

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF 1
UFAS 1 (ALGERIE)

THESE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat En Science

Option : Optique et Mécanique de Précision

Par:

Mr. NOURI Abdelhak

THÈME:

*Elaboration et caractérisation de nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO) par
électrodéposition : application aux photoluminescences.*

Soutenu le 29 Juillet 2021 devant le jury d'examen composée de:

Président :	BELKHIR Nabil	Prof	Université de Sétif 1
Rapporteur :	BENIAICHE Abdelkrim	Prof	Université de Sétif 1
Co-Rapporteur :	AZIZI Amor	Prof	Université de Sétif 1
Examineur :	BOUARISSA Nadir	Prof	Université de M'Sila
Examineur :	BENTHABET Abdelouahab	Prof	Université de BBA
Examineur :	BOUCHERIT Sebti	MCA	Université de Guelma

Remerciements

Je remercie ALLAH, le Tout-Puissant, de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je remercie tout particulièrement, le Professeur **BENIAICHE Abdelkrim**, directeur de thèse, Recteur de l'université Ferhat Abbes Sétif-1, d'avoir dirigé le présent travail. Je le remercie pour son aide, son soutien, ses conseils et ses valeurs humaines qui marqueront pour toujours ma carrière scientifique. Pour ses fructueuses remarques, ses encouragements, qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je remercie également, le Professeur **AZIZI Amor**, co-directeur de thèse, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire d'électrochimie de l'université Ferhat Abbes Sétif-1. Je le remercie pour son aide scientifique et les discussions fructueuses et ses conseils.

J'exprime toute ma gratitude, à Pr. **BERNABÉ Mari Soucase**, Professeur de l'université polytechnique de valencia-Espagne. C'est grâce à lui, que j'ai eu l'occasion d'entrer dans une ambiance scientifique de très haut niveau, de rencontrer et de collaborer avec des personnalités importantes de la physique des matériaux.

Je remercie également Pr. **BELKHIR Nabil**, Professeur à l'institut d'optique et mécanique de précision, pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire d'être président de jury de la présente thèse.

J'exprime aussi, mes profondes gratitudees à l'ensemble des membres de jury qui ont bien accepté d'en faire partie. Pr. **BOUARISSA Nadir**, Professeur à l'université de M'sila, Pr. **BENTHABET Abdelouahab**, Professeur à l'université de bordj bouariridj et **Dr. BOUCHERIT Sebti** Professeur à l'université de Guelma, je leurs suis reconnaissant d'avoir examiné mon travail.

Je remercie aussi chaleureusement, Pr. **GUESSAS Hocine**, Professeur à l'institut d'optique et mécanique de précision, qui indirectement a été un soutien moral déterminant dans l'accomplissement, la correction et la mise en forme de la thèse.

Mes vifs remerciements sont également adresser à ma femme **DEKHIL Djohra**, pour son aide à la finalisation et la mise en forme de la thèse.

Je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la mise au point de ce travail.

Enfin, mes plus vifs remerciements vont également à ma famille qui m'a toujours aidée et soutenue, spécialement mes parents, ainsi qu'à tous mes amis.

Table des matières :

	Remerciement	i
	Table des matières	ii
	Liste des figures	iii
	Liste des tableaux	iv
	Introduction générale	1
I	Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc	
I.1	Introduction	4
I.2	Généralité sur l'oxyde de zinc	4
I.2.1	Structure et propriétés du ZnO	4
I.2.1.1	Propriétés structurales	4
I.2.1.1.1	La phase B4 (Wurtzite)	5
I.2.1.1.2	La phase blende	6
I.2.1.2	Propriétés optiques et luminescences	6
I.2.1.2.1	Propriétés optiques	6
I.2.1.2.2	Propriétés luminescences	7
I.2.1.3	Propriétés électriques	7
I.2.1.4	Propriétés chimiques et catalytiques	8
I.2.1.5	Propriétés électromécaniques de ZnO	8
I.3	L'oxyde de zinc dopé	9
I.3.1	ZnO dopé aux métaux de transition	9
I.3.1.1	ZnO dopé à l'indium Id	9
I.3.1.2	ZnO dopé à l'Aluminium Al	9
I.3.1.3	ZnO dopé au cuivre Cu	10
I.3.2	ZnO dopé aux terres rares	10
I.3.2.1	L'Erbium	10
I.3.2.2	L'Europium	10
I.3.2.3	Le Terbium	11
I.3.2.4	Ytterbium	11
I.4	Applications	11
I.4.1	Cellules photovoltaïques	11
I.4.2	Dispositifs électroluminescents	12
I.4.3	Piézoélectricité	13
I.4.4	Capteurs de gaz	13
I.4.5	Spintronique	14
I.4.6	Biocapteur	14
I.5	Conclusion	14
II	Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces	
II.1	Introduction	16
II.2	Définition d'une couche mince	16
II.3	Les méthodes de dépôts des couches minces	16
II.3.1	Les méthodes de dépôts des couches minces par voie liquide	17
II.3.1.1	Méthode sol-gel	17
II.3.1.1.1	Les méthodes de dépôts	17
II.3.1.1.2	Avantages de la méthode sol-gel	20
II.3.1.1.3	Inconvénients de la méthode sol-gel	20
II.3.1.2	Méthode électrochimique	20
II.3.2	Les méthodes de dépôt des couches minces par voie vapeur	20

II.3.2.1	CVD (chemical vapor deposition)	20
II.3.2.2	PVD (physical vapor deposition)	21
II.4	Caractérisation des couches minces	21
II.4.1	Caractérisation morphologique	22
II.4.1.1	Microscope électronique à balayage MEB	22
II.4.1.2	Microscope à force atomique (AFM)	24
II.4.1.2.1	Principe de l'AFM	24
II.4.1.2.2	Les modes de fonctionnement de l'AFM	25
II.4.2	Caractérisation structurale	26
II.4.2.1	Analyse par diffraction de rayon X (DRX)	26
II.4.2.1.1	Déterminatin de la distance interréticulaire	27
II.4.2.1.2	Détermination de la taille des grains	28
II.4.2.1.3	Détermination du coefficient de texture	28
II.4.2.1.4	Détermination des contraintes	29
II.4.3	Spectroscopie UV-Vis	29
II.4.3.1	Détermination de l'indice de réfraction de la couche mince ZnO	30
II.4.3.2	Détermination de l'épaisseur de la couche	32
II.4.3.3	Détermination du gap optique.....	33
II.4.4	Spectroscopie photoluminescence	34
II.5	Conclusion	35
III	Chapitre III : Photoluminescence de ZnO	
III.1	Introduction	36
III.2	Les composantes du spectre du ZnO	36
III.2.1	Le bord de bande	37
III.2.2	La recombinaison d'exciton libre	37
III.2.3	Les recombinaisons d'excitons liés	40
III.3	La luminescence visible	43
III.4	L'oxyde de zinc dopé à l'euporium et au terbium	44
III.5	Mécanisme de transfert d'énergie entre les deux dopants	45
III.6	Conclusion.....	46
IV	Chapitre IV : Résultats & discussions	
IV.1	Introduction	47
IV.2	Elaboration des couches minces de ZnO	47
IV.2.1	Choix et préparation des substrats	47
IV.2.2	Elaboration des nanostructures de ZnO par la méthode électrochimique	49
IV.2.2.1	Description du montage	49
IV.2.2.2	Etude du comportement électrochimique du ZnO sur l'ITO	50
IV.3	Effet du potentiel de dépôt	51
IV.3.1	Materiels et appareillages	51
IV.3.2	Résultats et discussion	51
IV.3.2.1	Propriétés électrochimiques	51
IV.3.2.1.1	Voltamétrie cyclique	51
IV.3.2.1.2	Chronoampérométrie	52
IV.3.2.2	Propriétés structurales	53
IV.3.2.2.1	La taille des cristallites	54
IV.3.2.2.2	Coefficient de texture	55
IV.3.2.3	Propriétés morphologique	56
IV.3.2.4	Caractérisations optiques	58
IV.3.2.4.1	Indice de réfraction	58

IV.3.2.4.2	L'épaisseur des couches de ZnO	59
IV.3.2.4.3	Gap optique	59
IV.4	Effet de la température du bain électrochimique	60
IV.4.1	Matériels et appareillages	60
IV.4.2	Résultats et discussions	60
IV.4.2.1	Caractérisations structurales	60
IV.4.2.2	Caractérisations morphologiques (AFM)	61
IV.4.2.3	Caractérisations optiques (Spectroscopie UV-Visible)	62
IV.5	Elaboration des nanostructures de ZnO dopées d'euporium	64
IV.5.1	Matériels et appareillages	64
IV.5.2	Résultats et discussion	64
IV.5.2.1	Caractérisation structurales	64
IV.5.2.2	Caractérisations morphologiques (MEB)	66
IV.5.2.3	Caractérisations optiques (Photoluminescence PL)	68
IV.6	Etude de nucléation et croissance des nanostructures de ZnO	73
IV.6.1	Matériels et appareillages	73
IV.6.2	Résultats et discussions	73
IV.6.2.1	Chronoampérométrie	73
IV.6.2.2	Etude du mode de nucléation	74
IV.6.2.3	Caractérisation structurale (DRX)	76
IV.6.2.3.1	Les contraintes	78
IV.6.2.3.2	La taille des cristallites.....	78
IV.6.2.3.3	La distance interréticulaire	78
IV.6.2.4	Caractérisation morphologique (AFM)	79
IV.6.2.5	Caractérisation optique	82
IV.6.2.5.1	Spectroscopie UV-Vis	82
IV.6.2.5.2	L'énergie de gap	83
IV.7	Elaboration des nanostructures de ZnO dopés d'Erbium par voie Sol-Gel.....	84
IV.7.1	Préparation de la solution	84
IV.7.2	Elaboration des échantillons	85
IV.7.3	Résultats et discussions	87
IV.7.3.1	Caractérisations structurales	87
IV.7.3.2	Caractérisation morphologique (AFM)	90
IV.7.3.3	Caractérisation optique	92
IV.7.3.3.1	Spectrophotomètre UV-Vis	92
IV.7.3.3.2	Photoluminescence	95
IV.8	Conclusion	96
	Conclusion générale	97
	Bibliographies.....	99

Liste des figures :

Fig I.1 :	Structure cristalline de l'oxyde de zinc	5
Fig I.2 :	La structure würtzite	6
Fig II.1 :	Organigramme des étapes successives d'une synthèse Sol-Gel.....	17
Fig II.2 :	Dépôt de couches minces par dip-coating	18
Fig II.3 :	Les quatre étapes de dépôt par centrifugation	19
Fig II.4 :	Dépôt de couches minces par l'aérosol-gel	19
Fig II.5 :	Description générale des techniques de caractérisation	22
Fig II.6 :	Principe du microscope électronique à balayage	23
Fig II.7 :	Représentation de la poire d'interaction électrons primaires / échantillon	24
Fig II.8 :	Schéma de principe du microscope AFM montrant la détection de la déflexion du levier par faisceau laser réfléchi vers un détecteur.....	25
Fig II.9 :	Schéma de principe du diffractomètre des rayons X en mode $\theta - 2\theta$..	27
Fig II.10 :	Schéma de principe du spectrophotomètre UV-Vis	29
Fig II.11 :	Schéma représentatif de la lumière réfléchi et transmise par une couche mince	30
Fig II.12 :	Variation transmittance en fonction de la longueur de la d'onde du film du ZnO préparé par sol-gel.....	32
Fig II.13 :	Détermination du gap optique d'une couche mince de ZnO déduite par la relation de Tauc	34
Fig II.14 :	Principe de la photoluminescence	35
Fig III.1 :	Spectre Photoluminescence d'un échantillon de ZnO monocristallin ...	37
Fig III.2 :	Structure de bande du ZnO	38
Fig III.3 :	Zoom sur la région excitonique libre d'un spectre de photoluminescence à 10K d'un substrat de ZnO	39
Fig III.4 :	Spectre d'une homoépitaxie de ZnO	40
Fig III.5 :	Spectre de PL d'un échantillon monocristallin de ZnO	41
Fig III.6 :	Schéma de l'énergie des différentes transitions excitoniques observées dans le ZnO	43
Fig III.7 :	Diagramme énergétique de l'ion Tb^{3+} avec les différentes transitions possibles	45
Fig III.8 :	Illustration du mécanisme de transfert d'énergie entre l'ion Tb^{+3} et l'ion Eu^{+3}	46
Fig IV.1 :	Dispositif expérimental	50
Fig IV.2 :	Voltampérogramme cyclique d'un substrat d'ITO plongé dans une solution contenant 1M de KNO_3 + 0.1M de $Zn(NO_3)_2$ à une vitesse de balayage $v_b=20mV/s$	52
Fig IV.3 :	Chronoamperogramme lors de la déposition de ZnO sur l'ITO à différents potentiels appliqués pendant 60s et T : 70°C	53
Fig IV.4 :	Diffractogrammes DRX des couches de ZnO obtenus à différents potentiels de déposition et à T : 70°C	54
Fig IV.5 :	Variation de la taille des cristallites, et la largeur à mi-hauteur en fonction de potentiel de dépôt	55
Fig IV.6 :	Variation du coefficient de texture en fonction du potentiel de dépôt ..	55
Fig IV.7 :	Micrographie en 2D et 3D par microscope à force atomique, des différents films de ZnO élaborés par électrodéposition	57

Fig IV.8 :	Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des couches élaborées par électrodéposition	58
Fig IV.9 :	Diffractogrammes DRX des couches minces de ZnO réalisées par électrodéposition	61
FigIV.10 :	Images AFM 2D des nanostructures de ZnO déposées à différentes températures (potentiel de dépôt -0.9V)	63
FigIV.11 :	Spectres de transmission de ZnO obtenus par électrodéposition à différentes températures	63
FigIV.12 :	Les diagrammes de diffraction des rayons X de ZnO: Eu déposés sur un substrat ITO avec différentes concentrations d'Eu (0,5%, 1,5%, 2,5%)	65
FigIV.13 :	Images MEB de ZnO, (a) ZnO pur, et de ZnO dopé d'euporium ; (b) 0,5% Eu, (c) 1,5% Eu, (d) 2,5% Eu	67
FigIV.14 :	Spectres EDX pour: a) ZnO pur, b) ZnO: 0,5% Eu, c) ZnO: 1,5% Eu, d) ZnO: 2,5% Eu	68
FigIV.15 :	Spectres d'émission de photoluminescence (PL) à température ambiante du ZnO non dopé et du ZnO dopé à différentes concentrations d'Eu (0,5%, 1,5% et 2.5%)	70
FigIV.16 :	Courbe du rapport asymétrique R en fonction de la concentration en Eu (x est la concentration de l'euporium)	71
FigIV.17 :	Schéma du mécanisme d'excitation et d'émission dans la matrice de ZnO dopé d'euporium	72
FigIV.18 :	Courbe chronoampérométrique obtenue pendant l'électrodéposition de ZnO pour une durée de 720 s, Le potentiel de dépôt est fixé à -0.9 V et T= 65 °C	74
FigIV.19 :	Comparaison du mode de nucléation avec les modèles théoriques de nucléation 3D sur différents substrats (a-ITO, b- FTO, c- Molybdène, d- Titane)	75
FigIV.20 :	Diffractogrammes des couches de ZnO électrodéposées sur différents substrats a) ITO, b) FTO, c) Molybdène et d) Ti	77
FigIV.21 :	Images AFM (2D et 3D) des couches de ZnO électrodéposées sur différents substrats (a- ITO, b- FTO, c- Molybdène, d- Ti)	81
FigIV.22 :	Spectres de transmittance des couches minces de ZnO sur substrats a) FTO, b) ITO	82
FigIV.23 :	Courbes de Tauc pour différentes substrats. a- ITO, b- FTO	84
FigIV.24 :	Couche mince de ZnO déposée sur substrat d'ITO après recuit	86
FigIV.25 :	Diffractogrammes de DRX des couches de ZnO pur et ZnO dopés d'erbium (1%,2%, 3%) Er	87
FigIV.26 :	Courbes des contraintes suivant l'axe a et l'axe c	89
FigIV.27 :	Variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration d'Er	89
FigIV.28 :	Variation de l'intensité en fonction du taux de dopage	90
FigIV.29 :	Images (AFM2D et 3D) des nanostructures de ZnO non dopées et dopées à différents taux d'Er	91
FigIV.30 :	Variation de la rugosité des nanostructures de ZnO non dopées et dopées à différents taux d'Er	92
FigIV.31 :	Les courbes de transmittances en fonction de la longueur d'onde (0%,	

	1%Er, 2%Er et 3%Er)	93
FigIV.32 :	Gap optique des différents échantillons de ZnO dopés d'Erbium (1%, 2%, 3%)	94
FigIV.33 :	Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage Er(%)	94
FigIV.34 :	Spectres de photoluminescence de ZnO dopés à différents taux de dopage d'Er	95

Liste des tableaux :

Tableau III.1 :	Différence d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de valence	38
Tableau III.2 :	Les principales recombinaisons excitoniques liées dans ZnO	42
Tableau IV.1 :	La rugosité moyenne des films d'oxyde de zinc en fonction des potentiels de dépôt	57
Tableau IV.2 :	Les valeurs de l'indice de réfraction des différents films en fonction du potentiel de dépôt	59
Tableau IV.3 :	les valeurs de l'épaisseur des différents films en fonction du potentiel de dépôt	59
Tableau IV.4 :	Gap optique des différents films en fonction du potentiel de dépôt	60
Tableau IV.5 :	Les valeurs de la taille des grains et la largeur mi-hauteur (effet de température)	61
Tableau IV.6 :	Les valeurs de la transmittance et l'énergie de gap des différents films en fonction de la température de dépôt	64
Tableau IV.7 :	Effet de la concentration de l'Eu sur les propriétés des nanostructures et de la photoluminescence de ZnO dopées par Eu	66
Tableau IV.8 :	Paramètres de la structure cristalline du ZnO	79
Tableau IV.9 :	Rugosité (RMS) des couches minces de ZnO déposées sur différents substrats	80
Tableau IV.10 :	Les valeurs de la transmittance et l'énergie de gap des films de ZnO déposés sur les substrats (FTO, ITO)	83
Tableau IV.11 :	Masses et volumes des produits utilisés pour la préparation des solutions	96
Tableau IV.12 :	Les paramètres de maille et contraintes des nanostructures de ZnO pur et dopé d'Erbium	88
Tableau IV.13 :	Energie de Gap du ZnO dopé en fonction du taux de dopage d'Er(%)	94

Introduction générale

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherches se sont intéressées aux nanomatériaux, et ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications en optique, biologie, médecine... [1].

Le nano monde, c'est-à-dire le monde des nanosciences et des nanotechnologies, vise à élaborer de nouveaux matériaux nanostructurés et des composants toujours plus petits. Il peut être défini comme étant l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm).

Ce monde, dont les portes s'ouvrent à notre exploration nous promet des produits plus petits, plus légers, moins chers. Il nous propose des ordinateurs plus performants, des traitements médicaux plus efficaces, un environnement plus propre. La maîtrise des nanotechnologies constitue un enjeu majeur pour l'industrie de demain.

Ainsi dès maintenant, l'homme est réduit à manipuler des objets d'échelles restreintes, il devient donc primordial d'étudier les caractéristiques nanoscopiques. L'organisation de certains matériaux à l'échelle nanométrique leur permet d'avoir diverses propriétés : optiques, mécaniques, chimiques ou autres [2].

L'étude des propriétés physiques des matériaux de tailles nanométriques ou nanostructurés, présente un grand intérêt pour la communauté scientifique et industrielle. En effet, lorsque l'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées. La synthèse des micro et nanosystèmes est également un enjeu majeur au niveau industriel, où, la course à la miniaturisation des systèmes fait rage [3].

Des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces des oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO). Les TCO sont transparents dans la région du visible grâce à leurs gaps énergétiques supérieurs à 3 eV et leurs conductivités se rapprochent fortement de celle du métal quand ils sont dopés [4].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de cette grande famille des TCO. Dans cet objectif, notre choix s'est porté sur les nanostructures de l'oxyde de zinc (ZnO). Cet oxyde présente une importante largeur de bande interdite (3,3 eV) [5] qui le propulse à être un bon candidat pour diverses applications en photonique et en optoélectronique. De plus, les propriétés du ZnO peuvent être contrôlées et améliorées par les différents paramètres de déposition et également par un choix judicieux d'un élément dopant. Plusieurs éléments ont été utilisés comme agent dopant tels que: l'Al, Ga, In, Ag, Eu, Er [4].

Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration de matériaux micro ou nanostructures des TCO, on peut citer la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition). Ces méthodes sont les plus utilisées et sont très au point, mais, elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Il existe d'autres méthodes d'élaboration moins onéreuses et plus accessibles, notamment, l'électrodéposition et la synthèse sol-gel [6].

La synthèse par voie électrochimique et sol gel ont été choisies dans notre étude, car, elles sont peu onéreuses, simples à mettre en œuvre et conduisent à la formation de matériaux de haute qualité.

En effet, les objectifs de ce travail sont la synthèse, l'élaboration et la caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc par voie électrochimique et sol-gel sur différents substrats. En outre, l'étude du mode de nucléation et de croissance des nanostructures du ZnO par la technique des courants de transition basée sur le modèle théorique de Sharifkar et Hills [7]. De plus, l'étude de l'émission photoluminescence (PL) du ZnO dans le visible, ainsi que l'influence de la température du bain électrochimique et la morphologie des nanostructures de ZnO sur l'émission PL entre 400 et 520 nm.

Cette thèse est scindée en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons de manière générale, les définitions et les propriétés de l'oxyde de zinc ainsi que son dopage et quelques applications.

Le second chapitre est consacré à la description de manière générale des techniques de dépôts (CVD et PVD) et avec plus de détails les méthodes électrochimique et sol-gel. Ces deux dernières techniques sont adoptées pour la synthèse des nanostructures de ZnO dans la partie expérimentale. De plus, un rappel théorique sur les différentes techniques de caractérisation utilisées telles que: la diffraction des rayons X (DRX), le microscope à force atomique (AFM), le microscope à balayage électronique (MEB), le spectrophotomètre (UV-Vis) et la photoluminescence (PL).

Quant au troisième chapitre, il est réservé à la représentation théorique de la nucléation et la croissance des nanostructures du ZnO telles que: la nucléation homogène et hétérogène et instantanée ou bien progressive (2D ,3D).

L'étude théorique de la photoluminescence fait l'objet du quatrième chapitre. On se focalise sur l'origine de l'émission bleu-jaune dans les nanostructures de ZnO. En plus, l'influence des sites vacants de l'oxygène (V_o), sites interstitiels de zinc (Zn_{int}) et les sites profonds de différents dopants dans le réseau du ZnO.

Le dernier chapitre, présente la partie expérimentale scindée en deux parties :

- La première partie consacrée à la description des montages expérimentaux utilisés (électrochimie et sol-gel), ainsi qu'une description détaillée des techniques de caractérisation structurale, morphologique et optique.
- Les résultats obtenus, ainsi que leurs interprétations font l'objet de la deuxième partie. En fin, ce manuscrit est parachevé par une conclusion générale, où, sont résumés les principaux résultats avec les futures perspectives envisagées.

Chapitre I :

Généralités sur l'Oxyde de Zinc

Chapitre I

Généralités sur l'oxyde de zinc

I.1 Introduction

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples: grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [8].

Dans ce chapitre, une recherche bibliographique est faite concernant l'oxyde de zinc, sa définition, ses caractéristiques ainsi que ses applications.

I.2 Généralité sur l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250°K, sa densité est de 5675 Kg/m³, son enthalpie de formation est de 6.5x10⁵ J/mol et son module de cisaillement est égal à 44 GPa [9]. ???

C'est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique en comparaison avec le CdS, semi-conducteur, photoconducteur, piézoélectrique et il peut servir de guide d'onde optique. Il a un grand gap de l'ordre de 3.3 eV et se caractérise par un coefficient de transmission de 90% environ dans le spectre visible. Il est employé comme varistance dans la technologie céramique et élément de sonde dans des détecteurs de gaz [10,11].

A l'heure actuelle, il est particulièrement présent dans les technologies planaires comme oxyde conducteur transparent (TCO) pour les cellules solaires et photo-électrochimiques [12].

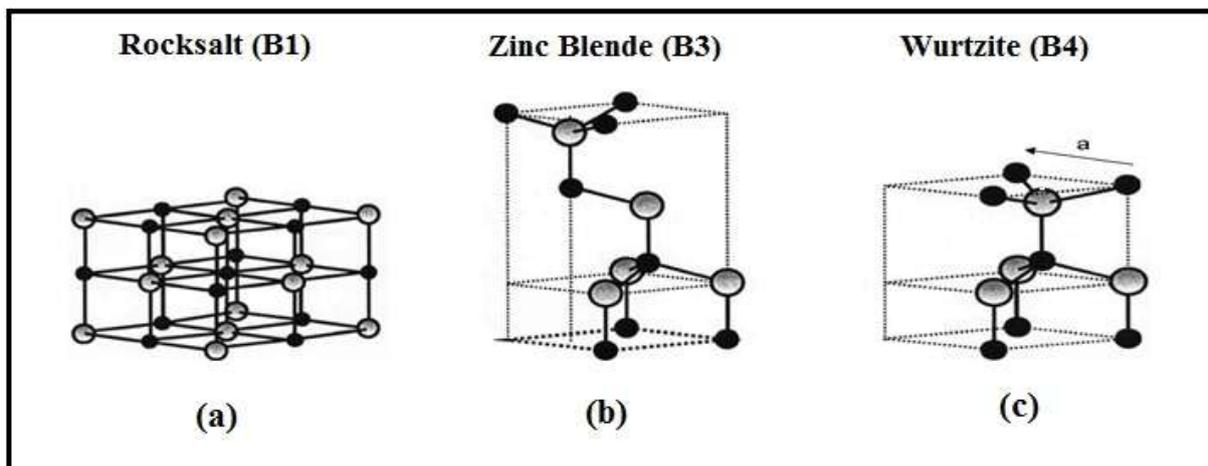
I.2.1 Structure et propriétés du ZnO

I.2.1.1 Propriétés structurales

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc (Fig I.1): la phase B4 (Würtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1(Rocksalt) [13].

- La structure B4 est stable dans les conditions normales.
- La structure B3 est instable et apparaît sous des pressions élevées.
- La structure B1 apparaît sous des pressions très élevées [14].

La structure Würtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante ; la structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques, et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Würtzite. De plus, la structure Rocksalt est une phase métastable qui peut persister à la pression atmosphérique [13].



FigI.1 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc [14]

(a) Structure de Rocksalt, (b) Structure de blende, (c) Structure (würtzite).

I.2.1.1.1 La phase B4 (Wurtzite)

La structure cristalline de l'oxyde de zinc la plus répandue est hexagonale de type würtzite (groupe d'espace $P_{63}mc$). C'est en effet, la phase thermodynamiquement stable sous pression atmosphérique. Ses paramètres de maille sont $a = 3,2498 \text{ \AA}$, $c = 5,2066 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$. Elle peut être décrite comme un réseau hexagonal compact d'anions O^{2-} où les cations métalliques occupent la moitié des sites tétraédriques, (Fig I.2). Cette coordination tétraédrique est caractéristique d'une liaison covalente entre les électrons d du zinc et les électrons p de l'oxygène. Cependant, l'oxyde de zinc possède aussi un caractère ionique marqué. Par ailleurs, tous les sites octaédriques ainsi que la moitié des sites tétraédriques sont vides et certains atomes sont susceptibles de s'y insérer [14].

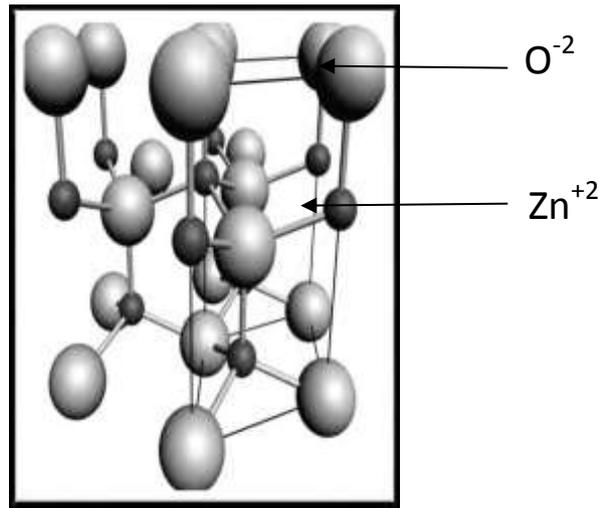


Fig I.2 : La structure wurtzite [14].

I.2.1.1.2 La phase blende

La structure blende du zinc ZnO est stable seulement par la croissance sur les structures de cubes, tandis que la structure Rocksalt est formée à haute-pression de la phase métastable à 10 GPa, et ne peut être stabilisée par épitaxie. Des calculs théoriques indiquent qu'une Quatrième phase, le chlorure de césium cube, peut-être possible à des températures extrêmement élevées, toutefois, cette phase n'a pas encore été observée expérimentalement [13].

I.2.1.2 Propriétés optiques et luminescences

I.2.1.2.1 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [15]. Ashraf Shah et al [16] ont montré que l'absorption optique de ZnO est dans la région violette (UV). La transmission optique du ZnO est dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire ; cela est une conséquence de son grand gap ($E_g=3.3\text{eV}$) [17]. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [18].

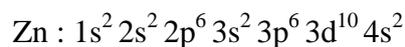
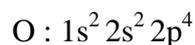
Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions : Elle se propagera ainsi suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) et sera soumise à un indice de réfraction dit ordinaire noté (n_o), et elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté (n_e) [19].

I.2.1.2.2 Propriétés luminescences

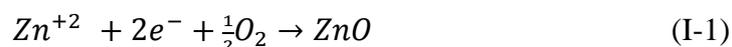
L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1,90 et 2,20 [19]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de luminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda=350$ nm) au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550$ nm). La luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage [20].

I.2.1.3 Propriétés électriques

Les structures électroniques de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc, pour former une liaison ionique, l'atome de zinc doit céder ses deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation du ZnO est la suivante [21] :



L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A^{IV}B^{II} qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux

de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- Soit, en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons).
- Soit, en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (Al, Cu).

En général, la conductivité des couches d'oxydes pures est due à la forte concentration en porteurs de charges (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant [21].

I.2.1.4 Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...).

L'oxyde de zinc en suspension dans l'eau, est un catalyseur photochimique d'un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène ou encore l'oxydation des phénols [22]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt du cuivre [23].

I.2.1.5 Les propriétés électromécaniques de ZnO

La structure du cristal ZnO appartient au groupe de symétrie C ($P_{63}mc$). Le cristal de ZnO présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et qu'à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} varient respectivement autour de $-0,52 \text{ C/m}^2$ et de $+1,20 \text{ C/m}^2$ [14].

I.3 L'oxyde de zinc dopé

Pour plusieurs applications dans les domaines optiques et optoélectroniques, l'amélioration des propriétés optique et électrique des nanostructures de ZnO, s'effectue habituellement à travers un dopage. Ces propriétés, dépend directement du type du dopant, son état de valence, en substitution ou en interstitiel. Le meilleur candidat de dopage doit être relativement stable au sein du réseau cristallin et avoir une énergie d'ionisation suffisamment faible. Dans ce contexte, ils existent plusieurs études et résultats dans la littérature montrant qu'il est possible de doper la matrice de ZnO selon les propriétés souhaitées. Généralement, les métaux de transition sont utilisés pour l'amélioration des propriétés électriques [21]. Alors que le dopage par les terres rares, a pour but de donner de nouvelles propriétés optiques tel que l'émission photoluminescence [24].

I.3.1 ZnO dopé métaux de transition

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau de la famille des oxydes transparents (TCO) de conductivité de type N. Il est alors possible de modifier la structure électronique de ZnO à l'aide de dopages intentionnels, c'est-à-dire en insérant des atomes étrangers pentavalents pour l'amélioration de la conductivité de type N. Tandis que, les atomes trivalents pour convertir la conductivité vers type P.

I.3.1.1 ZnO dopé à l'indium Id

Des couches minces de ZnO dopé à l'indium, ont été caractérisées électriquement et optiquement. J. Zhang et al [25] ont trouvé que la résistivité est égale à $2.10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, alors que, la concentration effective des porteurs est de l'ordre de $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. La transmission optique moyenne dans le visible atteint 85% pour les films possédant la meilleure conductivité. La température de dépôt et le dopage à l'indium modifient l'indice de réfraction et améliore la stabilité dans le temps des propriétés électriques des couches de ZnO.

I.3.1.2 ZnO dopé à l'Aluminium Al

Nan et al [26] ont montré que les couches minces de ZnO dopées à l'Al ont donné de bonnes propriétés optiques et électriques, la transmission est de l'ordre de 70% à 80%, alors qu'Akdağ et al [27] ont trouvé que le gap optique et la conductivité électrique ont augmentés avec l'accroissement de la concentration du dopage.

I.3.1.3 ZnO dopé au Cuivre Cu

Les couches minces de ZnO dopées au Cu ont montré que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction changent en fonction de la longueur d'onde, et la réflexion évolue suite à l'augmentation de l'indice de réfraction. Les couches de ZnO dopées au Cu avec différents taux de dopage sont transparentes dans le domaine visible et présentent une forte absorption dans l'ultraviolet proche, la concentration de dopage fait réduire le gap optique [28].

I.3.2 ZnO dopé aux terres rares

Les terres rares sont des éléments qui présentent des transitions entre états électroniques $4f$, dont certaines sont radiatives. Les systèmes dopés à l'erbium sont particulièrement intéressants car la luminescence de l'erbium à $1,54 \mu\text{m}$ coïncide avec le minimum d'absorption des fibres optiques. Cependant le rendement d'émission n'est pas suffisant pour espérer obtenir des composants optoélectroniques.

I.3.2.1 L'Erbium

L'erbium ($Z = 68$) est un métal argenté faisant partie de la famille des terres rares. Il est présent sous forme hexagonale (groupe d'espace $P 63=mmc$) et a pour paramètre de maille: $a = 3,56 \text{ \AA}$ et $c = 5,59 \text{ \AA}$ à température ambiante. Il fond à $1529 \text{ }^\circ\text{C}$. Cet élément est peu utilisé dans l'industrie métallurgique, mais, ces propriétés neutroniques (coefficient d'absorption) en font un bon acteur pour le contrôle des neutrons dans les réacteurs nucléaires.

Pour un lanthanide, l'erbium possède une cinétique d'oxydation relativement faible et se conserve assez bien à atmosphère ambiante. Il présente une pression de vapeur élevée qui le rend volatile à haute température (forte tendance à la sublimation) [20]. Dans un deuxième temps, il a été envisagé d'utiliser l'erbium, de configuration électronique $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{12}$, en tant qu'espèce luminescente pour doper le cœur nanocomposite de ces fibres [29].

I.3.2.2 L'Europium

L'euporium (Eu) est un métal de transition profonde communément appelé terre rare. Son numéro atomique est 63 et sa masse atomique est de $151,96 \text{ u.m.a.}$ (unité de masse atomique). L'abondance de l'euporium sur terre est de l'ordre de 2 mg.kg^{-1} . C'est la terre rare la moins abondante et les réserves en 2014 sont estimées à 150.000 tonnes . Le principal intérêt de cette terre rare est presque exclusivement basé sur sa propriété de luminescence dans le domaine du rouge [30].

I.3.2.4 Ytterbium

L'ytterbium est le métal de terre rare le plus volatil. Son numéro atomique est 70. Il s'agit d'un métal argenté et malléable qui ternira légèrement lorsqu'il est entreposé dans l'air et devrait donc être stocké sous vide ou dans une atmosphère inerte lorsqu'un long temps de stockage est requis. Il s'oxyde lentement dans l'air, formant Yb_2O_3 ; Le métal est facilement dissous dans des acides dilués, à l'exception de l'acide fluorhydrique (HF), dans lequel une couche protectrice de YbF_3 se forme à la surface et empêche une nouvelle réaction chimique. L'ytterbium est faiblement paramagnétique, ayant la plus faible susceptibilité magnétique de tous les métaux des terres rares [32].

