

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : Sciences

DEPARTEMENT : Physique

N° : ...../2018.....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: Refice Souhaila

Intitulé

**Synthèse et Etude de couches minces nanostructurées  
d'oxyde de Zinc dopé Al et In pour des applications  
optoélectroniques**

Soutenu le **27/06/2018** devant le jury composé de:

Samir Hamrit	Université M <sup>d</sup> Boudiaf –M'sila	Président
Abdelhafid Mahroug	Université M <sup>d</sup> Boudiaf –M'sila	Rapporteur
Omar Meglali	Université M <sup>d</sup> Boudiaf –M'sila	Examineur
Rabie Amari	Université M <sup>d</sup> Boudiaf –M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2017/2018**

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A mes chers parents pour leur soutien*

*A mes frères et sœurs*

*A ma famille*

*A mes amis*

*Et à tous ceux qui m'ont soutenu*

## *Remerciements*

J'exprime toute ma gratitude à monsieur **Mahroug Abdelhafid**, Maître de conférence de l'université Mohamed Boudiaf de Msila, car il a été un excellent, Il a été toujours disponible et très ouvert à tous les discussions. Je lui dois beaucoup pour la confiance et la considération qu'il m'a toujours octroyée. Il m'a surtout encouragé à travers ses orientations, ses conseils et l'appréciation des résultats.

Le fait que Messieurs, **S . Hamrit**, **R . Amari** , et **O. Meglali** Maîtres de conférence de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila, ont fait partie du jury de soutenance est un honneur pour moi dont je les remercie vivement. Je leur suis très reconnaissant de leurs relectures attentives et de leurs remarques objectives, qui ont contribué à l'amélioration du travail.

Enfin, je remercie ma famille, en particulier mes parents, pour leur soutien.

# **Introduction Générale**

## **Introduction générale**

La nanotechnologie et la science des nanomatériaux et nanocomposites ont connu un développement croissant au cours de la dernière décennie, grâce à leurs tailles nanométriques. 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 [1].

Les matériaux élaborés sous forme de couches minces possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs. Par exemple des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits.

Différents procédés technologiques peuvent être utilisés pour déposer des couches minces. On peut noter les méthodes physiques: le dépôt en phase vapeur physique (PVD) est regroupent principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser, et les méthodes chimiques qui consistent à élaborer la matière par réaction chimique ou décomposition de molécules. On peut distinguer deux méthode de dépôt chimique: Le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) et les méthodes de spray pyrolyse, l'électrochimie (ECD) et sol-gel. Ces dernières ont connu des progrès spectaculaires, la technique sol-gel s'est imposée par sa simplicité et surtout par la qualité de couches minces élaborées [2-3].

Le procédé sol - gel est connu depuis longtemps. Il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Cette méthode a été largement utilisée dans l'élaboration des films minces nanocristallins d'oxyde transparents conducteurs (TCO).

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) en couches minces, sont des matériaux qui présentent une bonne transparence optique dans le domaine de visible et une conductivité électrique élevée. Ces deux caractéristiques des TCO dépendent de la nature, du nombre et de l'arrangement atomique des cations métalliques dans la structure oxyde cristalline, de la morphologie de la couche et de la présence des défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène et des interstitiels du métal) ou extrinsèques (dopants) [4].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui présente des propriétés très intéressantes ; large gap (3,37 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante [5]. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants en font un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les composants optoélectroniques, comme la réalisation d'électrodes transparentes, détection de gaz, photocatalyse et comme détecteurs ultraviolet ou diode laser émettant dans le bleu ou l'ultra violet, en photovoltaïques pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles [6-13].

L'amélioration de propriétés des couches minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage [2]. Les études ont montré que l'incorporation de certains dopants comme les métaux de transition et les terres rares, dans les oxydes semi-conducteurs, peut améliorer leurs propriétés optiques et structurales. Le présent travail s'inscrit dans cet objectif où l'étude a principalement porté sur l'oxyde de Zinc dopé et co-dopé à différentes concentrations d'aluminium et d'indium.

Les films de ZnO dopé aluminium, ont été étudiés au cours des dernières années, l'aluminium (Al) améliore la conductivité des couches minces, afin d'obtenir des oxydes transparents conducteurs (TCO) qui sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. En outre, les semi-conducteurs comme l'oxyde de zinc dopé à l'indium (In) ont été rapportés comme étant des matériaux optiques prometteurs pour les dispositifs optoélectroniques.

En raison de l'intérêt croissant sur l'oxyde de zinc (ZnO), nous avons choisi d'élaborer des couches minces de ZnO dopé et co-dopé Al et In par la technique sol-gel spin coating sur des substrats en verre en vue d'étudier leurs propriétés structurales et optiques.

Notre travail est structuré en trois parties :

Le premier chapitre comprend les résultats d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des couches minces et leurs techniques d'élaboration physico-chimique, et ensuite nous avons expliqué en détail la voie sol-gel comme méthode de fabrication utilisée. Nous avons présenté les propriétés physiques de ZnO, l'élaboration de l'oxyde de ZnO par la technique Sol- Gel ainsi que les principaux domaines de ses applications.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons le protocole d'élaboration de ZnO pur, dopé et co-dopé sous forme de couches minces par la technique Sol - Gel spin coating, ainsi que la détermination des différents paramètres de déposition, et enfin les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches.

Dans le dernier chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence de dopage et co-dopage sur les propriétés structurales, et optiques de nos échantillons.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail.

## Références de l'introduction générale

- [1] S. Benkara, thèse de doctorat, Université du 20 Août 1955 Skikda, Algérie (2014).
- [2] A. Mahroug, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2015).
- [3] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, J. Mater Sci: Mater Electron.25(2014)4967.
- [4] A. Douayar, thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal, Maroc (2013).
- [5] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teka, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V.A. vrutin, S. J. Cho, H. Mokoc, J. Appl. Phys. 98 (2005)041301.
- [6] H. Benelmadjat, mémoire de magister, Université de Mentouri-Constantine, Algérie (2007).
- [7] C.Y. Wang, S. Y. Ma, F. M. Li, Y. Chen, X. L. Xu, T. Wang, F. C. Yang, Q. Zhao, J. Liu, X. L. Zhang, X. B. Li, X. H. Yang and J. Zhu , Mater. Sci. Semicond. Process. 17, (2014) 27.
- [8] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit and L. Guerbous, Mater. Lett. 134, (2014) 248.
- [9] C. Abeda, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz and M. Ferid, Appl. Surf. Sci. 349, (2015) 855.
- [10] K. Vijayalakshmi, A. Renitta and K. Karthick, Ceram. Int. 40, (2014) 6171.
- [11] A. Das, P. G. Roy, A. Dutta, S. Sen, P. Pramanik, D. Das, A. Banerjee and A. Bhattacharyya, Mater. Sci. Semicond. Process. 54,(2016)36.
- [12] W. Chebil, M.A. Boukadhaha, I. Madhi, A. Fouzri, A. Lusson, C. Vilar and V. Sallet, Physica B 505, (2017) 9.
- [13] S. H. Jeong, J.H. Park and B. T. Lee, J. Alloys Compd. 617, (2014) 180

# Chapitre I:

## Etude bibliographique

## Sommaire de Chapitre I

<b>I.1. Introduction</b> .....	9
<b>I.2. Les nanomatériaux</b> .....	9
I.2.1. Classement des nanomatériaux.....	9
I.2.2. La miniaturisation.....	10
I.2.2.1. Diminution de la taille des dispositifs excitants.....	10
I.2.2.2. Atteindre de nouvelles propriétés physiques.....	11
<b>I.3. Matériaux en couches minces</b> .....	11
I.3.1. Définition d'une couche mince.....	11
I.3.2. Bref historique sur l'application des couches minces.....	11
<b>I.4. Les différentes techniques de dépôt des couches minces</b> .....	12
I.4.1. Méthodes physiques.....	13
I.4.1.1. Processus thermique.....	13
I.4.1.2. La pulvérisation cathodique.....	13
I.4.2. Méthodes chimiques.....	14
I.4.2.1. Le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD).....	14
I.4.2.2. Les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, et l'électrochimie.....	15
I.4.3. Mécanismes de formation des couches minces.....	15
<b>I.5. La technique SOL-GEL</b> .....	17
I.5.1. Introduction.....	17
I.5.2. Principes physico-chimique.....	18
I.5.3. Les précurseurs.....	18
I.5.4. Réactions chimiques prédominantes.....	19

-Réaction d'hydrolyse.....19

-Réaction de condensation.....19

I.5.5. La transition sol-gel.....20

I.5.6. Les paramètres influant sur la cinétique des réactions.....21

I.5.6.1. La température.....21

I.5.6.2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration.....21

I.5.6.3. Le solvant.....22

I.5.6.4. Le PH du sol (choix du catalyseur).....22

I.5.7. Dépôt en couches minces.....23

I.5.7.1. Trempage-retrait "dip-caoting".....23

I.5.7.2. Centrifugation "spin-caoting".....24

I.5.8. Traitement des couches minces.....25

I.5.8.1. Le séchage de la couche déposée.....25

I.5.8.2. Le recuit.....26

I.5.9. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.....26

**I.6. Les oxydes transparents conducteurs TCO.....27**

**I.7. L'oxyde de zinc (ZnO).....27**

I.7.1. Introduction.....27

I.7.2. Les propriétés du ZnO.....28

I.7.2.1. Propriétés structurales.....28

I.7.2.2. Propriétés électrique; électronique.....29

I.7.2.3. Propriétés optiques.....31

I.7.2.4. Luminescence de l'oxyde de zinc.....32

I.7.3. Déposition de films minces d'oxyde de zinc (ZnO) par la technique sol-gel.....33

I.7.3.1. Précurseurs.....	33
I.7.3.2. Solvant.....	34
I.7.3.3. Additifs.....	34
I.7.4. Dopage de ZnO.....	34
I.7.4.1. Dopage de ZnO par Al.....	35
I.7.4.2. Dopage de ZnO par In.....	35
I.7.5. Quelques applications de films minces de l'oxyde de zinc.....	35
<b>I.8. Conclusion.....</b>	<b>36</b>
<b>Références de chapitre I.....</b>	<b>37</b>

## I.1. Introduction

Les nanotechnologies recouvrent un grand nombre de domaines technologiques ayant pour dénominateur commun la taille nanométrique des structures (un nanomètre =  $10^{-9}$ m). Parmi les domaines d'application, on peut citer par exemple l'électronique et les technologies de l'information et de la communication, qui font appel à des structures de plus en plus petites, atteignant la taille nanométrique [1].

Dans notre travail, nous allons choisir de préparer et étudier des films minces d'oxyde de zinc (ZnO) puisque il possède plusieurs avantages d'applications dans des secteurs variés (piézoélectrique, dispositifs optoélectronique, cellules solaires, capteurs de gaz etc...).

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'intérêt des matériaux en couches minces et nanomatériaux, et leurs différentes techniques de dépôt, en détaillant la voie sol – gel comme méthode utilisée dans notre travail pour fabriquer de couches minces d'oxyde de zinc. Finalement, nous allons présenter les propriétés physiques (structurales, électriques, et optiques) de ZnO, le dopage, et quelques applications des couches minces de ZnO.

