrainte et ils sont automatiquement orientés suivant la direction (002) qui possède, comme il a été reporté, la plus faible énergie de formation. Ce processus (qui a été bien schématisé sur la figure 5.10) est résumé comme suit :

- ✓ Les nanoparticules colloïdales de diamètre 10 nm sont, dans un premier temps, chauffées pour permettre l'évaporation les ligands à leur surface qui réduisent les énergies de surface.
- ✓ Dans un deuxième temps, les nanoparticules effectuent des rotations sur elles-mêmes pour aligner leurs facettes (111) qui correspondent à des surfaces polaires et instables.
- ✓ Les nanoparticules fusionnent ensuite pour former un nanocristal unique.

Ensuite, l'augmentation ultérieure du taux de dopage La intensifie énormément les interactions dipolaires qui sont souvent dues aux interactions anion-cation issues de la nature iono-covalente du ZnO: anisotropie de la forme de nanoparticule et à la présence de charges sur les faces des nanoparticules [38].Pour cela, des contraintes de compression importantes ont été générées. Par conséquent, une amélioration de l'orientation préférentielle suivant la direction (002 provenant des grandes interactions (particule\ substrat) a été bien observée pour l'échantillon dopé à 3 % at La. Au-delà de 3 % at. La, et à cause de la limite de solubilité du lanthane, les ions de dopant vont occuper les joints de grains et par conséquent, ils retardent la croissance des grains suivant la direction (002).

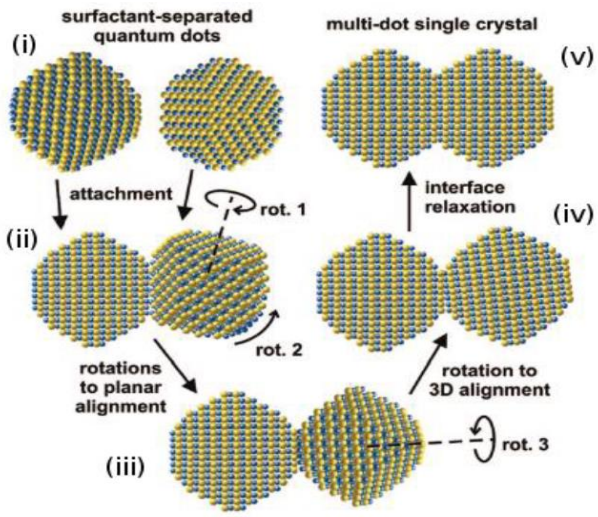



***Figure 5.10**. Représentation schématique du procédé de fusion: (i) collage dû à l'évaporation des ligands, (ii) rotations pour aligner les plans cristallins, (iii) rotations successives pour un alignement 3D complet, (iv) relaxations pour faire disparaître les défauts d'interface [39].*

**5.6. Références**

Tian, S., Zhang, Y., Zeng, D., Wang, H., Li, N., Xie, C., ... & Zhao, X. Surface doping of La ions into ZnO nanocrystals to lower the optimal working temperature for HCHO sensing properties. Physical Chemistry Chemical Physics 17.41 (2015): 27437-27445.