Le dopage de ZnO permet de moduler son diagramme énergétique en termes d'absorption et d'émission et induit un changement considérable de ses propriétés photoélectriques et optiques. Les métaux de transition ou des terres rares sont généralement utilisés comme principaux dopants. L'introduction des lanthanides dans le semi-conducteur de ZnO permet d'exalter la photoluminescence (PL) dans le domaine du visible [33].

I.4 Applications

Les domaines d'applications du ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, mais, c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses.

1.4.1 Cellules photovoltaïques

Outre, l'application du ZnO comme contact électrique et fenêtre d'entrée des cellules photovoltaïques, le ZnO est un candidat potentiel comme matrice pour l'ingénierie de conversion de photons à l'entrée des cellules. En effet, si la cellule solaire n'est munie que d'une simple jonction p-n alors le rendement maximal atteignable est d'environ 15 %.

Cependant, ce rendement est une limite difficile à atteindre à cause de mécanismes réducteurs comme par exemple l'effet de thermalisation. L'idée de doper le ZnO de la fenêtre d'entrée par des terres rares est une solution possible pour rendre plus efficace les cellules solaires. Cette solution se base sur des mécanismes de transfert entre les photons incidents et les terres rares. Dans un système de conversion vers de plus basses énergies du photon (down-conversion ou de down-shifting), la couche de ZnO dopé absorbe le rayonnement solaire dans le domaine UV et transmet son énergie vers une terre rare qui réémettra dans le domaine du visible. Un système de type down-conversion utilise par exemple, l'ytterbium (Yb) car cette

terre rare possède un niveau d'énergie très proche du gap du silicium. Il est d'usage de codoper la matrice avec un autre lanthanide pour accroître l'efficacité de la down-conversion [34].

1.4.2 Dispositifs électroluminescents

Ici, nous présentons un exemple d'application du ZnO:Eu dans le cadre d'un dispositif électroluminescent. En effet, Budianu et al [35] ont élaboré un dispositif sur verre avec un contact inférieur en ITO. La couche optiquement active est composée de ZnO codopé à l'euporium et en lithium. Le lithium intervient comme compensateur de charge qui permet de stabiliser la forme trivalente dans le film de ZnO. De plus, il améliore la conductivité du film par ce dopage de type n (augmentations du nombre de porteurs de charge libres). Les deux couches suivantes sont composées d'un isolant (BaTiO₃) et du contact supérieur en argent. Ce dispositif possède une structure de type MSIM (metal-semi-conducteur-isolant-metal). Sur ce dispositif, il a été effectué des essais de photoluminescence et d'électroluminescence.

Les mesures de photoluminescence d'émission et d'excitation ont été faites à 371, 375 et 393 nm. Les spectres de photoluminescence d'excitation quant à eux, ont été obtenus pour des longueurs d'onde d'émission de 582 et 616 nm. Les spectres de photoluminescence montrent que les canaux d'émission de l'ion Eu³⁺ se font principalement en résonance avec la terre rare. Par mesure d'électroluminescence, il a été observé effectivement la luminescence de l'euporium. Cette luminescence suit la loi suivante :

$$I = I_0 \exp(-bV^{-1/2}) \quad (\text{I-2})$$

où:

I_0 et b sont des constantes, I l'intensité émise par l'euporium et V la tension appliquée au dispositif.

Le mécanisme d'électroluminescence mis en avant par cette relation est que, les électrons des matériaux isolants sont accélérés pour devenir des électrons «chauds». Ces électrons chauds sous l'effet du champ électrique, vont percuter l'euporium et ainsi l'exciter pour permettre sa luminescence. Cet exemple montre bien une possible application du ZnO dopé au terre rare pour des LED [36,37].

1.4.3 Piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux à se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct), et réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse). L'oxyde de zinc (ZnO) présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline [38], car, les atomes d'oxygènes et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques, ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition du moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. La piézoélectricité du ZnO a été étudiée et a trouvé différents domaines d'applications, entre autres, les dispositifs à onde acoustique [39] et les nanogénérateurs d'électricité [40].

I.4.4 Capteurs de gaz

La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité et la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote (NO₂), et du monoxyde de carbone (CO) [41].

I.4.5 Spintronique

Un autre domaine extrêmement intéressant pour le ZnO réside dans la possibilité de le doper par des éléments du groupe 3d. En effet, le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante [42]. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique. Ces applications couvrent presque tous les domaines tels que : L'informatique pour les mémoires magnétiques du genre MRAM, la supraconductivité (les trains à sustentation magnétique), l'électronique (les transistors à effet de champs

magnétique) et aussi bien la médecine (la détection des cellules cancéreuses dans le corps humain) [43].

I.4.6 Biocapteur

Les biocapteurs combinant un mécanisme de reconnaissance biologique avec une technique de transduction physique sont des capteurs moléculaires [44]. Ils jouent un rôle important dans la vie humaine et le progrès de l'humanité. Ayant une sensibilité élevée, une excellente sélectivité et caractéristiques à faible coût, les enzymes sont de très bons éléments de détection. Avec les excellentes caractéristiques de la technologie électrochimique comme une faible limite de détection, temps de réponse rapide, une bonne stabilité, les biocapteurs électrochimiques à base d'enzymes ont attiré plus d'attention durant les dernières décennies. En raison de sa biocompatibilité, non-toxicité, activités électrochimiques et des fonctions de communication électriques rapides, le ZnO a montré de nouveaux avantages pour la fabrication de biocapteurs enzymatiques [45].

Plus important encore, ZnO avec un point isoélectrique élevé (IEP~9.5) est adapté pour l'adsorption des protéines à faible IEP tels que GOx (IEP~4.2) par interaction électrostatique [46]. Par conséquent, les structures du ZnO sont des matériaux prometteurs en application de biocapteurs. Parmi ces biocapteurs, ceux de glucose sont intensément étudiés en raison de leur importance clinique dans le traitement du diabète sucré [47].

I.5. Conclusion

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur transparent. Il se cristallise en phase wurtzite à température ambiante. Il peut acquérir de nouvelles propriétés (optiques, électriques, structurales et morphologiques) par le dopage avec des éléments de transition (Al, Cu, Ag) ou de terres rares (Eu, Er, Yr), qui peuvent le rendre meilleur candidat dans différents domaines et applications tels que la photovoltaïque, les capteurs de gaz et les biocapteurs.

Chapitre II :

***Méthodes d'élaboration et de
caractérisation***

Chapitre II

Méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces

II.1 Introduction

Les applications des couches minces ont connu un développement accéléré ces dernières décennies, notamment en optique et électronique. Elles sont utilisées dans plusieurs nouvelles technologies: micro-capteurs, biocapteurs, écrans d'affichage et cellules solaire. Dans ce contexte, on a souvent besoin d'obtenir des dépôts continus avec des interfaces les plus planes possibles. Différentes techniques de synthèse conduisant à des dépôts amorphes, polycristallins ou monocristallins sont utilisées selon les différents domaines d'application. Donc, ce chapitre a pour but de donner les principes de base de la croissance cristalline en film mince et leurs techniques de dépôt et de caractérisation.

II.2 Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau appelé "substrat", dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm" (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur) [48].

II.3 Les méthodes de dépôts des couches minces

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Ces couches peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

- ✦ Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, électrochimique, et la voie sol-gel [49].
- ✦ Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques " PVD "(physical vapor deposition et les méthodes chimiques " CVD "(chemical vapor deposition) [50].

Elles désignent les dépôts de couches minces obtenus par des vapeurs formées à partir de processus mettant en jeu respectivement des phénomènes physiques ou chimiques [51].

II.3.1 Les méthodes de dépôts des couches minces par voie liquide

II.3.1.1 Méthode sol-gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation " solution-gélification ". Brièvement, un "sol" est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant, (Fig II.1) : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent, à température ambiante, d'où, le terme de chimie " douce ". La synthèse d'un « sol » se fait classiquement à température ambiante, par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique, contenant des alcoolates (alcoxydes) de formule $M(OR)_n$, où, M est un métalloïde, comme, le Si ou un métal (par exemple Ti ou Zr) et R un groupe organique alkyle (C_nH_{2n+1}) [49].

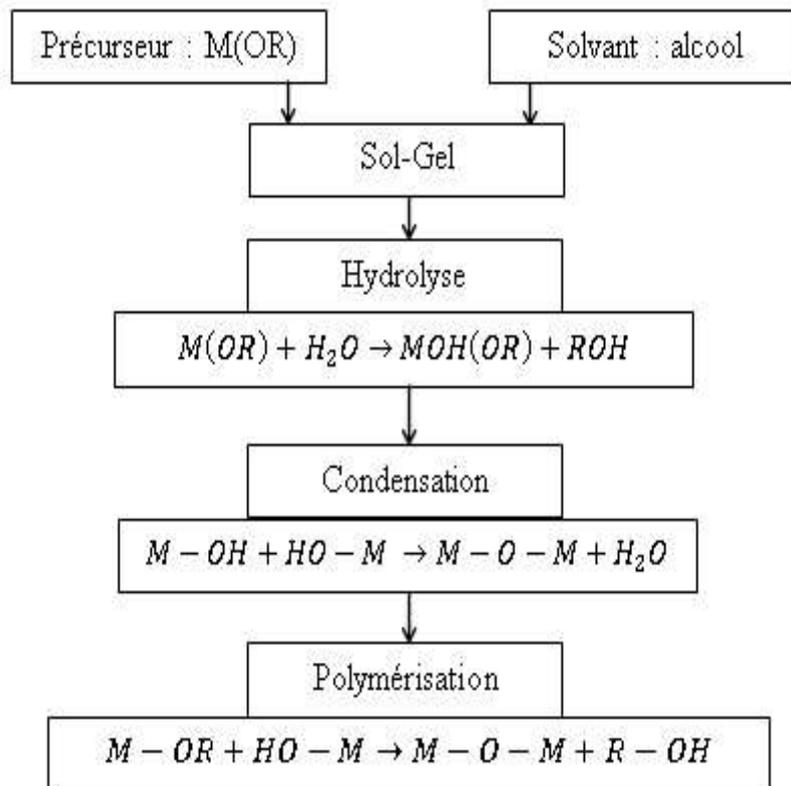


Fig II.1 : Organigramme des étapes successives d'une synthèse Sol-Gel.

II.3.1.1.1 Les méthodes de dépôts

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel décrites précédemment, permet l'élaboration de couches minces d'épaisseurs entre 10 nanomètre (nm) et 20

micromètres (μm) [52]. Cette variation d'épaisseur est possible grâce à la souplesse du procédé. L'élaboration des couches minces par voie sol-gel permet la fabrication de :

- Films protecteurs ;
- Films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs) ;
- Films antireflets.
- Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telles que: Sa géométrie ou sa taille.

A. Le dip-coating ou " trempage-tirage "

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le "sol "et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière, (Fig II.2). Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. À la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.

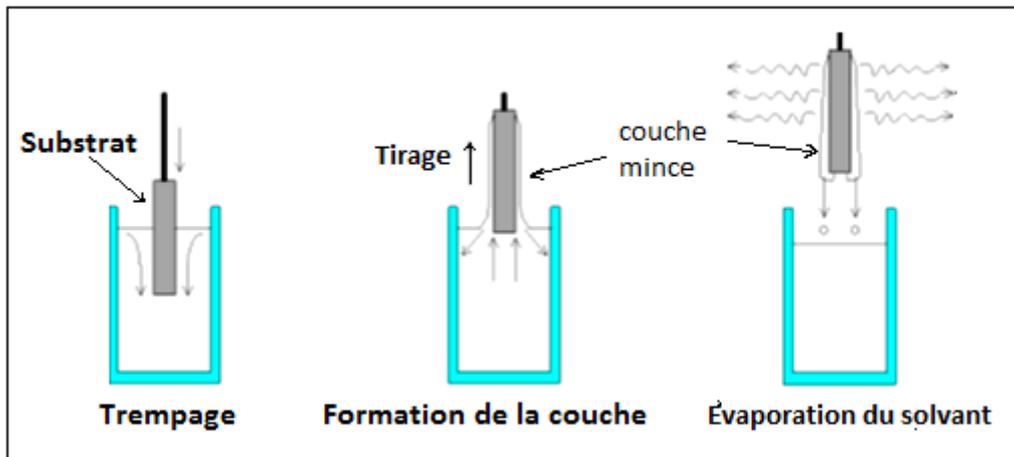


Fig II.2 : Dépôt de couches minces par dip-coating.

B. Centrifugation ou spin-coating

Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm^2) [53]. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, (Fig II.3).

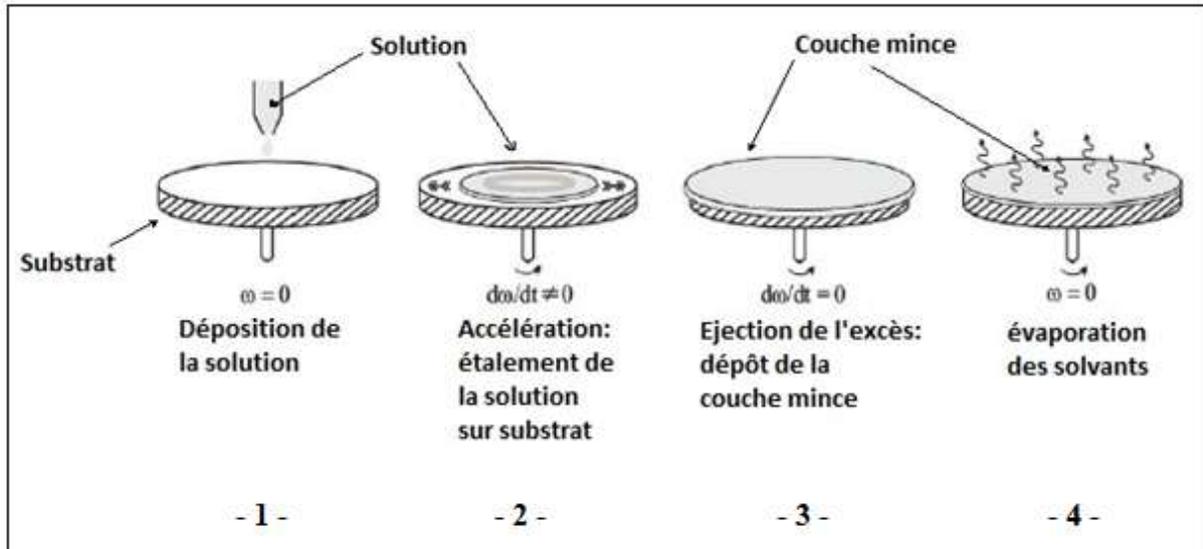


Fig II.3 : Les quatre étapes de dépôt par centrifugation, (ω représente la vitesse de rotation du substrat).

- **1.** Le dépôt de la solution.
- **2.** Le début de la rotation : La phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support.
- **3.** La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- **4.** L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

C. L'aérosol-gel ou le spray-coating :

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au support où il se dépose, (Fig II.4) [54].

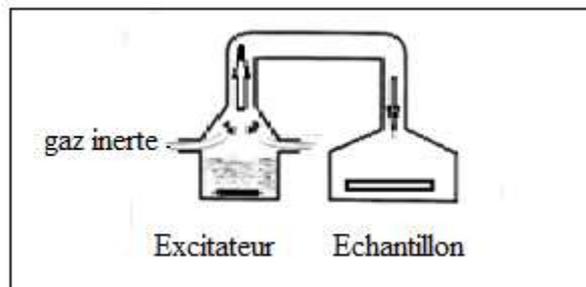


Fig II.4 : Dépôt de couches minces par l'aérosol-gel.

II.3.1.1.2 Avantages de la méthode sol-gel

- Elle utilise des températures relativement basses.
- Elle peut créer des poudres très fines.
- Elle produit des compositions non réalisables par la fusion à l'état solide.

II.3.1.1.3 Inconvénients de la méthode sol-gel

- Le coût des matières premières (produits chimiques) peut être élevé.
- Il y'a souvent un grand volume de retrait et la fissuration pendant le séchage.

II.3.1.2 Méthode électrochimique

Le dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) par méthode électrochimique, se fait sur des substrats conducteurs ou semi-conducteurs (cuivre, Or, Cobalt, ITO, FTO), sur lesquels doit s'effectuer le dépôt constituant la cathode d'un montage électrolytique. Le substrat baigne dans un électrolyte, qui est une solution contenant des ions métalliques de charges positives. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire, vers l'échantillon « substrat » [55]. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se déposent sur celle-ci sous forme de métal M selon la réaction :



Le mécanisme de l'électrodéposition d'un oxyde diffère de celui d'un métal simple. La réaction totale de formation de l'oxyde peut se résumer ainsi:



Avec P(M) précurseur de métal et P(O) précurseur de l'oxygène, ces derniers doivent être dissous dans une solution [56].

II.3.2 Les méthodes de dépôt des couches minces par voie vapeur

II.3.2.1 CVD (chemical vapor deposition)

Les méthodes par CVD, permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux, qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont [57]:

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD), soit à pression atmosphérique ou à basse pression.

- Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolyse » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc. Cette technique est très employée surtout pour les oxydes, car, les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale.
- Le dépôt par couche atomique (ALD) « Atomic Layer Deposition » ou épitaxie (ALE) et la photo-ALE.
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la photo-CVD, et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO.

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence [58].

Cependant, ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée [59].

II.3.2.2 PVD (physical vapor deposition)

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes [60] :

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

II.4 Caractérisation des couches minces

Nous allons faire un bref descriptif des différents outils de caractérisation utilisés au cours de cette étude. Cette partie n'a pas pour objectif de détailler les aspects théoriques de chaque méthode, mais seulement d'en rappeler le principe, la mise en œuvre et les principaux renseignements que l'on peut obtenir.

Toute méthode de caractérisation est basée sur le même principe qui consiste d'une part, à envoyer une sonde sur un échantillon afin de créer une interaction sonde-échantillon et d'autre part, une analyse de la réponse que l'on obtient. Donc, la sonde joue le rôle d'une excitation qui peut être un faisceau de particules énergétiques, un rayonnement électromagnétique, un champ électrique ou magnétique, un palpeur mécanique, etc. La

réponse de l'échantillon à cette excitation peut être externe avec émission d'un rayonnement ou d'une particule ou circulation d'un courant, mais, elle peut aussi avoir lieu de manière interne (par exemple : population de pièges dans les semi-conducteurs). La figure II.5, illustre schématiquement et de manière simple, le principe général des différentes méthodes de caractérisation d'une couche mince.

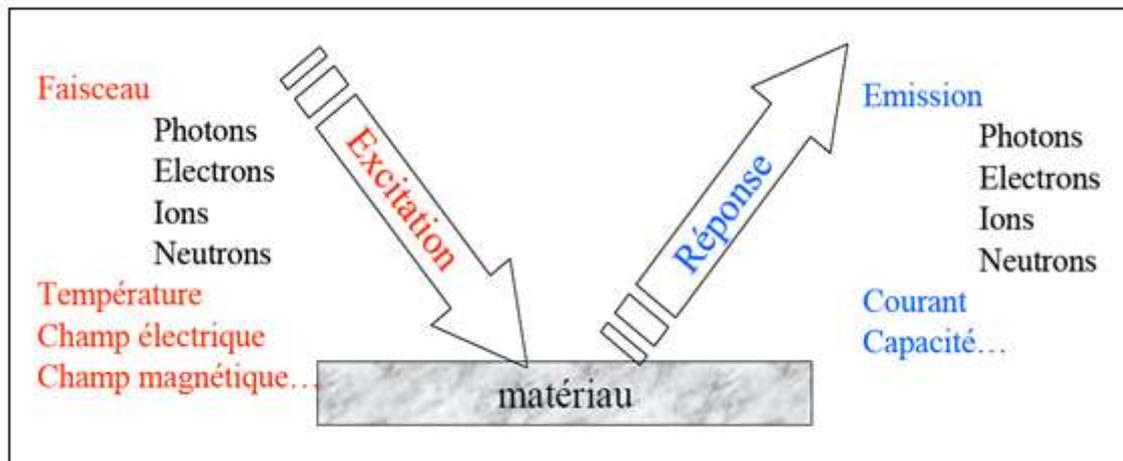


Fig II.5 : Description générale des techniques de caractérisation.

II.4.1 Caractérisation morphologique

II.4.1.1 Microscope électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) [61] est une technique utilisée dans l'analyse des couches minces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité. En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de l'épaisseur nécessite l'analyse d'une section de l'échantillon.

Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est illustré par la figure II.6. Un faisceau d'électrons moins énergétiques (1 à 40 keV) [62] est balayé à la surface de l'échantillon à analyser. En chaque point, les électrons secondaires ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran image en balayage synchrone avec le balayage sur l'échantillon. Le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons

primaires et l'échantillon a la forme d'une poire (Fig II.7), dont les dimensions dépendent de l'énergie des électrons incidents et du matériau analysé.

Typiquement, la profondeur totale de la poire est de l'ordre de $0.2 \mu\text{m}$ et la largeur maximale de l'ordre de $0.1 \mu\text{m}$ [63]. Les électrons secondaires sont émis au voisinage de la surface et sont le résultat d'interactions entre les électrons primaires et les électrons des atomes de la cible. L'énergie des électrons secondaires est donc très inférieure à l'énergie des électrons incidents. Les électrons rétrodiffusés sont émis dans un volume plus éloigné de la surface. Ils sont le résultat d'interactions entre les électrons primaires et les noyaux des atomes de la cible et ont une énergie proche de celle des électrons primaires.

Le grandissement s'obtient en changeant les dimensions de la zone balayée. Le contraste de l'image observée provient pour l'essentiel des différences de relief qui existent sur l'échantillon dont trois composants entrent en jeu [61] :

1. L'effet de l'angle d'inclinaison de la surface de l'échantillon avec la direction du faisceau incident. L'émission des électrons secondaires augmente lorsque cet angle diminue.
2. L'effet d'ombrage : le détecteur, monté latéralement sur le microscope, est dans une position telle que toutes les parties de l'échantillon ne le "voient" pas sous la même incidence. Le détecteur peut "voir" dans les trous ou derrière les arêtes, mais dans ce cas, l'intensité reçue au détecteur est plus faible; les régions cachées au détecteur paraissent donc plus sombres.
3. L'effet de pointe : l'émission secondaire est plus intense sur les pointes ou sur les arêtes fines.

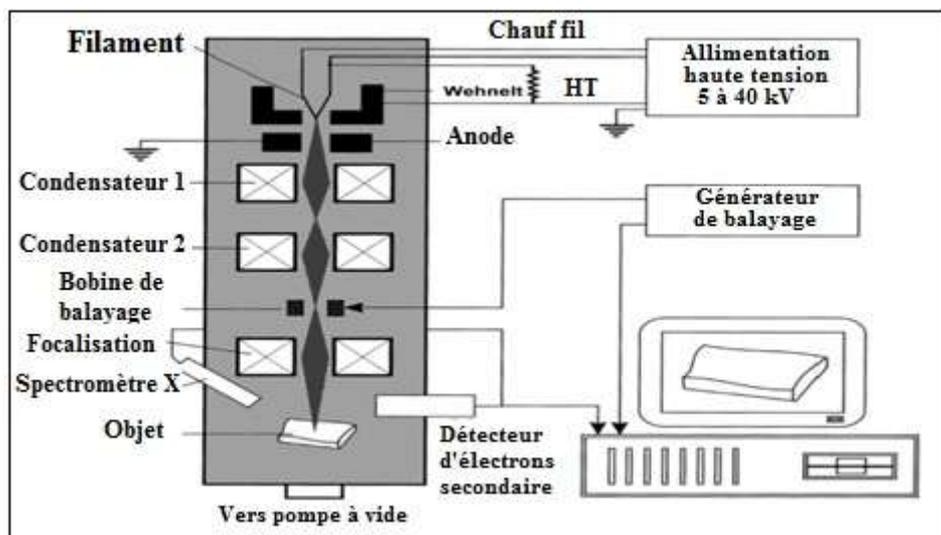


Fig II.6: Principe du microscope électronique à balayage.

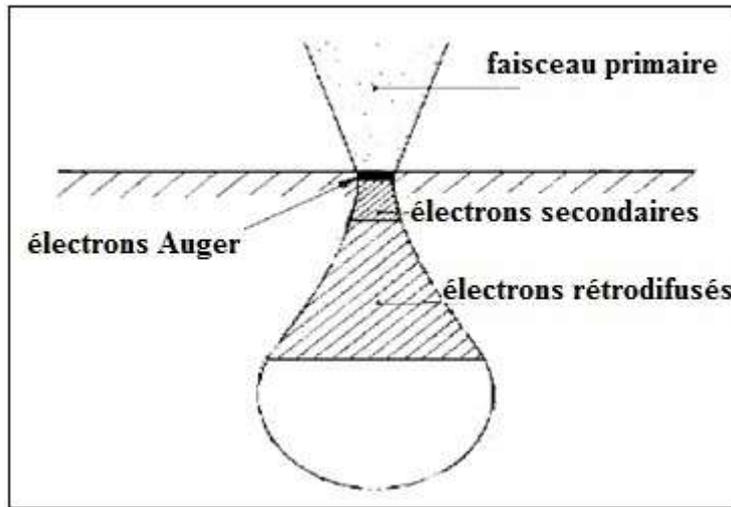


Fig II.7 : Représentation de la poire d'interaction électrons primaires / échantillon.

II.4.1.2 Microscope à force atomique (AFM)

L'utilisation première de l'AFM a été l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Cette technique est aussi capable de donner des informations sur les propriétés de la surface: Propriétés viscoélastiques, études tribologiques, mesure de forces d'adhésion, possibilité d'imager les composantes magnétiques ou électriques.

Les études peuvent être réalisées sur tous types d'échantillons : Métaux, polymères, molécules adsorbées..., échantillons sous forme de pièces, de films, de fibres, de poudres, que ce soit à l'air, en atmosphère contrôlée ou en milieu liquide [61].

II.4.1.2.1 Principe de l'AFM

Le microscope AFM utilise une sonde à pointe ultrafine montée à l'extrémité d'un levier flexible et sensible à des forces aussi faibles que les forces interatomiques (de l'ordre du pN), (Fig II.8). Les forces atomiques présentes entre la sonde et les atomes de la surface sont mesurées de façon indirecte par la détection de la déflexion du levier. Cette détection est le plus souvent optique : un faisceau laser est focalisé sur le levier, puis réfléchi sur une photodiode (détecteur) (Fig II.8). Le signal différentiel généré par la photodiode comporte des informations sur la déformation du levier et donc, sur la force d'interaction pointe - échantillon. Ces deux atomes (celui de la pointe et celui de la surface) se font face, ils s'attirent par interaction de Van der Waal; dans l'espace, la force d'attraction est moindre. En mesurant la déflexion du bras de levier, on obtient une mesure directe de la force pointe-substrat suivant la loi de Hooke [62] :

$$F = k.x \quad (\text{II. 3})$$

Où :

- k : La constante de raideur du ressort.
- x : La déflexion du levier.

Les forces exercées, observées en AFM, sont de quelques nano-newtons en attraction et peuvent atteindre une centaine de nano-newtons en répulsion.

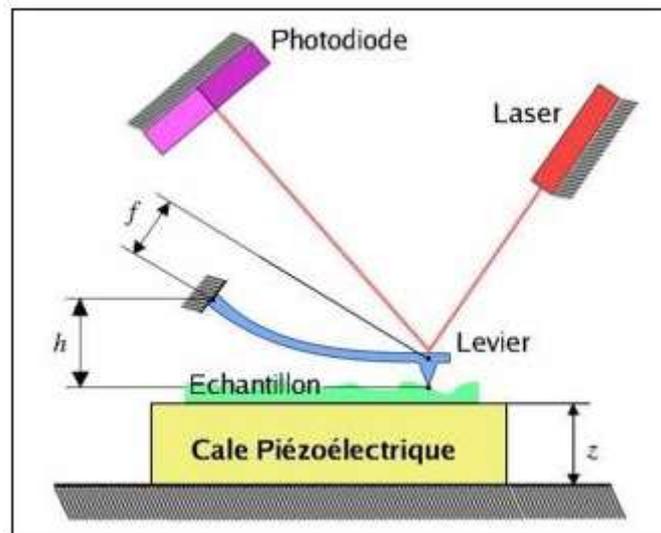


Fig II.8 : Schéma de principe du microscope AFM montrant la détection de la déflexion du levier par faisceau laser réfléchi vers un détecteur.

II.4.1.2.2 Les modes de fonctionnement de l'AFM

a. Mode en contact :

On parle de " mode contact " quand les forces sont mesurées dans le régime " répulsif " à courte distance. Le premier mode se fait à force constante.

On peut distinguer deux modes possibles :

- Le mode hauteur (à force constante) : On mesure les variations de la tension appliquée à la céramique piézoélectrique pour maintenir constante la déflexion du levier grâce à une boucle d'asservissement. Ce mode permet de travailler sur des surfaces très rugueuses et avec des balayages larges, sur des surfaces planes ou pour des balayages de faible amplitude.

- Le mode force (à hauteur constante) : La hauteur de l'échantillon est maintenue constante et la déflexion du levier est enregistrée. Ce mode donne également des informations topographiques mais introduit une limitation dans le choix de l'échantillon qui doit être peu rugueux de manière à ce que le levier puisse suivre la surface sans l'endommager [61].

b. Mode non contact :

Ce mode permet d'évaluer des forces à longues portées, à des distances pointe- surface supérieures à 10 nm, de plus faible intensité que les forces de contact [62]. La méthode la plus utilisée consiste à mesurer les variations d'amplitude de l'oscillation forcée du levier à une fréquence proche de sa fréquence propre de résonance. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en Z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface.

II.4.2 Caractérisation structurale

Moins connue que les applications de rayonnement X en radiographie ou en analyse chimique (fluorescence), la diffraction des rayons X permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans le réseau, voire même, les atomes au sein d'un matériau cristallisé. Le type d'arrangement géométrique 3D et les distances entre atomes (taille de la maille, typiquement de quelques Å) constituent schématiquement une carte d'identité "unique" pour chaque composé.

II.4.2.1 Analyse par diffraction de rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation non destructive des couches minces qui permet d'avoir des informations en même temps que les déformations, la taille et la forme des cristaux.

Cette technique d'analyse repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée ou amorphe et permet la détermination des distances inter-atomiques des plans de diffraction dans les réseaux cristallins, (Fig II.9).

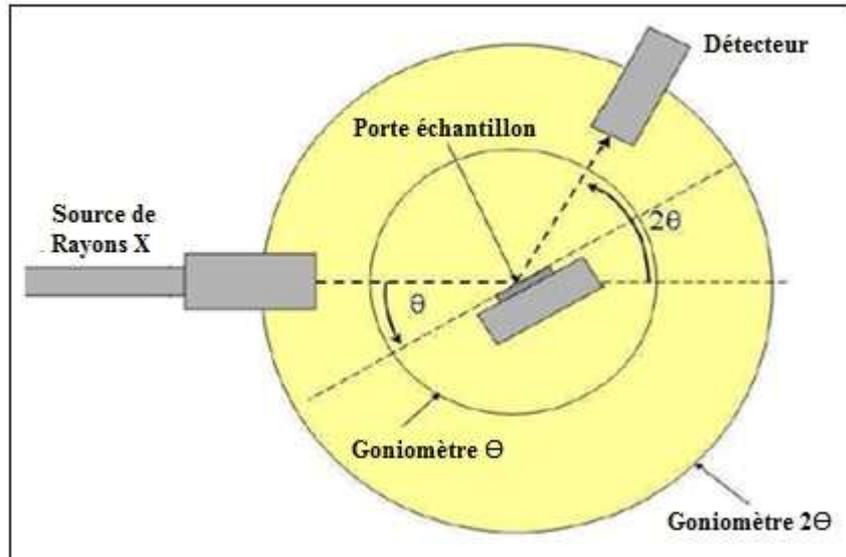


Fig II.9 : Schéma de principe du diffractomètre des rayons X en mode $\theta - 2\theta$.

La relation entre la longueur d'onde du faisceau incident (λ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller (h, k, l) et l'angle de diffraction (θ) est définie par la loi de Bragg [64] :

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

Où:

n : Entier naturel représentant l'ordre de diffraction.

d_{hkl} : Distance interréticulaire.

II.4.2.1.1 Déterminatin de la distance interréticulaire

L'enregistrement du diffractogramme de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres des mailles. En effet, à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h,k,l) et une distance d par la formule de Bragg (II.4). Pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h,k,l) et la distance interréticulaire d , qui fait intervenir les paramètres de maille de l'échantillon.

Dans notre cas, il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est [64]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{3}{4} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II. 5})$$

Les constantes 'a' et 'c' de la structure de Würtzite de ZnO peuvent être calculées en utilisant les relations (II.6) et (II.7) [65] :

$$a = \sqrt{\frac{1}{3}} \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (\text{II. 6})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (\text{II. 7})$$

II.4.2.1.2 Détermination de la taille des grains

La mesure de la largeur à mi hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains . En utilisant la formule de Debeye-sherrer [66] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (\text{II. 8})$$

Où :

D : la taille des cristallites en Å°.

λ : la longueur d'onde en Å°.

$\Delta(2\theta)$: la largeur à mi hauteur en radian.

θ : la position du pic de diffraction.

II.4.2.1.3 Détermination du coefficient de texture

Le coefficient de texture est calculé par la formule suivante [67]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}}{\frac{1}{N} \sum_N \left(\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right)} \quad (\text{II. 9})$$

Où :

- $I_{(hkl)}$: Intensité du plan préférentiel.
- $I_{0(hkl)}$: Intensité du plan préférentiel de ZnO de référence déterminée par la fiche de PGCDs.
- N : Le nombre de pic de diffraction d'oxyde de zinc.

II.4.2.1.4 Détermination des contraintes

Les contraintes (l'erreur sur les paramètres de maille), se sont les forces internes à la matière. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline, elles vont faire varier les distances interréticulaires d , et donc, décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état des contraintes de l'échantillon.

Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections, elles sont calculées à l'aide des relations suivantes [68] :

$$\varepsilon_a = \frac{a - a_0}{a_c} \quad (\text{II. 10})$$

$$\varepsilon_c = \frac{c - c_0}{c_c} \quad (\text{II. 11})$$

II.4.3 Spectroscopie UV-Vis

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption (transmission) de la lumière par un milieu, en fonction de la variation des paramètres de l'échantillon. La figure II.10, illustre le principe d'un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau.

On détermine l'indice et l'épaisseur d'une couche mince à partir du spectre de la transmission UV-Vis par l'intermédiaire de la méthode de double enveloppe [69].

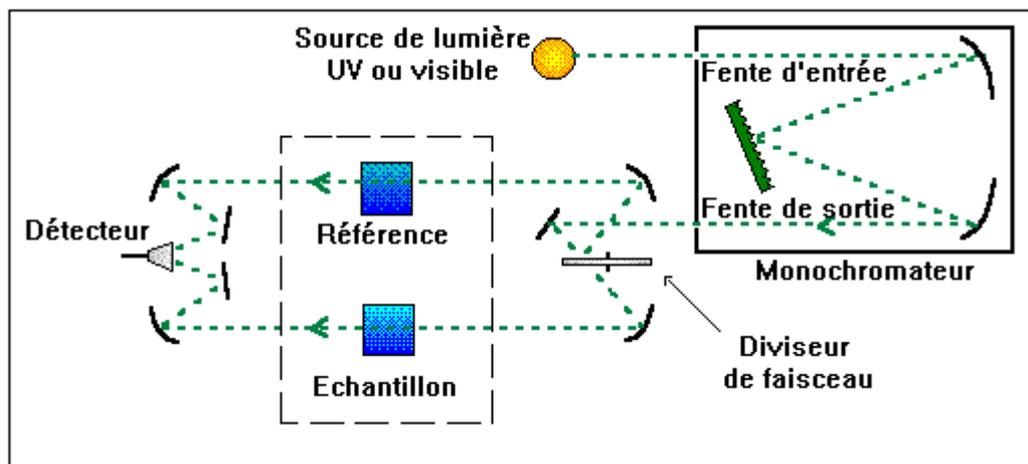


Fig II.10 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-Vis.