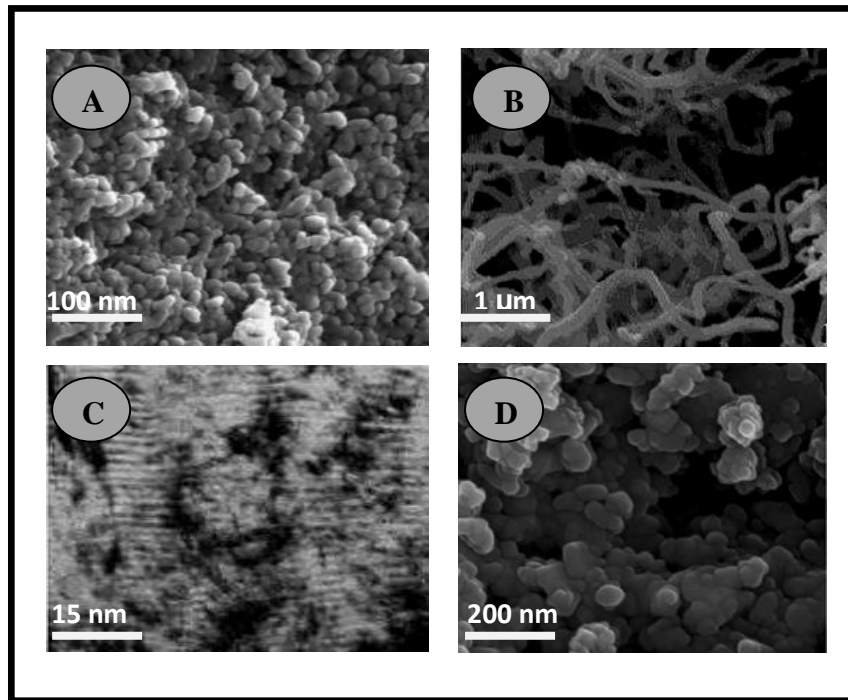
## I.2. Les nanomatériaux

Les matériaux de taille nanométrique sont regroupés sous le terme de «nanomatériaux » [2]. Ils se caractérisent par une ou plusieurs dimensions externes, ou une structure interne sur une échelle de 1 à 100 nanomètre [3].

### I.2.1. Classement des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation [2]:

- Nanomatériaux de dimension 0 (**0D**) : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.
- Nanomatériaux de dimension 1 (**1D**): matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.
- Nanomatériaux de dimension 2 (**2D**) : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
- Nanomatériaux de dimension 3 (**3D**): matériaux comportant des nanocristallites (nanocomposites).



**Figure I.1:** (a) Observation par SEM de nanoparticules de ZnO [4]; (b) Nanofils de ZnO [1]; (c) observation de nanocouches de Cu/Cr par microscopie électronique à transmission [1]; (d) observation par SEM de nanocomposites ZnO/CuO [4]

## I.2.2. La miniaturisation

On peut distinguer deux raisons à la course à la miniaturisation. La première est de diminuer l'encombrement des appareils et la seconde est d'atteindre de nouvelles propriétés, donc de nouveaux champs d'application, à travers les dimensions finies et nanométriques des objets [5].

### I.2.2.1. Diminution de la taille des dispositifs existants

Les nanomatériaux présentent des propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules croît considérablement ainsi que la surface particules/environnement.

D'autre part, la diminution de diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface. Une masse donnée de nanomatériaux sous forme de nanoparticules sera donc plus réactive que la même masse constituée de particules de plus grande dimension [1].

### **I.2.2.2. Atteindre de nouvelles propriétés physiques**

Les dimensions nanométriques de la matière donnent naissance à des phénomènes quantiques conférant aux matériaux de nouvelles caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. Des cristaux de taille nanométrique ont un rapport surface sur volume très grand ce qui implique un changement des propriétés liées leur structure.

Les effets de surface et d'interface sont ainsi privilégiés, ce qui explique le nombre croissant d'études relatives à ce domaine de recherche [6-7]. La taille nanométrique des cristaux fait apparaître un confinement électronique qui confère des propriétés quantiques aux nanomatériaux.

## **I.3. Matériaux en couches minces**

### **I.3.1. Définition d'une couche mince**

Une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions (épaisseur) de ce dépôt a été fortement réduite. C'est cette quasi-bidimensionnalité qui donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques du matériau [5].

Les caractéristiques des films sont influencées généralement par les conditions de la préparation telle que la méthode de la déposition, paramètres de déposition, types des substrats etc...[8].

### **I.3.2. Bref historique sur l'application des couches minces**

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'année dans des domaines d'applications variés que l'optique avec les couches réflectrices et antireflets, le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure et la chimie avec les couches protectrices.

Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20ème siècle, majoritairement dans les applications optiques, électroniques. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage) [9].

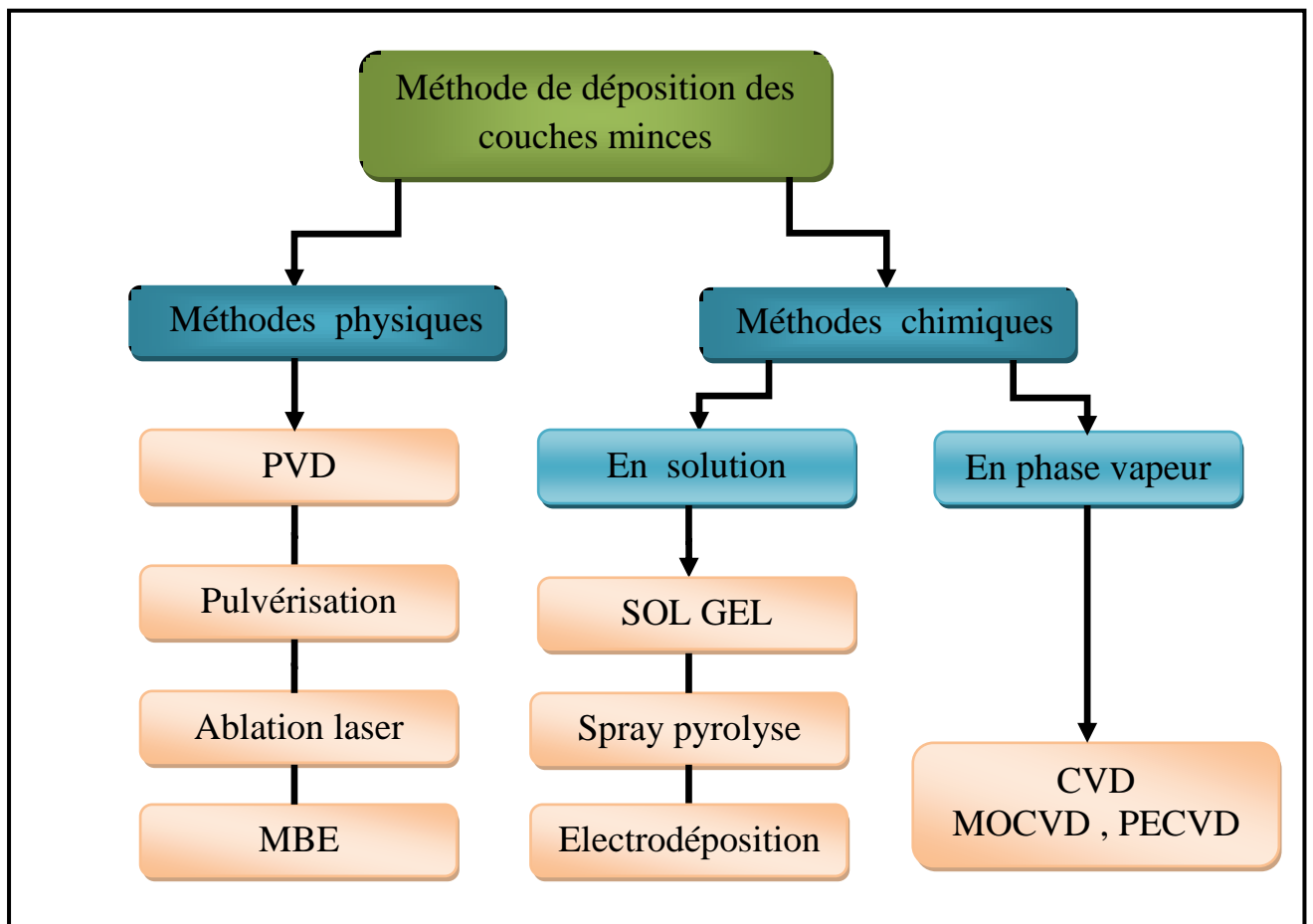
## I.4. Différentes techniques de dépôt des couches minces

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent.

Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories :

- ✓ **méthodes physiques.**
- ✓ **méthodes chimiques.**

Le diagramme suivant représente les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces:



**Figure I.2:** Techniques de dépôt des couches minces [9]

### I.4.1. Méthodes physiques

Les méthodes physiques consistent à élaborer le matériau par extraction de la matière. L'avantage du processus physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des couches métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères. le procédé est facile à contrôler et les couches obtenues sont denses [10].

Les processus du dépôt physique en phase vapeur ("Physical Vapor Déposition" PVD) regroupent principalement [10]:

#### I.4.1.1. Processus thermiques

Ce processus consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé sur le substrat par condensation. Suivant le mode de chauffage utilisé, on peut distinguer l'évaporation par effet Joule [11], l'évaporation par faisceau d'électrons [12], l'implantation d'ions [13], l'ablation laser ("Pulsed Laser Deposition" PLD) [14] et l'épitaxie par jets molécules ("Molecular Beam Epitaxy" MBE) [15].

#### I.4.1.2. La pulvérisation cathodique

La technique de pulvérisation est généralement utilisée pour déposer toutes sortes de matériaux: métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques [16]. Son principe consiste à accélérer des ions lourds d'un gaz rare, généralement  $Ar^+$ , par une forte tension jusqu'à la cathode constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer [5].

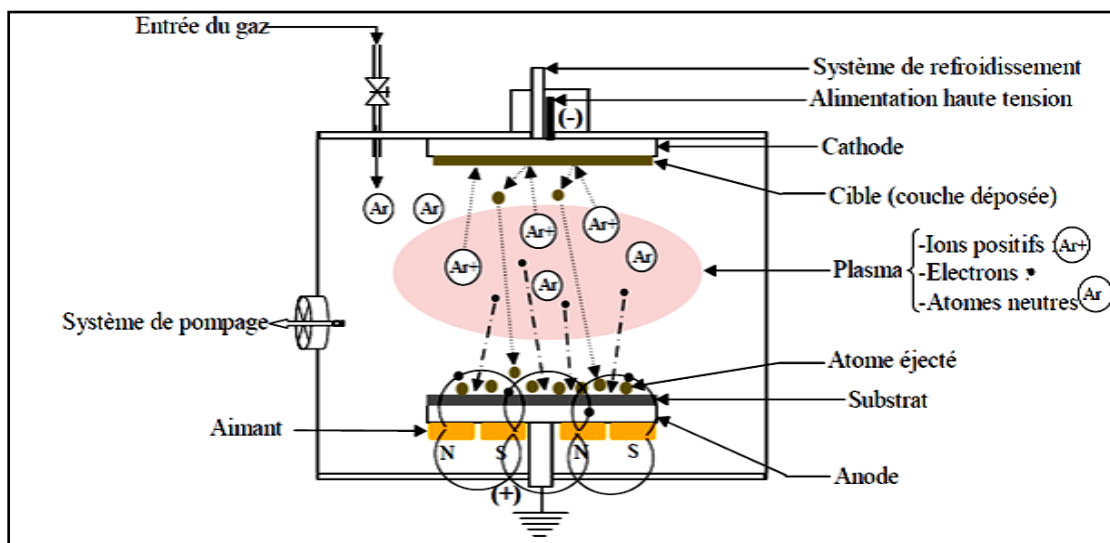


Figure I.3: Principe de pulvérisation cathodique [17].

## I.4.2. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques consistent à élaborer la matière par réaction chimique, ou décomposition de molécules. On peut distinguer deux méthodes de dépôt chimique [10] :

### I.4.2.1. Le dépôt chimique en phase gazeuse ("Chemical Vapor Deposition" CVD)

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 [18].

Il existe plusieurs formes de CVD. Dans la littérature, les plus utilisées sont le dépôt métallo-organique en phase vapeur ("Metalorganic Chemical Vapour Deposition" MOCVD) [19] et le dépôt par couche atomique ("Atomic Layer Deposition" ALD)[20].