2. Das, Rupali, Naveen Khichar, and Santa Chawla. Dual mode luminescence in rare earth (Er 3+/Ho 3+) doped ZnO nanoparticles fabricated by inclusive co precipitation technique. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 26.9 (2015): 7174-7182.
3. Ilanchezhiyan, P., Kumar, G. M., Suresh, S., Kang, T. W., & Jayavel, R. A structural property study on the role of Sm ions in nano-textured Zn (1− x) Sm x O thin films for green emission." Journal of Materials Science: Materials in Electronics 24.8 (2013): 2796-2802.
4. Chawl, Santa, Monica Saroha, and R. K. Kotnala. White light emitting magnetic ZnO: Sm nanoparticles prepared by inclusive Co-precipitation synthesis. Electronic Materials Letters 10.1 (2014): 73-80.
5. Subramanian, M., Thakur, P., Gautam, S., Chae, K. H., Tanemura, M., Hihara, T., ... & Jayavel, R. Investigations on the structural, optical and electronic properties of Nd doped ZnO thin films. Journal of Physics D: Applied Physics 42.10 (2009): 105410.
6. Slassi, A., Naji, S., Benyoussef, A., Hamedoun, M., & El Kenz, A. On the transparent conducting oxide Al doped ZnO: first principles and Boltzmann equations study. Journal of alloys and compounds 605 (2014): 118-123.
7. Clark, S. J., Robertson, J., Lany, S., & Zunger, A, Intrinsic defects in ZnO calculated by screened exchange and hybrid density functionals. Physical Review B 81.11 (2010): 115311.
8. Ahsaine, H. A., Slassi, A., Naciri, Y., Chennah, A., Jaramillo-Páez, C., Anfar, Z., ... & Navío, J. A. Photo/electrocatalytic properties of nanocrystalline ZnO and La–doped ZnO: combined DFT fundamental semiconducting properties and experimental study." ChemistrySelect 3.27 (2018): 7778-7791.
9. Scherrer, Paul. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Kolloidchemie Ein Lehrbuch. Springer, Berlin, Heidelberg, 1912. 387-409.
10. Mrabet, C., Kamoun, O., Boukhachem, A., Amlouk, M., & Manoubi, T. Some physical investigations on hexagonal-shaped nanorods of lanthanum-doped ZnO. Journal of Alloys and Compounds 648 (2015): 826-837.

11. Maache, A., Chergui, A., Djouadi, D., Benhaoua, B., Chelouche, A., & Boudissa, M. "Effect of La doping on ZnO thin films physical properties: Correlation between strain and morphology." Optik 180 (2019): 1018-1026.
12. Manikandan, A., Manikandan, E., Meenatchi, B., Vadivel, S., Jaganathan, S. K., Ladchumananandasivam, R., ... & Aanand, J. S. Rare earth element (REE) lanthanum doped zinc oxide (La: ZnO) nanomaterials: synthesis structural optical and antibacterial studies. Journal of Alloys and Compounds 723 (2017): 1155-1161.
13. Yahia, I. S., Farag, A. A. M., Cavas, M., & Yakuphanoglu, F. Effects of stabilizer ratio on the optical constants and optical dispersion parameters of ZnO nano-fiber thin films. Superlattices and Microstructures 53 (2013): 63-75.
14. Gandhi, A. C., Yeoh, W. S., Wu, M. A., Liao, C. H., Chiu, D. Y., Yeh, W. L., & Huang, Y. L. New insights into the role of weak electron–phonon coupling in nanostructured zno thin films. Nanomaterials 8.8 (2018): 632.
15. Scamarcio, G., Spagnolo, V., Ventruti, G., Lugara, M., & Righini, G. C. Size dependence of electron—LO-phonon coupling in semiconductor nanocrystals. Physical Review B 53.16 (1996): R10489.
16. Ojha, A. K., Srivastava, M., Kumar, S., Hassanein, R., Singh, J., Singh, M. K., & Materny, A. Influence of crystal size on the electron–phonon coupling in ZnO nanocrystals investigated by Raman spectroscopy. Vibrational Spectroscopy 72 (2014): 90-96.
17. Kwon, S. Joon, Jae-Hwan Park, and Jae-Gwan Park. Wrinkling of a sol-gel-derived thin film. Physical Review E 71.1 (2005): 011604.
18. Chebil, Wided. Comparison of ZnO thin films on different substrates obtained by sol-gel process and deposited by spin-coating technique. Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP) 53.8 (2015): 521-529.
19. Soylu, M., and M. Coskun. Controlling the properties of ZnO thin films by varying precursor concentration. Journal of Alloys and Compounds 741 (2018): 957-968.
20. Tsay, C. Y., Fan, K. S., Wang, Y. W., Chang, C. J., Tseng, Y. K., & Lin, C. K. Transparent semiconductor zinc oxide thin films deposited on glass substrates by sol–gel process. Ceramics International 36.6 (2010): 1791-1795.
21. Li, J., D. Yang, and X. Zhu. Pretreating temperature controls on structural, morphological and optical properties of sol–gel ZnO thin films. Materials technology 33.3 (2018): 198-204.