Les propriétés optiques les plus importantes dans une caractérisation d'une couche mince transparente conductrice est la transmittance, l'énergie de gap et l'indice de réfraction. À cet effet, nous nous appuyons sur un spectrophotomètre UNICAM 300. Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. Dans notre cas, nous utilisons un spectrophotomètre dans le domaine Ultraviolet-visible et proche infrarouge (200-800 nm). Il est constitué de lampes comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteurs. Ce spectromètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission des échantillons. Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).

II.4.3.1 Détermination de l'indice de réfraction de la couche mince ZnO

On suppose que le substrat est placé dans l'air ($n_0 = 1$), à incidence normale, (Fig II.11).

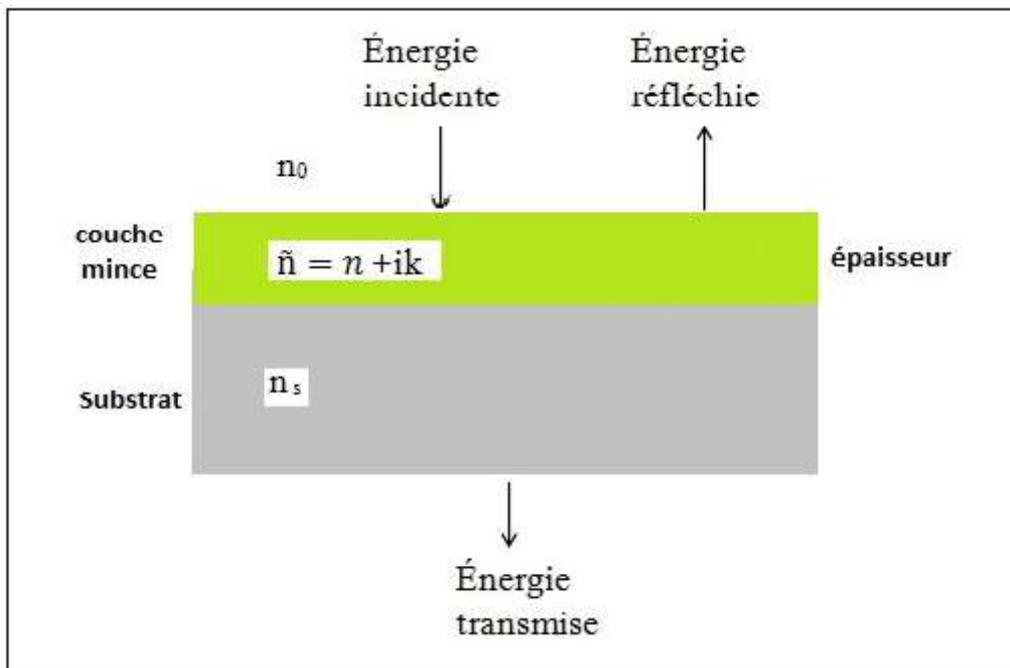


Fig.(II.11) : Schéma représentatif de la lumière réfléchie et transmise par une couche mince.

La transmittance est donnée par la formule suivante [70] :

$$T = \frac{A \exp(-\alpha d)}{B - C \cos(\beta) \exp(-\alpha d) + D \exp(-2\alpha d)} \quad (\text{II. 12})$$

Avec :

$$A = 16 n^2 n_s.$$

$$B = (n + 1)^3 (n + n_s)^2.$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - n_s^2).$$

$$D = (n - 1)^3 (n - n_s^2).$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}.$$

$$\beta = \frac{4\pi n d}{\lambda}.$$

n_s : Indice de réfraction du substrat

n : Indice de réfraction de la couche.

d : épaisseur de la couche.

α coefficient d'absorption.

Les enveloppes entourant la courbe de transmittance pour relier les maximums d'une part et les minimums d'autre part, sont données respectivement pour les valeurs $\cos\beta = +1$, et $\cos\beta = -1$, (Fig II.12).

Donc, T_{\max} et T_{\min} sont formulés de la manière suivante :

$$T_M(\lambda) = \frac{A \exp(-\alpha x)}{B - C \exp(-\alpha d) + D \exp(-2\alpha d)} \quad (\text{II. 13})$$

$$T_m(\lambda) = \frac{A \exp(-\alpha x)}{B + C \exp(-\alpha d) + D \exp(-2\alpha d)} \quad (\text{II. 14})$$

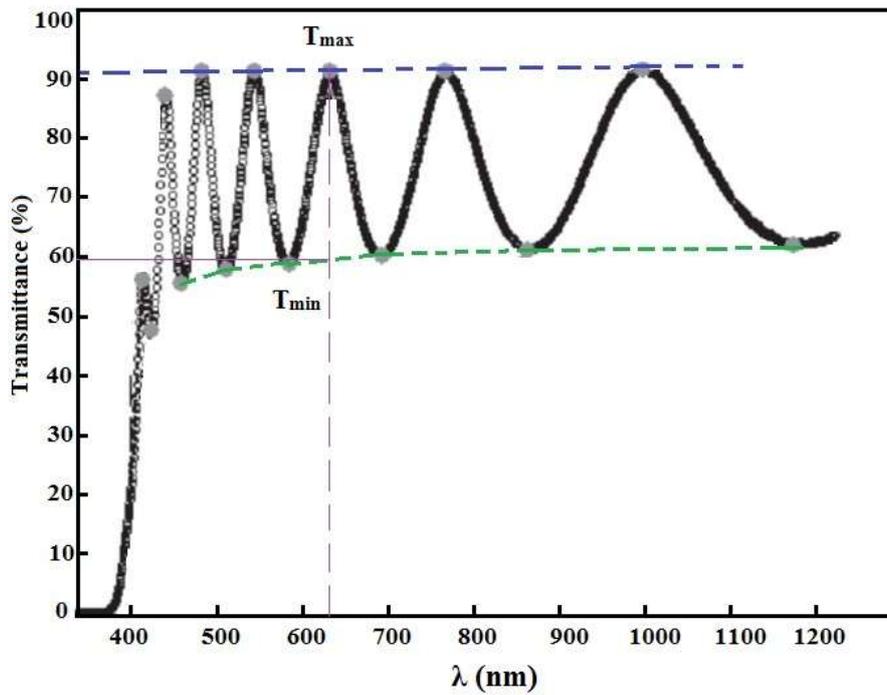


Fig II.12 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du film du ZnO préparé par sol-gel[70].

On pose :

$$N = 2n_s \left(\frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \right) + \left(\frac{n_s^2 + 1}{2} \right) \quad (\text{II. 15})$$

Donc, l'indice de la couche de ZnO est donné par :

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{II. 16})$$

II.4.3.2 Détermination de l'épaisseur de la couche

Le calcul de l'épaisseur de la couche se fait en utilisant les valeurs de l'indice de réfraction pour deux longueurs d'onde différentes par la formule[70] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_{c(\lambda_1)} \lambda_2 - n_{c(\lambda_2)} \lambda_1)} \quad (\text{II. 17})$$

Avec :

d : l'épaisseur de la couche

$n_c(\lambda_i)$: l'indice de réfraction du film à une longueur d'onde λ_i .

λ_i : la longueur d'onde (nm).

Les longueurs d'onde seront celles correspondant à deux minima des franges d'interférence de la courbe de transmission.

II.4.3.3 Détermination du gap optique

Le gap optique est déterminé par deux méthodes :

- La méthode de dérivée première du spectre de transmittance. On utilise la dérivée première de la transmittance pour déterminer la longueur d'onde qui correspond au pic maximal, puis on saisit cette valeur dans la formule suivante [71]:

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1.24}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (\text{II. 18})$$

- La relation de Tauc : Pour un gap direct tel que celui du ZnO, le coefficient d'absorption α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [72]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 19})$$

Avec :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (\text{II. 20})$$

A : constant.

E_g : gap optique.

$h\nu$: l'énergie d'un photon.

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$, et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (axe des énergies) c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$, on obtient la valeur de E_g , (Fig II.13) :

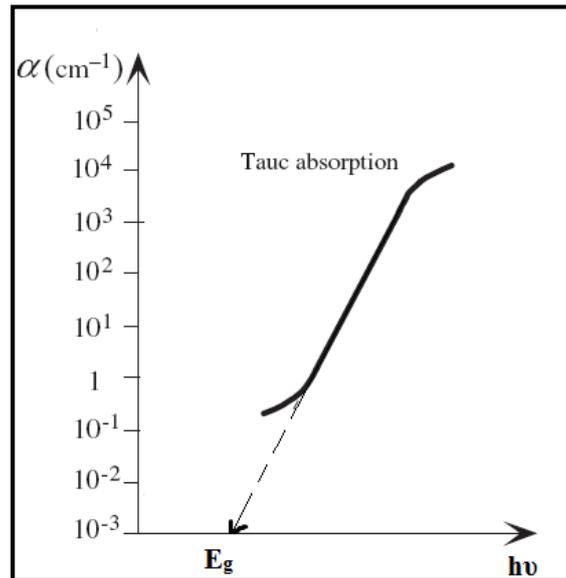


Fig.II.13 : Détermination du gap optique d'une couche mince de ZnO déduite par la relation de Tauc [72].

II.4.4 Spectroscopie photoluminescence (PL)

C'est une méthode d'analyse non destructive qui sert à examiner la structure électronique des matériaux semi-conducteurs et isolants. Son principe de fonctionnement est simple : On excite les électrons du milieu étudié à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière, (Fig II.14). En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation, de même qu'un système de détection performant. La photoluminescence est un outil servant à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés [73].

La photoluminescence se produit quand un électron, dans un état excité, revient à l'état initial par l'émission d'un photon dont l'énergie correspond à la différence entre les énergies de l'état excité et de l'état initial. Le processus peut être direct ou indirect selon l'énergie de la bande interdite.

La spectroscopie par photoluminescence peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite puisque la transition la plus usuelle dans les semi-conducteurs se fait entre les bandes de valence et de conduction. Comme les signaux de photoluminescence proviennent de la recombinaison des excitons (paire électrons-trous), alors les énergies des

pics des excitons libres de photoluminescence (les émissions) sont plus faibles que l'énergie de la bande interdite [74].

Les excitons de défaut lié (defect bound excitons) possèdent également une faible énergie d'émission. En effet, si les excitons sont liés par un niveau profond créé par un défaut localisé, on peut alors observer une émission d'un niveau créé au milieu de la bande interdite. La photoluminescence est très sensible aux états des niveaux profonds [75]. Le spectre de la photoluminescence a été mesuré dans la bande spectrale 300-1000 nm et dans la température ambiante. La longueur d'onde d'excitation utilisée a été de 325 nm (laser UV). Cette énergie est légèrement supérieure à l'énergie du gap du ZnO.

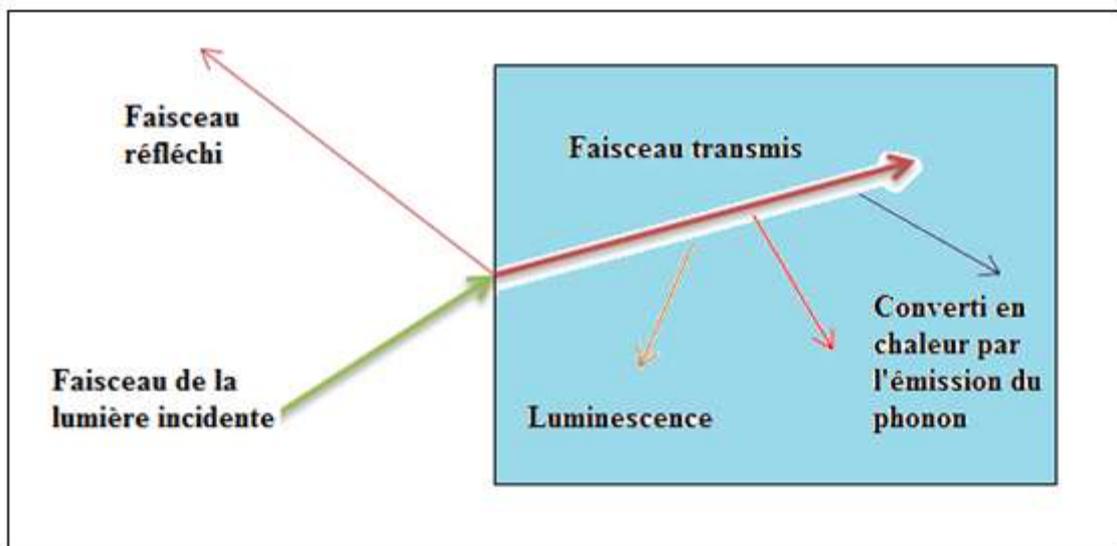


Fig II.14 : Principe de la photoluminescence.

II.5. Conclusion :

La synthèse de quoi se fait par plusieurs méthodes telles que la CVD « Chemical Vapor Deposition » et la PVD « Physical Vapor Deposition » pour les différentes formes (agrégats, poudre, couches minces). En outre, la caractérisation des couches minces a une importance primordiale pour dévoiler les différentes propriétés optiques, morphologiques et structurales.

Chapitre III :

Photoluminescence de ZnO

Chapitre III

Photoluminescence de ZnO

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons considérer les phénomènes de rayonnement avec la nanostructure de ZnO, à savoir les propriétés de luminescence. Dans un premier temps, nous nous attacherons à décrire les composants qui composent le spectre typique du monocristal de ZnO et les différentes informations que l'on peut en extraire. Les principaux composants du spectre de ZnO sont les bords de bande aux hautes énergies et la luminescence visible aux basses énergies.

Nous verrons quelles sont les parties connues du bord de bande de ce spectre, ce que nous avons pu vérifier lors de nos expériences (chapitre IV) et les informations qu'il peut nous apporter sur l'échantillon observé.

III.2 Les composantes du spectre du ZnO

Dans une première partie, nous détaillerons les principales composantes du spectre ZnO. Comme nous pouvons le voir (Fig.III.1), nous pouvons distinguer deux parties principales dans le spectre ZnO, qui ont des propriétés très différentes. Le premier est la luminescence à haute énergie, que nous appelons le bord de bande [76]. Entre autres, cette luminescence présente de nombreuses raies fines et bien définies et est dominante dans les échantillons de bonne qualité cristalline. Aux plus basses énergies, on retrouve ce que l'on appelle la luminescence visible : lorsque l'échantillon est de bonne qualité cristalline, il est généralement déstructuré et moins intense que les bords de bande [77]. Pour ces deux parties du spectre ZnO, nous chercherons à comparer la littérature avec nos résultats pour savoir quelles informations sur le type et l'origine de la recombinaison en cause, nous pouvons extraire des spectres que nous étudierons ultérieurement.

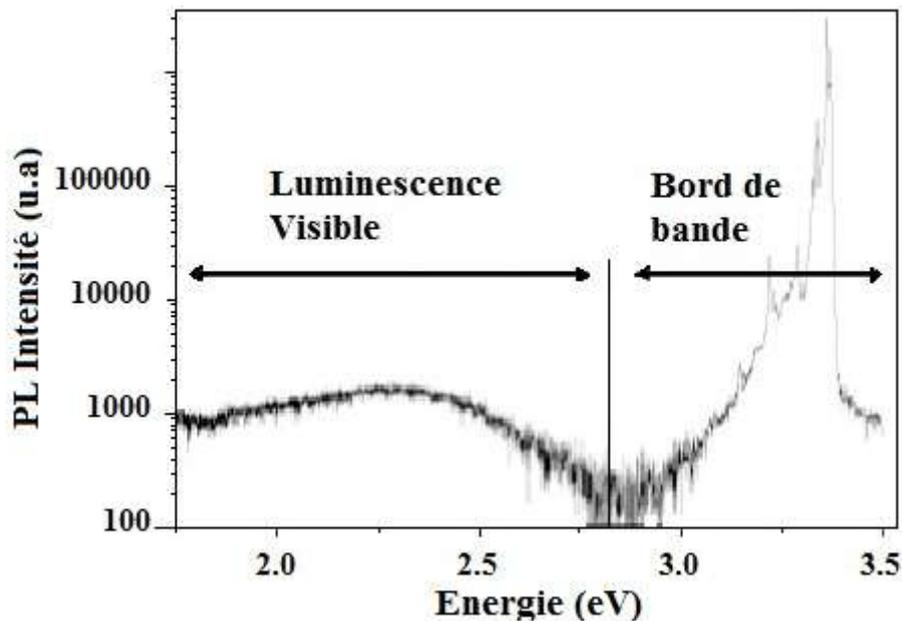


Fig.III.1: Spectre Photoluminescence d'un échantillon de ZnO monocristallin [77].

III.2.1 Le bord de bande

Nous nous référons ici et dans le reste de ce manuscrit à la luminescence en bord de bande, qui correspond à la partie du spectre comprise approximativement entre 2,9 eV et 3,45 eV, comme le montre la Figure III.1. Il est divisé en deux parties principales, la première partie comprend la plupart des transitions d'excitons, libres et liées, et la deuxième partie aux énergies inférieures, qui incluent des répliques phononiques des transitions d'excitons [78]. La première partie du bord de la bande, comprenant la majeure partie de ce que l'on appelle la recombinaison d'excitons, se situe entre 3,33 eV et 3,45 eV. Nous allons d'abord nous concentrer sur cette lueur.

III.2.2 La recombinaison d'exciton libre

Elle correspond à la recombinaison des excitons dans le matériau, appelée recombinaison intrinsèque. Comme nous l'avons dit au chapitre I, ZnO a 3 bandes de valence, communément appelées A (bande de trous lourds), B (bande de trous légers) et C (champ cristallin, bande de séparation), comme indiqué dans (III.2). Le tableau III.1 résume les différences d'énergie entre la conduction et les différentes bandes de valence données par Meyer et al [79], que l'on notera E_{gX} , où X désigne la bande de valence considérée. Les transitions d'excitons libres associées à ces bandes de fréquences sont communément notées

FXA, FXB et FXC. Les énergies de ces transitions correspondent aux énergies appropriées des excitons libres [80].

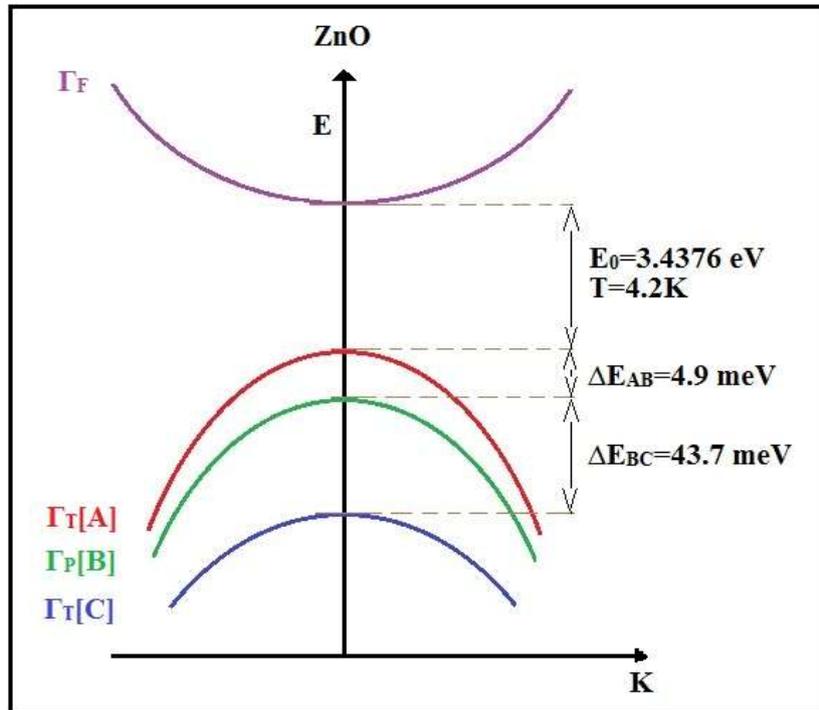


Fig.III.2 : Structure de bande du ZnO [79].

Gap	Energie
EgA	3.4375 eV
EgB	3.4425 eV
EgC	3.4813 eV
ΔE_{AB}	4.9 meV
ΔE_{BC}	43.7 meV

Tableau III.1: Différence d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de valence [79].

$$E_{FX} = E_g - \frac{E_B}{n^2} \quad (\text{III-1})$$

Avec n le nombre quantique principal, E_g le gap du matériau et E_B l'énergie de liaison excitoniques [80].

Il convient de noter que la recombinaison avec la bande de valence A est plus probable que les autres, et donc plus facile à observer. De plus, les énergies de liaison des excitons varient en fonction de la bande de valence considérée. Pour notre étude, la recombinaison associée à la bande A prédomine et nous ne nous intéressons qu'à l'énergie de liaison des excitons associée à cette bande qui est de 60 meV [81].

On voit sur la figure (III.3) extraite des travaux de Facchetti et al [82] que $FX_{n=1A}$ a deux composantes correspondant aux bandes de symétrie Γ_5 (3,3771 eV) et Γ_6 (3,3757 eV), que l'on dit respectivement excitons libres longitudinaux et latéraux. Théoriquement, pour $k = 0$, la transition d'exciton Γ_6 est interdite. On peut également observer les premiers états excités de l'exciton libre A à 3,4220 eV (pour Γ_5) et 3,4202 eV (pour Γ_6). Ces valeurs sont des valeurs généralement acceptées, bien qu'elles puissent varier d'un échantillon à l'autre en fonction d'éventuelles modifications de la contrainte et de l'énergie de liaison des excitons [77].

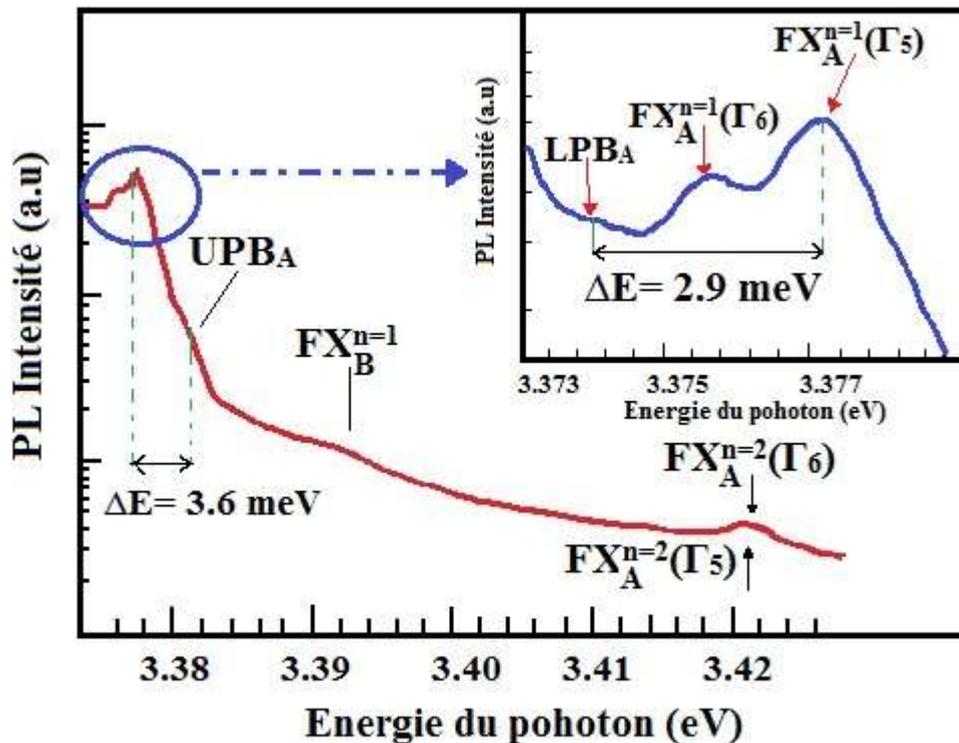


Fig III.3: Zoom sur la région excitonique libre d'un spectre de photoluminescence à 10K d'un substrat de ZnO [77].

La figure III.4 représente le spectre d'un échantillon de ZnO. Le pic à 3,42 eV est très proche de l'énergie attendue pour la recombinaison associée au premier état excité de l'exciton libre A, comme nous l'avons vu plus haut.

Les excitons dans ZnO ont des propriétés qui en font des excitons plus Wannier-Mott, ce qui signifie qu'ils sont sensibles aux perturbations du réseau (impuretés, défauts cristallins) qui provoquent l'élargissement des lignes d'excitons [83]. Par conséquent, la présence et la finesse des raies d'excitons libres est un indicateur de la qualité cristalline du matériau.

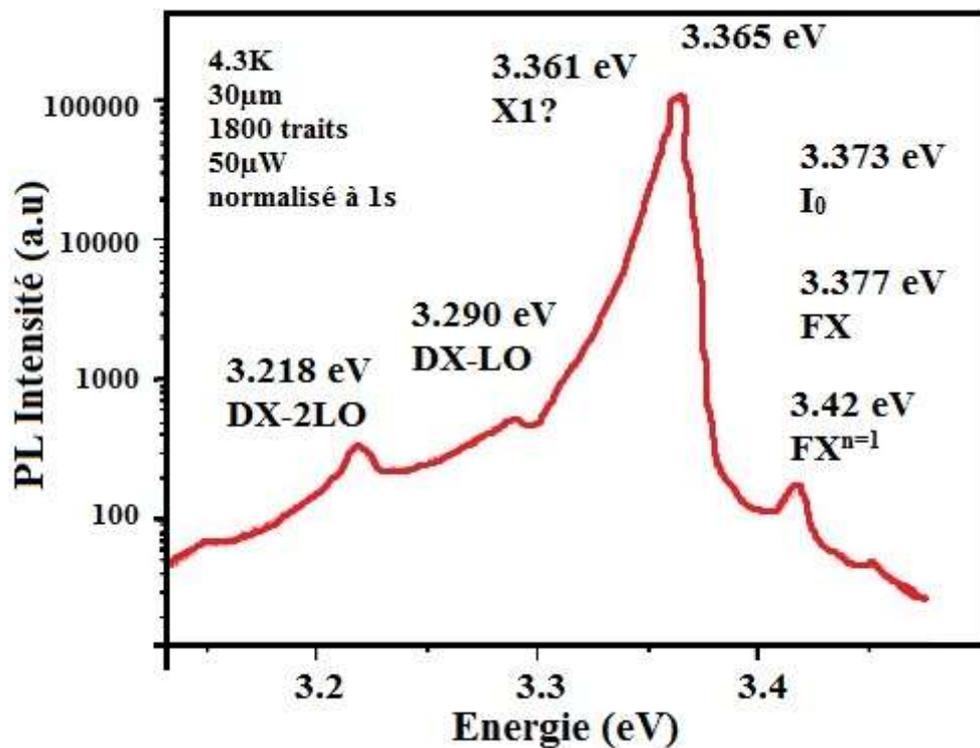


Fig III.4: Spectre d'une homoépitaxie de ZnO [77].

Cependant, la présence de nombreuses impuretés résiduelles, principalement issues des techniques utilisées pour faire croître le matériau, signifie que les excitons incorporeront de nombreux pièges pour se lier, réduisant l'importance relative des raies d'excitons libres dans le spectre. [84].

III.2.3 Les recombinaisons d'excitons liés

Les impuretés présentes dans un matériau, qu'il s'agisse de dopants, de défauts natifs ou de complexes, forment un puits de potentiel où sont piégés les excitons libres, que l'on

appelle les excitons liés. Ces sites de liaison d'excitons peuvent être accepteurs ou donneurs, ionisés ou non. Nous passons ici en revue les énergies de recombinaison associées aux excitons liés :

$$E_{FX} = E_g - \frac{E_B}{n^2} - E_{loc} = E_{FX} - E_{loc} \quad (\text{III-2})$$

E_{loc} est l'énergie de localisation des excitons sur le site. On parle aussi parfois d'énergie de dissociation car c'est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher les excitons du site et les rendre à nouveau libres. Typiquement, les raies associés aux excitons liés sont fines, et leur énergie est caractéristique du défaut auquel les excitons sont liés. Dans le cas du ZnO, les principales impuretés présentes dans des échantillons enrichis involontairement de bonne qualité sont de type donneur et proviennent de la croissance du matériau [85].

Dans cette région du bord de bande (3.33 eV - 3.45 eV), de très nombreuses raies excitoniques ont été observées. La Fig (III.5), présente le spectre d'un échantillon de ZnO réalisé par Meyer et al [86] est un bon exemple.

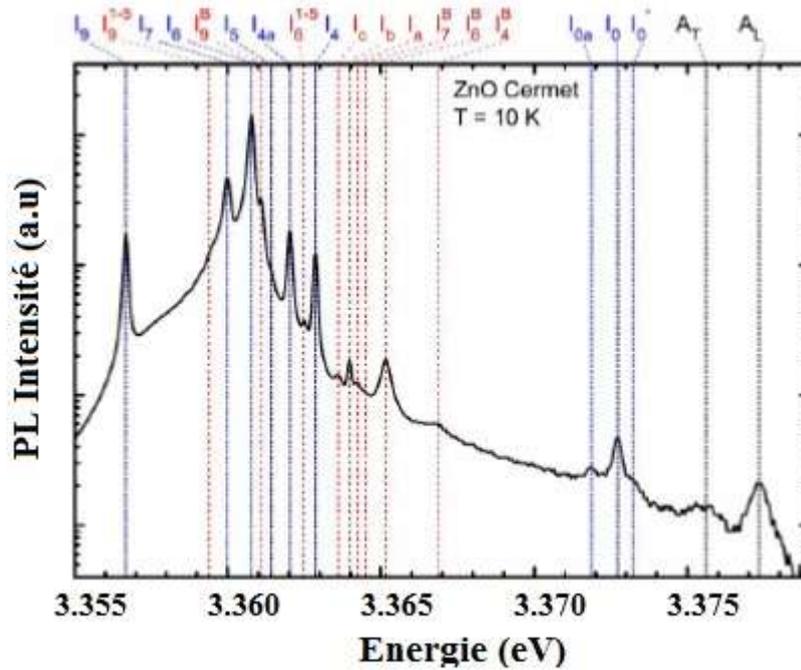


Fig III.5: Spectre de PL d'un échantillon monocristallin de ZnO [86].

Douze lignes d'excitons ont été citées et se retrouvent souvent dans la littérature sous le nom I_n , où n est compris entre 0 et 11. Le tableau III.2 résume les valeurs de courant données par Meyer et al [86].

Raie	Énergie (eV)	Raie	Énergie (eV)
I ₀	3.3725	I ₆	3.3608
I ₁	3.3718	I _{6a}	3.3604
I _{1a}	3.3679	I ₇	3.3600
I ₂	3.3674	I ₈	3.3598
I ₃	3.3665	I _{8a}	3.3593
I _{3a}	3.3660	I ₉	3.3567
I ₄	3.3628	I ₁₀	3.3531
I ₅	3.3614	I ₁₁	3.3484

Tableau III.2: Les principales recombinaisons excitoniques liées dans ZnO[86].

Il n'est pas évident d'affecter ces lignes à des impuretés spécifiques. Par exemple, afin de souligner explicitement le lien entre l'indium dans le site de zinc et la raie PL I₉, l'équipe de Müller de l'Université de Göttingen [87] a implanté de l'indium radioactif In¹¹¹ dans des échantillons monocristallins de ZnO. Ils ont ensuite recuit les échantillons de ZnO sous air à 700°C pendant 45 minutes pour corriger certains défauts causés par l'implantation et activer l'indium. Une étude par corrélation angulaire perturbée (PAC) leur a permis de démontrer que l'indium s'était placé dans les sites de zinc. Ensuite, l'évolution des rapports d'intensité de I₅, I₆ et I₉ au cours du temps montre une décroissance exponentielle avec des durées de vie quasiment identiques à celles attendues pour les isotopes d'indium utilisés. Jusqu'à présent, quatre espèces chimiques sont connus pour produire définitivement des transitions d'excitons liés, à savoir l'hydrogène [88], l'aluminium [89], le gallium [90] et l'indium [87], dont les lignes d'excitons respectives sont I₄, I₆, I₈ et I₉. Meyer et al [86] se sont intéressés à déterminer la nature des différentes raies d'excitons observées dans les spectres de ZnO dans plusieurs publications. Cela conduit au diagramme de la figure III.6, qui nous donne un aperçu des énergies des différentes transitions selon leur type.

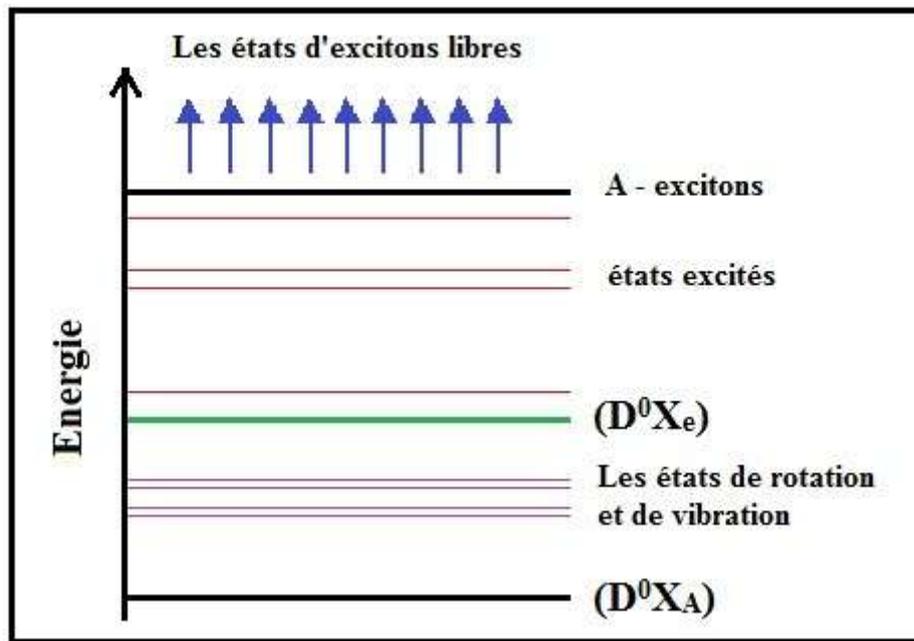


Fig III.6: Schéma de l'énergie des différentes transitions excitoniques observées dans le ZnO[86].

III.3 La luminescence visible

Les diodes électroluminescentes émettent dans la gamme des ultraviolets proches, de sorte que la présence d'une émission de lumière visible dans le matériau n'est pas souhaitable car elle réduit l'efficacité du dispositif. En supposant que pour un courant donné, un échantillon qui présente une luminescence visible émet le même nombre de photons qu'un échantillon qui n'en a pas, alors les photons émis dans le domaine visible auront une énergie trop faible pour exciter le luminophore et ne pourront pas participer à la production de lumière blanche [91]. De plus, cette émission (non contrôlée) de photons visibles réduit la qualité colorimétrique de la lumière émise par le dispositif en se superposant à l'émission (contrôlée) du luminophore.

Ces défauts peuvent être des défauts intrinsèques (lacunes, interstitiels, anti-sites ou dislocations), des impuretés (dans des sites substitutionnels ou interstitiels) ou des structures complexes (combinaisons des défauts ci-dessus). Cette luminescence visible est présente dans pratiquement tous les substrats commerciaux de haute qualité, quelle que soit la méthode de production, à l'exception de certains produits à base de nanofils de ZnO [92].

Il n'y a pas de consensus dans la communauté scientifique sur la question de cette luminescence visible. La plupart des études pointent des défauts ponctuels tels que les sites

vacants (VO, VZn) et interstitiels (Oi, Zni) d'oxygène et de zinc, mais les erreurs sont courantes [91].