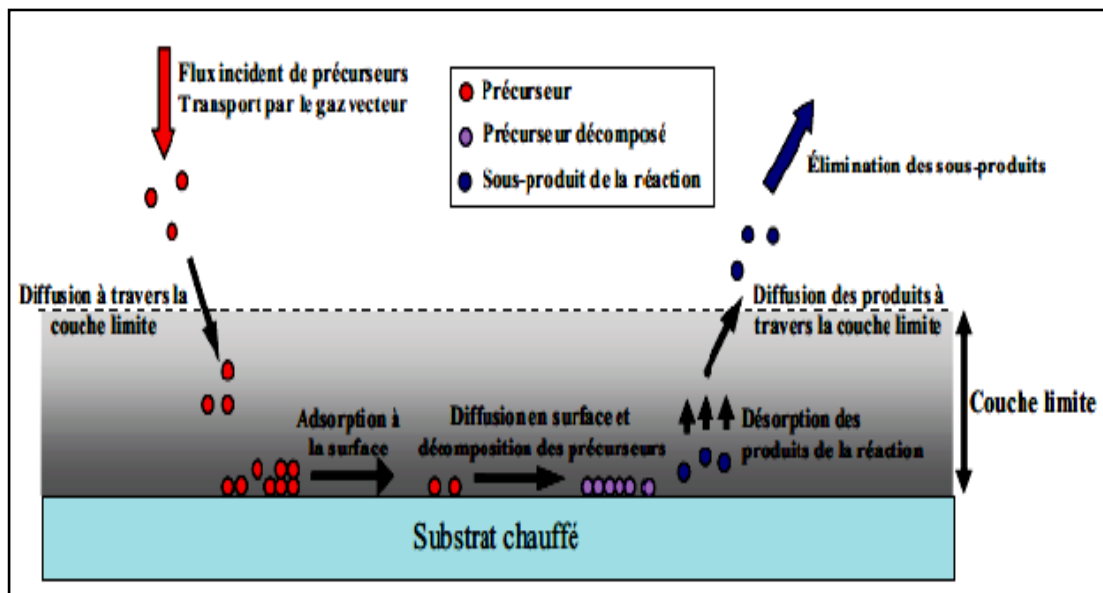


Figure I.4: Schéma de principe de dépôt (CVD)[21]

### **I.4.2.2. Les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel et l'électrochimie (ECD)**

Ces méthodes sont utilisées des solutions comme précurseurs. Pour ce genre de technologie à solution, la vitesse de retrait du liquide est un important paramètre qui peut affecter directement la porosité de la couche. Parmi ces techniques la technique sol-gel, présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre et d'être peu coûteuse. Elle ne nécessite pas d'équipements lourds et spécifiques comme la MOCVD et s'effectue sans vide.

Le principe consiste simplement à étaler à la tournette sur un substrat une solution contenant un solvant et des agents précurseurs du matériau.

Le solvant est ensuite évaporé et un traitement thermique permet de cristalliser la couche [10]. Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode sol-gel pour préparer nos échantillons. Nous décrirons cette méthode en détails dans les prochaines étapes.

### **I.4.3. Mécanismes de formation des couches minces**

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes [22] :

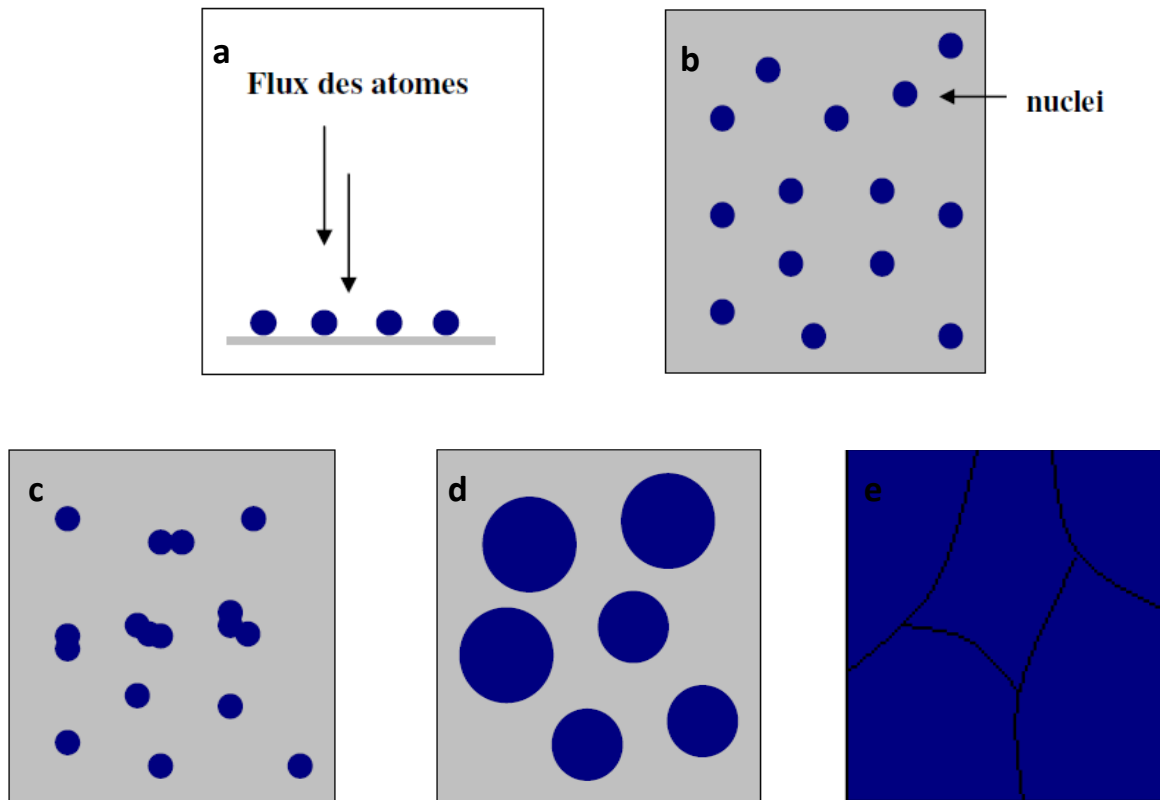
- ✓ La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- ✓ Le transport de ces espèces vers le substrat.
- ✓ La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cette étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

Les phénomènes de nucléation–croissance font appel à l'étude de la stabilité thermodynamique des phases ainsi que les cinétiques de leur transition, qui peuvent se décomposer en trois étapes.

La première est la nucléation proprement dite où une nouvelle phase apparaît au sein d'une ancienne métastable. La nucléation produit généralement un grand nombre de petites cristallites (les nucléi) avec une distribution en taille resserrée.

Dans la seconde étape, les nucléi créés de taille suffisante croissent rapidement au détriment de l'ancienne phase jusqu'à ne plus faire qu'une seule phase.

Enfin dans le dernier stade, connu sous le nom de coalescence, les grains de la nouvelle phase grossissent en s'assemblant afin de minimiser leur enthalpie libre de surface. Les plus gros grains (les plus stables) grossissent aux dépens des plus petits. Ainsi le nombre de grains est réduit fortement durant cette étape.



**Figure I.5:** Mécanismes de formation des couches minces : (a) l'arrivé des atomes sur un substrat; (b) la morphologie du substrat; (c) la coalescence ; (d) étape après la coalescence ; (e) la croissance des couches minces

## **I.5. La technique Sol – Gel**

### **I.5.1. Introduction**

Les voies sol-gel sont des méthodes d'élaboration dites de chimie douce. Ce terme met en avant un atout essentiel de ce type de procédé qui est de produire des matériaux céramiques, des poudres, des fibres, et des films minces, et il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes [5, 9], à des températures relativement basses. Une des particularités de ces modes de synthèse et de mise en forme est qu'ils permettent de travailler en solution tout au long du procédé ce qui présente un avantage incontestable vis-à-vis de l'homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire voire atomique. On peut ainsi contrôler aisément la stœchiométrie des matériaux synthétisés qui peuvent être de formule chimique complexe et les obtenir avec une grande pureté. De plus, on peut envisager de revêtir des objets de géométries complexes en utilisant ce milieu liquide. Un autre avantage de cette méthode réside dans les faibles coûts des installations nécessaires dans le cas d'un procédé chimique en phase liquide comparativement aux procédés d'élaboration physiques [23].

#### **✓ Le sol**

Par définition le sol est constitué de particules solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal. Ces particules ne vont pas rester à l'état libre et elles vont s'entourer de molécules de solvant (solvatation) formant ainsi un ensemble volumique plus important.

#### **✓ Le gel**

Le gel est une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que, macroscopiquement, le milieu semble monophasé. Cet état résulte de l'agrégation des particules et ce phénomène est dû aux collisions de ces dernières à la suite de leur mouvement brownien. Les agrégats, alors formés, emprisonnent le solvant dans un réseau en trois dimensions et on parle alors de cage de solvant. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique [23].

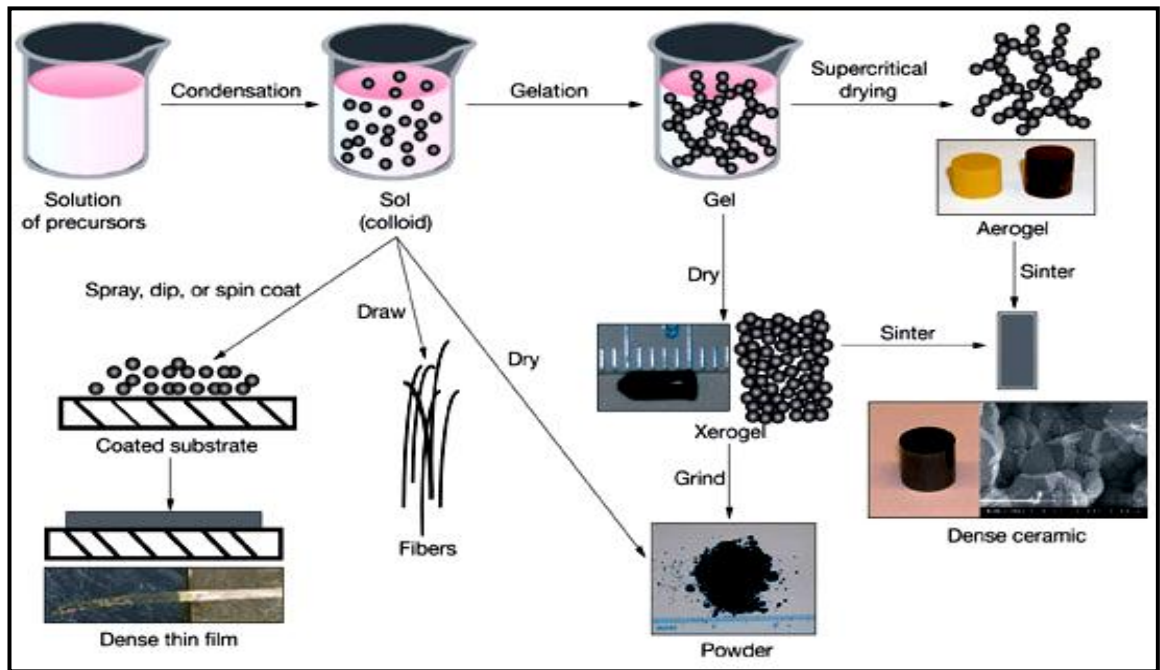


Figure I.6: Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel

### I.5.2. Principes physico-chimiques

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution[9].

### I.5.3. Les précurseurs

Par la voie organométallique, la synthèse est effectuée à partir d'alcoxydes, qui sont des précurseurs organométalliques, de formule  $M(OR)_n$  où  $M$  est un métal de valence  $n$  et  $R$  un groupement organique alkyle de formule  $(-C_nH_{2n+1})$ . Un des intérêts de cette voie est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides, soit solides. Dans ce dernier cas les précurseurs sont pour la plupart solubles dans des solvants courants. Les réactions chimiques à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau [5].