22. Tsay, C. Y., Fan, K. S., Chen, S. H., & Tsai, C. H. Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol–gel method." Journal of Alloys and Compounds 495.1 (2010): 126-130.
23. Li, J., Zhu, X., Gu, P., Zhang, X., Li, X., Chen, Y., & Yang, D. Changes in the growth orientation, morphological and optical properties of sol-gel nanocrystalline ZnO thin films coated with different thickness. Materials Technology 34.2 (2019): 80-85.
24. Kaneva, N., Bojinova, A., Papazova, K., Dimitrov, D., Svinyarov, I., & Bogdanov, M. Effect of thickness on the photocatalytic properties of ZnO thin films." Bulg Chem Commun 47 (2015): 395-401.
25. Yilmaz, Mehmet, and Şakir Aydoğan. The effect of Pb doping on the characteristic properties of spin coated ZnO thin films: Wrinkle structures. Materials Science in Semiconductor Processing 40 (2015): 162-170.
26. Bodea, M. A., Sbarcea, G., Naik, G. V., Boltasseva, A., Klar, T. A., & Pedarnig, J. D. Negative permittivity of ZnO thin films prepared from aluminum and gallium doped ceramics via pulsed-laser deposition. Applied Physics A 110.4 (2013): 929-934.
27. Lee, G. H., Yamamoto, Y., Kourogi, M., & Ohtsu, M. Blue shift in room temperature photoluminescence from photo-chemical vapor deposited ZnO films. Thin Solid Films 386.1 (2001): 117-120.
28. Vai, A. T., Rashidi, N., Fang, Y., Kuznetsov, V. L., & Edwards, P. P.Contrasting the grain boundary-affected performance of zinc and indium oxide transparent conductors." Journal of Physics: Condensed Matter 28.22 (2016): 224003.
29. Ridley, Brian K. Quantum processes in semiconductors. Oxford university press, 2013.
30. Deng, S. H., Duan, M. Y., Xu, M., & He, L. Effect of La doping on the electronic structure and optical properties of ZnO." Physica B: Condensed Matter 406.11 (2011): 2314-2318.
31. He, H. Y., Huang, J. F., Fei, J., & Lu, J. La-doping content effect on the optical and electrical properties of La-doped ZnO thin films." Journal of Materials Science: Materials in Electronics 26.2 (2015): 1205-1211.
32. Dickey, D., and R. Brennan. Determination of diffusion characteristics using two-and four-point probe measurements. Solid State Technology 27 (1984): 125-132.
33. Malek, M. F., Mamat, M. H., Khusaimi, Z., Sahdan, M. Z., Musa, M. Z., Zainun, A. R., ... & Rusop, M. Sonicated sol–gel preparation of nanoparticulate ZnO thin films with

various deposition speeds: The highly preferred c-axis (0 0 2) orientation enhances the final properties." Journal of Alloys and Compounds 582 (2014): 12-21.

34. Ali, D., Butt, M. Z., Arif, B., Al-Sehemi, A. G., Al-Ghamdi, A. A., & Yakuphanoglu, F. Li induced enhancement in c-axis orientation and its effect on structural, optical, and electrical properties of ZnO thin films." Materials Research Express 4.2 (2017): 026405.
35. Swanepoel, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. Journal of Physics E: Scientific Instruments 16.12 (1983): 1214.
36. Pandiaraman, M., N. Soundararajan, and C. Vijayan. Effect of thickness on the optical band gap of silver telluride thin films. J. Ovonic Res 7 (2011): 21-27.
37. Baxter, Jason B., and Charles A. Schmuttenmaer. Conductivity of ZnO nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry B 110.50 (2006): 25229-25239.
38. Hapiuk, Dimitri. ZnO nanostructuré: étude expérimentale de l'auto-organisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon I, 2013.
39. Van Huis, M. A., Kunneman, L. T., Overgaag, K., Xu, Q., Pandraud, G., Zandbergen, H. W., & Vanmaekelbergh, D. Low-temperature nanocrystal unification through rotations and relaxations probed by in situ transmission electron microscopy." Nano letters 8.11 (2008): 3959-3963.

# Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, nous avons mené une étude axée sur l'oxyde de zinc sous forme couches minces dopées aux terres rares, avec comme objectif l'élaboration puis l'investigation de l'effet de dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques. L'objectif principal était d'optimiser les paramètres expérimentaux pour avoir des films du ZnO dopées au Lanthane (La), orientés uni directionnellement suivant la direction (002), par la méthode dip coating, cette configuration est la clé ultime des potentiels applications des couches minces ZnO. Les paramètres de dépôt selon le procédé d'immersion, ont été choisis sur la base des travaux qui ont été déjà faits, seulement l'épaisseur de la couche ainsi que le taux de dopage que nous avons extraire de la manipulation lui-même.

C'est la raison pour laquelle nous avons fabriqué deux séries d'échantillons en faisant varier le nombre d'immersion pour les couches non dopées d'une part, ou le taux de dopage d'autre part.. La bonne compréhension de l'impact de ces deux facteurs sur les propriétés du ZnO a nécessité l'utilisation d'un ensemble de techniques de caractérisation à savoir: la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie de Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la spectrophotométrie UV-visible et la mesure électrique a quatre pointes.

L'étude structurale des films par DRX révèle que nos films sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite et une orientation préférentielle unidirectionnelle, suivant la direction [002]. L'analyse par DRX indique clairement que le dopant est incorporé dans le réseau de ZnO sans qu'aucune ségrégation de phases n'ait lieu dans ces films. L'étude des tailles de grains en surface (réalisée par MEB) a montré qu'ils sont de taille nanométrique et que leurs tailles diminuent avec le dopage par Lanthane (La). Les analyses spectroscopiques de Raman ont prouvé la très bonne texturation des films, par la présence de deux pics intenses, dominants et corresponds aux modes de vibration, longitudinaux $A_1$ (LO) et son $2^{eme}$ ordre $A_1$ (2LO)

La caractérisation optique des couches élaborées révèle une bonne transparence dans le visible (de 85% à 95%) avec le nombre des dépôts, une amélioration légère de la transmission des couches dopées (de 85% à 98%) avec une chute brutale de l'absorption à 380 nm. L'effet de dopage sur l'énergie du gap des films de ZnO se manifeste par une augmentation (de 3.212 eV

a 3.246 eV) en fonction de la concentration du dopant, ce qui peut être dû au confinement quantique dans la matrice de ZnO.

Les images (MEB) révèlent que les couches sont composées d'un réseau de rides dues aux contraintes résultantes, sous forme des microtiges reparties sur leurs surfaces. Leurs densités augmentent mais leurs diamètres diminuent. Mais les images (AFM) ont confirment les résultats de DRX, elles montrent une croissance verticale et préférentielle des grains suivant la direction (002), aussi que les couches sont constituées des grains répartis dans une structure mixte ondulée, contenant des vallées et des crêtes, avec une valeur RMS entre 6.37 nm et 0.539 nm.

Les mesures des résistivités (quatre pointes) des couches dopées exorbitent un caractère résistif (de 335.14 $\Omega.cm^{-1}$ à 5726.98 $\Omega.cm^{-1}$), due de la collision des électrons dans les joints de grains.

A cause des excellentes propriétés des films synthétisées, notamment des couches de 20 dépôts et de dopage 3 : la mono-orientation (002), taille réduite des cristallites et la haute transparence, elles peuvent utilisées comme : fenêtre optique dans les cellules voltaïques, des substrats polarisateurs pour applications photo-catalytiques, capteur de gaz, extraction des métaux lourds (dépollution des eaux) ou dans des applications antibactériennes.