III.4 L'oxyde de zinc dopé à l'euporium et au terbium

Le terbium (Tb) est un métal de transition dit profond similaire à l'euporium. Il appartient également aux terres rares. Il a un numéro atomique de 65 et une masse atomique de 158,92 u.a. Son abondance sur Terre est de 1,2 mg.kg⁻¹ dans la croûte. Cette abondance est relative, le terbium étant la première ressource naturelle à « s'épuiser » depuis 2012. Mais ses applications sont variées. Par exemple, il est utilisé comme stabilisateur d'anode dans les piles à combustible [93]. On le trouve également en tant que composant du Terfenol-D en tant qu'activateur. Le terfenol-D est un alliage capable de se contracter ou de se dilater en présence d'un champ magnétique [94].

Enfin, le terbium est également utilisé comme luminophore à émission verte. Lorsque le terbium est à l'état atomique, sa disposition électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^9 6s^2$.

Comme l'euporium et son émission à 615 nm, l'émission du terbium ne voit pas de changement dans sa longueur d'onde d'émission (environ 545 nm). La forme oxydée stable du terbium prend la valeur +3, mais la forme +4 peut également être trouvée. Le potentiel standard entre les formes trivalentes et tétravalentes est de 3,1 V [95]. Ce potentiel standard indique qu'il s'agit de la forme trivalente la plus stable. Cela prédit que Terbium est peu susceptible de modifier la valence lors de son insertion dans la matrice ZnO. Sous la forme trivalente, le terbium a 8 électrons dans l'orbitale 4f. Ce nombre d'électrons est le complément de 6 ($14 - 8 = 6$).

Ainsi, les niveaux d'énergie résultant du couplage électron-électron et du couplage spin-orbite sont les mêmes, mais l'ordre du moment cinétique total, J , par rapport à l'énergie, est opposé au niveau d'énergie fondamental de l'euporium, où le niveau d'énergie est placé par le croissant de J . Le plan de masse de l'ion Tb³⁺ est le niveau d'énergie 7F_6 , comme le montre la Fig (III.7). Représentant les différentes transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$. Le terbium est utilisé comme phosphore pour sa luminescence verte vers 545 nm. Cette transition est une transition dipolaire magnétique et donc peu sensible au champ cristallin en opposition de la transition hypersensible de l'ion Eu³⁺ vers 615 nm, ce qui lui donne un avantage certain [96].

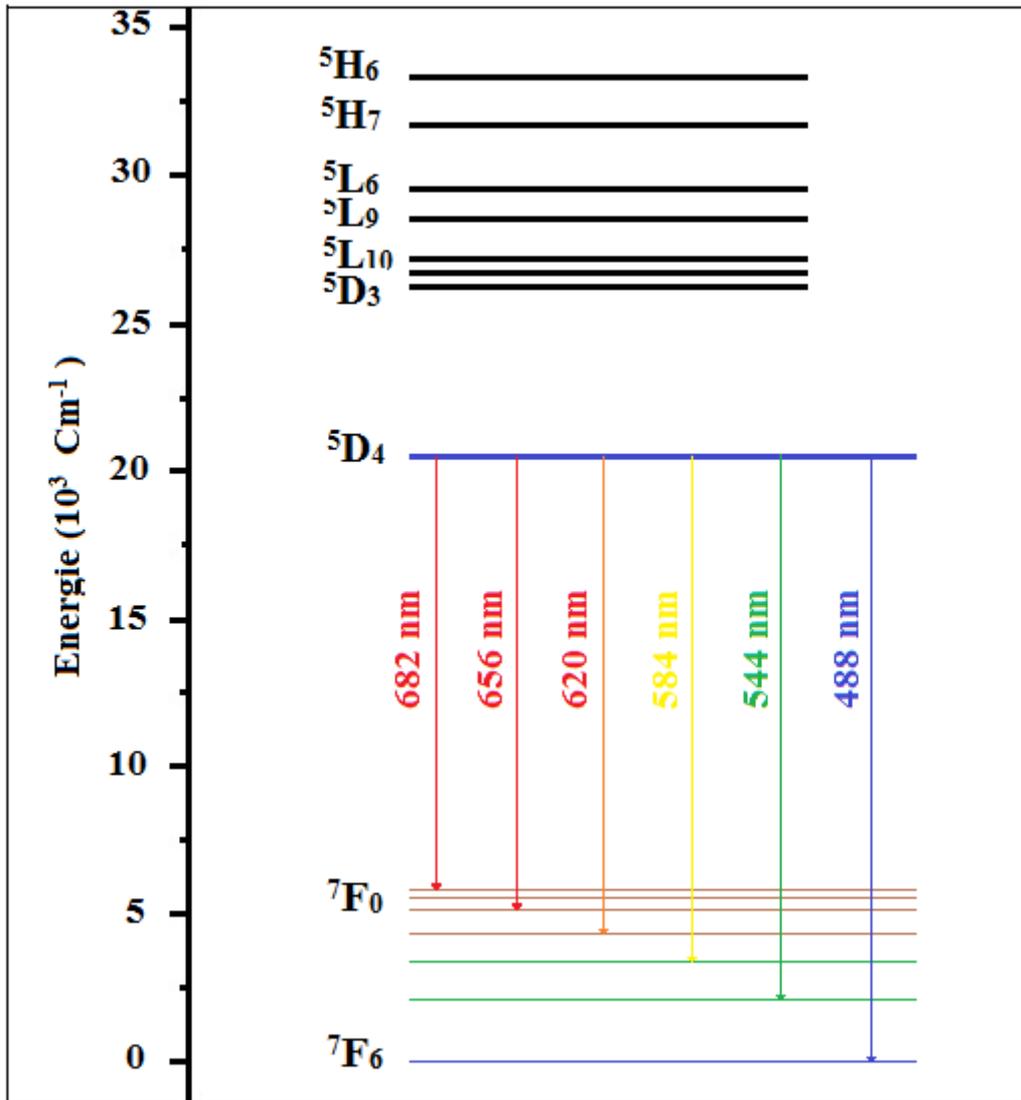


Fig III.7: Diagramme énergétique de l'ion Tb^{3+} avec les différentes transitions possibles (indiquées par des flèches) [96].

III.5 Mécanisme de transfert d'énergie entre les deux dopants

L'avantage de doper simultanément la matrice ZnO avec du terbium et de l'euporium est double. Premièrement, nous avons la composante verte fournie par le terbium et la composante rouge fournie par l'euporium. Deuxièmement, il existe un mécanisme favorisant l'émission d'euporium, qui est réalisé par un mécanisme de transfert d'énergie entre les deux terres rares. Ce mécanisme de transfert a été observé dans différentes matrices telles que l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3), SrB_4O_7 et BaB_4O_7 [97]. Le transfert d'énergie entre les deux dopants se fait du terbium vers l'euporium via un mécanisme de résonance [97]. Le mécanisme de transfert du terbium vers l'euporium est illustré à la figure III.8 ci-dessous :

1. Les ions Tb^{3+} sont excités du sol 7F_6 vers 5D_4 ou plus.

2. La désexcitation de l'ion Tb^{3+} vers les niveaux 7F_J avec J allant de 0 à 6.
3. Le transfert d'énergie se produit dans la transition 5D_4 à 5D_0 , dont l'énergie est transférée du réseau au niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} via des phonons.
4. La désexcitation de l'ion Eu^{3+} vers les niveaux 7F_J dont l'émission désirée est vers 615 nm.

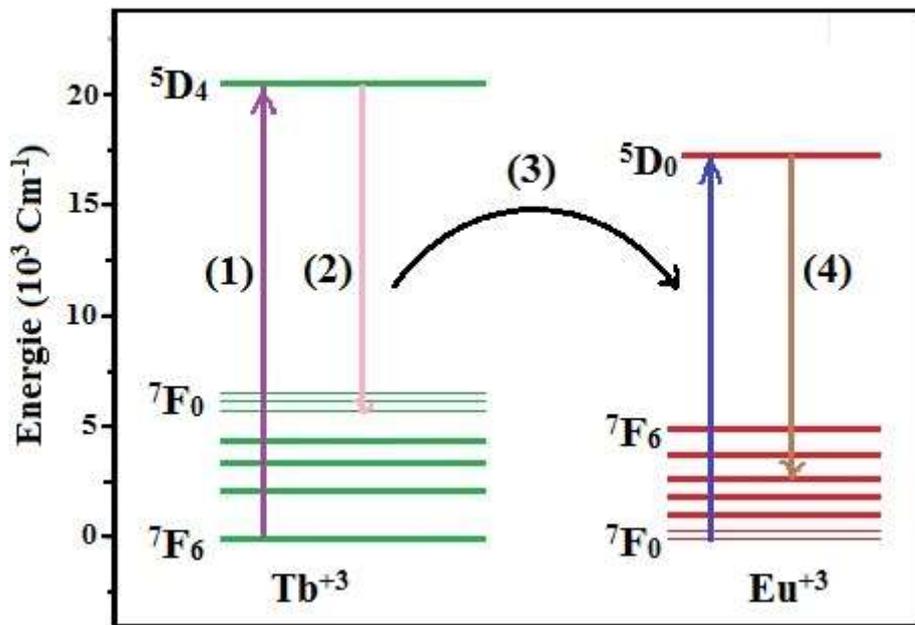


Fig III.8: Illustration du mécanisme de transfert d'énergie entre l'ion Tb^{+3} et l'ion Eu^{+3} [98].

III.6 Conclusion

Dans cette partie nous avons traité l'émission photoluminescence du ZnO. Le spectre de luminescence de ZnO présente deux principales parties. La première de haute énergie qui s'appelle bord de bande et la deuxième la luminescence visible. Nous avons également passé en revue l'origine de cette luminescence qui est due aux défauts intrinsèques et extrinsèques. Outre, le dopage de ZnO par des ions terres rares tels que le Terbium et l'Europium, lui donne de nouvelles luminescences dans le vert et le rouge. A cet égard, nous avons traité le mécanisme de transfert d'énergie entre le réseau de ZnO et l'Europium.

Chapitre IV :

Résultats & discussions

Chapitre IV

Résultats & discussions

IV.1 Introduction

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

Dans ce travail de thèse, nous présentons les procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration des couches minces de ZnO pures et dopées à l'Europium et Terbium, et les techniques de caractérisation pour optimiser les propriétés du ZnO. Les méthodes d'élaboration utilisées sont la méthode Sol-Gel et électrochimique, tandis que, les techniques de dépôts sont respectivement, le dip-coating et l'électrodéposition.

IV.2 Elaboration des couches minces de ZnO

Dans notre cas, l'élaboration d'une couche mince consiste à une succession d'étapes qui débouchent sur la formation du ZnO. Les méthodes utilisées imposent la préparation d'une solution dite précurseur, la déposer par une technique de dépôt appropriée sur un substrat adéquat et préalablement choisi et nettoyé, et enfin, appliquer des traitements thermiques pour cristalliser la couche et former le ZnO.

IV.2.1 Choix et préparation des substrats

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration des couches minces homogènes et stables. Le choix des substrats est dicté par :

- L'adhésion : La solution doit adhérer au substrat.
- La composition chimique du substrat : Le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits.
- Les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener.

Pour notre étude on a utilisé deux types de substrats :

a. Le verre:

C'est un matériau amorphe très utilisé dans le domaine optique, mais aussi, dans le domaine de la haute technologie, ses emplois sont variés donnant lieu à une production très importante.

Des lames de verre sodocalcique (25x15x2 mm) sont les substrats que nous avons couramment utilisés pour les essais en raison de leurs faibles coûts, leurs indices de réfraction connus, qui est de l'ordre de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant, leurs utilisations sont limitées par la température de transition T_g de ce type de verre qui est de 700°C.

b. L'ITO :

C'est un oxyde transparent communément utilisé dans divers dispositifs optoélectronique, il s'agit de l'oxyde d'indium dopé à l'étain. Le choix de se substrat est lié aux propriétés électriques et optiques car :

- C'est un semi-conducteur fortement dégénéré de type n qui a une faible résistivité, la dégénérescence est causée à la fois par les lacunes d'oxygène et par le dopage en étain.
- La conductivité est donc assurée par les atomes d'étain et la résistivité des couches qui peut descendre jusqu'à $10^{-4}\Omega /\text{cm}$.
- Quant à ses propriétés optiques, il a un large gap (3.5 - 4.3 eV) et présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infrarouge [99].

Avant de réaliser les différents dépôts sur les substrats, ses derniers sont soumis à une technique de nettoyage spécifique pour éliminer les saletés superficielles (graisse, poussière...) collectées après leurs fabrications et pendant leurs stockages.

Le procédé de nettoyage consiste à :

- Immersion dans HNO_3 pendant 5 minutes.
- Brossage et rinçage à l'eau.
- Immersion dans un bain savonneux pendant 10 minutes.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Immersion dans un bain d'éthanol avec un agitateur ultra-son pendant 15 minutes.
- Immersion dans un bain d'acétone dans un agitateur ultra-son pendant 15 minutes.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Séchage des substrats.

V.2.2 Elaboration des nanostructures de ZnO par la méthode électrochimique

L'électrochimie s'articule autour de la combinaison entre la chimie et l'électricité. Les réactions électrochimiques sont des phénomènes qui se manifestent aux interfaces entre deux matériaux conducteurs (électrique et ionique) lorsqu'on y applique un transfert de charge.

L'élaboration des nanostructures d'oxyde de zinc se fait au niveau du Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures, au Département de Chimie, Université Sétif1.

V.2.2.1 Description du montage

Le montage expérimental que nous utilisons est constitué de trois électrodes reliées et contrôlées par un voltalab de type (PGZ 301), FigIV.1:

- Une première électrode dite « *électrode de travail* », est le substrat lui-même sur lequel le ZnO est électrodéposé. Elle doit remplir certaines conditions pour que le dépôt obtenu soit de bonne qualité. Dans ce cas, le matériau de l'électrode de travail est l'oxyde d'étain dopé en indium (ITO).
- Une deuxième électrode appelée « *contre électrode* », sert à mesurer la densité de courant lors de la réaction de l'électrodéposition. Généralement, on emploie des contre électrodes en zinc ou en carbone selon le processus choisi pour le dépôt du ZnO. Dans notre cas, nous utilisons une électrode en platine. Il est utile de prendre une contre électrode de surface équivalente ou supérieure à celle du substrat, afin, de maintenir une meilleure homogénéité du champ électrique sur la totalité de la surface de ce dernier pendant la réaction chimique.
- Une troisième électrode est « *l'électrode de référence* ». En effet, lorsqu'on immerge un métal dans l'électrolyte, une différence de potentiel apparaît. Cette dernière n'est mesurable que par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est fixe et ne varie pas pendant la mesure. Différents types d'électrodes de référence ont été utilisés en fonction des conditions d'élaboration, dans notre cas, nous utilisons une électrode saturée au calomel ESC.

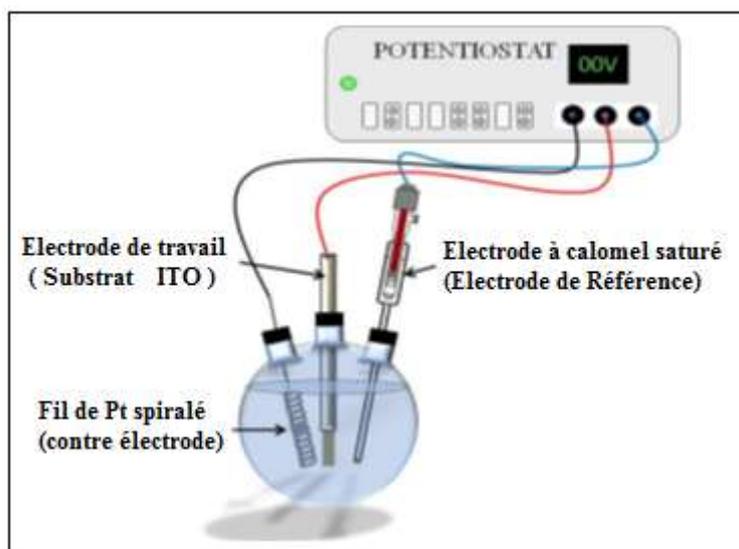


Fig IV.1 : Dispositif expérimental.

Pour réaliser le dépôt du ZnO (couche mince), ces trois électrodes sont plongées dans un bain électrolytique aqueux contenant les espèces ioniques à des concentrations adéquates. L'électrode de référence doit être située à proximité de l'électrode de travail pour minimiser la résistance de l'électrolyte. La température de l'électrolyte est maintenue constante pendant l'électrodéposition à l'aide d'un bain thermostat. Le système est contrôlé par un PC, valable pour les différentes méthodes de déposition.

Le bain électrolytique est contenu dans une *Cellule électrochimique* en verre à double paroi munie de cinq orifices permettant le passage des électrodes.

La solution électrolytique est préparée en utilisant 0.1 mol/L de nitrate de zinc hexahydraté ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) comme un précurseur des ions Zn^{2+} , et 1 mol /L de nitrate de potassium (KNO_3) comme précurseur des ions hydroxydes, pour assurer une bonne conductivité dans l'électrolyte.

IV.2.2.2 Etude du comportement électrochimique du ZnO sur l'ITO

Le mécanisme de l'électrodéposition des couches minces de ZnO à partir de nitrate de zinc en milieu aqueux a été suggéré par Jean Qiu et al [100] selon ce qui suit :



La réduction des ions de nitrate de zinc conduit à la formation des ions hydroxydes à la cathode, et par conséquent, à cause de la précipitation de l'hydroxyde de zinc sur l'électrode cathodique, il est finalement déshydraté en ZnO selon la réaction chimique (IV-4) :



IV.3 Effet du potentiel de dépôt

Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet de potentiel de dépôt sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par la méthode électrochimique.

Les couches minces obtenues ont été caractérisées par diffractomètre (*D8-Advance Bruker axs*) afin de déterminer la structure et la taille des grains. Quant aux propriétés optiques, nous avons utilisés un spectrophotomètre (*UNICAM 300*) à double faisceau pour vérifier la transmittance dans le domaine visible ; par contre, la caractérisation morphologique a été réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique (*AFM*).

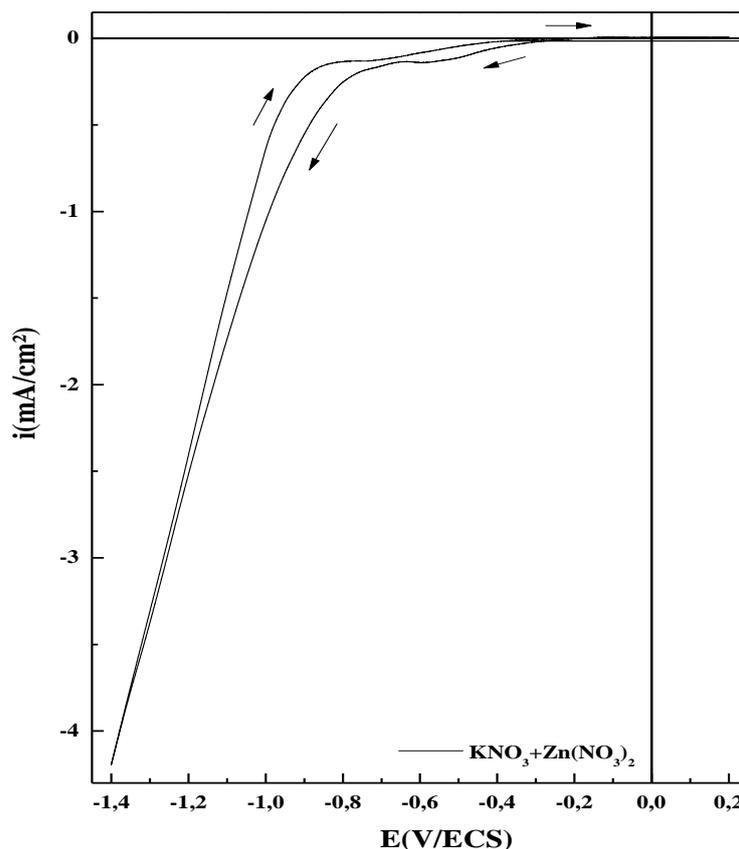
IV.3.1 Résultats et discussion

IV.3.1.1 Propriétés électrochimiques

La méthode électrochimique est généralement utilisée pour l'élaboration de couches minces par chronoampérométrie, car, elle permet d'étudier avec plus d'acuité les différents processus impliqués dans la croissance des couches minces. En outre, elle est précédée d'une expérience de voltampérométrie cyclique qui a pour objectif la détermination du potentiel de réduction en milieu aqueux des espèces électroactives à déposer.

IV.3.1.1.1 Voltamétrie cyclique

Le voltammogramme cyclique de la Fig V.2, montre le comportement électrochimique pendant l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur un substrat d'ITO dans une solution de 1M KNO_3 et 0,1M $\text{Zn(NO}_3)_2$ à PH~6, sur un domaine de potentiel compris entre 0,2 et -1,4 V/ECS avec une vitesse de balayage $V_b=20$ mV/s et une température du bain électrochimique $T=70^\circ\text{C}$.



FigIV.2 : Voltampérométrie cyclique d'un substrat d'ITO plongé dans une solution contenant 1M de KNO_3 + 0.1M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ à une vitesse de balayage $v_b=20\text{mV/s}$.

Lors du balayage aller, on observe un pic cathodique qui apparaît à un potentiel d'environ -0,9 V/ECS correspondant à la réduction des ions nitrates NO_3^- , qui, résulte en la formation des hydroxydes (OH^-) réagissant avec les ions Zn^{2+} , ce qui donne des couches minces de ZnO à la surface de la cathode selon les réactions (V-1, V-2, V-3, V-4). Une chute importante du courant a été observée à un potentiel cathodique égal à -1,4V/ECS, qui peut s'expliquer par le dégagement d'hydrogène au niveau de l'électrode de travail.

IV.3.1.1.2 Chronoampérométrie

En exploitant les résultats de la voltampérométrie nous n'avons pas pu choisir les meilleurs paramètres (le potentiel à appliquer et le temps nécessaire) qui nous permettent la formation des films de bonne qualité. Pour cette raison, nous avons effectué une série de dépôts en faisant varier le potentiel à appliquer entre -0.7V et -1.3V. La Fig IV.3 rassemble

alors les courants transitoires $i(t)$ obtenus à différents potentiels appliqués (-0.9, -1, -1.1 et -1.2V). La température de dépôt est maintenue à 70°C.

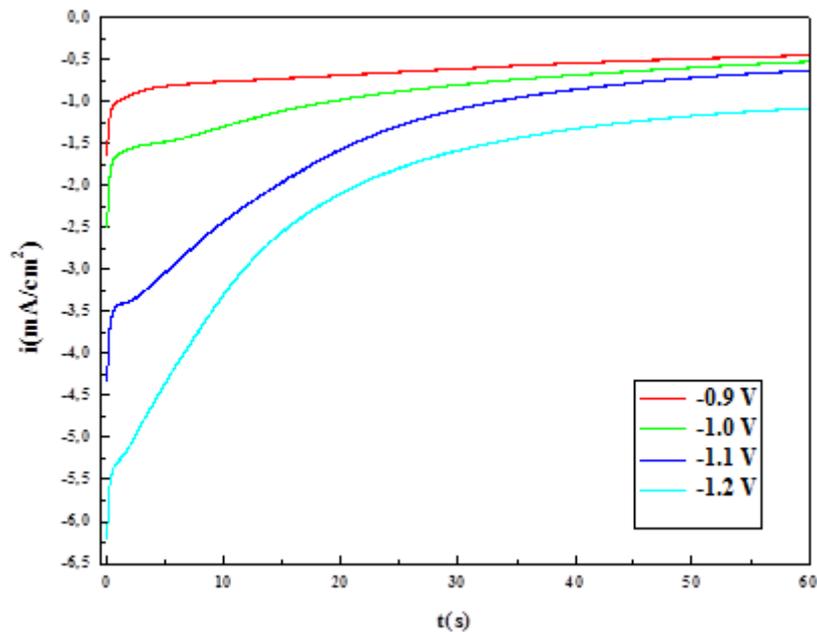


Fig IV.3: Chronoamperogramme lors de la déposition de ZnO sur l'ITO à différents potentiels appliqués pendant 60s et T : 70°C.

On observe que les chronoamperogrammes se subdivisent en deux parties :

- La première partie, la courbe affiche une remontée du courant qui se poursuit de façon arquée avant de se stabiliser, correspondant à la croissance des germes et la formation des couches minces de ZnO sur l'ITO.
- La deuxième partie, sous forme d'un palier pour un temps assez important dans tout le processus indiquant l'établissement d'un régime de diffusion et qui régit la croissance du film obtenu.

Il y'a une partie absente dans cette courbe, qui commence dès le début du processus jusqu'au début de la montée du courant et qui correspond à la charge de la double couche et au temps nécessaire pour former les premiers germes. Cette dernière ne s'affiche pas sur le chronoamperogramme, car, elle se fait très rapidement.

IV.3.2.1 Propriétés structurales

La Fig IV.4, représente les diagrammes obtenus par la diffraction des rayons X des différents échantillons.

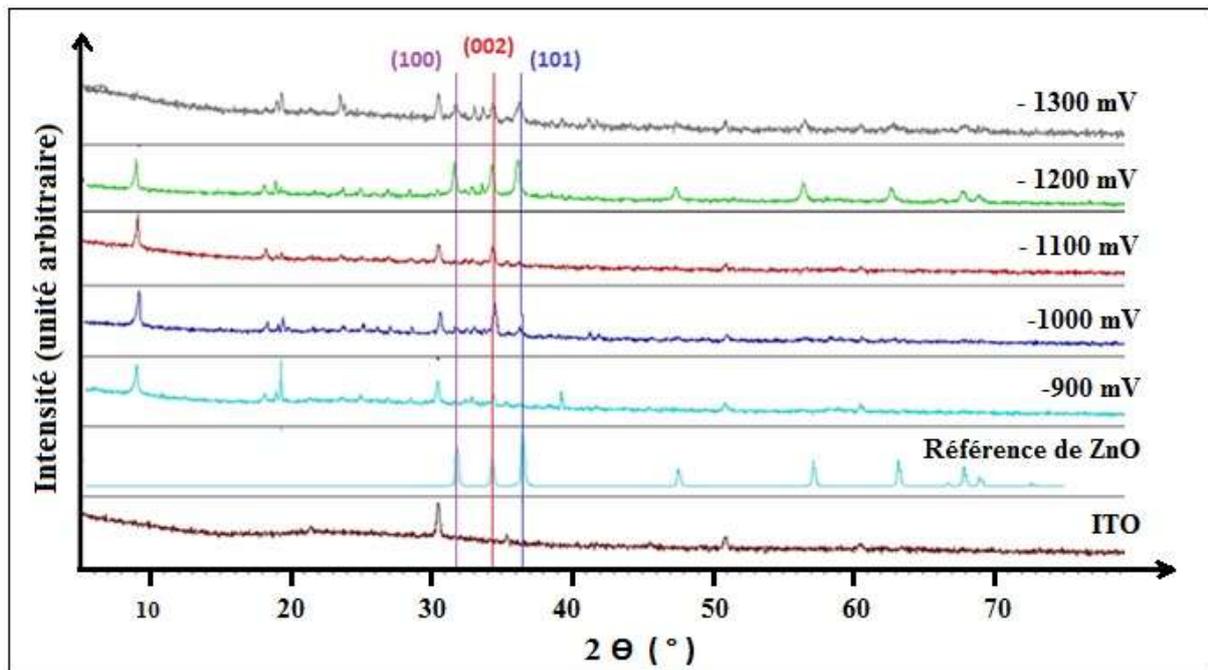


Fig IV.4 : Diffractogrammes DRX des couches de ZnO obtenus à différents potentiels de déposition et à T : 70°C.

La première information tirée de ces diagrammes est que nos films sont polycristallins. Après la comparaison des angles de diffraction de nos couches avec la fiche PGCDs (36-1451), nous avons conclu que, tous nos dépôts cristallisent dans le système hexagonal avec une structure de type Würtzite [101].

Nous remarquons que, l'orientation préférentielle change en fonction du potentiel de dépôt. Pour les films de -900 mV, -1100 mV, et -1300 mV, l'orientation préférentielle est suivant le plan (100), pour -1000 mV, le plan préférentiel est (002), par contre pour le film déposé à -1200 mV le plan est (101) [102].

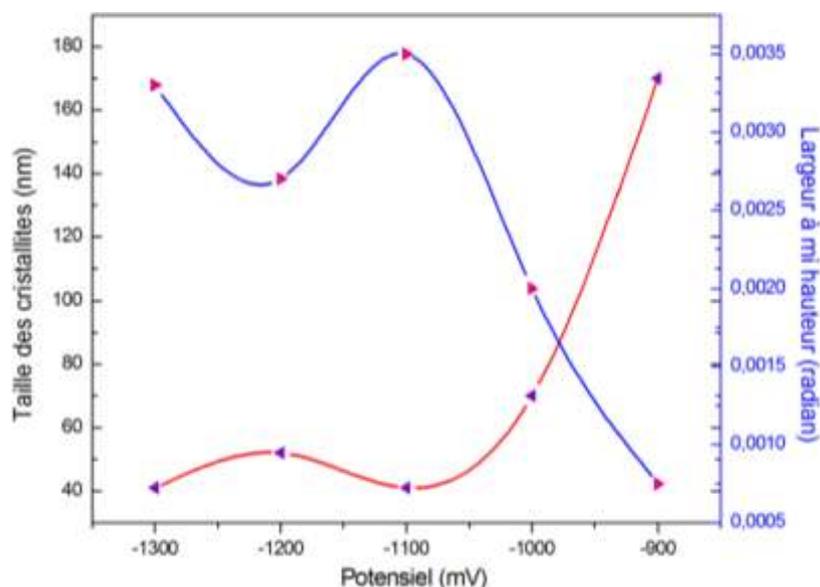
IV.3.2.1.1 La taille des cristallites

La largeur à mi-hauteur du pic le plus intense saisie à partir des diffractogrammes de la DRX et injectée dans la formule (II.6), nous renseigne sur la taille des grains des couches de dépôts des différents échantillons.

La largeur à mi hauteur et la taille des grains sont inversement proportionnelles et leurs variations en fonction du potentiel de dépôt sont illustrées dans la FigIV.5.

On remarque que, la taille des cristallites est proportionnelle au potentiel, c'est-à-dire, que l'augmentation du potentiel entraîne celle de la taille des cristallites. Notre résultat est supporté par le groupe de recherche de Laurent et al [103].

Les tailles mesurées sont de l'ordres nanométriques, ce qui montre clairement qu'il est possible d'élaborer des nanostructures de ZnO par la technique électrochimique.

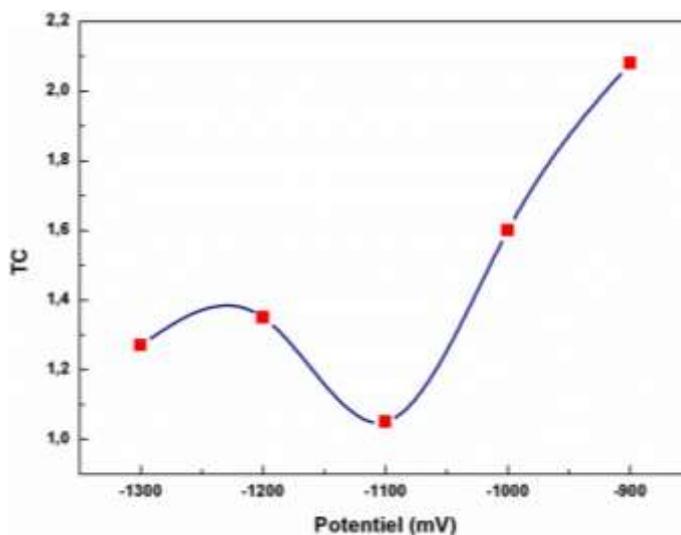


FigIV.5: Variation de la taille des cristallites, et la largeur à mi-hauteur en fonction de potentiel de dépôt.

IV.3.2.2.2 Coefficient de texture

Les intensités des pics les plus intenses des plans de chaque film, introduites dans la formule (II.10), nous conduit au calcul du coefficient de texture, dont les résultats sont représentés dans la FigV.6.

Nous avons remarqué que, le coefficient de texture (TC) est proportionnel au potentiel de dépôt, ce qui nous conduit à dire que, les valeurs maximales de TC_(hkl) sont dans le plan (002).

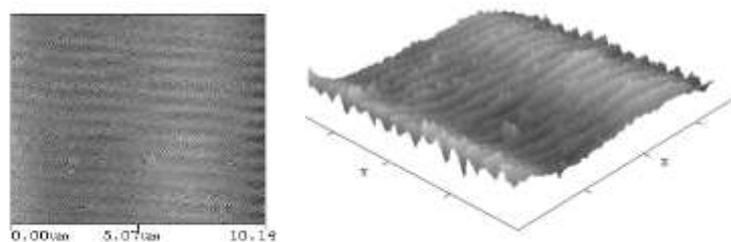


FigIV.6: Variation du coefficient de texture en fonction du potentiel de dépôt.

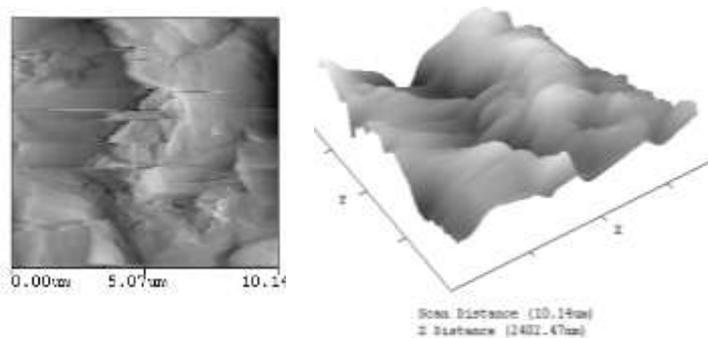
IV.3.2.3 Propriétés morphologique

Nous avons réalisé une étude morphologique des couches minces d'oxyde de zinc à l'aide du microscope à force atomique (AFM).

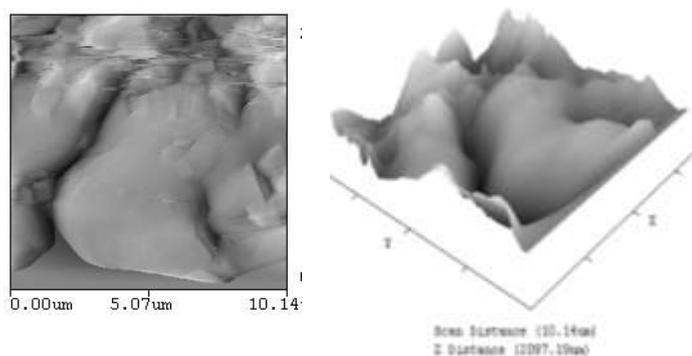
La **FigIV.7(a-e)**, représente les images à deux et à trois dimensions des différents films déposés, dont on peut tirer les valeurs de leurs rugosités qui sont regroupées dans le tableau IV.1.



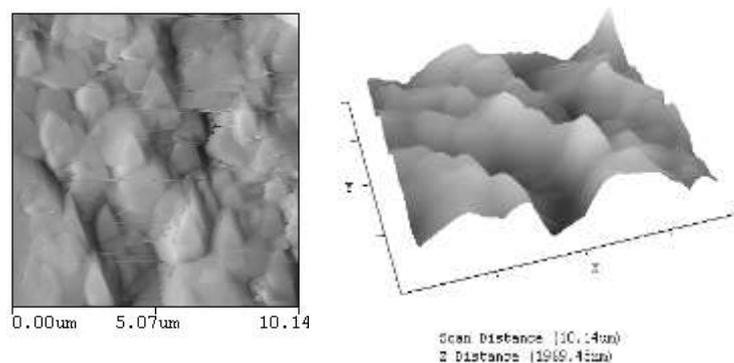
a- Substrat ITO.