### I.5.4. Réactions chimiques prédominantes

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

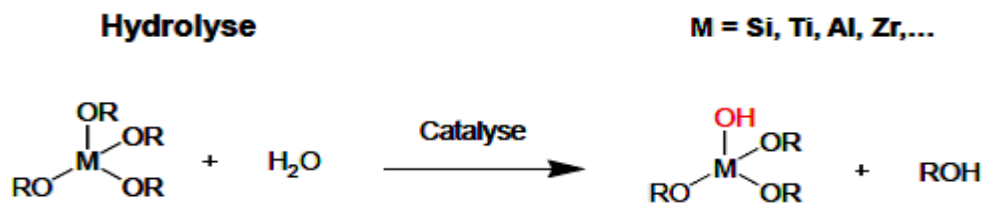
- ✓ L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- ✓ La condensation qui est l'étape de croissance des chaînes [24-26].

#### ✓ Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions  $H^+$  et  $OH^-$  provenant de la dissolution de l'eau (figure I.7). Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand  $-OH$  par un ligand  $-OR$ . Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool c'est les groupements hydroxyles ( $R-OH$ ) comme le montre la réaction chimique suivante :



La solution ainsi obtenue est appelée sol[27].



**Figure I.7:** Schématisation du processus d'hydrolyse [28]

#### ✓ Réaction de condensation

Les groupements ( $HO-M (-OR)_{n-1}$ ) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (l'oxolation, réaction 2), soit avec une molécule de l'alcoxyde  $M(-OR)$  en donnant une molécule d'alcool (l'alcoxolation, réaction 1) entraînant ainsi la création des ponts  $M-O-M$  ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal  $M$ . Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagi. Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante[27]:



La réaction de condensation peut aussi être schématisée comme suit:

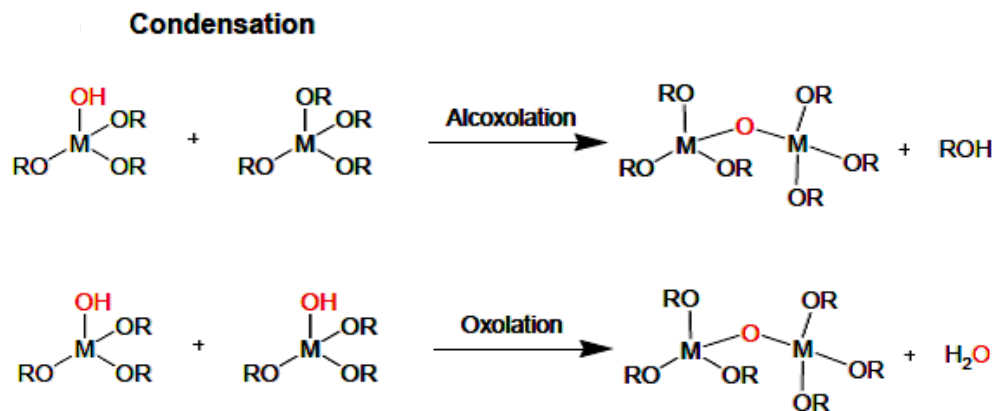


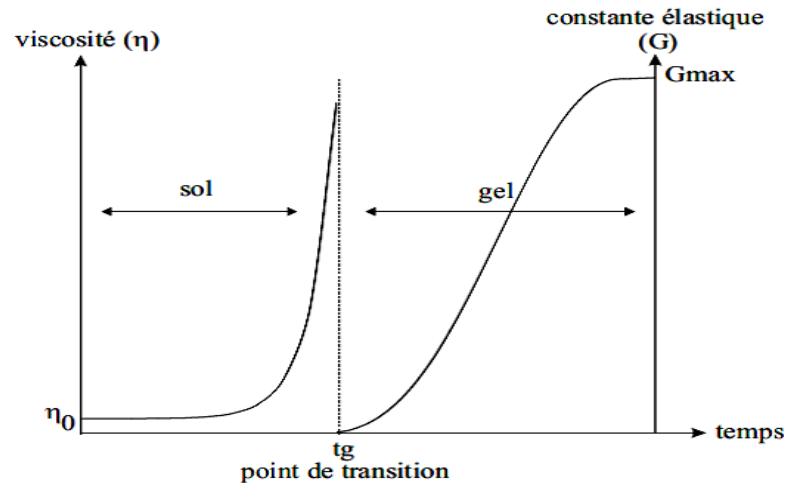
Figure I.8: Processus de condensation[28]

### I.5.5. La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes de polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas.

Au cours de l'avancement des réactions de l'hydrolyse et de la condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique la taille du récipient). La viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé "fraction gel" continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. Il se traduit par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique (ou module de Coulomb) en phase de gel [29]. La figure (I.9) représente l'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale.

Cette structure contient des masses liquides emprisonnées [30]. Leurs éliminations se fait par évaporation par séchage.



**Figure I.9:** Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. Le point tg correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte.

### I.5.6. Les paramètres influant sur la cinétique des réactions[31]

Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration.

#### I.5.6.1. La température

La température est influencée sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol. Puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

#### I.5.6.2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration

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

### I.5.6.3. Le solvant

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau. Donc, il est nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand  $-OR$  de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants du mélange susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

### I.5.6.4. Le PH du sol (choix du catalyseur)

Le PH jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes  $OR$  par  $OH$  (hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal  $M$  électro-négatif, privilégie la formation de liaison  $M-O-M$  (condensation).

La figure suivante indique que la réaction d'hydrolyse est rapide à forte concentration en catalyseur acide ou basique, tandis que la réaction de condensation est plus rapide à pH [9].

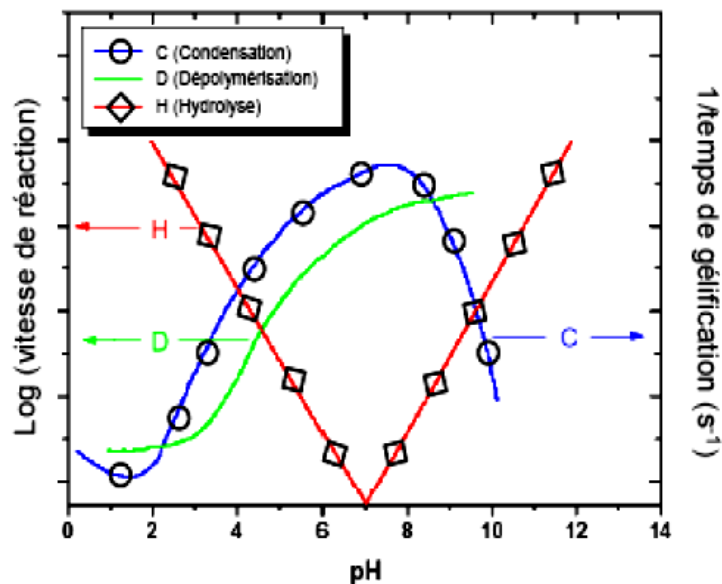


Figure I.10: Hydrolyse, condensation et dissolution en fonction du PH[32]

### I.5.7. Dépôt en couches minces

La voie sol-gel permet l'élaboration de couches possédant une épaisseur comprise entre quelques nm et quelques  $\mu\text{m}$ . Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné. Le choix de la technique dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille ainsi que les propriétés géométriques qu'on veut donner à la couche telle que l'épaisseur. Nous allons passer en revue les plus couramment utilisées [33].

#### I.5.7.1. Trempage-retrait «Dip-coating»

Cette technique 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. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'un film uniforme [34-35].

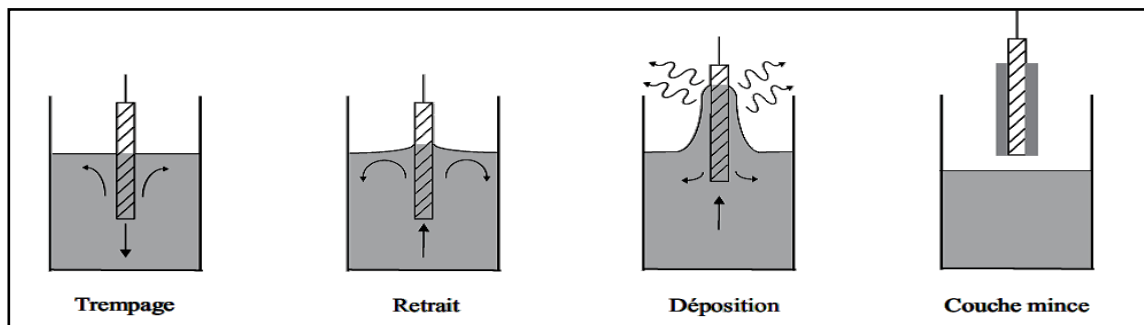


Figure I.11: Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).

L'épaisseur du film déposé, notée  $h$ , est donnée par la loi de Landau et Levich [34]:

$$h = c \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{lu} \sqrt{\rho g}} \dots \dots \dots (I.1)$$

Avec

- $c$  est une constante, elle égale à 0.8 pour un liquide considéré comme newtonien.
- $\eta$  la viscosité du sol en  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .
- $U$  la vitesse de tirage en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ .
- $\rho$  la densité de la solution en  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .
- $g$  la constante de gravité en  $\text{N} \cdot \text{Kg}^{-1}$ .
- $\gamma_{lu}$  la tension de surface.

### I.5.7.2. Centrifugation «Spin-coating»

C'est la technique employée durant ce travail. La technique «spin-coating» [36] consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

#### ✓ Le dépôt de la solution sur le substrat

Cette étape consiste à verser la solution au centre du substrat, ce dernier peut être immobile ou entraîné dans une rotation adéquate dans le but d'étaler le produit sur la surface du substrat. Habituellement, la quantité versée sur le substrat est quelques gouttes.

#### ✓ L'accélération

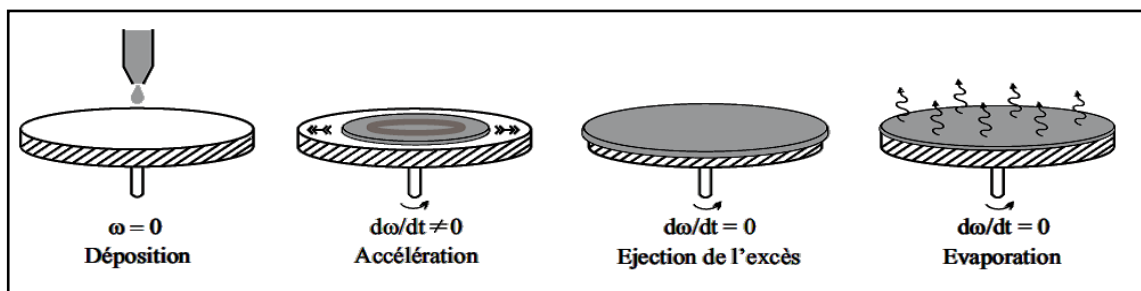
C'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.

#### ✓ La rotation uniforme

Cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.

#### ✓ L'évaporation

Durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du film déposé. Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la (figure I.12).



**Figure I.12:** Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating.  $w$  est la vitesse de la rotation du substrat

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques cm<sup>2</sup>.

L'épaisseur déposée dépend de différents paramètres comme le montre la relation suivante [37].

$$h = A \cdot \left( \frac{3\eta e}{2\rho w^2} \right)^{1/3} \dots\dots\dots (I.2)$$

Avec :

- **A** une constante sans unité,
- **η** la viscosité de la solution en Kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.
- **w** la vitesse de rotation du substrat en rad. s<sup>-1</sup>.
- **ρ** la densité du sol en Kg. m<sup>-3</sup>,
- **e** le taux d'évaporation. Dans la plupart des applications, *e* est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation.