Face à la faible solubilité de terre rare (La) dans la matrice du zinc et en termes de perspectives, des efforts doivent être faits pour capter le maximum des ions du dopant. Il est possible de dire qu'une suite à ce travail est nécessaire et un co-dopage est alors indispensable

**Résumé** : Le but de ce travail est l'élaboration des couches minces du ZnO purs et dopées ( 1-5) % au Lanthane (La) sur des substrats en verre, par la technique d'immersion (dip coating) d'une part, et l'étude de l'effet de nombre d'immersions ainsi que l'effet de dopage sur les propriétés : structurales, morphologiques, électriques et optiques des couches élaborées. D'abord, la caractérisation (DRX) des couches pures montre qu'ils sont poly cristallines, de structure wurtzite Hexagonale, dont les couches épaisses montrent les meilleures textures suivant l'axe (002). Ensuite, les spectres Raman ont confirmé les bons résultats de DRX, tandis que les spectres UV-visible montrent une bonne transparence (85% - 95%) dans le visible avec un gap optique entre 3.233 eV et 3.259 eV. Mais pour les couches dopées, les diffractogrammes (DRX) ont montrés une structure hexagonale, des grains orientés préférentiellement suivant la direction (002), et soumises à des contraintes considérables de compression (jusqu'à -3.65 GPa) sert à réduire leurs tailles cristallines (de 15.47 nm à 9.01 nm). Cependant, les images (MEB) révèlent que les couches sont composées d'un réseau de rides dues aux contraintes résultantes, sous forme des micro-tiges reparties sur leurs surfaces. Leurs densités augmentent mais leurs diamètres diminuent. Les images (AFM) ont confirment les résultats de DRX, elles montrent une croissance verticale et préférentielle des grains suivant la direction (002), aussi que les couches de ZnO pure sont constituées des grains répartis dans une structure mixte ondulée, contenant des vallées et des crêtes, avec une valeur RMS entre 6.37 nm et 0.539 nm. Mais l'analyse (UV-visible) des couches préparées, montre une grande transparence (85%-98%) dans le visible avec un gap optique altéré (de 3.212 eV a 3.246 eV).les mesures électriques exorbitent un caractère résistif, due de la collision des électrons dans les joints de grains. A cause des excellentes propriétés des films synthétisées : la mono-orientation (002), taille réduite des cristallites et la haute transparence, elles peuvent utilisées comme : fenêtre optique dans les cellules voltaïques, des substrats polarisateurs pour applications photo-catalytiques, capteur de gaz, extraction des métaux lourds (dépollution des eaux) ou dans des applications antibactériennes

**Mots-Clés** : ZnO, dopage, Immersion, La, morphologie

**Abstract**: the aim of this work is to elaborate pure, and La doped (1-5) % ZnO thin films on glass substrates, by dip coating on the hand, and to study the effect of dipping number as well as the effect of doping on their: structural, morphological, electrical and optical properties in other hand. Firstly, X-ray diffraction (XRD) show that samples are polycrystalline with Hexagonal wurtzite structure, preferential orientation with respect to (002) axis and a little improved in crystallite grain size. These excellent properties were proved by Raman spectroscopy. While (Uv – visible) analysis show that the non-doped prepared films were high transparent (85%-95%) in visible with altered band gap energy (from 3.233 eV to 3.259 eV). But, for the doped films, X-ray diffraction (XRD ) show that samples are polycrystalline with Hexagonal wurtzite ZnO structure and preferential grown with respect to (002) orientation submitted to important compressive stress (until -3.65 GPa) that induce a decrease in crystallites size (from 15.47 nm to 9.01 nm). While, the Scanning Electron Microscopy (SEM) images reveal that films composed of wrinkling network produced by those stress, formed by micro-rods branched at their ends and distant on the entire surface. Their densities enhanced, however their sizes were diminish with increase of doping level. While Atomic Force Microscopy (AFM) images (2D and 3D) reinforce XRD results. Therefore films exhibiting vertical growth with respect to (002) orientation, also thin films show wave form, formed by mixed valleys and ridges with a significant roughness (RMS from 6.857 to 0.539 nm). However, (Uv – visible) analysis show that the -doped prepared films were high transparent (85%-98%) in visible with altered band gap energy (from 3.212 eV to 3.246 eV). electrical measurements exhibit a resistive trend due to electrons collision in crystalline grain boundaries. Due to the excellent properties of synthesized films as single (002) orientation, reduced crystallites size and high

transparency, it can served as: optique windows in solar cells or polarized substrates in photocatalyse, gas sensing, and heavy metals removal from water rather than inhibited films in antibacterial applications.