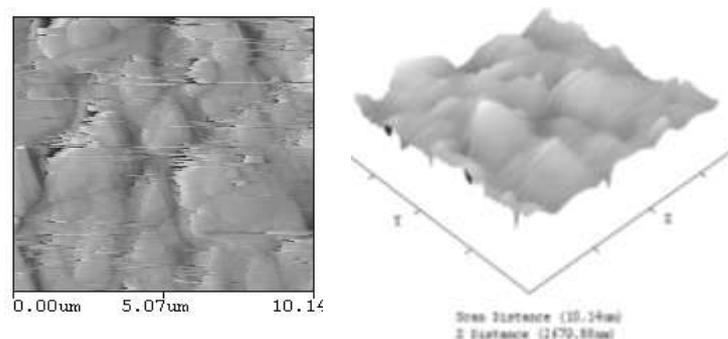
b- ZnO déposé à -900 mV.



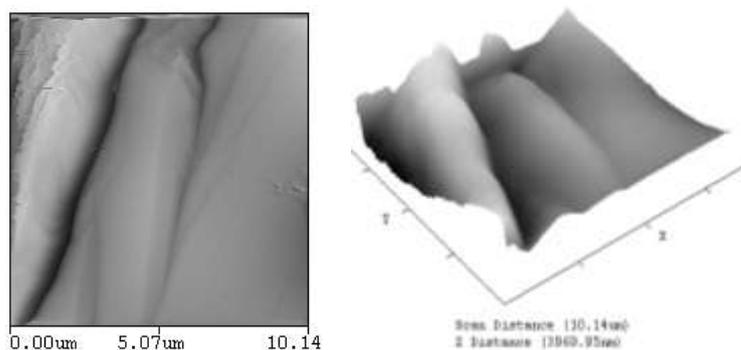
c- ZnO déposé à -1000 mV.



d- ZnO déposé à -1100 mv.



e- ZnO déposé à -1200 mv.



G-ZnO déposé à -1300 mv.

FigIV.7 : Micrographe en 2D et 3D par microscope à force atomique, des différents films de ZnO élaborés par électrodéposition.

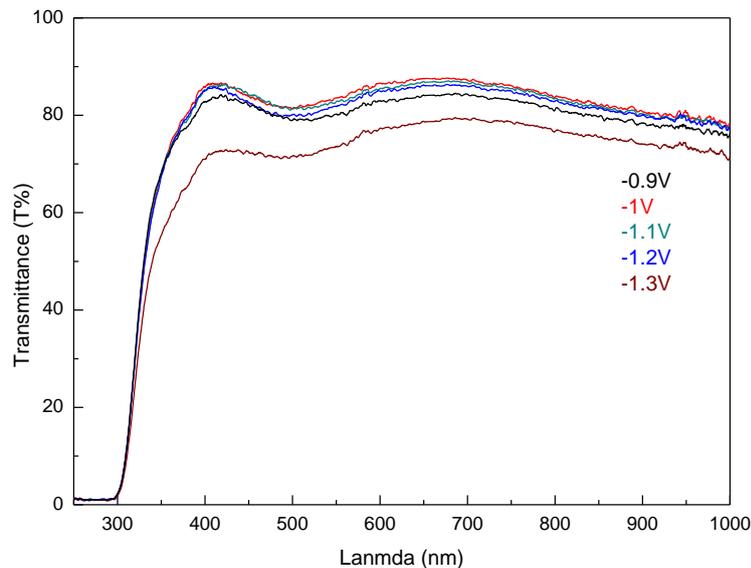
Échantillons	ITO	-1.3 V	-1.2 V	-1.1 V	-1.0 V	-0.9 V
Rugosité rms (nm)	73	51	58	42	66	145

Tableau IV.1 : La rugosité moyenne des films d'oxyde de zinc en fonction des potentiels de dépôt.

Nous avons remarqué que la rugosité est proportionnelle au potentiel de dépôt. Par ailleurs, et en rapport avec les résultats obtenus dans le paragraphe concernant la taille des grains, nous pouvons en conclure que la rugosité dépend linéairement de la taille des cristallites[104].

IV.3.3.1 Caractérisations optiques

Les propriétés optiques des films de ZnO élaborés par électrodéposition ont été déterminées à partir de la transmittance dans la gamme de 200-800 nm, dont la FigIV.8, donne la représentation graphique des spectres de transmittance de ces dépôts.



FigIV.8 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des couches élaborées par électrodéposition.

Tous les films montrent une bonne transmittance dans le domaine visible avec une limite d'absorption brusque à 300 nm environ.

IV.3.3.1.1 Indice de réfraction

À partir de la courbe d'enveloppe de la transmittance de la couche d'oxyde de zinc et des équations (II.16, II.17), on détermine les valeurs de l'indice de réfraction qui sont en bon accord avec les résultats de Changdong et al [105]. Le tableau IV.2, récapitule les indices de réfraction en fonction du potentiel de dépôt.

Films	λ (nm)	n
-1300 mv	556	1.802
-1200 mv	709	2.11
-1100 mv	632	1.821
-1000 mv	633	1.964
-900 mv	665	1.93

Tableau IV.2 : Les valeurs de l'indice de réfraction des différents films en fonction du potentiel de dépôt.

IV.3.3.1.2 L'épaisseur des couches de ZnO

L'épaisseur de nos couches est calculée à partir de la formule (II.19), les valeurs sont regroupées dans le tableau V.3 :

Films	d (nm)
-1300 mV	231.49
-1200 mV	420.11
-1100 mV	260.55
-1000 mV	241.84
-900 mV	258.77

Tableau IV.3 : les valeurs de l'épaisseur des différents films en fonction du potentiel de dépôt.

IV.3.3.1.3 Gap optique

La dérivée première de la transmittance nous fournit la valeur de la longueur d'onde qui est introduite dans la formule (II.20) pour calculer le gap optique.

On obtient pour tous les échantillons, la même valeur du gap optique qui est égale à 3.5 eV (tableau V.4), nous remarquons que cette valeur est bien supérieure à celle du cristal massif (3.37 eV). Nos valeurs calculées, sont identiques à celles déterminées, dans le même intervalle du gap optique, par les groupes de recherche de [106,107].

De ce fait, on peut dire que le potentiel de l'électrodéposition n'influe pas sur le gap optique.

Gap Optique	-1300 mV	3.5 eV
	-1200 mV	3.5 eV
	-1100 mV	3.5 eV
	-1000 mV	3.5 eV
	-900 mV	3.5 eV

Tableau IV.4 : Gap optique des différents films en fonction du potentiel de dépôt.

IV.4 Effet de la température du bain électrochimique

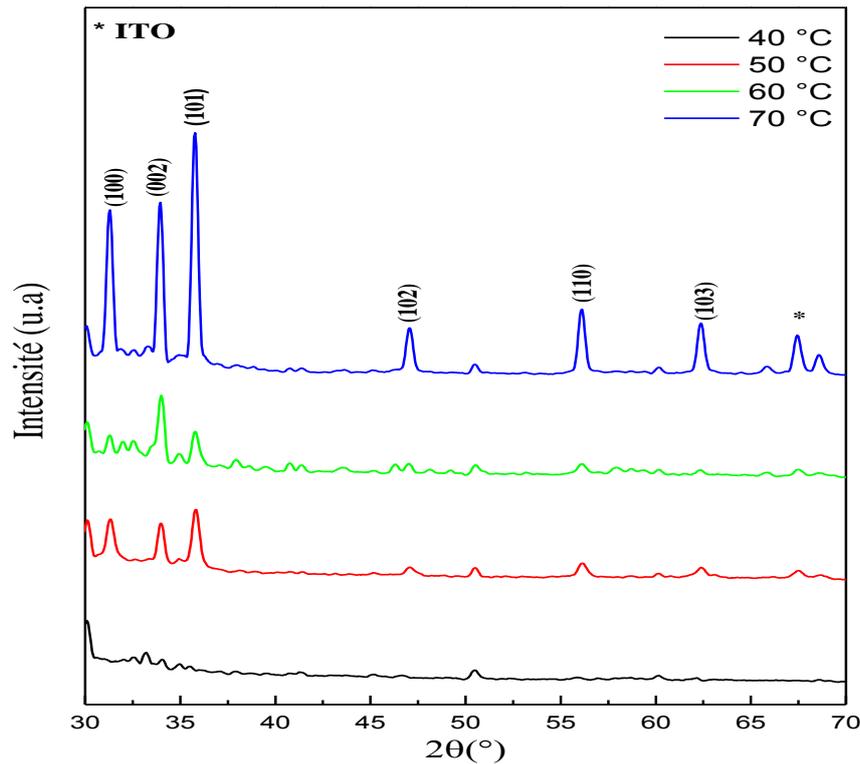
La température de la cellule électrochimique, ou bien le bain, a une grande importance dans la formation des nanostructures de ZnO ainsi que leurs cristallisations. Dans la littérature, on trouve que la température du bain électrochimique varie entre 34°C et 90°C [93]. En outre, la température de formation des nanostructures est à avoisinante de 70°C. Donc, l'objectif de cette partie est de faire varier la température du bain entre 40°C et 70°C avec un pas de 10°C, afin, de voir la température optimale de cristallisation du ZnO avec une structure bien définie (nanofleurs, nanotige, nanocolonnes...etc).

IV.4. Résultats et discussions

IV.4.1. Caractérisations structurales

La FigIV.9, illustre les diffractogrammes DRX des couches minces de ZnO obtenues par voie électrochimique à partir d'une solution aqueuse de 0.1 M ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) à différentes températures du bain (40°, 50°, 60° et 70°C). On remarque que, ces films sont cristallins avec des pics fins et intenses.

La comparaison des positions angulaires des pics des différents diffractogrammes de nos couches avec la fiche JCPDS numéro 36-1451, a permis d'indexer ces derniers dans une structure hexagonale de type Würtzite. Effectivement, on constate l'apparition progressive des pics nets et intenses au fur et à mesure que la température augmente. Par exemple, à une température élevée (70 °C), on constate la présence de plusieurs pics intenses d'orientations différentes telles que (100), (002), (101). Il est important de noter ici que l'orientation préférentielle change en fonction de la température du dépôt. En effet, cette orientation passe de (002) à (101) lorsque la température passe de 60° à 70 °C [108].



FigIV.9: Diffractogrammes DRX des couches minces de ZnO réalisées par électrodéposition

A- Taille des grains :

La valeur de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense saisie à partir des diffractogrammes de DRX est injectée dans la formule (II.9). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.5 :

Echantillon	40°C	50°C	60°C	70°C
La taille des grains	356 Å	264 Å	413 Å	340 Å
L'angle 2θ	30.484°	36.208°	34.399°	36.161°
La largeur à mi-hauteur	0.2313	0.31709	0.20120	0.24593

Tableau IV.5 : Les valeurs de la taille des grains et la largeur mi-hauteur (effet de température).

IV.4.2.1 Caractérisations morphologiques (AFM)

Le microscope à force atomique est utilisé pour obtenir la topographie et la rugosité des surfaces des échantillons électrodéposés sur l'ITO.

La Fig IV.10, montre les images AFM 2D des nanostructures de ZnO à différentes températures. On remarque, qu'à partir de 40 °C, le ZnO commence à se cristalliser. En outre, plus la température augmente, plus le matériau s'étale sur toute la surface de l'échantillon ; ce qui signifie que le rendement des dépôts est efficace pour les températures élevées [109]. Par ailleurs, on remarque que, toutes les images enregistrées pour les différentes températures (40, 50, 60, 70)°C sont riches en morphologie. Les nanostructures du ZnO formés sur l'ITO ont la forme des pierres avec un angle de 120° entre deux arêtes, ce qui signifie que, le ZnO a une structure primitive hexagonale. A cet égard, les résultats de l'AFM viennent confirmer les résultats précédents du DRX en accord avec la littérature [110].

IV.4.2. Caractérisations optiques (Spectroscopie UV-Visible)

Les propriétés optiques des films ZnO élaborés par électrodéposition ont été déterminées à partir de la transmittance dans la gamme de 200-800 nm. La FigIV.11, donne la représentation graphique des spectres de transmittance de ces dépôts.

On remarque que les valeurs de transmittance sont petites par rapport à la transmittance de ZnO massif, mais il n'y a pas de grandes variations entre les quatre échantillons, donc on peut dire que la transmission diminue avec l'augmentation de la température. Similaire phénomène a été observé par le groupe de recherche de Mollar et al [111] dans leur étude de l'effet de la température du bain sur les propriétés optiques de ZnO. De plus, on observe que l'énergie du gap augmente, et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV. 6:

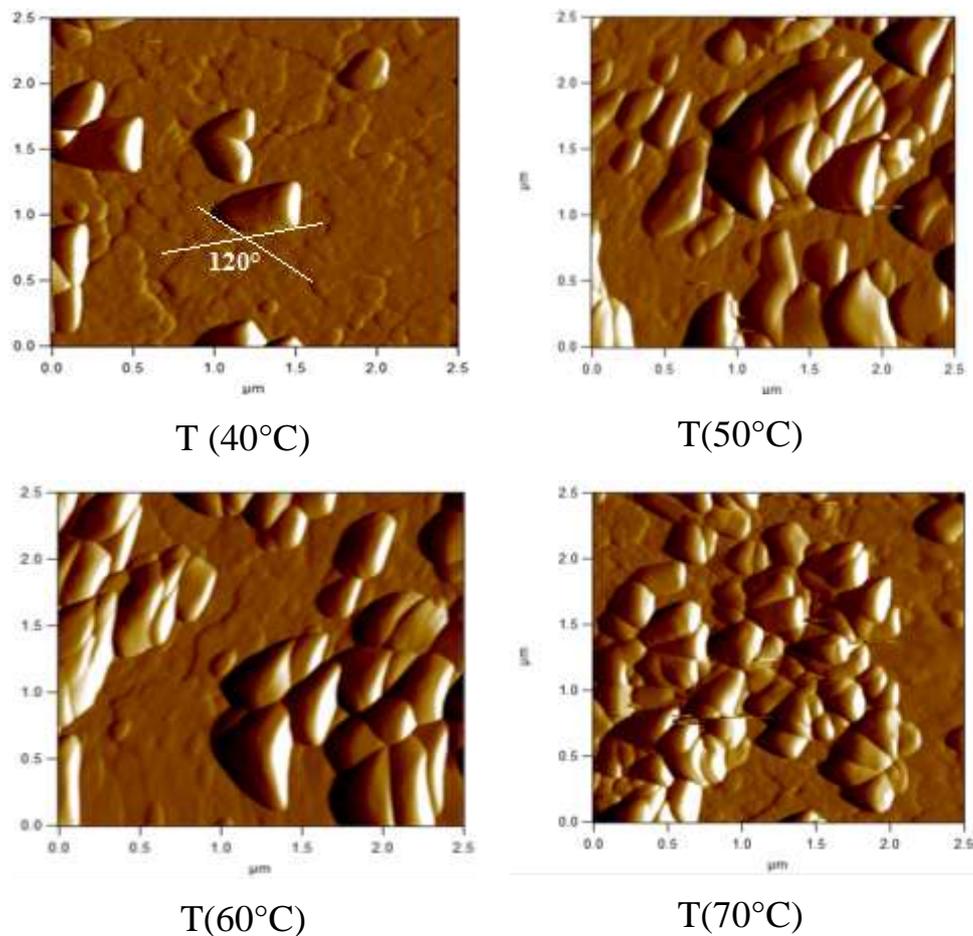
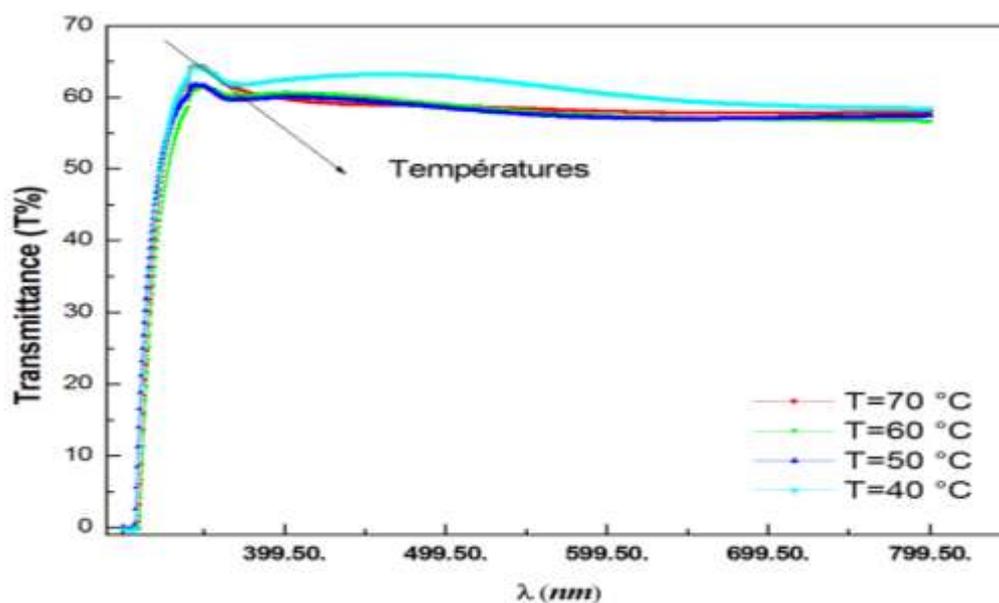


Fig IV.10 : Images AFM 2D des nanostructures de ZnO déposées à différentes températures (potentiel de dépôt -0.9V).



FigIV.11 : Spectres de transmission de ZnO obtenus par électrodéposition à différentes températures.

Température (°C)	Transmission (%)	Gap optique E_g (eV)
40	61	3.398
50	62	3.387
60	64	3,474
70	65	3,488

Tableau IV.6 : Les valeurs de la transmittance et l'énergie de gap des différents films en fonction de la température de dépôt.

IV.5 Elaboration des nanostructures de ZnO dopées d'euporium

Dans la présente partie, nous visons à améliorer l'émission de photoluminescence dans le ZnO dopé par Eu (ZnO: Eu). Nous avons donc synthétisé des nanostructures de ZnO dopées d'euporium par la méthode électrochimique et étudié l'émission de films de ZnO:Eu avec différents taux de dopage Eu. L'effet des ions Eu sur les propriétés structurales, morphologiques et de photoluminescences sont investigués. Nous avons ensuite discuté du phénomène du décalage des pics apparus autour de la longueur d'onde rouge vers les petites longueurs d'ondes, par variation du taux de dopage de l'Eu. De plus, les émissions bleues et vertes dans le ZnO:Eu liées aux défauts natifs de ZnO sont également discutées.

IV.5.1 Matériels et appareillages

Pour la préparation de la solution de ZnO dopé d'euporium, on a utilisé le nitrate de zinc comme précurseur de Zn. Pour l'amélioration de la conductivité de l'électrolyte on a utilisé KNO_3 comme support electrolyte. Pour le dopage, on a préparé une solution de nitrate d'euporium et ensuite, on test trois taux de dopage (0.5%, 1.5%, 2.5%) Eu.

Un potentiostat galvanostat de type AutoLab est utilisé pour le dépôt électrochimique. On fixe le potentiel de dépôt à -0.9V et on maintient la température du bain à 80°C. Après l'électrodépôt, les échantillons sont soumis à différentes méthodes de caractérisation telles que la diffraction de rayons X (DRX), l'analyse morphologique (AFM et MEB) et optique (transmittance UV-Vis et photoluminescence PL).

IV.5.2 Résultats et discussion

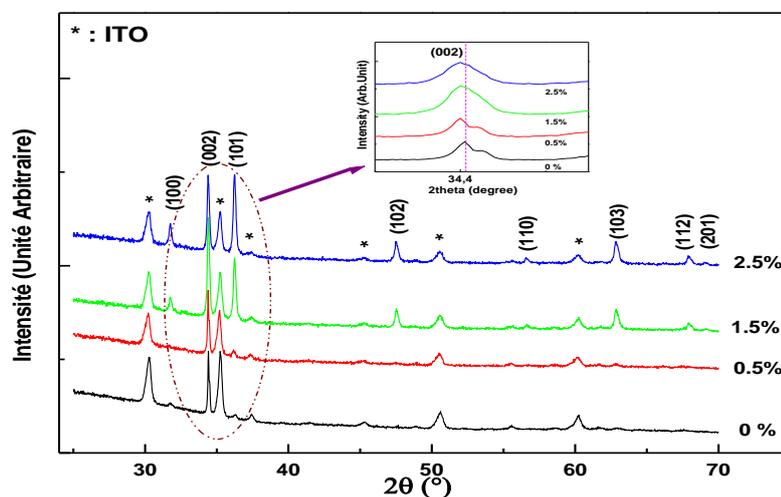
IV.5.2.1 Caractérisation structurales

La FigIV.12, montre les diagrammes de diffraction des rayons X de ZnO pur et ZnO dopés à différentes concentrations d'Euporium (0,5%, 1,5% et 2,5%). Elle montre une

structure wurtzite typique de ZnO (JCPDS N ° 36-1451) avec comme orientation préférée (002). Aucun autre pic lié à l'oxyde d'euporium (Eu_2O_3) n'a été trouvé.

De plus, le décalage observé dans la position du pic vers les angles inférieurs et l'extension des paramètres a , c (voir Tableau IV.7) avec des concentrations de dopage Eu croissantes induisent l'incorporation d'ions Eu dans le réseau ZnO. Il convient de rappeler que le rayon des ions Eu (0,095 nm) est plus grand que celui de Zn (0,074 nm) [105], et que pour les atomes Eu se substituent aux atomes du Zn, les paramètres de réseau a , c du ZnO devraient dilater, et par conséquent les pics du DRX décalent vers les petits angles. L'intensité du pic (002) montre une augmentation significative en variant le dopage Eu de 0,5% Eu à 1,5% Eu, suivie d'une légère diminution lorsque le taux de dopage passe à 2,5% Eu.

Nous croyons que les deux premiers niveaux de dopage, le réseau ZnO reçoit plus d'ions Eu et la limite du dopage est de 2,5% Eu. Le dopage au-delà de 2,5% d'Eu entraîne une détérioration du réseau cristallin. Des phénomènes similaires ont également été trouvés dans l'étude de Lupan et al. [112]. D'après le tableau IV.7, la valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM) augmente de 0,127 à 0,1604 ° lorsque la concentration d'Eu varie de 0% à 2,5%, suggérant que la taille des cristallites de ZnO diminue avec le dopage d'Eu.



FigIV.12 : Les diagrammes de diffraction des rayons X de ZnO: Eu déposés sur un substrat ITO avec différentes concentrations d'Eu (0,5%, 1,5%, 2,5%).

Eu (%) fourni dans solution	Eu at% dans le réseau de ZnO	DRX			PL		
		a (Å)	c (Å)	FWHM(°)	Rapport Asymétrique R	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ position (nm)	FWHM
0	0	3.2467	5.2070	0.1277			
0.5	0.5	3.2507	5.2099	0.1303	1.15	611.5	5.06
1.5	1.45	3.2507	5.2099	0.1582	2.41	612	7.89
2.5	2.40	3.2527	5.2128	0.1604	2.76	613	4.30

Tableau IV.7 : Effet de la concentration de l'Eu sur les propriétés des nanostructures et de la photoluminescence de ZnO dopées par Eu.

IV.5.2.2 Caractérisations morphologiques (MEB)

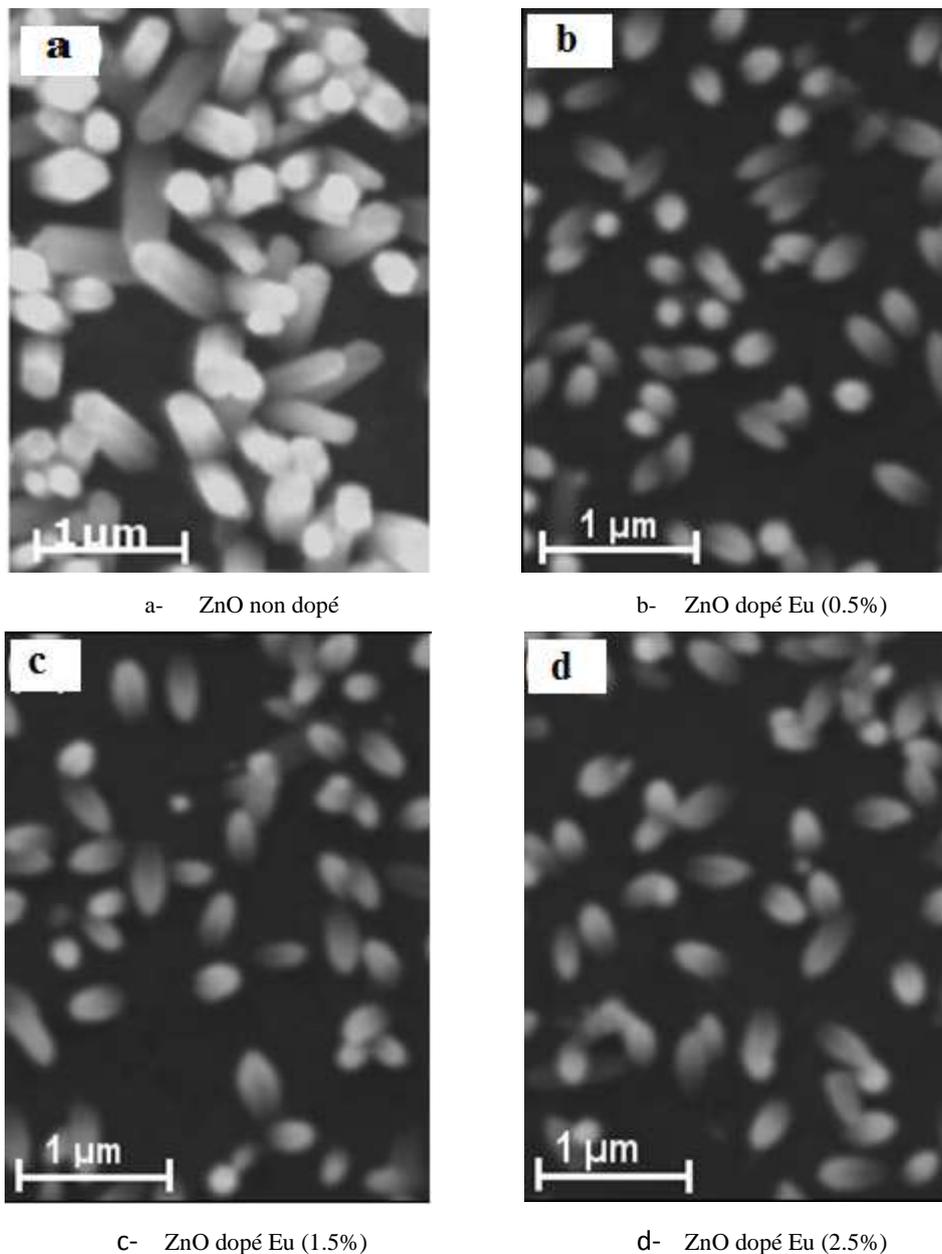
D'après la FigIV.13 (a, b, c, d), tous les échantillons montrent la formation de réseaux irréguliers de nanocolonnes denses avec une forme hexagonale (wurtzite) perpendiculaire au substrat, ce qui confirme l'orientation préférée le long de l'axe c . Ce résultat est en bon accord avec les résultats du DRX et soutenu par la littérature [113].

Les nanocolonnes de ZnO non dopés (FigIV.13.a) ont des formes d'extrémités hexagonales, tandis que pour celles dopées par Eu, leurs extrémités deviennent hexagonales coniques, FigIV.13 (b, c, d). Ce fait révèle le rôle vital des ions Eu^{+3} dans la modification de la forme finale des nanocolonnes. Ce phénomène peut s'expliquer comme suit [114]:

- La faible concentration de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans la solution peut empêcher l'amalgamation des noyaux. Ce dernier a deux directions pour croître, le long et perpendiculairement à l'axe c . Comme le plan supérieur (0001) [115] est plus actif pour réagir avec l'hydroxyde que les plans latéraux, le taux de croissance le long de l'axe c est plus rapide que la croissance latérale, conduisant à la formation de nanocolonnes (FigIV.13 a).
- Avec l'ajout d'Eu ($\text{NO}_3)_2$ dans la solution, la concentration de Zn^{+2} diminue. Alors les ions Eu^{+3} ont deux rôles.
- ❖ Premièrement, l'adsorption sur les plans supérieurs et latéraux où ils restreignent la croissance latérale (perpendiculaire à l'axe c) et verticale (le long de l'axe c). Pour

cette raison, les diamètres des nanocolonnes du ZnO dopé par l'Eu sont plus petits que ceux du ZnO non dopé.

- ❖ Deuxièmement, les ions Eu^{+3} entrent en compétition avec Zn^{+2} sur les plans supérieurs, conduisant à la formation et à l'union de trois polyèdres sur les plans supérieurs et poussent ensuite à la forme conique observée au sommet des nanocolonnes [116], les diamètres moyens des nanocolonnes actuelles se situent autour de 200 nm pour le ZnO non dopé et de 180 nm pour ceux dopés par Eu. Nos résultats sont en bon accord avec la littérature [117,118].

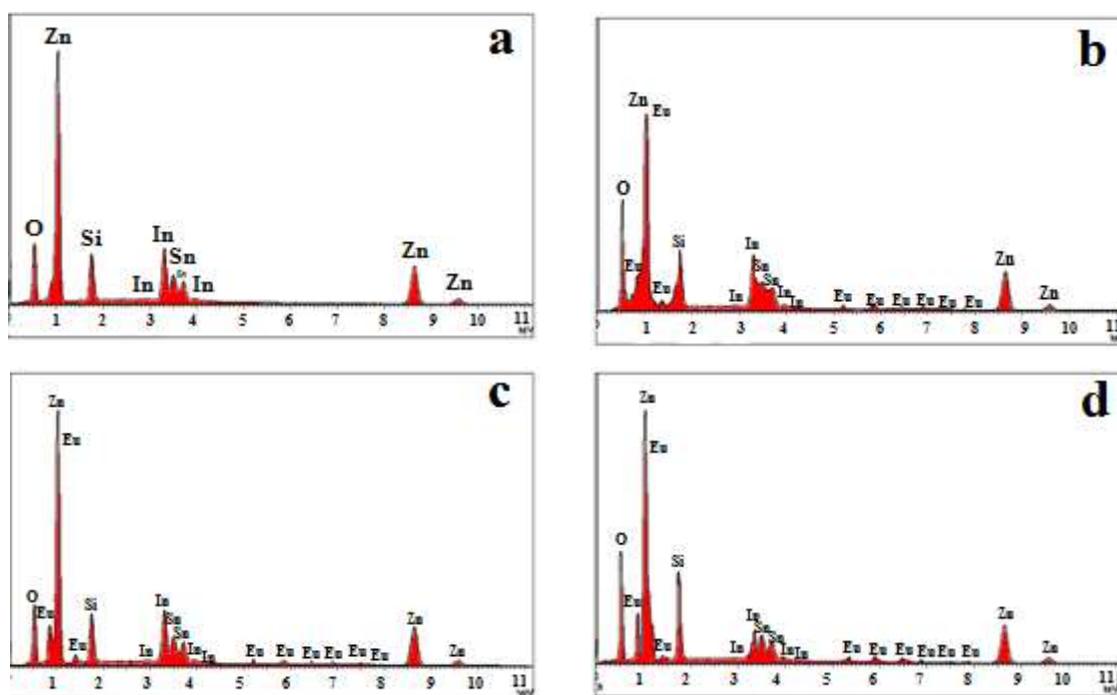


FigIV.13 : Images MEB de ZnO, (a) ZnO pur, et de ZnO dopé d'euporium ; (b) 0,5% Eu, (c) 1,5% Eu, (d) 2,5% Eu.

Pour confirmer la présence d'ions Eu^{+3} dans le réseau ZnO , une analyse EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) a été réalisée pour déterminer la composition élémentaire des nanocolonnes ZnO:Eu .

La FigIV.14, montre le diagramme EDX des échantillons de ZnO dopés à l'Eu et non dopés. Le spectre EDX du ZnO pur montre que les nanocolonnes sont composées de Zinc et d'Oxygène, alors que les échantillons de ZnO dopés par Eu [FigIV.14 (b, c, d)] sont certainement composés de Zn, O et Eu.

La concentration de l'euporium incorporé dans le réseau ZnO est calculée suivant le rapport $\text{Eu} / (\text{Eu} + \text{Zn})$. Elle est inférieure à celle fournie dans la solution (tableau IV.7). Ceci, peut être dû à la différence entre les rayons ioniques Eu^{+3} (0,095 nm) et Zn^{+2} (0,074 nm) et le déséquilibre de charges créé lorsque Eu^{+3} remplace les sites Zn^{+2} [105].



FigIV.14 : Spectres EDX pour: a) ZnO pur, b) ZnO:0,5\% Eu ,
c) ZnO:1,5\% Eu , d) ZnO:2,5\% Eu .

IV.5.2.3 Caractérisations optiques (Photoluminescence PL)

La photoluminescence a été utilisée pour vérifier la présence d'ions Eu^{+3} et les défauts dans le réseau ZnO .

Selon la FigIV.15, tous les échantillons présentent cinq pics d'émission étroits, l'un dans la région UV située à 381 nm et quatre dans la région bleu-vert (410, 434, 473 et 519

nm). De plus, les échantillons dopés présentent des pics d'émissions nets supplémentaires dans la région rouge liée aux ions Eu^{+3} . Des phénomènes similaires ont déjà été rapportés dans la littérature [119,120].

Le pic UV situé autour de 381 nm est lié à une émission proche du bord de la bande. Cela est dû à la recombinaison de l'exciton libre dans le réseau de ZnO [117]. Selon les résultats des groupes de recherche de Hashem et al. [121] et Partha et al. [122], l'émission de PL de 400 nm à 500 nm est liée à l'émission des défauts intrinsèques due aux sites vacants d'oxygène (V_o) et aux sites interstitiels du Zinc (Zn_i).

Le pic centré à 410 nm (3,02 eV) est attribué aux lacunes de zinc, comme mentionné par D. Zhao et al. [123] dans son étude des propriétés de photoluminescence des nanostructures de ZnO. Manzano et al, [124] ont rapporté que le niveau d'énergie de l'interstitiel de l'oxygène est de l'ordre de 0,72 eV et que les défauts extrinsèques liés à l'hydroxyde (OH) piégé avec un niveau d'énergie de 2,91 eV peut être considéré comme un donneur peu profond. Ainsi, Manzano et al, [124] croient que le pic PL centré à 473 nm (2,62 eV) est lié à la transition de la bande de conduction vers les sites interstitiels de l'oxygène.

En outre, comme les échantillons n'ont été soumis à aucun traitement thermique, il y'a encore des hydroxydes piégés, ce qui signifie que le pic centré à 434 nm (2,86 eV) est dû aux sites des hydroxydes piégés dans la bande de valence. Dans la bande verte, le pic centré à 519 nm peut être attribué à la recombinaison de la charge ionisée du site vacant de l'oxygène avec des trous générés par le photon [112,121].

En plus des pics de PL liés aux échantillons de ZnO non dopés, tous les échantillons de ZnO dopés par l'Eu présentent quatre pics nets dans la partie rouge et sont centrés (579, 593, 613, 659 nm). Ces pics sont identifiés comme des transitions intra-4f dans les ions d' Eu^{+3} et sont généralement appelés transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0 - 4$) [122].

Ce résultat révèle que les ions Eu^{+3} agissent comme un centre luminescent dans les nanocolonnes ZnO. Il convient de rappeler que l'émission de $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ est une transition dipolaire magnétique autorisée et que son intensité dépend fortement de l'environnement de liaison des ions Eu^{+3} [122], alors que $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ est une transition électro-dipolaire et son intensité est très sensible à la coordination.

Le rapport de l'intensité (R) de $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ à $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ peut fournir des informations sur la qualité structurale des films ZnO: Eu (tableau V.7). Toutes les valeurs de ce rapport asymétrique sont supérieures à un. Ainsi, il est clair que la transition dominante est la transition dipolaire électrique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

A partir de ce résultat, on peut en déduire que les ions Eu^{+3} ont été incorporés dans un site de symétrie C_3V en remplaçant les sites Zn. Par conséquent, les ions Eu^{+3} sont situés à la surface des nanocolonnes ZnO: Eu. Selon S. López-Romero et ses collaborateurs [142], l'apparition du pic centré à 579 nm dans le spectre de la PL, correspond à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, qui est due au moment angulaire total, et indique que certains ions Eu^{+3} occupent des sites interstitiels. Notre résultat est soutenu par l'étude MEB et est en bon accord avec la littérature [121].