La relation précédente montre qu'il est possible, pour une viscosité donnée, d'ajuster l'épaisseur de la couche en fixant la vitesse de rotation.

## **I.5.8. Traitement des couches minces**

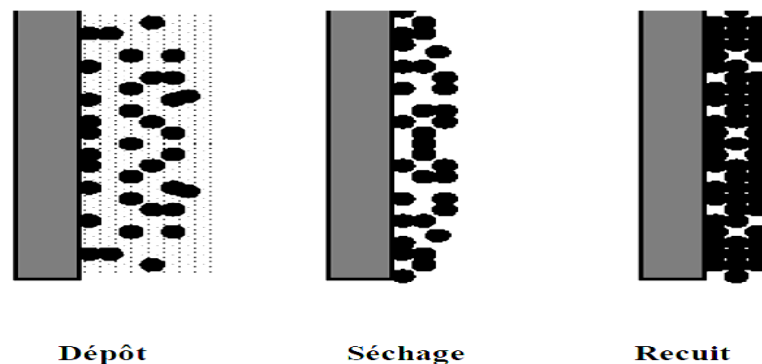
### **I.5.8.1. Le séchage de la couche déposée**

Est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité, elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Le séchage s'effectue à basse température [9].

### I.5.8.2. Le recuit

Le recuit est séparé de la phase de séchage, cette phase est primordiale dans la formation du matériau.

Le recuit a deux fonctions principales : L'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ (groupements organiques de type Alkyles (-OR-)) et la cristallisation et densification du matériau. Il est réalisé à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C [9].



**Figure I.13:** Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces

### I.5.9. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

#### A- Les avantages du procédé sol-gel

- ✓ Faible température : Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux sur des supports sensibles à la chaleur.
- ✓ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- ✓ Haute porosité, nanomatériaux cristallins.
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

#### B- Les limites du procédé sol-gel

- ✓ Un coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- ✓ Une maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

- ✓ Une manipulation d'une quantité importante de solvants.
- ✓ L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques[38].

## **I.6. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)**

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [39]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semiconducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3 - 4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le **SnO<sub>2</sub>** et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [39]. Ce dernier TCO constitue le point central dans notre travail.

## **I.7. L'oxyde de zinc (ZnO)**

### **I.7.1. 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 . L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre

ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minerai [40]. Le (tableau I.1) illustre quelques propriétés générales de ZnO.

Densité	5.61 Kg / dm <sup>3</sup>
Point de fusion	1975 °C
Enthalpie de formation	83.17 Kcal / mol
Solubilité dans H <sub>2</sub> O à 29 °C	0.00016 g / 100 ml

**Tableau I.1:** Quelques propriétés générales de ZnO

Plusieurs auteurs ont été publiés un état de l'art exhaustif des propriétés du ZnO dans des articles, des revues et des ouvrages [9], dont nous rappelons ici quelques unes des plus importantes.

## I.7.2. Les propriétés du ZnO

### I.7.2.1. Propriétés structurales

Un monocristal idéal de ZnO est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène liés de façon covalente, c'est-à-dire que les atomes de zinc et d'oxygène mettent leurs électrons en commun afin de remplir leurs couches électroniques respectives, jusqu'à une configuration plus favorable. Cependant, en raison de la forte électronégativité de l'oxygène qui attire à lui les électrons du zinc, la liaison Zn-O revêt un caractère partiellement ionique [41]. Cette caractéristique de la liaison Zn-O a une implication dans la cristallographie de ZnO, dont la maille est wurtzite aux conditions normales de température et de pression (figure I.14c). Dans cette structure Wurtzite, les paramètres de maille du ZnO sont :  $a = 0,32495$  nm,  $c = 0,52069$  nm. Elle appartient au groupe de symétrie hexagonale P6<sub>3</sub>mc. Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite est constituée d'une interpénétration de sous-réseaux de l'anion O<sup>-2</sup> et du cation Zn<sup>+2</sup> dont chacun d'eux est composé de quatre atomes de même type, séparées le long de l'axe (c) par la coordonnée  $\mu$  définie par [9]:

$$\mu = \frac{1}{3} \left( \frac{a}{c} \right)^2 + \frac{1}{4} \dots \dots \dots \text{(I.3)}$$

Lorsque la pression augmente, ce type de structure devient rapidement instable à cause de son anisotropie, il se produit une transition de la phase wurtzite à la phase NaCl,

crystallisée en cubique a face centrée et illustrée sur la (figure I.14b). La dernière forme cristallographique possible pour ZnO est la phase zinc-blende présentée sur la (figure I.14a).

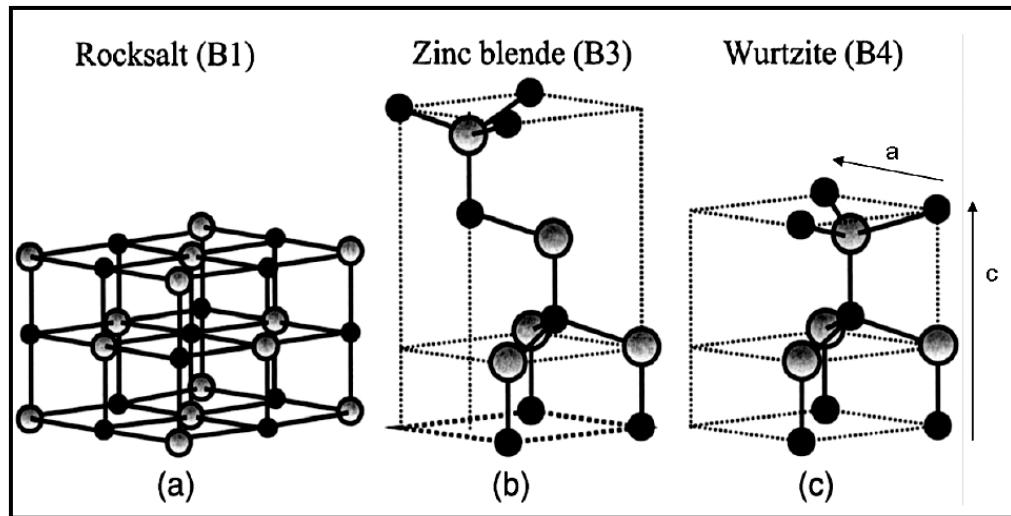


Figure I.14: Structure cristalline de ZnO en phase (a): NaCl ; (b): Zinc blende ; et (c): Wurtzite

### I.7.2.2. Propriétés électriques ; électroniques

Les propriétés électriques de l'oxyde de zinc telles que la résistivité électrique, la concentration de porteurs de charges et la mobilité sont dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers [42].

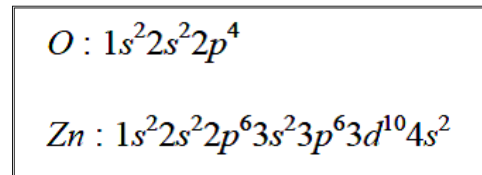
Le tableau suivant résume quelques propriétés électriques de ZnO:

Nature de la bande interdite	Directe
Langueur de la bande interdite à 300 °k	3.4±0.02
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	0.28 $m_0$
Masse effective des trous	0.6 $m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimal	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

Tableau I.2: Quelques propriétés électriques de ZnO [42]

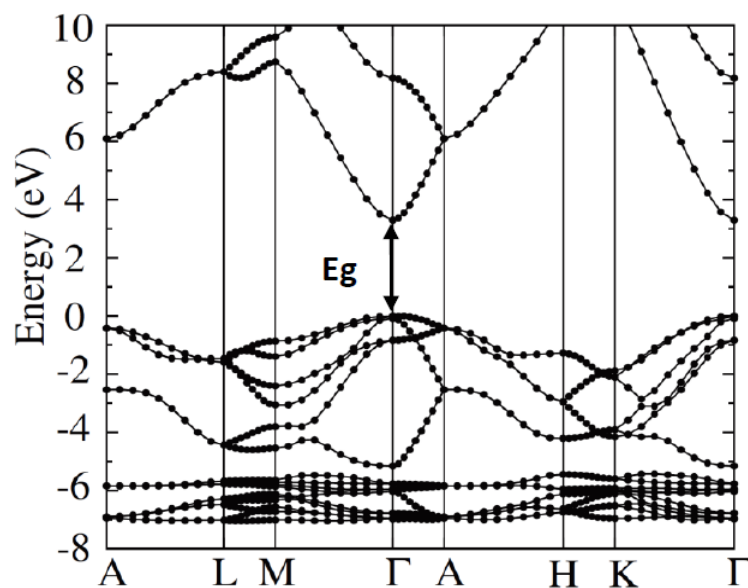
Nous montrons dans la (figure I.15) les structures électroniques de bande de l'oxygène

et du zinc. Les états **2p** de l'oxygène forment la bande de valence et les états **4s** du zinc constituent la zone de conduction. Ces structures montrent que le ZnO est un semi conducteur à gap direct. Sa largeur de bande interdite fondamentale **E<sub>g</sub>** est d'environ 3.37 eV à la température ambiante, et est supérieure aux semi-conducteurs classiques (Si : **E<sub>g</sub>** = 1.11 eV, GaAs : **E<sub>g</sub>** = 1.43 eV) [10]. Cette valeur correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Elle peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage entre 3.3 eV et 3.39 eV [27].



**Figure I.15:** Structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc [43]

Par ailleurs, le ZnO possède une grande valeur d'énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour GaN). Cette valeur dépend des paramètres technologiques d'élaboration du ZnO. Par exemple, D. Zhang et al. [44] ont montré que la valeur d'énergie de liaison de l'excitation diminue de 82 meV à 75 meV lorsque la température de dépôt augmente de l'ambiante à 500 °C. Grâce à sa grande valeur de la bande interdite et de l'énergie d'exciton, le ZnO montre tout son intérêt pour les applications dans le domaine optoélectronique.



**Figure I.16:** Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite [45]

### ✓ Types d'imperfection

Il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle  $Zn_i$  et lacune d'oxygène  $v_o$ ), la deuxième est intentionnelle (dopage) [46].

### ✓ Effet des impuretés

L'introduction d'impureté par dopage dans l'oxyde de zinc provoque des modifications de la conductivité.

Le principe du dopage le plus souvent admis, est la substitution des ions métalliques par des cations de valence plus élevés. Ce principe de substitution implique que le rayon ionique du dopant soit de la même taille ou plus petit que l'ion qu'il remplace.

Z.C. Jin et al [47]. Ont constaté une diminution de la concentration d'oxygène avec l'augmentation du taux de dopage en aluminium. Il a expliqué ce phénomène par l'incorporation de l'aluminium en position interstitielle. Pour les couches de ZnO non dopées, la conductivité est dominée par les électrons générés par les lacunes d'oxygène et des atomes de zinc interstitiels. Par contre, la couche d'oxyde de zinc dopée en aluminium, la faible résistivité et le gap optique sont contrôlables par le niveau de dopage en aluminium [46].

### I.7.2.3. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer les propriétés optiques d'un matériau. Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite [48].

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par plusieurs techniques. Elles concernent l'étude de l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence ou encore le gap optique [10]. L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2.0 [49]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2 [50-51].

L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [52-53]. Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite

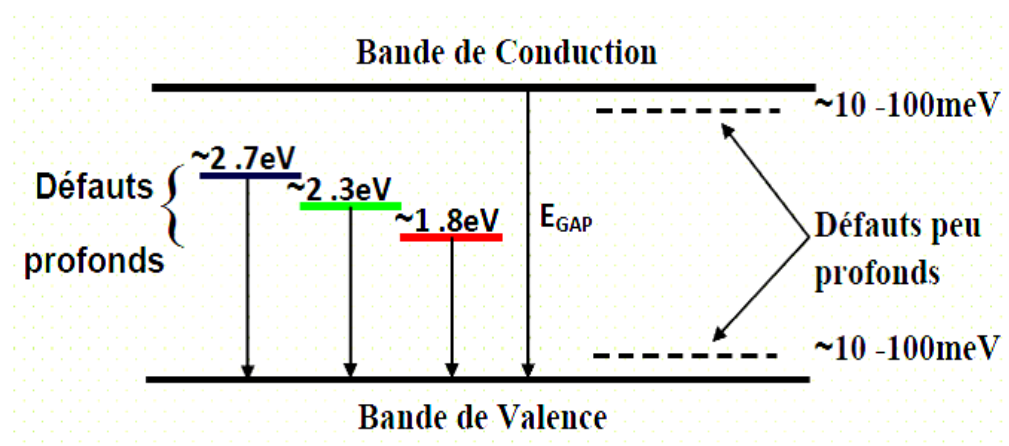
(dans notre cas supérieure à 3.37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence.