**Keywords**: ZnO, La, doping, dip coating, morphology

**ملخص :**الهدف من هذا العمل هو ترسيب شرائح رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) النقي و كذلك المطعم % (1-5 ) باللانثانيوم على الزجاج ، بواسطة تقنية الغمر(dip coating) من جهة ، ثم دراسة تأثيرعدد الغمرات و كذا التطعيم على الخصائص البنيوية، المورفولوجية، الكهربائية و الضوئية للشرائح المحضرة من جهة أخرى. بين التحليل بواسطة جهازانعراج الأشعة السينية (DRX) للشرائح النقية أنها متعددة التبلور، ذات بنية سداسية و نمو تفضيلي وفق اتجاه سائد (002) مع تحسن طفيف في حجم بلوراتها مع زيادة عدد الغمرات. هذه الخصائص الممتازة تم تأكيدها بواسطة مطيافية Raman ، بينما أظهر تحليل طيف الأشعة البنفسجية و المرئية (Uv-visible) أن الشرائح المحضرة ذات شفافية عالية (85%-95%) في المجال المرئي مع فجوة طاقة ضوئية تتراوح بين 3.233 eV و 3.259 eV. أما بالنسبة للشرائح المطعمة فإن تحليل انعراج الأشعة السينية (DRX) أظهر أنها أيضا ذات بنية سداسية و نمو تفضيلي وفق اتجاه سائد (002)، تخضع لإجهاد انضغاط معتبر-(3.65 GPa) مما أدى إلى تناقص كبير في أبعاد حبيباتها البلورية (بين 15.47 nm و9.01 nm) ، في حين أن صور المجهر الالكتروني الماسح بينت أن الشرائح متكونة من شبكة تجاعيد ناتجة عن ذلك الاجهاد، على شكل عصي بنهايات دقيقة منتشرة على سطحها، تتزايد كثافتها مع تزايد نسبة التطعيم في حين أن حجمها يتضاءل. أما صورمجهر القوى الذرية ( ثنائية و ثلاثية الأبعاد) فقد دعمت نتائج تحليل الأشعة السينية، حيث أظهرت أن الشرائح قد نمت نموا شاقوليا وفق المتجه (002) ، كما أن سطح الشرائح النقية يظهر تموجات تشكلت من تزاوج بين ذروات و وديان بخشونة تتراوح بين 6.857nm و 0.539 nm ، بينما أظهر تحليل طيف الأشعة البنفسجية و المرئية (Uv- visible) للشرائح المحضرة أنها ذات شفافية عالية (85%-98%) في المجال المرئي مع فجوة طاقة ضوئية تتراوح بين 3.212 eV و 3.246 eV، تتناسب طرديا مع حجم الحبيبات البلورية ، كما يبدوانحراف في حد الامتصاص نحو مستويات طاقة أدنى و يفسر ذلك بظاهرة الاحتباس الكمي، في حين أن القياسات الكهربائية أوضحت أن الشرائح ذات مقاومة عالية $\Omega.cm^{-1}$ (335.14 - 5726.98)، تتناسب عكسيا مع حجم البلورات، كما تفسر بظاهرة تصادم الإلكترونات في الفراغات البينية للحبيبات البلورية. نظرا للخصائص الممتازة للشرائح المصنوعة : نمو موحد وفق الإتجاه (002)، تضاؤل كبير في أبعاد بلوراتها و شفافيتها الكبيرة. فإنه يمكن استعمالها كنافذة ضوئية في الخلايا الضوئية أوكسطوح للتحسس الضوئي أولتحسس الغازات أوتنقية الماء من المعادن الثقيلة، فضلا عن أستعمالها كشرائح مثبطة للبكتيريا.

**الكلمات المفاتيح**: أكسيد الزنك (ZnO)،اللانثانيوم (La)، تقنية الغمر(dip coating) ، الخواص المورفولوجية