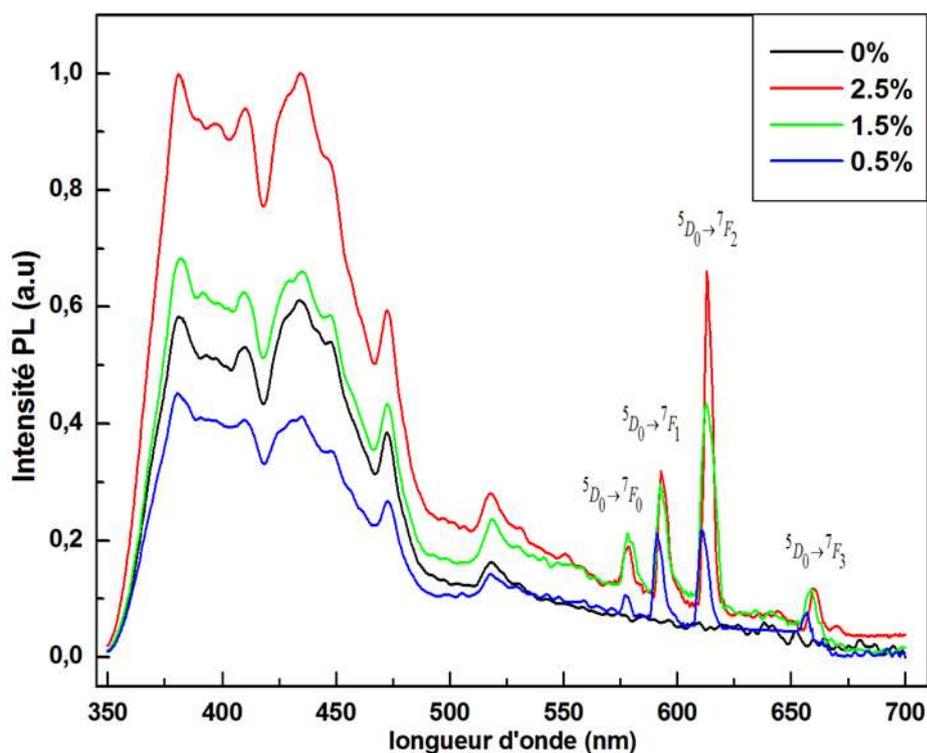
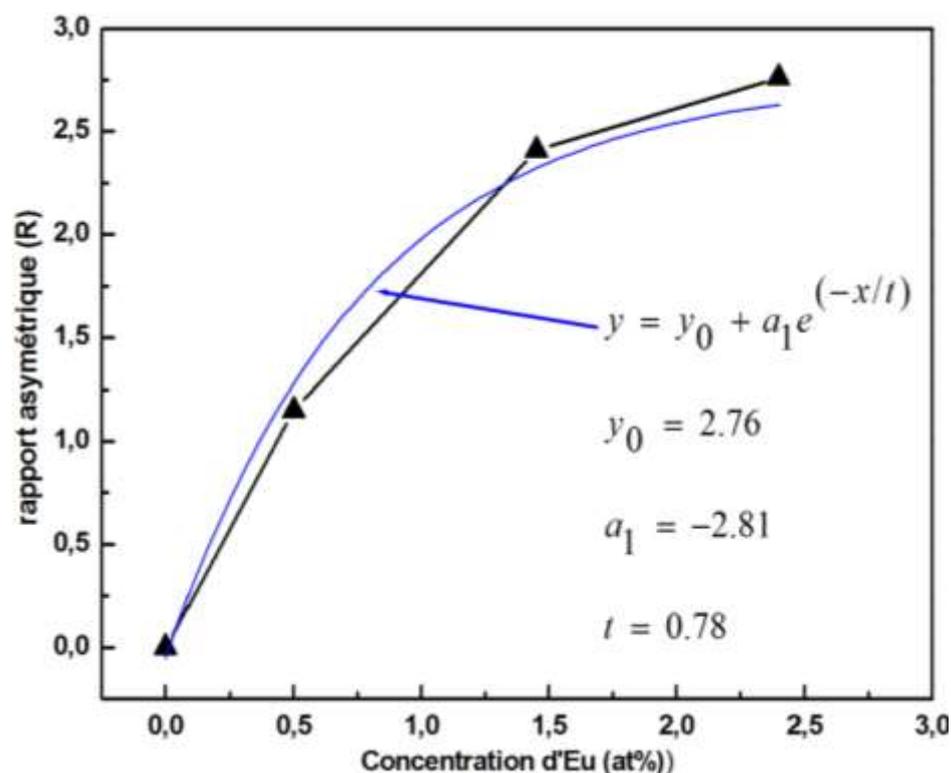


Fig IV.15 : Spectres d'émission de photoluminescence (PL) à température ambiante du ZnO non dopé et du ZnO dopé à différentes concentrations d'Eu (0,5%, 1,5% et 2,5%).

La FigIV.16, illustre la variation du rapport asymétrique en fonction de la concentration en Eu. Le graphe empirique a été adapté à une fonction exponentielle décroissante. Comme on peut le voir, ce rapport augmente avec l'augmentation de la concentration de l'Eu jusqu'à atteindre la valeur la plus élevée de 2,76 pour 2,5% du dopage d'Eu. Ce résultat, suggère une amélioration du champ cristallin autour des ions Eu^{+3} avec un dopage d'Eu croissant [114].



FigIV.16 : Courbe du rapport asymétrique R en fonction de la concentration en Eu (x est la concentration de l'euprium).

D'après la FigIV.15, la position de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est significativement affectée par la concentration de dopage de l'Eu. L'augmentation du taux de dopage (0.5% à 2.5%) entraîne le décalage de la position de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ vers les longueurs d'onde supérieures (611,5 nm à 613 nm).

Certaines hypothèses ont été proposées pour expliquer le phénomène de décalage de la position des pics de PL observés dans les ions Eu^{+3} avec la variation de la concentration de l'Eu.

- Le groupe de recherche de Partha P. Pal et al [122] ont rapporté que si les ions Eu^{+3} ne sont pas quantiquement confinés ou souffrent d'un confinement optique insuffisant par les nanocristaux, il n'y a pas de décalage de la position des pics PL avec la concentration de dopants.
- Une autre hypothèse, proposée par Koen Binnemans [126], suggère que l'émission d'états excités supérieurs (5D_1 , 5D_2 , 5D_3) peut déplacer la luminescence vers les émissions orange et jaune et peut être réglée en variant les concentrations Eu^{+3} dans la matrice de ZnO.

Théoriquement, le niveau 7F_2 a trois sous-niveaux de champ cristallin (A1, E1, E2), d'après S. López-Romero et al [125] et C. Linarè et al [127], le sous-niveau A1 et E1 ont un niveau d'énergie très proche.

D'après la FigV.15, les positions de transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sont situées à 611,5 nm (2,02780 eV), 612 nm (2,02614 eV) et 613 nm (2,02284 eV) pour des concentrations de dopage Eu de 0,5% at 1,45at. % et 2.40at.% (tableau IV.9). Comme on peut le voir, il existe deux positions dont l'énergie est très proche (611,5 et 612 nm). Nous pensons que les sous-niveaux (A1, E1, E2) sont l'origine du phénomène de décalage des positions des pics PL. On en déduit que, le décalage de la position du pic de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est dû à l'augmentation du champ cristallin autour des ions Eu^{+3} , conduisant à l'émission du niveau principal 5D_0 aux sous-niveaux A1, E1 et E2 du niveau 7F_2 pour les taux de dopage cités précédemment [114].

La FigIV.17, montre le schéma du processus de transfert d'énergie de la matrice de ZnO vers les ions Eu^{+3} (côté droit), où, s'illustre la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ du niveau 5D_0 vers différents sous-niveaux de 7F_2 en fonction des ions Eu incorporés dans le réseau ZnO. Ainsi, les transitions sont survenues des niveaux 5D_0 à 7F_0 , 7F_1 et 7F_3 . L'émission liée aux lacunes de zinc (V_{Zn}), aux interstitiels de l'oxygène (O_i) et aux défauts de surface (côté gauche) dans les nanocolonnes ZnO dopées par Eu, sont représentées par des flèches de couleurs correspondantes à leurs longueurs d'onde d'émission et leurs niveaux d'énergie [114].

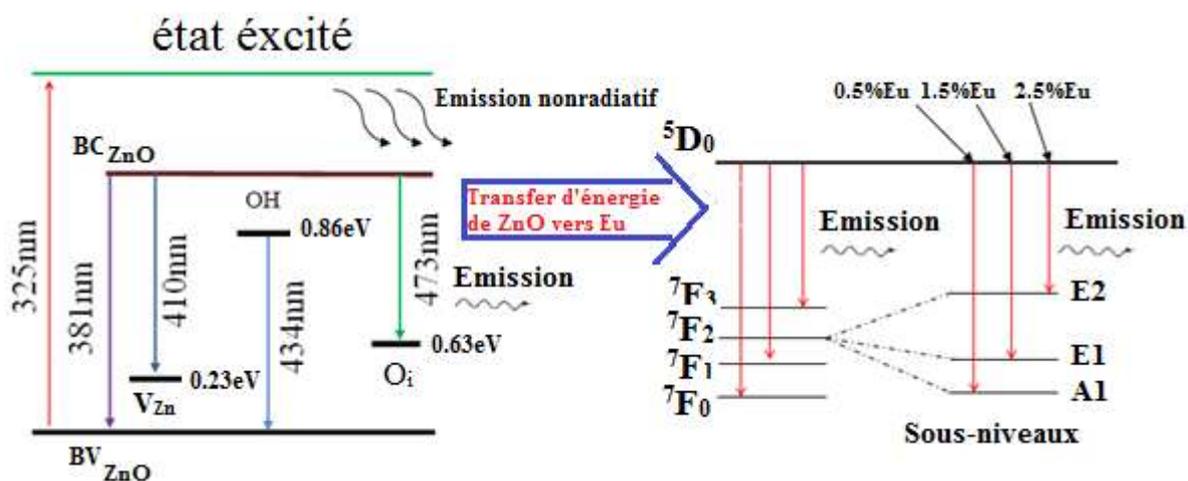


Fig. IV.17: Schéma du mécanisme d'excitation et d'émission dans la matrice de ZnO dopé d'euprium.

IV.6 Etude de nucléation et croissance des nanostructures de ZnO

L'objectif de cette partie est l'étude du mode de nucléation et croissance des nanostructures de ZnO sur différents substrats (ITO, FTO, Titane, et molybdène). Le choix de ces types de substrats est motivé par deux raisons :

- La grande influence de l'énergie de surface sur la nucléation des nanostructures de ZnO.
- Les mailles élémentaires des substrats utilisés (FTO, ITO) sont différentes de celle du ZnO. Alors que, celles du molybdène et du titane sont de la même forme que le ZnO.

IV.6.1 Matériels et appareillages

Pour la préparation de la solution de ZnO, on a utilisé le nitrate de zinc comme précurseur de Zn. Pour l'amélioration de la conductivité de l'électrolyte, on a utilisé KNO_3 comme support électrolyte.

Le potentiostat galvanostat de type autolab est utilisé pour le dépôt électrochimique. On fixe le potentiel de dépôt à -0.9V . Après l'électrodépôt, les échantillons sont soumis à différentes méthodes de caractérisation telles que, diffraction des rayons X (DRX), l'analyse morphologique (AFM) et optique (spectroscopie UV-Vis).

IV.6.2 Résultats et discussions

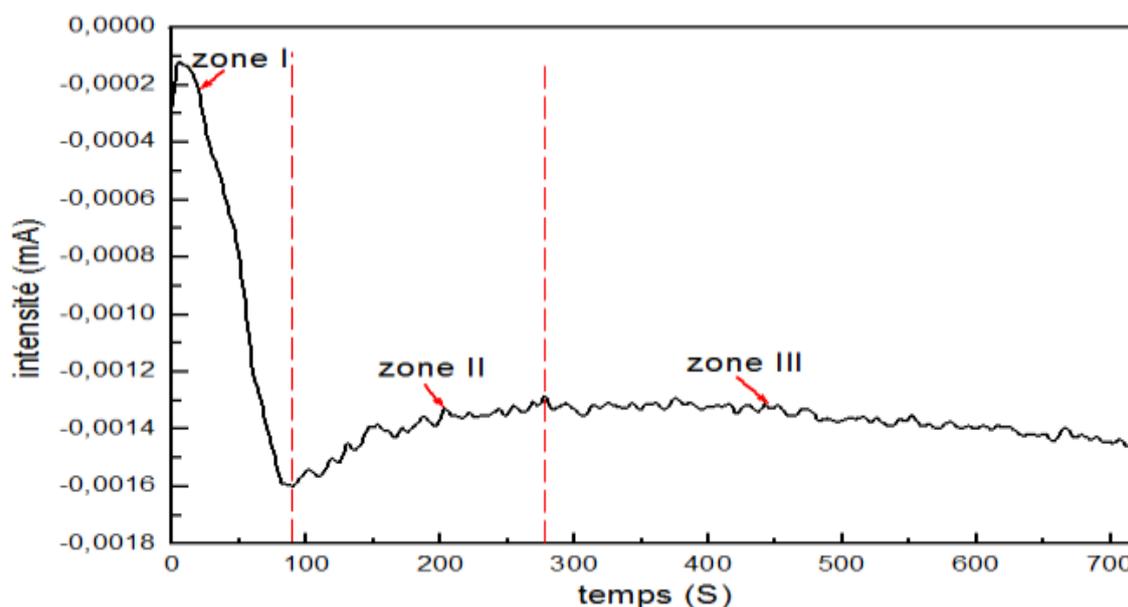
Comparé à d'autres techniques, l'électrochimie est une technique qui offre la possibilité de contrôler la nucléation et l'évolution des premiers germes formés sur le substrat. À l'aide des courants de transition, on peut déterminer le mode de nucléation de ZnO sur différents substrats (ITO, FTO, Molybdène et titane).

IV.6.2.1 Chronoampérométrie

Les couches minces de ZnO ont été élaborées par chronoampérométrie (mode potentiostatique). La Fig IV.18, présente la courbe chronoampérométrique enregistrée durant l'électrodéposition des couches de ZnO pendant 12 minutes. Elle permet alors de mettre en évidence quantitativement les phénomènes transitoires de nucléation, puis, de croissance cristalline et cela grâce à des modèles théoriques bien établis. D'après cette figure, nous pouvons remarquer que l'allure générale est presque similaire avec la courbe chronoampérométrique typique [128].

La courbe de chronoampérométrie comporte trois principales zones :

- **La zone I** : Elle correspond aux premiers instants du processus où la décroissance du courant est observée. L'apparition du courant dans cette étape est associée à la décharge de la double couche électrochimique à l'interface substrat/électrolyte et à la formation des premiers germes de ZnO sur les sites actifs de la surface de l'électrode de travail .
- **La zone II** : La croissance des germes indépendants (d'une façon aléatoire) provoque une augmentation du courant qui atteint un maximum (I_{\max}) pendant un temps égal à t_{\max} .
- **La zone III** : Une diminution de courant est observée, cette décroissance est due à une baisse de la surface active de l'électrode de travail (substrat), mais également, à une baisse de la concentration en espèces électroactives à la surface de l'électrode. Le courant décroît jusqu'à une limite qui est imposée par la diffusion des ions à travers la solution vers la surface de l'électrode.



FigIV.18 : Courbe chronoampérométrique obtenue pendant l'électrodéposition de ZnO pour une durée de 720 s, Le potentiel de dépôt est fixé à -0.9 V et $T= 65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

IV.6.2.2 Etude du mode de nucléation

L'étude du mode de nucléation et de croissance électrochimique et la détermination de certains paramètres cinétiques de dépôt peuvent se faire par l'analyse des courbes de densité de courant $i(t)$ (courbes de transitions) et leur comparaison aux différents modèles

théoriques 3D développés par Scharifker et Hills correspondant aux modèles de nucléation 3D, Fig IV.19 (a, b, c, d).

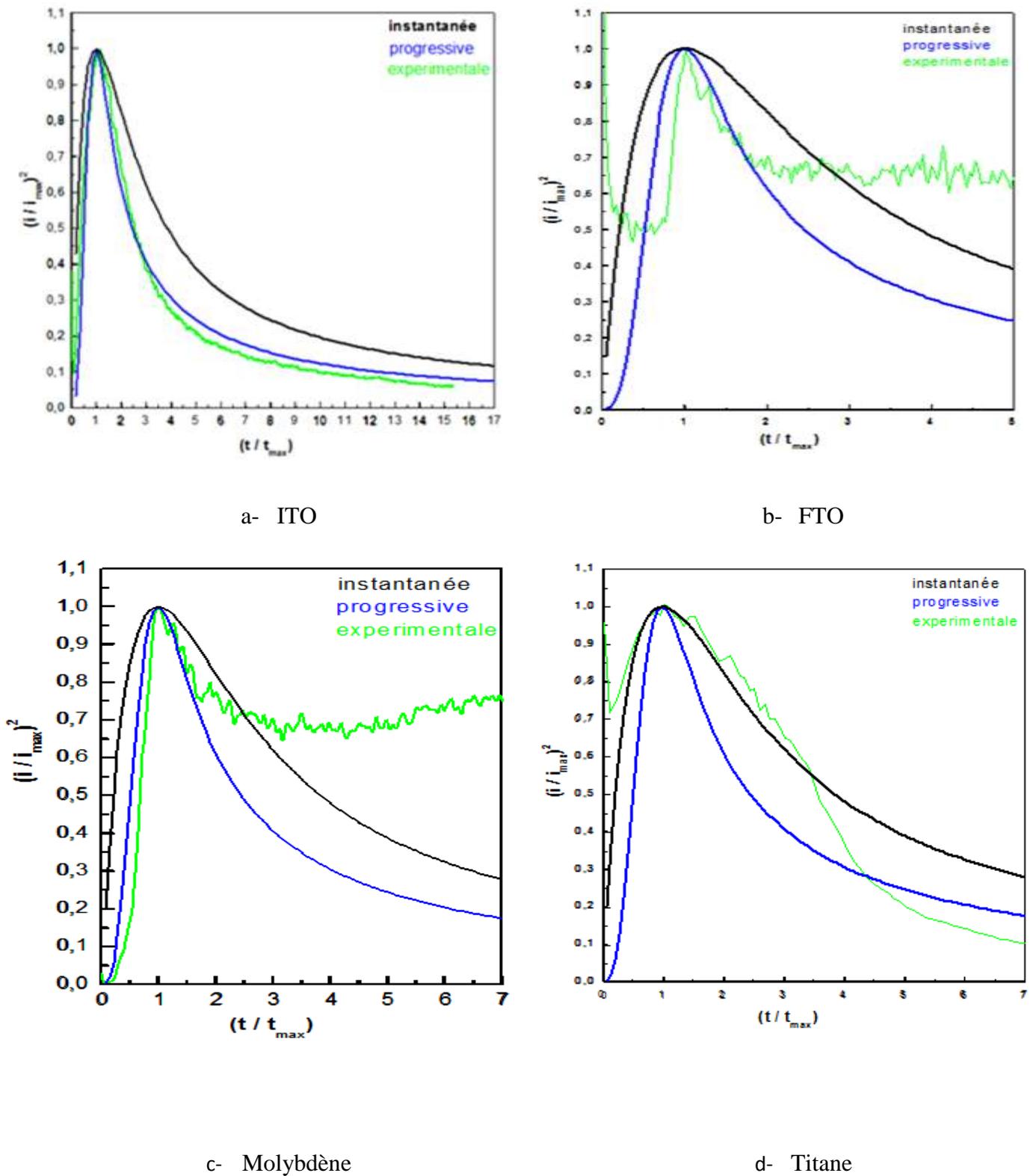


Fig IV.19 : Comparaison du mode de nucléation avec les modèles théoriques de nucléation 3D sur différents substrats (a-ITO, b- FTO, c- Molybdène, d- Titane).

La Fig IV.19, montre les courbes expérimentales normalisées en utilisant $(i/i_{\max})^2$ et (t/t_{\max}) comparées aux modèles théoriques tridimensionnelles 3D de nucléation et de croissance électrochimique. Dans les deux modèles précédents, deux types de nucléations peuvent être distingués : Instantané et progressif.

On observe que les substrats ITO, FTO et Molybdène ont un mode de nucléation progressif, notre résultat est bien supportée par les groupes de recherche de Azizi et al [130] et sharifker et al [131]. Par ailleurs, pour le substrat Ti, le mode de nucléation est instantané.

Dans le cas d'une nucléation tridimensionnelle, les courbes expérimentales et les courbes théoriques non dimensionnelles sont en bon accord dans la partie initiale de la nucléation 3D progressive ($t < t_{\max}$). Mais, lorsque le temps ($t > t_{\max}$), et à des potentiels plus électronégatifs, les courbes expérimentales divergent des courbes théoriques et se situent entre celles correspondantes à la nucléation progressive et à la nucléation instantanée. Même phénomène a été observé par le groupe de thiery pauperté et al lors de l'électrodéposition de ZnO sur des substrats d'ITO [116].

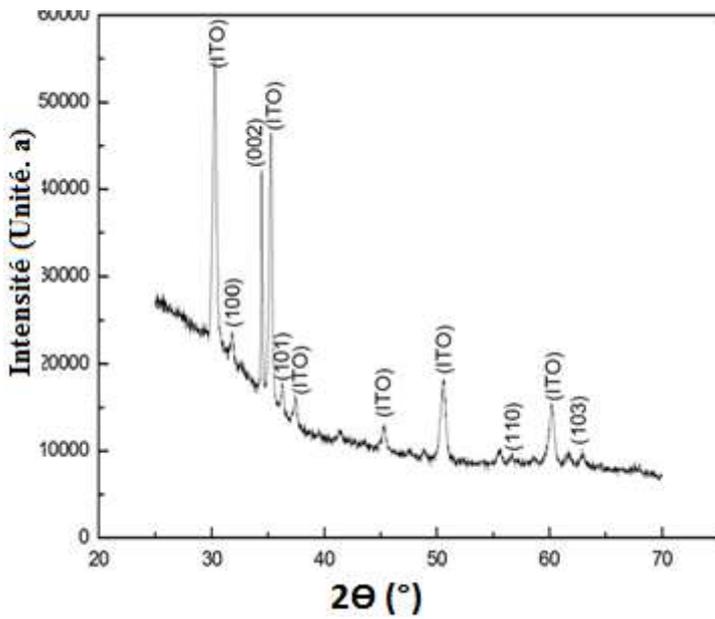
V.6.2.3 Caractérisation structurale (DRX)

Après les mesures, nous obtenons des diagrammes de diffraction contenant les pics correspondants au matériau étudié. Les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes concernant les propriétés structurales du matériau (taille des grains, défauts...).

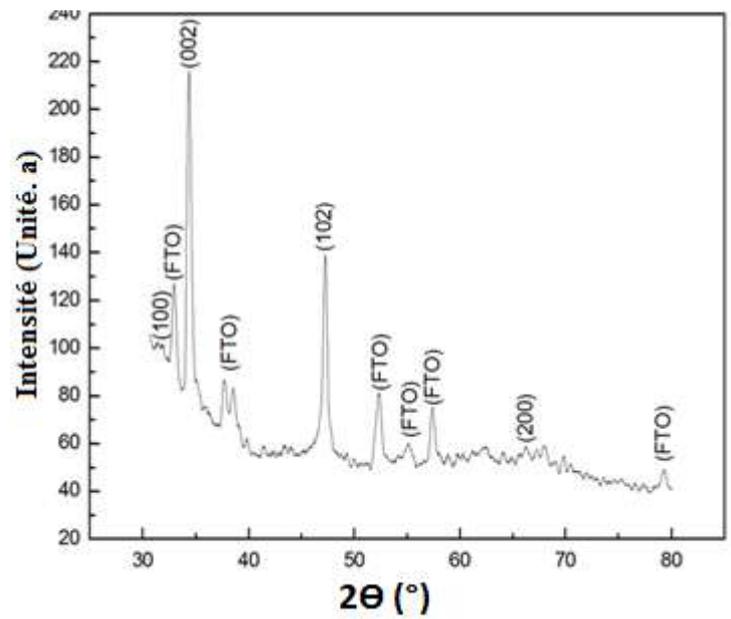
La Fig IV.20, représente les diffractogrammes DRX des couches minces de ZnO obtenues par voie électrochimique sur différents substrats. La comparaison des positions angulaires des pics de différents diagrammes de diffraction de nos couches avec la fiche JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) numéro : 36-1451, a permis d'indexer ces derniers dans une structure hexagonale de type Würtzite de ZnO. On remarque que, ces films sont bien cristallins avec des pics fins et intenses correspondant aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) [148-150].

La différence remarquable entre le pic (002 le pic plus intense) et les autres pics, indique que les nanostructures de ZnO sont fortement orientées selon l'axe c . La vitesse de croissance suivant la direction perpendiculaire à la face (002) est donc plus élevée que celle correspondante aux autres directions de croissance. On observe aussi que l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction, indique une amélioration de la cristallinité du film de ZnO.

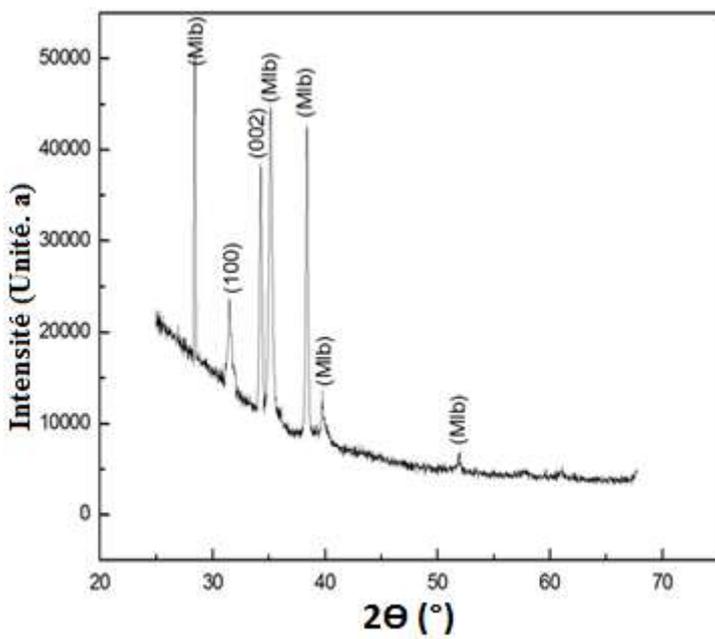
En conclusion, on peut affirmer que nos films sont bien cristallisés et texturés.



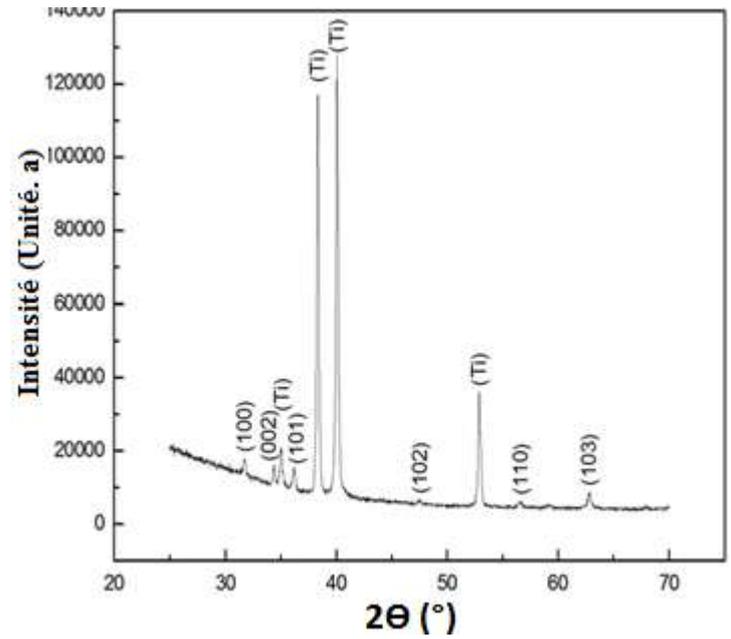
a- ITO



b- FTO



c- Molybdène



d- Ti

Fig IV.20 : Diffractogrammes des couches de ZnO électrodéposées sur différents substrats

a) ITO, b) FTO, c) Molybdène et d) Ti.

IV.6.2.3.1 Les contraintes

Les paramètres a et c désignent les dimensions d'une maille élémentaire. Elles sont déterminées par les équations (II.6) et (II.7).

La comparaison des valeurs obtenues pour les paramètres a et c avec les valeurs théoriques ($a_0 = 3,25 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5,207 \text{ \AA}$ dans la fiche JCPDS (No : 36- 1451)) donne des informations sur l'état des contraintes dans la couche considérée.

L'erreur sur les paramètres de maille est due aux forces internes à la matière (Contraintes). Si, ces forces induisent des déformations de la maille cristalline, elles vont faire varier les distances interréticulaires d , et donc, décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état des contraintes de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections, et sont calculées à l'aide des relations (II.10 , II.11).

IV.6.2.3.2 La taille des cristallites

La diffraction des rayons X est un outil très important pour étudier la croissance cristalline d'une couche mince. Elle nous permet de calculer les tailles moyennes des grains D qui peuvent jouer un rôle important dans les propriétés physiques et peuvent être déterminées à partir de la relation (II. 8), suivant le pic le plus intense (002).

IV.6.2.3.3 La distance interréticulaire

Dans le cas du ZnO, la relation (II.5) relie les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques.

Le tableau IV.8, récapitule toutes les valeurs des paramètres caractérisant la structure cristalline du ZnO, calculées à partir des diffractogrammes tout en utilisant les relations citées précédemment.

D'après les fichiers JCPDS (No : 36- 1451), la position du pic (002) pour le ZnO en poudre est donnée par une valeur de $2\theta = 34,42^\circ$. En comparant nos résultats à cette valeur, nous pouvons observer un décalage du pic (002) pour nos échantillons. Cette différence peut s'expliquer par une contrainte subie par le ZnO dans les couches produites lors du dépôt.

Echantillon	ITO	FTO	Molybdène	Ti
2θ (°) (100)	31.80	31.82	31.48	31.76
2θ (°) (002)	34.44	34.36	34.28	34.38
a (Å)	3.2467	3.2447	3.2788	3.2506
c (Å)	5.2040	5.2157	5.2275	5.2128
c/a (Å)	1.6028	1.6074	1.5943	1.6036
FWHM (°)	0.12823	0.38975	0.22289	0.15622
D (nm)	129.723	42.671	74.599	106.465
d_{hkl} (Å)	2.6020	2.6078	2.61375	2.6063
ϵ_a (10^{-3})	-1.0153	-1.6307	8.8615	0.18461
ϵ_c (10^{-3})	-0.5761	1.6708	3.937	1.1138

Tableau IV.8 : Paramètres de la structure cristalline du ZnO.

Les valeurs des paramètres de maille a et c , extraites des diffractogrammes sont un peu différentes à celles observées classiquement pour ZnO, qui est de $a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$. Cette différence est significative. Il en est de même, pour les valeurs du rapport c/a qui est de ($c_0/a_0 = 1.60215$).

La différence remarquée entre les valeurs extraites des diffractogrammes et les valeurs classiques peut être due à plusieurs facteurs :

- Le désaccord paramétrique entre la maille de ZnO et les substrats.
- La présence d'impuretés dans la structure cristalline du dépôt.
- La présence de contraintes liées à la méthode de dépôt (électrodéposition) [97].

IV.6.2.4 Caractérisation morphologique (AFM)

La topographie de la surface des couches de ZnO électrodéposées a été observée par microscopie à force atomique (AFM). C'est-à-dire, que l'on peut obtenir la valeur moyenne RMS (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches. Cette dernière (RMS), est en fait la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope.

La Fig IV.21, illustre les images AFM 2D et 3D des couches de ZnO obtenues par voie électrochimique sur différents substrats.

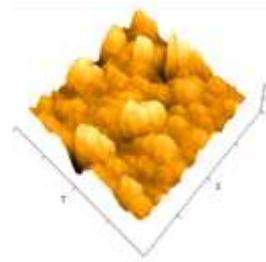
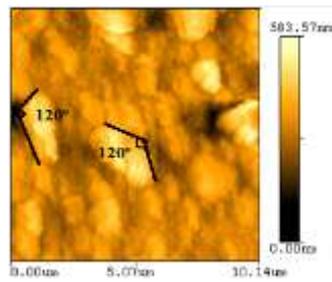
Les images obtenues par AFM (Fig IV.20), révèlent que les couches élaborées sont homogènes avec une structure granulaire hexagonale (type Würtzite) de ZnO, avec un angle de $\beta=120^\circ$ entre deux arrêtes.

Ces images montrent des agrégats de ZnO sur les différents substrats, avec une surface qui est totalement revêtue due à la quantité du ZnO déposé. Les grains sont aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons. Donc, on peut dire que ces résultats supportent fortement les résultats obtenus par diffraction des rayons X et du groupe de Lupan et al [135].

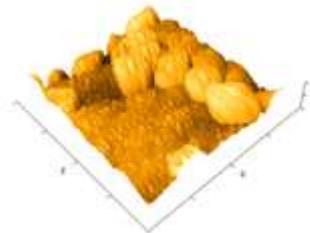
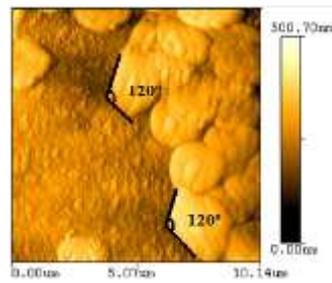
Les rugosités moyennes quadratiques (RMS) mesurées à partir des images, sont regroupées dans le tableau IV.9.

Substrat	Rugosité RMS (nm)
ITO	72.2859
FTO	74.9920
Molybdène	85.1978
Ti	14.3887

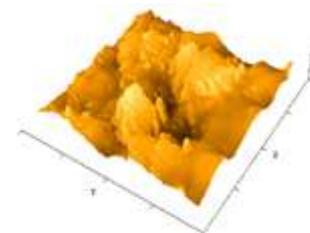
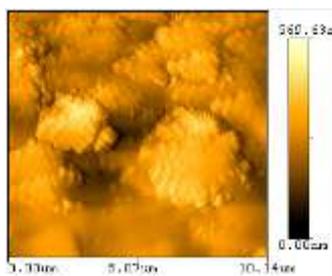
Tableau IV.9 : Rugosité (RMS) des couches minces de ZnO déposées sur différents substrats.



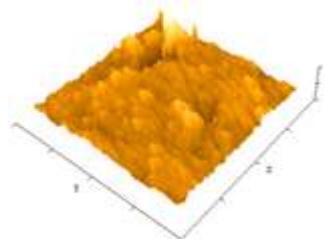
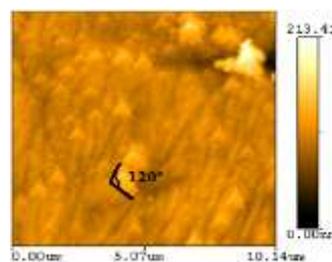
a- ITO



b- FTO



c- Molybdène



d- Ti

Fig IV.21 : Images AFM (2D et 3D) des couches de ZnO électrodéposées sur différents substrats (a- ITO, b- FTO, c- Molybdène, d- Ti).

Les dépôts réalisés sur le Ti (Fig V.21 (d)) sont homogènes et leur rugosité de surface observée est de 14.3887 nm. Les images montrent néanmoins des variations dans l'épaisseur (contraste observé) des dépôts. Ceci est dû, à la méthode de préparation des substrats.

En effet, les substrats en Ti polycristallins sont polis mécaniquement. Il en résulte que, les surfaces obtenues possèdent une rugosité initiale qui influe par la suite sur la rugosité de la surface du ZnO déposé.