En pratique, différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement.

#### I.7.2.4. Luminescence de l'oxyde de Zinc

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3.4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, le ZnO émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées: émissions UV et visibles.

Dans les couches minces stœchiométrique de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveau profonds, tels que les interstitiels de Zn et les lacunes d'oxygène [9, 54].



**Figure I.17:** Implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds

### I.7.3. Dépôt de films minces d'oxyde de Zinc (ZnO) par la technique Sol-Gel

L'élaboration d'une couche mince à haut qualité de l'oxyde de zinc (ZnO) est une étape très importante et délicate, plusieurs techniques ont été utilisées pour la fabrication de films minces de ZnO. Parmi ces techniques, la technique sol-gel aux multiples avantages qu'elles offrent en effet. Elles conduisent à des produits de grande pureté et permettent de contrôler la composition du matériau final à l'échelle moléculaire. Elles permettent également une maîtrise du dopage et de l'épaisseur du revêtement, celui-ci peut être très faible offrant ainsi une moindre utilisation du produit, une faible émission de toxicité et donc un minimum de coût de production. Les principales étapes de la préparation de films minces par le procédé sol-gel sont: préparation de la solution de précurseur, dépôt du sol préparé sur un substrat par la technique choisie, traitement thermique du xérogel.

La fabrication de couches minces d'oxyde de zinc est influencée par plusieurs facteurs:

- La nature et la concentration de précurseurs.
- Le type de solvant et l'additifs.
- Le temps de vieillissement de la solution.
- La nature du substrat.
- La méthode de coating de substrat et ses vitesses.
- Le séchage et le recuit des couches minces.

#### I.7.3.1. Précurseur

Le tableau I.3 regroupe les différents précurseurs utilisés pour élaborer des films minces de ZnO où le plus souvent utilisé est l'acétate de zinc dihydraté.

Nitrate	$Zn(NO_3)_2$
Chlorure	$(ZnCl_2)$
Perchlorate	$Zn(ClO_4)_2$
Acétylacétonate	$Zn(acac)_2 = Zn(CH_3COCHCOCH_3)_2$
Alcoxydes $Zn(OR)_n$	Ex :Zinc éthoxide $Zn(OC_2H_5)_2$ ; Zinc i- propoxide $Zn(OC_3H_7)_2$
Acétate de zinc	$Zn(CH_3COO)_2$
Acétate de zinc dihydrate	$[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$

**Tableau I.3:** Quelques précurseurs de l'oxyde de zinc

### I.7.3.2. Solvant

Les solvants les plus utilisés sont les alcools, Ils des solvants dipolaires et amphotères avec une constante diélectrique qui est dépendant de la longueur de chaine. Dont certains sont mentionnés dans ce tableau.

Alcool	Formule	Constante diélectrique à 20 °C	Point d'ébullition (C°)
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	32.35	64.7
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	25.00	78.3
1-Propanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	20.81; 20.10 (at 25 °c)	97.2
2-Propanol	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	18.62	82.2
1-Butanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	17.80	117.7
2-Butanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	15.80 (at 25°c)	99.5
2-Methoxyethanol	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	16.90	124.6

**Tableau I.4:** Caractéristiques de Quelques Alcools les plus utilisés comme des solvants

### I.7.3.3. Additifs

Les additifs permet à de jouer plusieurs rôles. Ils agissent comme de base ou un acide. Les additifs jouent le rôle de stabilisation de l'hydrolyse et condensation des alkoxides et évitent la précipitation rapide. Par exemple, acétate de zinc dihydraté a une solubilité limitée dans des alcools comme l'éthanol et le 2-propanol en l'absence d'autres agents comme monoéthanolamine ou chauffage [9].

### I.7.4. Dopage de ZnO

Le choix des dopants est également régit par le type d'application recherchée, certains sont destinés à améliorer les propriétés électriques comme l'Aluminium (Al) et l'Indium (In) [55], d'autre à améliorer les propriétés magnétiques comme le Cobalt (Co) [56]...etc.

### I.7.4.1. Dopage de ZnO par l'aluminium (Al)

L'aluminium est un élément chimique, de symbole **Al** et de numéro atomique 13. C'est un métal pauvre, malléable, de couleur argent, qui est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de la croûte terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium. En solution, l'aluminium se trouve le plus généralement sous la forme d'ions  $\text{Al}^{3+}$ . Le ZnO dopé **Al** appartient à une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs de type n (On appelle ces oxydes les oxydes transparents conducteurs TCO), dont le dopage de la matrice de ZnO par l'atome d'aluminium à travers la substitution des ions  $\text{Zn}^{2+}$  par des ions  $\text{Al}^{3+}$  contribuerait à apporter respectivement des électrons libres supplémentaires dans la bande de conduction de ZnO. Ce qui permettra d'améliorer les propriétés optoélectroniques de ZnO de façon significative sans compromettre sa transparence. Ceci a conduit divers groupes de recherche à mener des investigations dans le cadre du dopage de ce matériau par l'atome d'Aluminium [9].

### I.7.4.2. Dopage de ZnO par l'indium (In)

L'indium est un élément post-transition, avec le numéro atomique 49 et de symbole chimique **In**, et présente des propriétés chimiques intermédiaires entre le gallium et le thallium. Ce matériau rare est un élément argenté brillant, souple et malléable avec une température de fusion relativement basse en dessous de 160 °C . Le dopage de la matrice de ZnO par l'atome d'indium, les ions  $\text{In}^{3+}$  à travers la substitution des ions  $\text{Zn}^{2+}$ , cela conduit à l'amélioration des propriétés optoélectronique de ZnO, en raison d'une augmentation du nombre d'électrons libres dans la bande de conduction de l'oxyde de zinc.

### I.7.5. Quelques applications de films minces de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [56].

Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [56]. Nanto et al [57] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs

optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [56].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés Electrochromes [56] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al [58] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [56].

## **I.8. Conclusion**

Dans l'étude bibliographique de ce chapitre nous avons présenté, les principales notions sur les nanomatériaux (origines, propriétés) par rapport aux matériaux massifs. Nous avons montré que l'oxyde de zinc sous forme des couches minces a des propriétés très intéressantes, tel que propriétés structurales, électriques, optiques.... avait une multitude d'application : cellules solaires, systèmes de détection, les diodes luminescentes... , et nous décrivons en détail la technique sol-gel parce que c'est la méthode la plus utilisée pour fabrication des couches minces de l'oxyde de zinc.

## Références de Chapitre I

- [1] NANOMATERIAUX, les effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement, AGENCE FRANCAISE DE SECURITE SANITAIRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DU TRAVAIL, France (2006).
- [2] S. Benkara, thèse de doctorat, Université du 20 Août 1955 Skikda, Algérie (2014).
- [3] site web: <https://www.universalis.fr>
- [4] S. Das, V. C Srivastava, *Materials Science in Semiconductor*, 57(2017)173
- [5] R. Bachelet, thèse de doctorat, Université de Limoges, France (2006).
- [6] E. W. Plummer, A. Ismail, R. Matzdorf, A. V. Melechko, J. P. Pierre et J. Zhang, *surf. Sci.* 500 (2002)1.
- [7] F. Rosei, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) S1373.
- [8] K. Zine Ali, mémoire de magister, Université Houari Boumediene Alger, Algérie (2003).
- [9] A. Mahroug, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2015).
- [10] L. Yang, thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'opale, France (2012).
- [11] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida et M. Jacquet, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006)5594.
- [12] M.G. Varnamkhasti, H.R. Fallah et M. Zadsar, *Vacuum* 86 (2011)871.
- [13] Y.H. Xue, X.D. Zhang, X.L. Zhang, Y.Y Shen, F. Zhu, L.H. Zhang, J. Wang et C.L. Liu, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011)10329.
- [14] J. L. Zhao, X.M. Li, J.M. Bian, W.D. Yu et X.D. Gao, *J. Gryst. Growth* 276 (2005)507.
- [15] N. Izyumskaya, V. Avrutin, W. Schoch, A. El-Shaer et F. Reuss, *J. Gryst. Growth* 269 (2004)356.
- [16] N. Bouhssira, thèse de doctorat, Université de Constantine 1, Algérie (2013).
- [17] I. Soumahoro, thèse de doctorat, Université Mouhammed V-Agdale, Maroc (2012).
- [18] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II (2004).
- [19] M. Losurdo, M.M. Giangregorio, A. Sacchetti, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Malandrino et I. L. Fragalà, *Superlattices Microstruct* 42 (2007)40.
- [20] M. Godlewski, E. Guziewicz, G. Luka, T. Krajewski, M. Lukasiewicz, L. Wachnicki, A. Wachnicka, K. Kopalko, A. Sarem et B. Dalati, *Thin Solid Films* 518 (2009)1145.
- [21] I. Gelard, thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble, France (2009).
- [22] O. Daranfad, thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie (2007).
- [23] C. Viazzi, thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2007).
- [24] C.J. Brinker, G.W. Sherrer, Academic Press, San Diego, 1989.
- [25] J. Livage, L. Bouhedja, S. Castro-Garcia, et C. Julien, *Solid State Ionics.* 135(1989)131.
- [26] H. Cattey, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, France (1997).
- [27] H. Benelmadjat, mémoire de magister, Université Mentouri- Constantine, Algérie (2007).
- [28] site web: <https://www.certech.be>
- [29] M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [30] T. Gacoin, L. Malier et J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.* 7(1997)859.
- [31] Y. Bouachiba, thèse de doctorat, Université de Constantine 1, Algérie (2014).
- [32] C. J. Brinker et G. W. Scherrer, Academic Press, Inc: New York, USA (1990).
- [33] F. Choueikani, thèse de doctorat, Université Jean Monnet-Saint-Etienne, France (2008).
- [34] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk , G. C. Frye et C. S. Ashley , *J. Non Cryst. Sol.*147(1992)424.

- [35] C. J. Brinker et A. J. Hurd, *J. Physic* III 4: (1994)1231.
- [36] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, et C. S. Ashley. *J. Ceram. Soc. Japan*, 99 (1991)862.
- [37] D. Meyerhofer. *J. Appl. Phys.*49(7)(1978) 3993.
- [38] M. Ghazzal, thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, France (2008).
- [39] A. Hafdallah, mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie (2007).
- [40] P.M. Martin, M.S. Good, J.W. Johnston, G.J. Posakony, L.J Bond, et S.L. Crawford, *Thin Solid Films*. 379(2000)253.
- [41] D. Taïnoff, thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I (2009).
- [42] H. Lekiket, mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie (2008).
- [43] A. Carré, La protection de l'acier par le zinc, Union des métalliers, Guide technique (2005)18.
- [44] D. Zhang, Y. He et C.Z. Wang, *Opt. Laser Technol.* 42 (2010) 556.
- [45] A. Janotti et C. G. Van de Walle. *Reports on Progress in Physics* 72 (2009)126501.
- [46] J. Elghoul, mémoire de master, Université de Tunis El Manar, Tunis (2007).
- [47] Z.C. Jin, I. Hamberg et C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 64(1998)5117.
- [48] A. Taabouche, mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie (2010).
- [49] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [50] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor et M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 165(1999)348.
- [51] T.K. Subramanyam, B. S. Naidu et S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, 35(2000)193.
- [52] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär et C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [53] F. N.C. Chin, M. Roslin, Z.H. Gu et T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31(1998)71.
- [54] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li et J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*169 (2000) 59.
- [55] H. Benelmadjat, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2011).
- [56] N. Bouhssira, mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie (2005).
- [57] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa et M. Habara, *J. Mater. Sc.*, 29 (1994) 6529.
- [58] Y. Chen, D.M. Bagnall et T. Yao, *Mat. Sci. Eng*, B75 (2000) 190.