IV.6.2.5 Caractérisation optique

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le visible, il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la transmission et son énergie de gap.

IV.6.2.5.1 Spectroscopie UV-Vis

Les propriétés optiques des films de ZnO élaborés par électrodéposition ont été déterminées à partir de la transmittance dans la gamme de 100-1000 nm. La Fig V.22, illustre les spectres de transmittance optique de nos échantillons transparents.

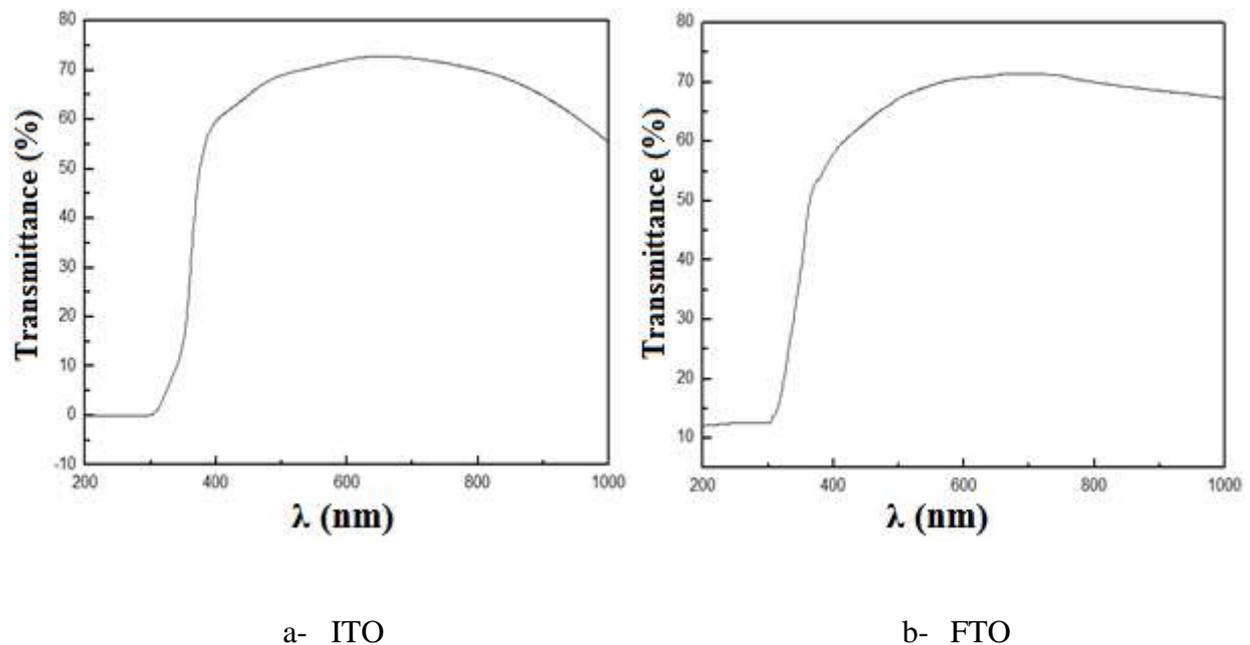


Fig IV.22 : Spectres de transmittance des couches minces de ZnO sur substrats a) FTO, b) ITO.

Nos échantillons présentent une transmittance moyenne (70%). Ces spectres de transmission sont caractérisés par deux régions :

- Région de forte absorption ($\lambda < 320$ nm) :

Elle est caractérisée par une grande décroissance de la transmission causée par des films minces de ZnO, cette absorption de la lumière est due à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. La variation de la transmission dans cette portion du spectre est exploitée pour la détermination du gap optique des couches minces de ZnO.

- Région de forte transparence ($320 < \lambda < 700-750$ nm) :

Elle est caractérisée par une transmission de l'ordre de 70%.

L'augmentation de la rugosité de la surface de la couche provoque une diffusion de la lumière entraînant ainsi, une diminution de la transmittance.

IV.6.2.5.2 L'énergie de gap

A l'aide de la relation (II.22), on trace les courbes caractéristiques de $T_{auc} (\alpha hv)^2$ en fonction de hv (Fig IV.23), afin d'estimer l'énergie du gap optique E_g des couches de ZnO.

Où :

- α est le coefficient d'absorption.
- hv est l'énergie de photon.

La valeur du gap optique E_g est déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe de $(\alpha hv)^2$ vers l'axe des énergies jusqu'à $(\alpha hv)^2=0$ (Fig V.23).

Les résultats obtenus pour la transmittance et l'énergie de gap sont regroupés dans le tableau IV.10.

Echantillons	Transmission (%)	Energie de gap E_g (eV)
FTO	71.442	3.60
ITO	72.845	3.50

Tableau IV.10 : Les valeurs de la transmittance et l'énergie de gap des films de ZnO déposés sur les substrats (FTO, ITO).

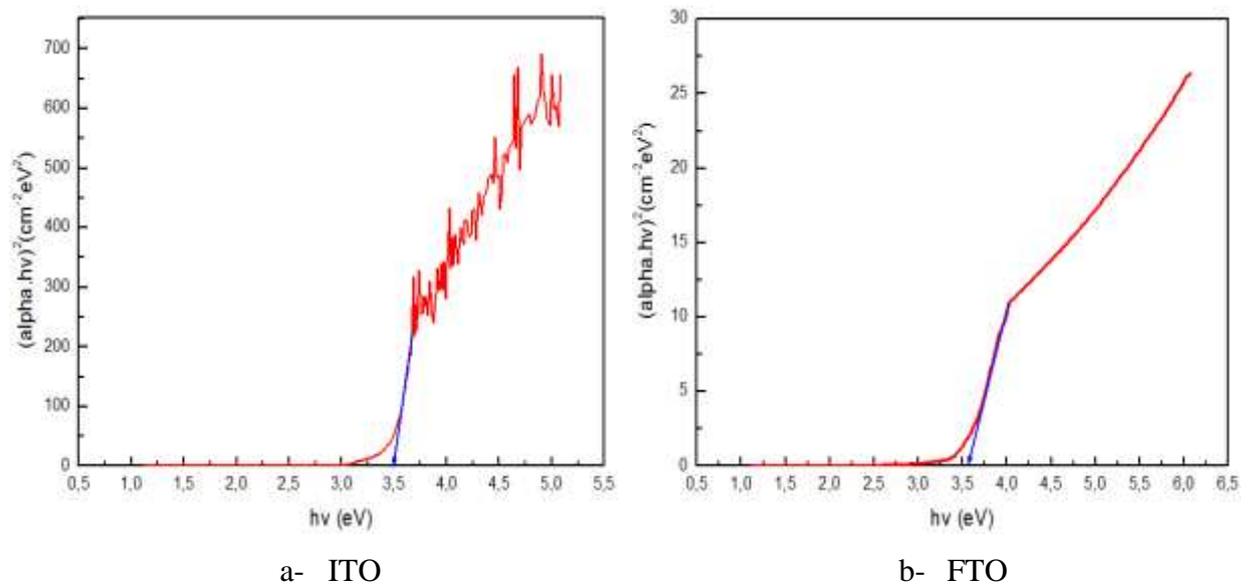


Fig IV.23 : Courbes de Tauc pour différents substrats. a- ITO, b- FTO.

Les valeurs du gap optique obtenues sont supérieures à celles de ZnO massif ($E_g = 3.37$ eV). Les fortes valeurs du gap optique (E_g) peuvent être dues à la présence d'espèces piégées dans le réseaux du ZnO tel que $Zn(OH)_2$, car, nos échantillons n'ont pas subi un traitement thermique [105].

IV.7 Elaboration des nanostructures de ZnO dopés d'Erbium par voie

Sol-Gel

IV.7.1 Préparation de la solution

Pour préparer la solution d'oxyde de zinc et le ZnO dopé d'Erbium par le procédé sol-gel, les produits chimiques utilisés sont :

1. L'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn_2H_2O$) comme précurseur.
2. La diéthanolamine (DEA) comme stabilisateur.
3. Le méthanol (CH_4O) comme solvant.
4. Le nitrate d'Erbium ($ErN_3O_9, 5H_2O$) pour le dopage.

Le tableau IV.11 récapitule les quantités et volumes utilisés :

Les solutions	Masse d'acétate de zinc (g)	Volume de méthanol (ml)	Masse de nitrate d'Erbium (g)	Masse de DEA(g)
ZnO pur	5.47	50	0	2.63
ZnO : Er(1%)	1.53	14	0,0154	0.73
ZnO :Er(2%)	1.53	14	0,0312	0.73
ZnO :Er(3%)	1.53	14	0,0473	0.73

Tableau IV.11 : Masses et volumes des produits utilisés pour la préparation des solutions.

Pour l'élaboration de couches minces de ZnO pures, on suit les étapes suivantes :

- Dissolution de l'acétate de zinc dihydraté $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ dans un volume de 50ml de méthanol (CH_3OH).
- Agitation magnétique pendant 30 minutes à température ambiante.
- Solution blanchâtre.
- Ajout goutte à goutte du diéthanolamine (DEA) augmentant la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant.
- Solution transparente.
- Agitation magnétique de la solution à $60^\circ C$ pendant 2h.
- Solution finale homogène et transparente.
- Stabilisation de la solution obtenue pendant (72h) avant l'utilisation.

Pour le dopage, on ajoute au mélange précédent le nitrate d'Er (1%, 2% et 3%). Le nouveau mélange est alors laissé sous agitation magnétique pendant 30min dans une bouteille transparente étanche. La solution finale est transparente et homogène.

IV.7.2 Elaboration des échantillons

Dans cette partie, on veut déposer des couches de ZnO sur un substrat de l'ITO par la technique Sol-Gel avec le procédé dip-coating (Emersion-tirage). Cette technique consiste tout simplement à plonger le substrat dans la solution et le retirer dans des conditions contrôlées.

Elle offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses en contrôlant la concentration de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre d'immersions et le traitement thermique adéquat.

Pour l'élaboration des couches minces de ZnO dopées d'Er, on suit les étapes suivantes :

a. Dépôts des couches minces :

Le substrat en ITO, soigneusement préparé, est immergé dans la solution de dépôt à température ambiante. Après quelques secondes (15s) de trempage on le remonte à vitesse constante ($v = 5 \text{ cm/minute}$) pendant la phase de montée. Après chaque trempage le substrat imprégné est séché à l'aide d'une résistance chauffante à une température $T = 200 \text{ °C}$ pendant 10mn. Le même travail est répété pour les quatre échantillons jusqu'à la formation de la couche souhaitée.

b. Recuit des échantillons :

Le recuit des couches minces a une importance primordiale, car, il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau. Le traitement thermique permet également de cristalliser la couche dans la phase désirée.

Il est important de signaler que la température de recuit est étroitement liée à la dilatation thermique du substrat, pour cela, il doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la couche mince.

Le recuit des couches a été réalisé dans un four à une température de 500 °C pendant une durée de 60 minutes. La Fig V.24, représente une couche de ZnO déposée sur substrat d'ITO après recuit.

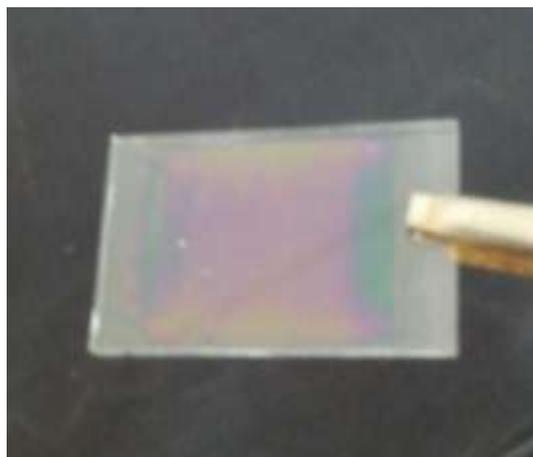


Fig IV.24 : Couche mince de ZnO déposée sur substrat d'ITO après recuit.

IV.7.3 Résultats et discussions

Les contraintes dans le réseau cristallographique de ZnO influent directement sur les différentes propriétés structurale morphologique et optique. Dans ce qui suit, on va déterminer les contraintes et l'effet des atomes de l'Erbium sur différentes propriétés (structurale, morphologique et optique)

IV.7.3.1 Caractérisations structurales

La caractérisation structurale a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. La Fig IV.25, représente les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X pour le ZnO pur et ZnO dopés d'erbium (ZnO : Er) des films déposés par différentes concentrations d'Er (0%,1%, 2%,3%).

Nous remarquons que, tous les pics de diffraction (à l'exception des pics marqués par des étoiles (ITO)) correspondent à la structure wurtzite du ZnO et il n'y a aucun pic correspondant à l'oxyde d'Er. On observe clairement dans les échantillons (ZnO pur, Er 1%, Er 2%, Er 3%), que le pic le plus intense est (002), qui montre que les films de ZnO sont orientés préférentiellement suivant l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat. Aussi, on remarque qu'avec l'augmentation de la concentration d'Er l'intensité du pic (002) diminue.

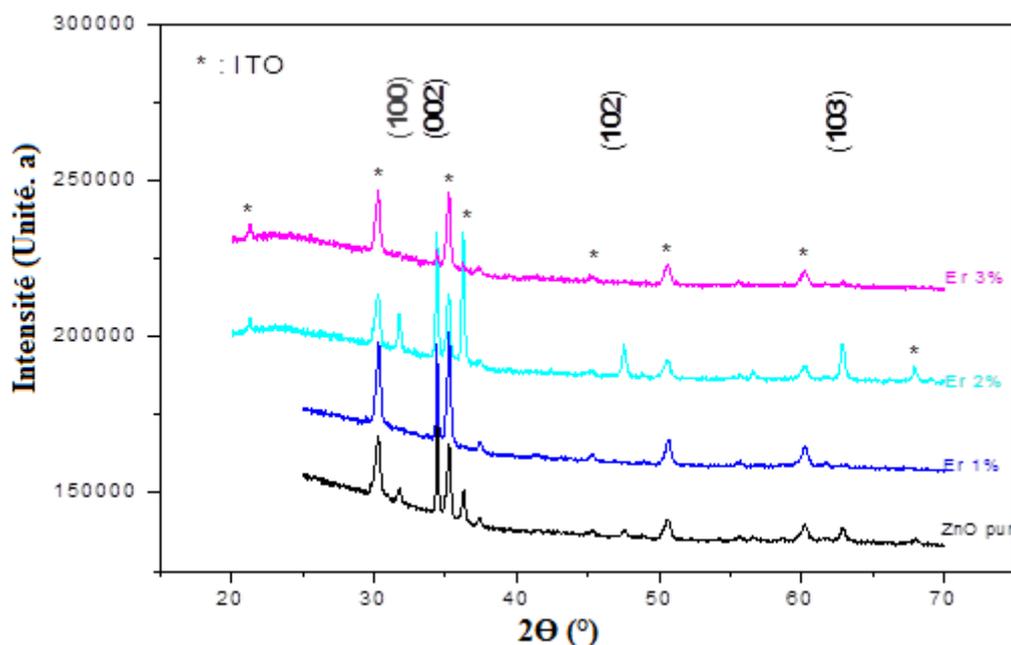


Fig IV.25 : Diffractogrammes de DRX des couches de ZnO pur et ZnO dopés d'erbium (1%, 2%, 3%) Er.

Les contraintes ont été calculées à l'aide de la relation (II.10 et II.11).

Les paramètres a et c , les contraintes ε_a et ε_c , la taille des cristallites (D) et la largeur à mi-hauteur (β), déterminées à partir de la position du pic (002) de la structure hexagonale de tous les dépôts, sont regroupés dans le tableau IV.12.

Echantillons	2θ (°) (100)	2θ (°) (002)	a (Å)	c (Å)	β (°)	D (nm)	$\varepsilon_a(10^{-4})$	$\varepsilon_c(10^{-4})$
ZnO pur	31.72	34.42	3.2546	5.2096	0.1377	120.8	14.15	-19.20
ZnO:Er 1%	31.76	34.4	3.2506	5.2068	0.1381	120.4	1.84	5.37
ZnO :Er 2%	31.76	34.4	3.2556	5.2068	0.1628	102.4	1.84	5.37
ZnO :Er 3%	31.76	34.38	3.2498	5.2128	0.1765	94.23	-6.15	11.13

Tableau IV.12 : Les paramètres de maille et contraintes des nanostructures de ZnO pur et dopé d'Erbium.

La Fig IV.26, montre la variation des contraintes le long de l'axe a et le long de l'axe c en fonction de la variation de la concentration d'Er.

L'information tirée de cette courbe est que les contraintes sur les paramètres de réseau du ZnO pur sont positives sur l'axe a (axe parallèle à la surface du substrat) et avec des valeurs négatives sur l'axe c . Autrement dit, la dilatation du paramètre a est due à l'erreur entre le réseau du ZnO et le réseau de l'ITO. En outre, aucune influence sur le paramètre c . Pour les valeurs de la concentration d'Er de 1% à 2%, les contraintes sur les deux axes (a et c) sont très faibles de signes positives avec les mêmes valeurs. Ce qui signifie que, le réseau de ZnO a plus de capacité d'accueillir plus d'atomes d'Er en interstitiels. Au-delà de 3%, la contrainte suivant l'axe a devienne négative, au contraire à celle suivant l'axe c (positive). On pense que la majorité des atomes d'Er à la concentration de 3% substituent les sites des atomes de zinc. Notre résultat est bien supporté par les résultats de Gomi et al [136], Le groupe à montrer que les contraintes ont un impact direct sur l'occupation de l'atome dopante (impureté) dans le réseau de ZnO.

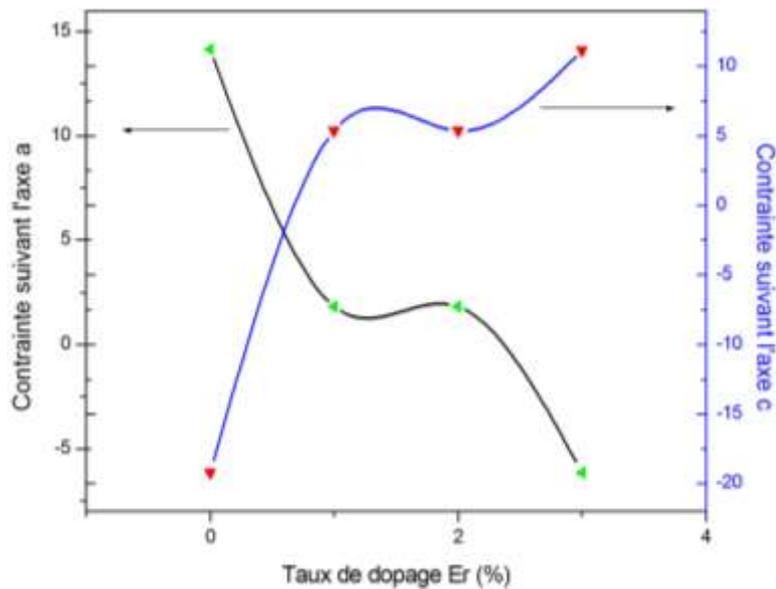


Fig IV.26 : Courbes des contraintes suivant l'axe *a* et l'axe *c*.

La variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration d'Er est illustrée par la Fig IV.27. D'après cette dernière, la taille des cristallites des nanostructures de ZnO diminue pour une concentration comprise entre 1% à 3%. Cela est dû, à l'incorporation d'atomes d'Er interstitiels, qui vont créer des fissures dans la cristallite, cela provoque l'apparition d'une nouvelle cristallite de petite taille par rapport à la précédente.

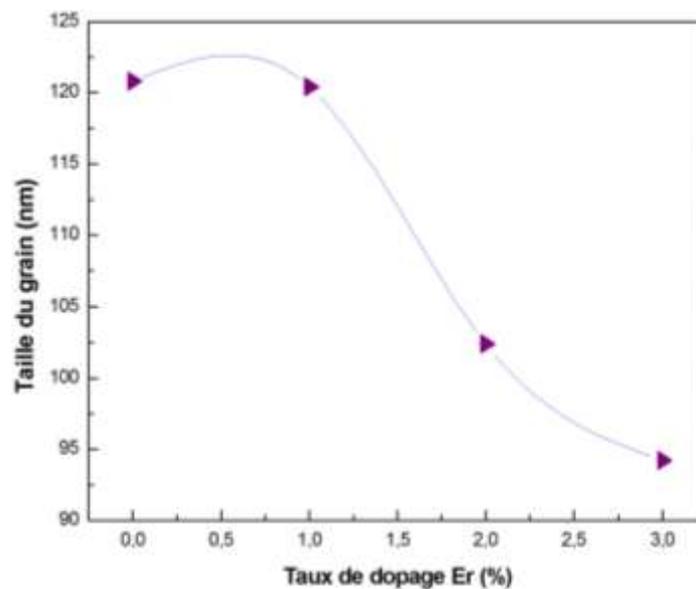


Fig IV.27 : Variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration d'Er.

La Fig IV.28, illustre la variation de l'intensité du pic (002) en fonction de la concentration d'Er (0%, 1%, 2%, 3%) pour les échantillons étudiés. La figure montre qu'à 0%, le ZnO pur est à sa meilleure cristallisation. Après un taux de dopage de 1%, l'intensité de pic (002) diminue brusquement jusqu'à 2500 (u.a). À 2% on remarque, une amélioration de la cristallisation. À 3%, l'intensité de pic diminue, représentant ainsi la limite de dopage. Un résultat similaire a été trouvé par le groupes de recherche Reddy et al [137].

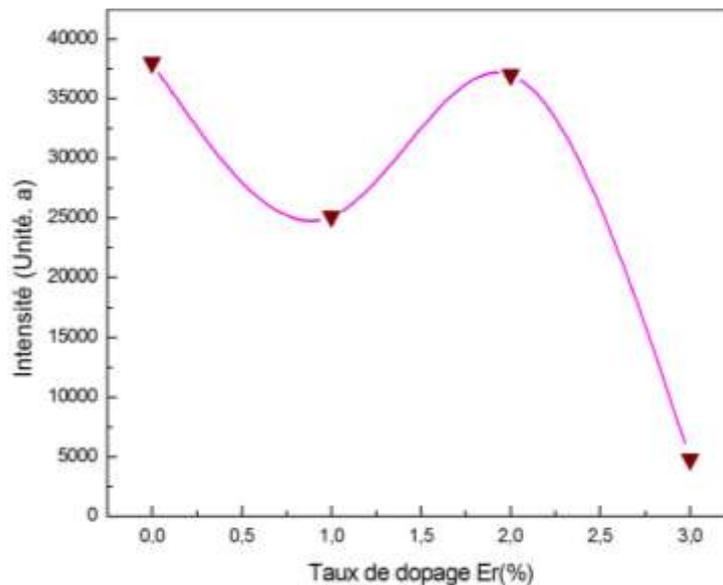
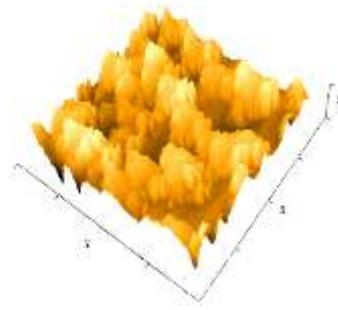
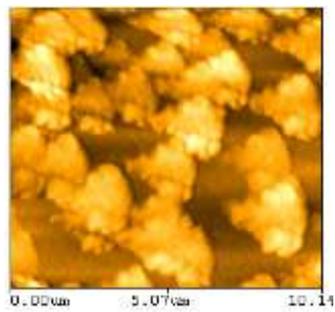


Fig IV.28 : Variation de l'intensité en fonction du taux de dopage.

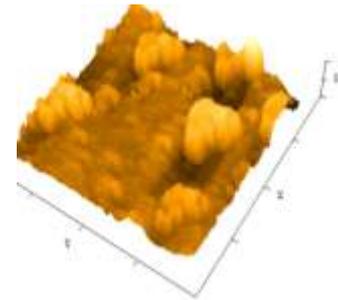
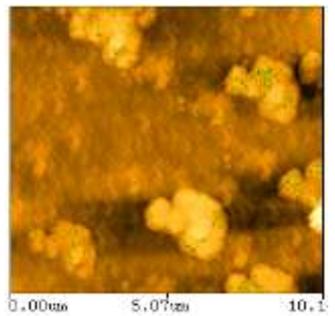
IV.7.3.2 Caractérisation morphologique (AFM) :

Le microscope à force atomique est utilisé pour obtenir la topographie de la surface des couches minces déposées sur l'ITO.

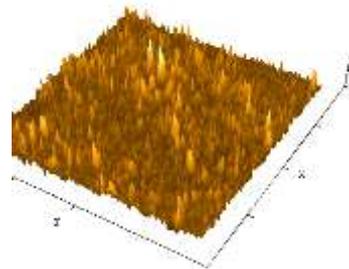
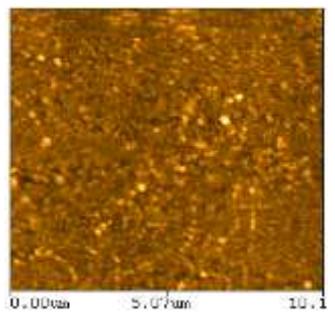
La Fig IV.29, montre les images (AFM 2D et 3D) des nanostructures de ZnO non dopées et dopées à différents taux de dopage d'Er. Elles révèlent que les couches minces élaborées sont homogènes avec une structure granulaire. Les grains sont aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons. Les surfaces ne sont pas assez rugueuses. La rugosité mesurée est de 56.76nm pour l'échantillon dopé à 1% ; tandis qu'elle est de 17.41 nm pour un taux de dopage de 2% et de 68.91 nm pour l'échantillon dopé à 3%. Ces variations de rugosité sont représentées dans la Fig IV.30.



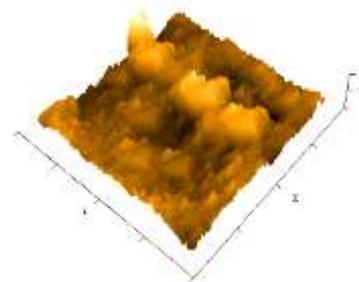
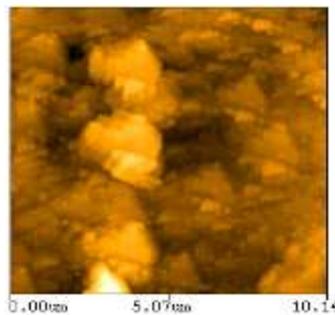
ZnO pur



ZnO :Er 1%



ZnO :Er 2%



ZnO :Er 3%

Fig IV.29 : Images (AFM2D et 3D) des nanostructures de ZnO non dopées et dopées à différents taux d'Er.

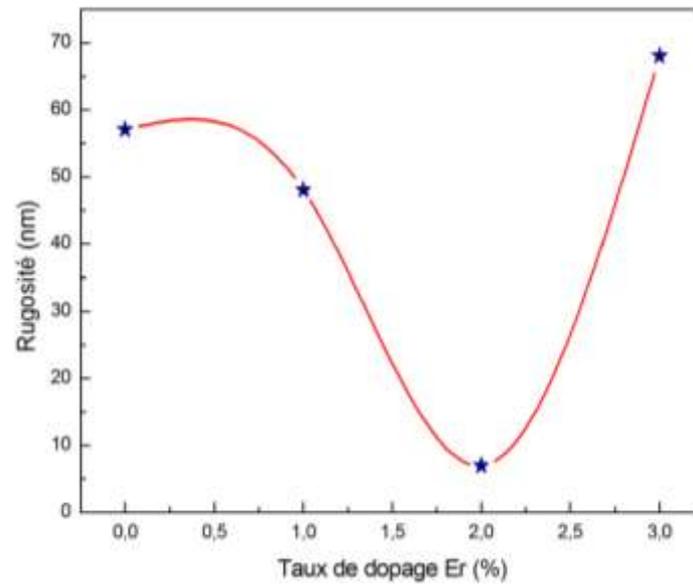


Fig IV.30: Variation de la rugosité des nanostructures de ZnO non dopées et dopées à différents taux d'Er.

IV.7.3.3 Caractérisation optique

Le ZnO est un matériau transparent dans le visible, il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la transmission et son énergie de gap.

IV.7.3.3.1 Spectrophotomètre UV-Vis

Les types de spectres obtenus sont en fait l'évolution de la transmittance (T%) en fonction de la longueur d'onde (nm). A partir de ces spectres (Fig IV.31), on peut calculer l'indice de réfraction et le gap optique.

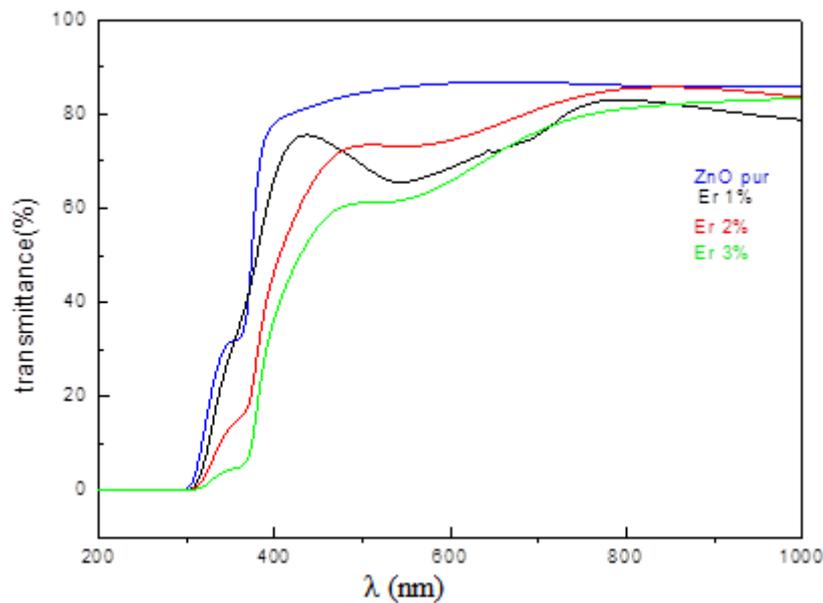


Fig IV.31 : Les courbes de transmittances en fonction de la longueur d'onde (0%, 1%Er, 2%Er et 3%Er).

A partir de la figure ci-dessus, on trouve que la valeur moyenne de transmittance du ZnO pur est d'environ 85%, alors que, pour les échantillons dopés d'Er (ZnO : Er, 1%, 2%, 3%), elle est comprise entre 60% et 80%. De plus, nous observons un décalage de la limite d'absorption quand la concentration en Er augmente. Pour $\lambda < 400$ nm, on remarque une faible transmittance [104], qui signifie, que les couches de ZnO ont une forte absorption dans l'UV.

Dans le domaine UV, la diminution brusque de la transmittance des films est due à l'absorption fondamentale de la lumière. Elle correspond à des transitions entre les bandes de valence et de conduction. Au-delà du seuil d'absorption fondamentale, le coefficient d'absorption suit une variation avec l'énergie du type selon les relations (II.22 et II.23).

La Fig IV.32, montre le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour des couches minces de ZnO dopées avec 0%, 1%, 2%, 3% d'Er. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe et le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur du gap optique.

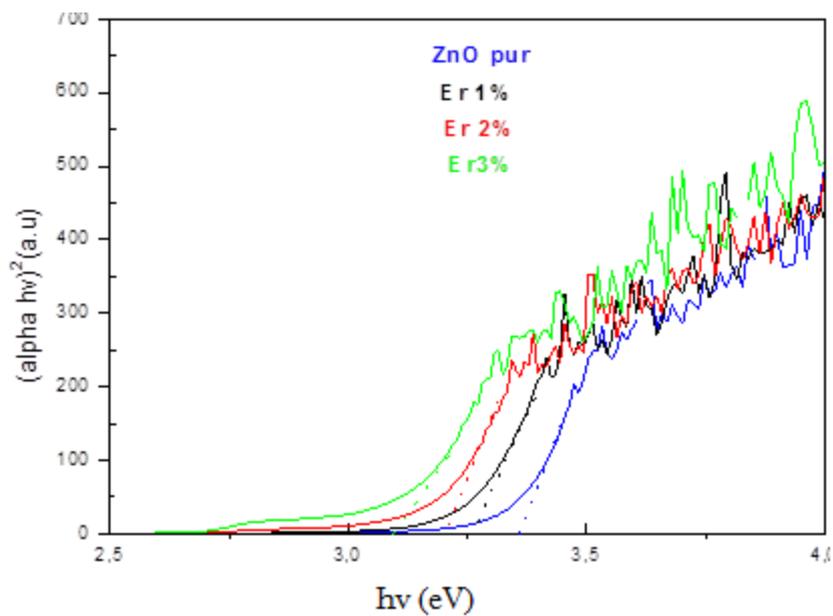


Fig IV.32 : Gap optique des différents échantillons de ZnO dopés d'Erbium (1%, 2%, 3%).

À partir des résultats du tableau V.13, et le graphe de l'énergie de gap représenté sur la Fig V.33, l'énergie du gap est fortement influencée par le taux de dopage [138].

Er(%)	0%	1%	2%	3%
Energie de gap (ev)	3.30	3.20	3.10	3.05

Tableau IV.13 : Energie de Gap du ZnO dopé en fonction du taux de dopage d'Er(%)

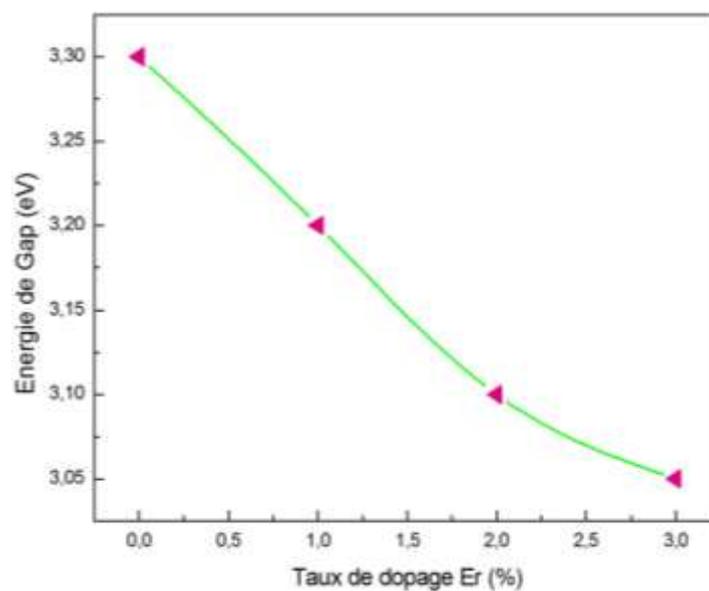


Fig IV.33 : Variation de l'énergie de gap en fonction du taux de dopage Er(%)

IV.7.3.3.2 Photoluminescence

La Fig IV.34, montre les résultats obtenus par la photoluminescence. Il est bien clair que tous les échantillons présentent une très bonne réponse dans le visible. Le spectre de PL montre qu'il y a des pics UV, Violet-Bleu, Vert et Rouge [139].

- Le pic UV est autour de 375 nm, dû à la transition de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) [140].
- Une large bande autour de 400-460 nm, due aux sites vacants (d'oxygène V_o et de zinc V_{Zn}) et aux sites interstitiels de zinc (Zn_{in}) [141].
- Une large bande dans le vert autour de 550 nm due à la transition dans les niveaux d'énergie d'Er. Nos échantillons sont de haute qualité (le rapport UV-Visible est très grand) [142].
- Le spectre le plus intense est celui de l'échantillon dopé à 3% d'erbium, ce qui signifie qu'il est de très bonne qualité optique [143].