# Chapitre II:

## Elaborations et Méthodes de caractérisations des couches minces

## **Sommaire de Chapitre II**

<b>II.1. Introduction</b> .....	41
<b>II.2. Elaboration de couches minces d'oxyde de zinc par la voie sol-gel "spin coating"</b> ..	41
II.2.1 Différentes étapes de préparation.....	41
II.2.2. Les éléments chimiques impliqués dans la formation de solutions.....	43
II.2.3. Préparation des solutions de dépôt.....	45
II.2.3.1. Préparation de solution pure (non dopé).....	45
II.2.3.2. Préparation des solutions dopé et co-dopé.....	45
II.2.4. Préparation des substrats.....	48
II.2.4.1. Choix des substrats.....	48
II.2.4.2. Nettoyage des substrats.....	48
II.2.5. Dépôt des couches minces par la technique spin coating.....	49
II.2.6. Recuit des couches minces.....	50
<b>II.3. Méthodes expérimentales de caractérisation</b> .....	50
II.3.1. Caractérisation structurale.....	50
II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	50
II.3.2. Caractérisation optiques.....	51
II.3.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....	51
II.3.2.2. Photoluminescence.....	52
<b>II.4. Conclusion</b> .....	53
<b>Références de Chapitre II</b> .....	54

## **II.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 physiques du matériau en fonction du besoin imposé par le type d'application [1].

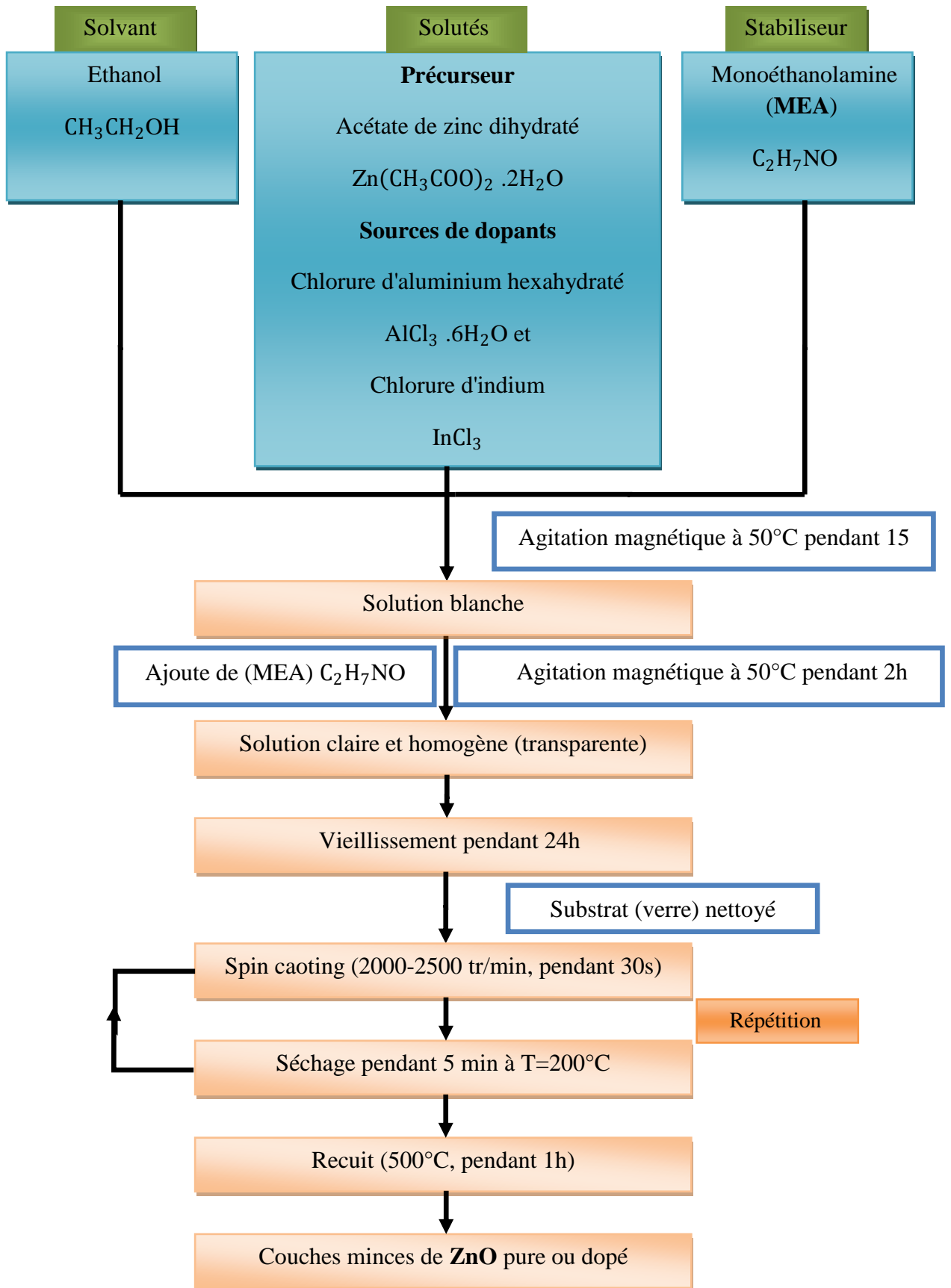
Dans ce chapitre, nous décrirons la méthode de fabrications des films minces d'oxyde de zinc pure et dopé par la voie sol-gel ainsi que les étapes nécessaire pour l'élaboration (préparation des différentes solutions, des substrats, dépositions des couches minces, et finalement le recuit). Nous exposerons quelques techniques de caractérisation des couches minces telles que la diffraction de rayons X (DRX) pour étudier les propriétés structurales des échantillons, spectrométries photoluminescence et UV-Visible pour étudier les propriétés optiques.

## **II.2. Elaboration de couches minces d'oxyde de zinc par la voie sol-gel "spin-coating"**

### **II.2.1. Différentes étapes de préparation**

On a utilisé la méthode sol-gel spin coating comme on a vu dans le chapitre précédent, pour élaborer des couches minces d'oxyde de zinc, cette technique permet d'obtenir des films de grandes pureté et homogénéité à compositions variées. La (figure II.1) représente de façon schématique les étapes de préparation d'une couche mince d'oxyde de zinc non dopé ou dopé (aluminium et indium) par le procédé sol gel- spin coating. Cette technique comprend plusieurs étapes:

- ✓ Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide (Sol).
- ✓ Préparation des substrats.
- ✓ Déposition de solution sur le substrat.
- ✓ Recuits des films minces pour aboutir au matériau cristallisé et densifié désiré.



**Figure II.1:** Différentes étapes de préparation des films minces de ZnO pure et dopé par voie sol-gel spin coating

## II.2.2. Les éléments chimiques impliqués dans la formation de solutions

Afin de préparer les solutions, nous utilisons plusieurs composants chimiques où nous rappelons certaines de leur propriétés chimiques et physiques:

**a) Acétate de Zinc dihydraté:** ce composé a été utilisé comme précurseur

<b>Formule chimique</b>	<b>Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O</b>
<b>Forme</b>	<b>Solide</b>
<b>Couleur</b>	<b>Blanc</b>
<b>Point de fusion</b>	<b>237 °C</b>
<b>Masse molaire</b>	<b>219.49 g/mol</b>
<b>Densité à 20 °C</b>	<b>1.74 g/ Cm<sup>3</sup></b>
<b>Solubilité dans l'eau à 20 °C</b>	<b>430 g/l</b>

**Tableau II.1:** Quelques propriétés physiques et chimiques de l'acétate de zinc dihydraté

**b) Chlorure d'aluminium hexahydraté:** comme une source de dopant (Al)

<b>Formule chimique</b>	<b>AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>
<b>Forme</b>	<b>Solide</b>
<b>Couleur</b>	<b>Blanc</b>
<b>Point de fusion</b>	<b>100 °C</b>
<b>Masse molaire</b>	<b>241.43 g/mol</b>
<b>Densité à 20 °C</b>	<b>2.4 g/Cm<sup>3</sup></b>
<b>Solubilité dans l'eau à 20 °C</b>	<b>1330 g/l</b>

**Tableau II.2:** Quelques propriétés physiques et chimiques de Chlorure d'aluminium hexahydraté

c) **Chlorure d'indium:** comme une source de dopant (In)

<b>Formule chimique</b>	<b>InCl<sub>3</sub></b>
<b>Forme</b>	<b>Solide</b>
<b>Couleur</b>	<b>Blanc</b>
<b>Point de fusion</b>	<b>586 °C</b>
<b>Masse molaire</b>	<b>221.18 g/mol</b>
<b>Densité à 20 °C</b>	<b>3.46 g/Cm<sup>3</sup></b>
<b>Solubilité dans l'eau à 20 °C</b>	<b>soluble</b>

**Tableau II.3:** Quelques propriétés physiques et chimiques de Chlorure d'indium

d) **Ethanol:** alcool comme un solvant

<b>Formule chimique</b>	<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</b>
<b>Forme</b>	<b>Liquide</b>
<b>Couleur</b>	<b>incolore</b>
<b>Masse molaire</b>	<b>46.08 g/mol</b>
<b>Densité à 20 °C</b>	<b>0.789 g/Cm<sup>3</sup></b>
<b>Point d'ébullition</b>	<b>78.3 °C</b>

**Tableau II.4:** Quelque propriétés physiques et chimiques de l'éthanol

e) **Monoéthanolamine (MEA):** comme un stabilisateur ou additif

<b>Formule chimique</b>	<b>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH</b>
<b>Forme</b>	<b>Liquide</b>
<b>Couleur</b>	<b>Incolore à jaune</b>
<b>Masse molaire</b>	<b>61.08 g/mol</b>
<b>Densité à 20 °C</b>	<b>1.01 g/Cm<sup>3</sup></b>
<b>Point d'ébullition</b>	<b>170 °C</b>

**Tableau II.5:** Quelques propriétés physiques et chimiques de monoéthanolamine

## II.2.3. Préparation des solutions de dépôt

Les différentes étapes de préparation des solutions sont les suivantes :

### II.2.3.1. Préparation de la solution pure (non dopé)

Pour élaborer les couches minces de ZnO pure, une solution de molarité 0.6 mol/l a été préparée par la dissolution de quelque gramme de l'acétate de zinc dihydraté dans l'éthanol. Après agitation magnétique pendant 15min à T=50 °C, la solution est devenue blanche. L'ajout goutte à goutte du monoéthanolamine (MEA), avec une proportion molaire ( $n_{\text{MEA}}/n_{\text{acétate}}=1$ ), augmente la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et conduit à une solution transparente, de volume totale est égal 15 ml. La solution est ensuite portée sous agitation magnétique à 50°C pendant 2h, dont la solution est devient claire, homogène et transparente. Elle est laissée au repos pendant 24h.