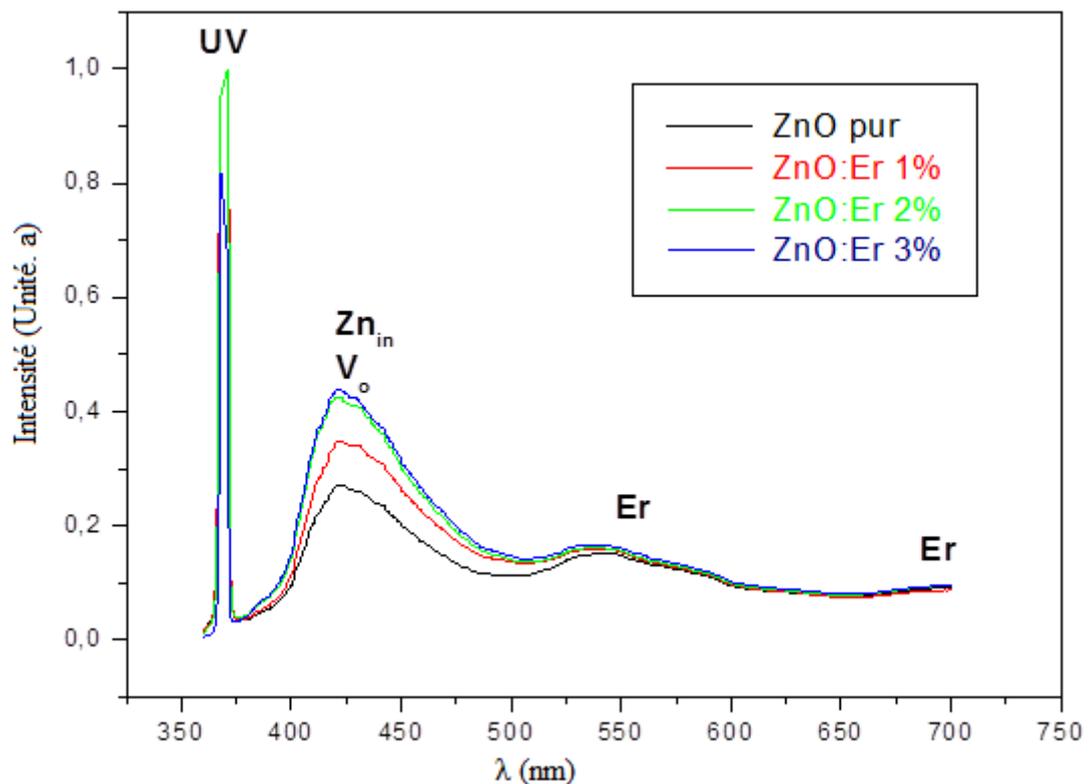


Fig IV.34: Spectres de photoluminescence de ZnO dopés à différents taux de dopage d'Er.

IV.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) par voie électrochimique et sol-gel, dans le but d'étudier leurs nucléation et croissance, ainsi que l'émission photoluminescence.

En première partie, nous avons élaboré des nanostructures de ZnO par voie électrochimique. Pour cela, nous avons étudié l'effet du potentiel de dépôt, où, on a montré que la tension (-0.9V) est le meilleur potentiel à appliquer. De plus, comme la température du bain, a un effet primordial sur la qualité des nanostructures de ZnO, on a prouvé que la meilleure température du bain pour avoir des nanostructures de ZnO est au voisinage de 70°C.

En deuxième partie, nous avons élaboré des nanostructures (nanocolonnes) de ZnO dopé d'euporium. Là, où on a étudié l'émission de photoluminescence et le transfert d'énergie entre le réseau de ZnO et l'ion d' Eu^{+3} . En outre, l'investigation du phénomène Red-Shift dans les spectres de photoluminescences de ZnO dopé d'euporium.

En troisième partie, nous avons étudié la nucléation et croissance des nanostructures de ZnO élaborées par voie électrochimique sur différents substrats. L'exploitation des courants de transition et les équations de Hills nous a permis de déterminer le mode de nucléation sur chaque substrat (ITO, FTO, Molybdène, Ti).

Et en quatrième partie, nous avons synthétisé des nanostructures de ZnO dopés d'erbium par voie Sol-Gel. Notre étude expérimentale à montrer que les ions de l'erbium ont un grand impact sur les propriétés optiques telles que l'énergie de gap et l'émission photoluminescence.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et élaboré des couches minces de ZnO par voie électrochimique et Sol-Gel. Nous avons également utilisé différents types de substrats tels que : l'ITO, FTO, Molybdène et Ti. Nous avons essayé aussi d'introduire de nouveaux paramètres de dépôts, notamment, la charge et la température du bain. Puis, nous avons vérifié le mode de nucléation et de croissance 3D (progressive ou instantanée).

L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique nous a permis d'identifier la plage de potentiel convenable pour l'électrodéposition de ZnO, tandis que, la chronoampérométrie nous a permis d'élaborer des couches minces de ZnO. De plus, nous avons utilisé la technique des courants de transition à partir de la chronoampérométrie pour la détermination du mode de nucléation et de croissance. Nous avons également observé que pour les substrats ITO, FTO et Molybdène, le mode de nucléation est progressif. Par ailleurs, pour le substrat Ti, le mode de nucléation est instantané.

L'analyse structurale des couches minces élaborées sur différents substrats par diffraction des rayons X (DRX), nous a permis d'identifier la phase de cristallisation de ZnO qui est wurtzite, et dont la taille des grains estimée par la méthode de Scherrer varie entre 100 nm et 135 nm. Ceci, montre une bonne similitude des résultats avec ceux cherchés dans la littérature.

La caractérisation morphologique menée par microscope à force atomique (AFM), a révélée et confirmée que les nanostructures de ZnO déposées sur différents substrats sont de formes hexagonales, alors que, la taille des grains dépend du type de substrat. L'AFM nous a permis d'obtenir la rugosité quadratique moyenne (RMS) de surfaces des couches qui est en bonne concordance avec la taille des grains.

La caractérisation optique menée par la spectroscopie UV-Vis, a montré que nos films sont transparents dans le visible et avec absorption fondamentale dans l'UV, avec 70% comme moyenne de transmission. Tandis que, les valeurs de l'énergie du gap optique obtenues sont supérieures à celles de ZnO (3.3 eV) en raison de la présence des espèces piégées dans le réseau du ZnO, tel que Zn(OH)_2 .

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la méthode d'élaboration utilisée au cours de ce travail est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc. Il nous semble que cette étude constitue un support pédagogique et technique pour d'autres recherches. Et comme perspectives, il faut envisager la poursuite de ce travail en introduisant de nouveaux paramètres. De ce fait, nous proposons d'utiliser d'autres milieux de bain, entre autre : le sulfate, l'acétate et le chlorure.

Bibliographies

- [1] R. Rusdi, A. Abdrahman, N. Mohamed, N. Kamarudin, N. Kamarulzaman, Preparation and band gap energies of ZnO nanotubes, nanorods and spherical nanostructures, *Powder Technology* 210 (2017) 18–22
- [2] M. Moya, A. Priyajith, M. Mollar, B. Mari, Nanostructured hybrid ZnO thin films for energy conversion. *Nanoscale Research Letters* 2011 6:384 (doi:10.1186/1556-276X-6-384)
- [3] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *J. Appl. Phys.* 79 (2016) 7983-7990.
- [4] M. Duta, S. Mihaiu, C. Munteanu, M. Anastasescu, P. Osiceanu, A. Marin, S. Preda, M. Nicolescu, M. Modreanu, M. Zaharescu, and M. Gartner, *Appl. Surf. Sci.* 344, 196 (2015).
- [5] I. Musa, *Propriétés Optiques de Nanostructures et Composites de Polymères À Base D'oxyde de Zinc*, Université de Nantes, 2011.
- [6] A. Facchetti, T. Marks, *Transparent Electronics: From Synthesis to Applications*, John Wiley & Sons, USA, 2010
- [7] S. Guillemin, *Mécanismes de croissance de nanostructures de ZnO par voie chimie liquide et caractérisation avancée*, phdthesis, INSA de Lyon, 2014.
- [8] E. Matei, I. Enculescu, Electrodeposited ZnO films with high UV emission properties, *Materials Research Bulletin*, 46 (2011) 2147–2154.
- [9] S. Lemlikchi, S. Abdelli-Messaci, S. Lafane, T. Kerdja, A. Guittoum, M. Saad, Study of structural and optical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 5650–5655.
- [10] F. Fang, X.Y. Chen, A.M.C. Ng, A.B. Djurišić, K.W. Cheah, W.K. Chan, Optical properties of ZnO-based core-shell nanostructures, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 2296-2301
- [11] Lan Y.Y. Bu, Effect of NH₄OH concentration on p-type doped ZnO film by solution based Process, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 6107–6111
- [12] U. Alver, W. Zhou, A.B. Belay, R. Krueger, K.O. Davis, N.S. Hickman, Optical and structural properties of ZnO nanorods grown on graphene oxide and reduced graphene oxide film by hydrothermal method, *Applied Surface Science* 258 (2012) 3109– 3114
- [13] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Pres (1992)

- California.
- [14] C. Klingshirn, B. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts, Zinc Oxide from fundamental properties towards novel applications, Springer series in materials science, USA, (2015).
- [15] N. D. MdSin, M. Fuad Kamel, R. Alip, Z. Mohamad, M. Rusop, The Electrical Characteristics of Aluminium Doped Zinc Oxide Thin Film for Humidity Sensor Applications, *Journal of Nanomaterials*, 2011
- [16] M. Ashraf Shah, F. M. Al-Marzouki, Zinc Oxide Nanorods Prepared in Mixed Solvents, *Materials Sciences and Applications*, 1 (2010) 77-80
- [17] O. Lupana, Th. Pauporté, I.M. Tiginyanub, V. Ursakib, H. Heinrichc, L. Chow, Optical properties of ZnO nanowire arrays electrodeposited on n- and p-type Si(1 1 1): Effects of thermal annealing, *Materials Science and Engineering B*, 176 (2011) 1277– 1284.
- [18] Q. Wang, G. Wang, J. Jie, X. Han, J.G. Hou, Annealing effect on optical properties of ZnO films fabricated by cathodic electrodeposition, *Thin Solid Films* 492 (2005) 61–65
- [19] G. Jacopin, L. Rigutti, A. Luna Bugallo, F. Henry Julien, C. Baratto, E. Comini, M.Ferroni, M. Tchernycheva, High degree of polarization of the near-band edge photoluminescence in ZnO nanowires, *Nanoscale Research Letters* 6 (2011) 501
- [20] H. Bai, X. Liu, Green hydrothermal synthesis and photoluminescence property of ZnO Nanoparticles, *Materials Letters*, 64 (2010) 341–343.
- [21] C.S. Prajapati, P.P. Sahay, Studies on metal-oxide semiconductor ZnO as a hydrogen gas sensor, 3 (2011) 714-720.
- [22] F. Wang, R. Liu, A. Pan, L. Cao, K. Cheng, B. Xue, G. Wang, Q. Meng, J. Li, Q.Yanguo, T. Wang, B. Zou, The optical properties of ZnO sheets electrodeposited on ITO glass, *Materials Letters*, 61 (2007) 2000–2003
- [23] F. Sheini, I.S. Mulla, D. Joag, M. More, Influence of process variables on growth of ZnO nanowires by cathodic electrodeposition on zinc substrate, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 6605–6611
- [24] Y. Choi, S.Wang, H. Kim, K. Koo, H. Park, A study on the optical and electrical properties of direct-patternable ZnO films incorporated various contents of Pt nanoparticles
- [25] Z. Hu, B. Jiao, J. Zhang, X. Zhang, Y. Zhao, Indium-Doped Zinc Oxide Thin

- Films as effective Anodes of Organic Photovoltaic Devices, *International Journal of Photoenergy* 2011, ArticleID158065 (doi:10.1155/2011/158065)
- [26] Nan Ye, C. Chen, Investigation of ZnO nanorods synthesized by a solvothermal method, using Al-doped ZnO seed films, *Optical Materials*, 34 (2012) 753–756
- [27] A. Akdağ, H. F. Budak, M. Yılmaz, A. Efe, M. Büyükaydın, M. Can, G. Turgut, E. Sönmez, Structural and morphological properties of Al doped ZnO nanoparticles, *Journal of Physics, Conference Series* 707 (2016) 012020
- [28] Y. Chen, J. Hsu, C. Lee, P. W. Wang. Post-annealing properties of copper doped zinc oxide films fabricated by ion beam co-sputtering. *Vacuum* 87 (2013) 227–231
- [29] N. Kinsey, C. Devault, J. Kim, M. Ferrera, V. M. Shalaev, A. Boltasseva. Epsilon near-zero Er doped ZnO for ultrafast switching at telecom wavelengths. *Optica* 2 (2015) 616–622
- [30] S. Kuprenaite, A. Abrutis, V. Kubilius, T. Murauskas, Z. Saltyte, V. Plausinaitiene. Effects of annealing conditions and film thickness on electrical and optical properties of epitaxial Europium doped ZnO films. *Thin Solid Films* 599 (2016) 19–26
- [31] Y. Chen, J. Hsu, C. Lee, P. W. Wang. Influence of oxygen partial pressure on structural, electrical and optical properties of Tr doped ZnO film prepared by the ion beam co-sputtering method. *J. Mater. Sci* 48 (2013) 1225–1230
- [32] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, W. J. Fan, H. S. Kwok, X. H. Zhang, S. J. Chua. Blue shift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition. *J. Appl. Phys* 98 (2005) 013505
- [33] A. Verma, F. Khan, D. Kumar, M. Kar, B. Chakravarty, S. N. Singh, M. Husain, Sol-gel derived Ytterbium doped zinc oxide for application as anti-reflection coating in terrestrial silicon solar cells. *Thin Solid Films* 518 (2010) 2649–2653
- [34] Y. Chen, J. Hsu, P. W. Wang, Y. Pai, Y. Lin. Dependence of resistivity on structure and composition of AZO films fabricated by ion beam co-sputtering deposition. *Appl. Surf. Sci* 257 (2011) 3446–3450
- [35] E. Budianu, M. Purica, F. Iacomi, C. Baban, P. Prepelita, E. Manea, Silicon metal-semiconductor-metal Photodetector with zinc oxide transparent conducting electrodes. *Thin Solid Films* 516 (2008) 1629–1633
- [36] L. Gong, L. Zhu, J. Huang, B. Zhao. Highly transparent conductive and near-infrared reflective ZnO:Al thin films. *Vacuum* 84 (2010) 947–952

- [37] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, Electrical, optical, and structural properties of Europium doped ZnO thin films for organic light-emitting devices. *J. Appl. Phys* 86 (1999) 6451
- [38] D. E. Aspnes, J. B. Theeten, F. Hottier. Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry. *Phys. Rev. B* 20 (1979) 3292
- [39] K. Tseng, Y. Lo. Investigation into inhomogeneous electrical and optical properties of Zinc oxide film using spectroscopic ellipsometry with multi-layer optical models. *Opt. Mater. Express* 4(2014) 43–56
- [40] J. A. Woollam, C. L. Bungay, T. E. Tiwald, M. M. Liphardt, R. A. Synowicki, G. K. Pribil, C. M. Herzinger, B. D. Johs, J. N. Hilfiker. Sample analysis methodology utilizing electromagnetic radiation. U.S. Patent, 7 (2008) 385-697
- [41] S. Takata, T. Minami, H. Nanto, The stability of ZnO transparent electrodes fabricated by sputtering. *Thin Solid Films* 135 (1986) 183–187
- [42] Y. Chiang, C. Sung, Effects of metal buffer layer on characteristics of surface acoustic waves in ZnO/metal/diamond structures. *Appl. Phys. Lett* 96(2010) 154104
- [43] J. Thienprasert, S. Rujirawat, W. Klysubun, J.N. Duenow, T.J. Coutts, S.B. Zhang, D.C. Look, S. Limpijumnong. Compensation in Al-doped ZnO by Al-related acceptor complexes: Synchrotron X-ray absorption spectroscopy and theory. *Phys. Rev. Lett* 110(2013) 055502
- [44] C. Lee, J. Hsu, D. Wong. The characteristics of some metallic oxides prepared in high vacuum by ion beam sputtering. *Appl. Surf. Sci* 171 (2001) 151–156
- [45] Z. Pei, X. Zhang, G. Zhang, J. Gong, C. Sun, R. Huang, L. Wen. Transparent conductive ZnO:Yb thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 497 (2006) 20–23
- [46] J. Eriksson, V. Khranovskyy, F. Söderlind, P. Käll, R. Yakimova, A. L. Spetz, ZnO nanoparticles or ZnO films: A comparison of the gas sensing capabilities, *Sensors and Actuators B* 137 (2009) 94–102
- [47] D. T. Speaks, R. Zhao, L. Hsu, S. S. Mao, E. Haller, W. Walukiewicz. Ideal transparent conductors for full spectrum photovoltaics. *J. Appl. Phys* 111(2012) 123505
- [48] K. M. Lin, Y. H. Lee, W. Y. Huang, C. T. Hsieh, C. K. Hsu. Spectroscopic

- ellipsometry study on strain evolution of transparent conductive thin films prepared by RF sputtering method. *Adv. Mater. Res.*1110 (2015) 222–225
- [49] M. Guglielmi, E. Menegazzo, M. Paolizzi, G. Gasparro, D. Ganz, J. Pütz, M. A. Aegerter, L. Hubert-Pfalzgraf, C. Pascual, A. Durán. Sol-gel deposited Sb-doped tin oxide films. *J. Sol-Gel Sci.Technol* 13 (1998) 679–683
- [50] F. Haug, Z. Geller, H. Zogg, A. N. Tiwari, C. Vignali. Influence of deposition conditions on the thermal stability of ZnO:Al films grown by RF magnetron sputtering. *J.Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 171
- [51] I. Volintiru, M. Creatore,. In situ spectroscopic ellipsometry growth studies on the Al-doped ZnO films deposited by remote plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys* 103 (2008) 033704
- [52] T. Minami, H. Hanato, S. Shooji, S. Takata. The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by dip coating method. *Thin Solid Films* 111 (1984) 167–174
- [53] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007)
- [54] B.Boudine, thèse doctorat d'état, université Mentouri , Constantine,(2005)
- [55] S. Yoon, I. Huh, J. Lim, B. Yoo, Annealing effects on electrical and optical properties of ZnO thin films synthesized by the electrochemical method, *Current Applied Physics*, xxx (2011) 1-5
- [56] O. Lupan, T. Pauportéa, B. Viana, P. Aschehoug, Electrodeposition of Cu-doped ZnO nanowire arrays and heterojunction formation with p-GaN for color tunable light emitting diode applications, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 10543– 10549
- [57] F. Hellegouarch, Procédé plasma CVD de dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pour l'élaboration de capteurs chimiques, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- [58] C. Klingshir, B. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts, *Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer, Berlin (2010)
- [59] R.A. McBride, J.M. Kelly, and D.E. McCormack, Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts. *J. Mater. Chem.*13 (2003) 1196-1201
- [60] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization. *J. Cryst. Growth*, 214 (2000) 72-76
- [61] A. Cornet, J. P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces*, EDP Sciences (1998) France.

- [62] S. Andrieu, P. Müller, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, EDP Sciences (2005) France.
- [63] R. Konenkamp, K. Boedecker, M.C. Lux-Steiner, Thin film semiconductor deposition on free-standing ZnO columns. *Appl. Phys. Lett* 77 (2000) 2575-2577
- [64] G. Luka, T. A. Krajewski, B. S. Witkowski, G. Wisz, I. S. Virt, E. Guzewicz, M. Godlewski, *J. Mater. Sci. Mater. Electron* (2011) 22.
- [65] W. Zhang, X. Wen, S. Yang, Single-crystalline scroll-type nanotube arrays of copper hydroxide synthesized at room temperature. *Adv. Mater.*, 15 (2003) 822-825
- [66] M. Maosong, J.C. Yu, L. Zhang, Self-assembly of ZnO nanorods and nanosheets into hollow microhemispheres and microspheres. *Adv. Mater.*, 17 (2005) 756-760
- [67] T. Q. Liu, O. Skurai, N. Mizutani, M. Kato, Preparation of spherical fine ZnO particles by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques. *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 3698–3702
- [68] Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988)
- [69] U. Alver, T. Kilinc, E. Bacaksiz, Synthesis and characterization of spray pyrolysis Zinc Oxide microrods, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 3448–3451
- [70] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**, 1214 (1983).
- [71] B. E. Sernelins, K. Berggren, Z. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist. Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. *Phys. Rev. B* 37 (1988) 10244
- [72] J. Tauc, *The Optical Properties of Solids*, edited by F. Abeles (North-Holland, Amsterdam, 1979), p. 277.
- [73] P. Hänninen, H. Härmä, *Lanthanide Luminescence*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011
- [74] Cees Ronda, *Luminescence From Theory to Applications*, WILEY-VCH, Germany, 2008
- [75] Fan Ren, John C. Zolper, *Wide energy bandgap electronic devices*, World Scientific, Singapore, 2010.
- [76] P. Rodnyi, K. Chernenko, I. Venevtsev, “Mechanisms of ZnO Luminescence in the Visible Spectral Region” *Opt. Spectrosc.* 125 (2018) 372–378.
- [77] B. Chavillon, *Synthèse et Caractérisation D’oxydes Transparents Conducteurs de Type P Pour Application En Cellules Solaires À Colorant.*, Université de Nantes, 2011.

- [78] V. Vugt, L. Karel, Thèse doctorat, Optical properties of semiconducting nanowires, Debye Institut (2007) Netherlands.
- [79] C. Ronda, Luminescence :From Theory to Applications, WILEY-VCH (2008) Weinheim.
- [80] C. Jagadish, S. Pearton, Basic Properties and Applications of ZnO, ProQuest (2012) USA.
- [81] J. Qiu, M. Guob, Y. Feng, X. Wang, Electrochemical deposition of branched hierarchical ZnO nanowire arrays and its photoelectrochemical properties, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5776–5782
- [82] T. Facchetti, J. Marks, Transparent electronics : from synthesis to applications, WILEY (2010) United Kingdom.
- [83] F. Ren, J. C. Zolper, Wide energy bandgap electronic devices, World Scientific Publishing (2003) USA.
- [84] K. Vanheusden, C.H Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 403-405.
- [85] U. Koch, A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, Preparation of extremely small ZnO particles fluorescence phenomena and size quantization effects. *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 507-510.
- [86] F. Meyer, G. David, H. Xue, The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 199 (2003) 286-290.
- [87] W. Müller, D. Stefün. Indium doped ZnO nanostructures and functional coatings: A survey. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 39 (2006) 7-24.
- [88] D. W. Bahnemann, C. Kormann, M. R. Hoffmann, Preparation and characterization of quantum size zinc-oxide a detailed spectroscopic study. *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3789-3798.
- [89] L. Guo, S. H. Yang, J. N. Wang. Synthesis and characterization of aluminium doped zinc oxide nanoparticles. *Chem. Mater.* 12 (2017) 2268-2274.
- [90] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *J. Appl. Phys.* 79 (2016) 7983-7990.
- [91] Li, D.; Leung, Y.H.; Djuricic, A.B.; Liu, Z.T.; Xie, M.H.; Shi, S.L.; Xu, S.J.; Chan, W.K. Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures

- fabricated by the chemical and evaporation methods. *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1601-1603.
- [92] Liu, M.; Kitai, A.H.; Mascher, P. Point-defects and luminescence-centers in zinc-oxide and zinc-oxide doped with manganese. *J. Lumin.* 54 (1992) 35-42.
- [93] L. Bergman, J. McHale, *Hand book of luminuscent semiconductor materials*, Taylor & Francis Group (2012) USA.
- [94] F. C. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts. *Zinc Oxide : From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer (2010) New York
- [95] B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, A. Libchaber,. imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. *Science* 298 (2002) 1759-1762
- [96] K. D. Sattler, *Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots*, Taylor & Francis Group (2011) USA
- [97] J. H. Simmons, K. S. Potter, *Optical Materials*, Academic Press (2002) San Diego, USA.
- [98] F. G. Smith, T. A. King, D. Wilkins, *Optics and Photonics*, John Wiley & Sons Ltd (2007) England.
- [99] M. Caglara, S. Ilicana, Y. Caglara, F. Yakuphanoglu. Boron doped nanostructure ZnO films onto ITO substrate, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 3177–3182.
- [100] J. Qiu, M. Guob, Y. Feng, X. Wang, Electrochemical deposition of branched hierarchical ZnO nanowire arrays and its photoelectrochemical properties, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5776–5782
- [101] N.AitAhmed, G. Fortas, H. Hammache, S. Sam, A. Keffous, A. Manseri, L. Guerbous, N.Gabouze, Structural and morphological study of ZnO thin films electrodeposited on n-type silicon, *Applied Surface Science* 256 (2010) 7442–7445
- [102] O. Lupana, V. M. Guérin, I. M. Tiginyanu, V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, T. Pauporté, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 211 (2010) 65–73.
- [103] K. Laurent, B. Q. Wang, D. P. Yu, Y. Leprince-Wang, Structural and optical properties of electrodeposited ZnO thinfilms, *Thin Solid Films* 517 (2008) 617–

621

- [104] B. Xue, Y. Liang, L. Donglai, N. Eryong, S. Congli, F. Huanhuan, X. jingjing, J. Yong, J. Zhifeng, S. Xiaosong, Electrodeposition from ZnO nano-rods to nano-sheets with only zinc nitrate electrolyte and its photoluminescence, *Applied Surface Science* 257 (2011) 10317-10321
- [105] G. Changdong, L. Jun, L. Jianshe, G. Zheng, Electrochemical synthesis and optical properties of ZnO thin film on In₂O₃:Sn (ITO) coated glass, *applied surface science* 253 (2007) 7011-7015
- [106] M. Guoa, C. Yang, M. Zhang, Y. Zhang, M. Teng, X. Wang, Effects of preparing conditions on the electrodeposition of well-aligned ZnO nanorod arrays *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4633–4641
- [107] Y. Tang, L. Lijuan, Z. Chen, Y. Jiang, L. Bihui, J. Zhiyong, X. Liang, Electrodeposition of ZnO nanotube arrays on TCO glass substrates, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 289–292
- [108] S. Guangwei, X Zhang, S. Wensheng, X. Fan, Electrochemical/chemical synthesis of highly-oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 2784–2788
- [109] T.Singh, D. K. Pandya, R. Singh, Synthesis ZnO nanostructures using electrochemical deposition, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 5095–5098
- [110] H. Cui, M. Mollar, B. Marí, Tailoring the morphology of electrodeposited ZnO and its photoluminescence properties, *Optical Materials* 33 (2011) 327–331
- [111] M. Mollar, B. Mari, A. Hanif, effect of bath temperature on optical properties of ZnO synthesized by electrodeposition method, *Optical Materials* 39 (2017) 413–418
- [112] O. Lupan, T. Pauporte, B. Viana, P. Aschehoug, M. Ahmadi, B. Roldan Cuenya, Y. Rudzevich, Y. Lin, L. Chow, Eu-doped ZnO nanowire arrays grown by electrodeposition, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 782–788
- [113] Ruchika Sharma, Kiran Sehrawat, Akihiro Wakahara, R.M. Mehra, Epitaxial growth of Sc-doped ZnO films on Si by sol–gel route, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 5781–5788
- [114] A. Nouri, A. Beniaiche, B. Marí, H. Guessas, A. Azizi, Photoluminescence Study of Eu³⁺ doped ZnO Nanocolumns Prepared by Electrodeposition Method, *optik*

- 139(2017)104-110
- [115] Rong. Zhang, Lei. L. Kerr, A simple method for systematically controlling ZnO crystal size and growth orientation, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 988–994
- [116] T. Pauporté, Electrochemical growth of ZnO nanocolumn arrays and ZnO mesoporous films, *Proc. of SPIE Vol. 7217 72170I-1*(2009) doi: 10.1117/12.808515
- [117] Debabrata Pradhan, Shrey Sindhwani, K. T. Leung, Parametric Study on Dimensional Control of ZnO Nanowalls and Nanowire by Electrochemical Deposition, *Nanoscale Res Lett.* (2010) 5:1727–1736
- [118] H. Cui, M. Mollar, B. Marí, Tailoring the morphology of electrodeposited ZnO and its photoluminescence properties, *Opt. Mater.* 33(2011) 327-331
- [119] O. Lupan, G.A. Emelchenko, V.V. Ursaki, G. Chai, A.N. Redkin, A.N. Gruzintsev, I.M. Tiginyanu, L. Chow, L.K. Ono, B. RoldanCuenya, H. Heinrich, E.E. Yakimov, Synthesis and characterization of ZnO nanowires for nanosensor applications, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 1026–1032
- [120] N. Ait Ahmed, H. Hammache, L. Makhloufi, M. Eyraud, S. Sam, A. Keffous. Gabouze, Effect of electrodeposition duration on the morphological and structural modification of the flower-like nanostructured ZnO, *Vacuum.* (2015) 1-7
- [121] H. Shahroosvand, M. Ghorbani-asl, Solution based synthetic strategies for Eu doped ZnO nanoparticale with enhanced red photoluminescence, *J. Lumin.* 144 (2013) 223-229
- [122] Partha P. Pal, J. Manam, Structural and photoluminescence studies of Eu⁺³doped zinc oxide nanorods prepared by precipitation method, *J. Rare. Earth.* vol. 31, No. 1, Jan. 2013, P. 37
- [123] Dongxu Zhao, Caroline Andrezza, Pascal Andrezza, Jiangang Ma, Yichun Liu, Dezhen Shen, Temperature-dependent growth mode and photoluminescence properties of ZnO nanostructures, *Chem. Phys. Lett.* 399 (2004) 522–526
- [124] C. V. Manzano, D. Alegre, O. Caballero-Calero, B. Alén, and M. S. Martín-González, Synthesis and luminescence properties of electrodeposited ZnO films, *J. Appl. Phys.* 110,043538 (2011)
- [125] Sebastián López-Romero, María Jesús Quiroz-Jiménez, Manuel Hipólito García, Alfredo Aguilar-Castillo, Bright red luminescence and structural properties of Eu⁺³ ion doped ZnO by solution combustion technique. *World Journal of*

- Condensed Matter Physics, 4, 227-234.
- [126] Koen Binnemans. Interpretation of europium (III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295(2015)1–45
- [127] Christiane Linarès. Spectrooptique et champ cristallin de l'ion Eu^{3+} dans quelques oxydes de terres rares. *Journal de Physique*, 1968, 29 (10), pp.917-925
- [128] Benjamin Scharifker, Graham Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, Volume 28, Issue 7, July 1983, Pages 879-889.
- [129] M.R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra, A. Azizi, Study of nucleation and growth process of electrochemically synthesized ZnO nanostructures, *Materials Letters* 67 (2012) 331–333
- [130] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, Electrochemical nucleation: Part I. General considerations, Volume 138, Issue 2, 9 September 1982, Pages 225-239
- [131] O. Lupan, T. Pauporté, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, V.Şontea, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, L. Chow, Comparative study of hydrothermal treatment and thermal annealing effects on the properties of electrodeposited micro-columnar ZnO thinfilms, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7738–7749
- [132] S. Karuppuchamy, S. Ito, Cathodic electrodeposition of nanoporous ZnO thin films from new electrochemical bath and their photoinduced hydrophilic properties, *Vacuum* 82 (2008) 547–550
- [133] F. Fang, X.Y. Chen, A.M.C. Ng, A.B. Djurišić, Optical properties of ZnO-based core-shell nanostructures deposited on titanium substrate, *Applied surface science* 519 (2011) 2296–2301
- [134] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L.K. Ono, B. Roldan, H. Heinrich, Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium, *Applied Surface Science* 256 (2010) 1895–1907
- [135] M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, M. Koyano, Photoluminescence and structural properties of precipitated Terbium doped ZnO. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003, 42, 481–485.
- [136] N. Reddy, Q. Ahsanulhaq, J. H. Kim, Y. B. Hahn, Well aligned ZnO for devices: Synthesis and characterization of ZnO nanorods and n-ZnO/p-Si heterojunction diodes. *Europhys. Lett.* 81 (2008) 3800.

- [137] R. Roshidah, A. Azilah, M. Nor Sabirin, K. Norashikin, K. Norlida, Preparation and band gap energies of ZnO nanotubes, nanorods and spherical nanostructures, *Powder Technology* 210 (2011) 18–22
- [138] Ahn, H.A.; Kim, Y.Y.; Kim, D.C.; Mohanta, S.K.; Cho, H.K. A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 013502.
- [139] Z. Fang, Y. Wang, X. Dayin, T. Yongsheng, L. Xueqin, Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates, *Optical Materials* 26 (2004) 239–242
- [140] F. Tuomisto, K. Saarinen, D. C. Look, G. C. Farlow, Introduction and recovery of point defects in electron irradiated ZnO. *Phys. Rev. B* 72 (2005) 085206–085211.
- [141] Q. X. Zhao, P. Klason, M. Willander, H. M. Zhong, W. Yang, Deep level emissions influence by O and Zn implantation. *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 211912:1–211912:3.
- [142] D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djurisic, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, S. J. Xu, Different origin of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods. *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1601–1603.

في هذا البحث ، تم ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الزنك النقي و المنشط بالأوروبيوم بمعدلات مختلفة (0.5% ، 1.5% ، 2.5%) على ركائز ITO بالطريقة الكهروكيميائية. تم تحليل الطبقات بإستعمال تقنيات توصيف مختلفة. أظهرت الدراسة الهيكلية التي أجريت بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) أن أكسيد الزنك يتبلور في هيكل سداسي من نوع ويرتزيت (Wurtzite). أما التوصيف المورفولوجي الذي أجري بواسطة الفحص المجهرى (المسح الإلكتروني و الذري) مكننا من مراقبة التضاريس والبنى النانوية لأكسيد الزنك (الأعمدة النانوية) و تأثير الأوروبيوم على شكل الأعمدة النانوية. التحليل البصري بواسطة جهاز الطيف سمح لنا بدراسة تأثير الأوروبيوم على طاقة الفجوة. دراسة اللمعان الضوئي (PL) سمحت لنا بدراسة العيوب في شبكة أكسيد الزنك وكذلك نقل الطاقة بين شبكة أكسيد الزنك وأيون الأوروبيوم. بالإضافة إلى ذلك ، لوحظت ظاهرة التحول الأزرق مع معدل تعاطي المنشطات.

كلمات مفتاحية: طبقات رقيقة, أكسيد الزنك, الكهروكيميائية, اللمعان الضوئي

Résumé

Dans ce travail de thèse, des couches minces de ZnO pur et dopé par l'Europium avec différents taux de dopage (0.5%, 1.5%, 2.5%) ont été déposées sur des substrats en ITO par la méthode électrochimique. Les couches obtenues ont été analysées par diverses techniques de caractérisation. L'étude structurale des différents échantillons menée par diffraction des rayons X (DRX) a montré que le ZnO est cristallisé avec une structure hexagonale de type Wurtzite. Alors que, la caractérisation morphologique menée par la microscopie AFM et MEB a permis d'observer la topographie et nanostructures de ZnO (nanocolumnes), ainsi que l'effet de l'Europium sur la forme des nanocolumnes. La caractérisation optique par UV-Vis nous a permis d'étudier l'effet du dopage sur l'énergie de Gap. Tandis que, l'étude photoluminescence (PL) nous a permis d'étudier les défauts dans le réseau de ZnO ainsi que le transfert d'énergie entre le réseau de ZnO et l'ion d'europium. En outre, un phénomène de décalage bleu a été observé avec le taux de dopage.

Mots-clefs : ZnO, électrochimique, photoluminescence, couches minces

Abstract

In this thesis work, thin films of pure and doped ZnO by Europium with different doping concentration (0.5%, 1.5%, 2.5%) were deposited on ITO substrates by the electrochemical method. The layers obtained were analyzed by various characterization techniques. The structural study carried out by X-ray diffraction (XRD) showed that ZnO is crystallized with a hexagonal Wurtzite structure. Whereas, the morphological characterization carried out by the AFM and SEM microscopy allowed to observe the topography and nanostructures of ZnO (nanocolumns), as well as the effect of Europium on the nanocolumn shape. Optical characterization by UV-Vis allowed us to study the effect of doping on Gap energy. While, the photoluminescence (PL) study allowed us to study the defects in the ZnO lattice as well as the energy transfer between the ZnO lattice and the europium ions. In addition, a blue shift phenomenon was observed with the doping rate.

Keywords: ZnO, electrochemical, photoluminescence, Thin films