Dans le tableau suivant on a calculé les proportions des réactifs en utilisant l'EXCEL

#### Solution 1: (ZnO: 0%mol Al; 0%mol In)

	Le nombre de mole des réactifs dans 15ml	La masse (g) des réactifs dans 15ml	Le volume (ml) des réactifs dans 15ml	Volume du solvant (éthanol) en (ml)	Volume du stabilisateur (MEA) en (ml)	Molarité de la solution finale (mol/l)	Volume de la solution finale en (ml)
Acétate de zinc dihydraté	0.009	1.97559	1.135396552	13.320326	0.5442772	0.6	15

### II.2.3.2. Préparation des solutions dopé et codopé

Afin de préparer la solution dopé (Al) et/ou (In), nous avons suivi le même procédé utilisé pour la préparation de solution pure. Notons que l'acétate de zinc dihydraté, le chlorure d'Aluminium hexahydraté ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) comme un précurseur du dopant d'aluminium et chlorure d'indium ( $\text{InCl}_3$ ) comme un précurseur du dopant d'indium ont été dissous dans le même solvant de l'éthanol.

Notre choix de dopants est également régit par le type d'application recherchée, le dopage par l'Aluminium et l'indium conduit a l'amélioration des propriétés électriques et optiques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO). Dans notre travail nous avons utilisé les deux dopants (Al et In) avec des concentrations molaires pour les deux dopants varient.

**Solution1: (ZnO: 0%mol Al; 3%mol In)**

	Le nombre de mole des réactifs dans 15ml	La masse (g) des réactifs dans 15ml	Le volume des réactifs dans 15ml	Volume du solvant (éthanol) en (ml)	Volume du stabilisateur (MEA) en (ml)	Molarité de la solution finale (mol/l)	Volume de la solution finale en (ml)
Acétate de zinc dihydraté	0.00873	1.9163223	1.101334655	13.337128	0.5442772	0.6	15
Chlorure d'indium	0.00027	0.0597186	0.017259711				

**Solution 2: (ZnO: 3%mol Al; 3%mol In)**

	Le nombre de mole des réactifs dans 15ml	La masse (g) des réactifs dans 15ml	Le volume des réactifs dans 15ml	Volume du solvant (éthanol) en (ml)	Volume du stabilisateur (MEA) en (ml)	Molarité de la solution finale (mol/l)	Volume de la solution finale en (ml)
Acétate de zinc dihydraté	0.00846	1.8570546	1.067272759	13.344007	0.5442772	0.6	15
Chlorure d'aluminium hexahydraté	0.00027	0.0651861	0.027183528				
Chlorure d'indium	0.00027	0.0597186	0.017259711				

**Solution 3: (ZnO: 5%mol Al; 3%mol In)**

	Le nombre de mole des réactifs dans 15ml	La masse (g) des réactifs dans 15ml	Le volume des réactifs dans 15ml	Volume du solvant (éthanol) en (ml)	Volume du stabilisateur (MEA) en (ml)	Molarité de la solution finale (mol/l)	Volume de la solution finale en (ml)
Acétate de zinc dihydraté	0.00828	1.8175428	1.044564828	13.348592	0.5442772	0.6	15
Chlorure d'aluminium hexahydraté	0.00045	0.1086435	0.04530588				
Chlorure d'indium	0.00027	0.0597186	0.017259711				

**Solution 4: (ZnO: 3%mol Al; 0%mol In)**

	Le nombre de mole des réactifs dans 15ml	La masse (g) des réactifs dans 15ml	Le volume des réactifs dans 15ml	Volume du solvant (éthanol) en (ml)	Volume du stabilisateur (MEA) en (ml)	Molarité de la solution finale (mol/l)	Volume de la solution finale en (ml)
Acétate de zinc dihydraté	0.00873	1.9163223	1.101334655	13.327205	0.5442772	0.6	15
Chlorure d'aluminium hexahydraté	0.00027	0.0651861	0.027183528				

**Solution 5: (ZnO: 3%mol Al; 5%mol In)**

	Le nombre de mole des réactifs dans 15ml	La masse (g) des réactifs dans 15ml	Le volume des réactifs dans 15ml	Volume du solvant (éthanol) en (ml)	Volume du stabilisateur (MEA) en (ml)	Molarité de la solution finale (mol/l)	Volume de la solution finale en (ml)
Acétate de zinc dihydraté	0.00828	1.8175428	1.044564828	13.355208	0.5442772	0.6	15
Chlorure d'aluminium hexahydraté	0.00027	0.0651861	0.027183528				
Chlorure d'indium	0.00045	0.099531	0.028766185				

**Montage expérimentale utilisé:****II.2.4. Préparation des substrats****II.2.4.1. Choix des substrats**

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames de verre, C'est un matériau amorphe très utilisé dans le domaine optique mais aussi dans le domaine de la haute technologique, ses emplois sont variés donnant lieu à une production très importante. La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface du substrat.

Le nettoyage est donc une étape importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante) [2].

**II.2.4.2. Nettoyage des substrats**

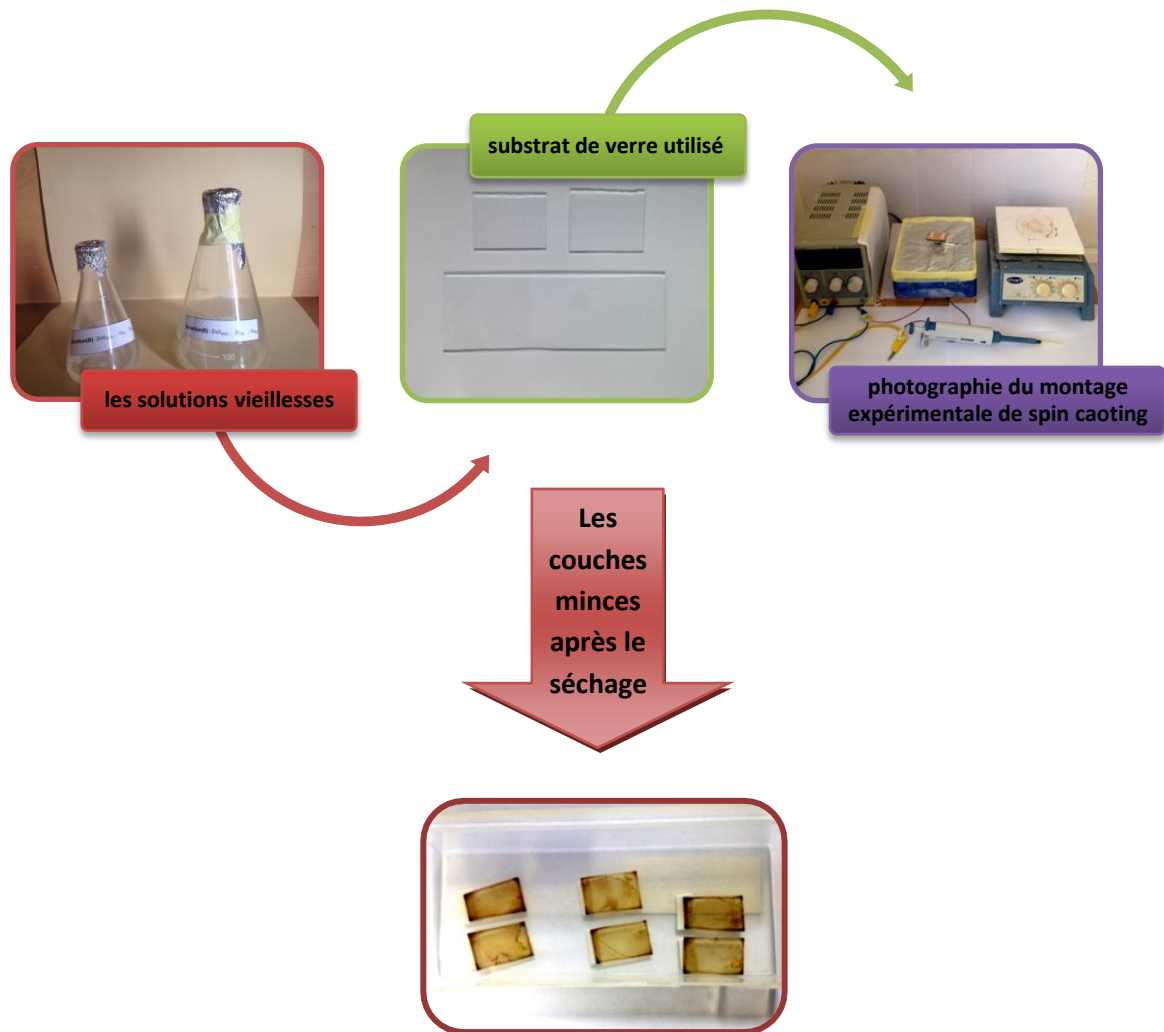
Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant :  
Nettoyage aux ultrasons pendant dix minutes dans un bécher rempli d'**HCl** d'élué, puis d'acétone et ensuite rincés à l'eau distillée. Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de la poussière.

## II.2.5. Dépôt des couches minces par la technique spin coating

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions. La technique spin-coating (centrifugation) consiste simplement à déposer les solutions vieilles (quelques gouttes à l'aide d'une micro- pipette) sur la surface du substrat fixé sur un support rotatif de vitesse contrôlée (2000-2500 tr/min pendant 30s).cette étape permet à la solution de se répartir (uniformément) sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge.

Après chaque déposition, les couches sont séchées à 200 °C pendant 5 min, et le processus de dépôt-séchage a été répété 10 fois pour chaque solution.

### Montage expérimentale utilisé : Déposition



**Figure II.3.** Montage expérimentale de déposition de couches

## II.2.6. Recuit des couches minces

Le traitement thermique opéré après l'élaboration des couches minces permet d'éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans la solution de départ. Le traitement thermique permet également de densifier le matériau et de le cristalliser dans la phase désirée.

Dans notre travail le recuit des couches a été réalisé dans un four à 500 °C pendant 60 minutes.

## II.3. Méthodes expérimentales de caractérisation

Nous avons caractérisé nos couches minces par différentes techniques:

### II.3.1. Caractérisation structurale

#### II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode, applicable principalement aux matériaux cristallisés (en poudres, monocristallins ou polycristallins), a pour but de préciser la structure des matériaux, de mesurer les paramètres de maille, la taille des cristallites, et la statistique d'orientation des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte du réseau.

#### Principe

Un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur un cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance  $d$ . Si la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance inter-atomique, il se produit le phénomène de diffraction. Les conditions de diffraction donnent les directions dans lesquelles on observe de l'intensité diffractée par le cristal. A cause de la différence de chemin optique parcouru, les ondes diffractées n'arrivent pas toutes en même temps et ne présentent donc pas toutes la même phase.

Dans certains endroits de l'espace, ces ondes peuvent s'annuler ou s'additionner. Le chemin supplémentaire parcouru dans le plan inférieur est  $2d\sin\theta$ . Le signal obtenu par le faisceau diffracté est de ce fait détectable si la différence de chemin entre les 2 plans atomiques introduit un déphasage multiple de  $2\pi$ , c'est-à-dire si le chemin supplémentaire est un multiple de  $\lambda$  (loi de Bragg) [3]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \dots \dots \dots (II.1)$$

Avec :

$d_{hkl}$  : Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié. également appelé demi-angle de déviation en géométrie dite  $\theta$ - $2\theta$  ou diffraction symétrique).

$n$  : Ordre de la réflexion.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X. du même ordre de grandeur que les distances sondées

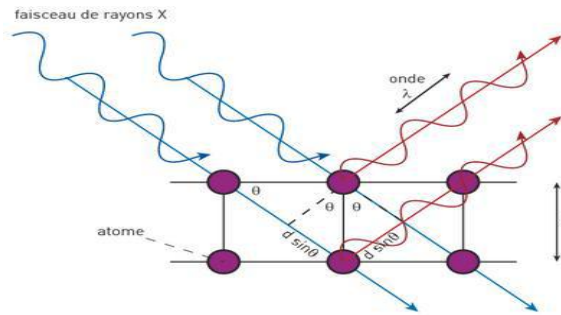


Figure II.4: Principe de la diffraction des rayons X

### Diffractomètre utilisé

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X’Pert-Promed. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre don la longueur d’onde est  $\lambda_{K\alpha}$  (Cu) = 1.5418 Å.

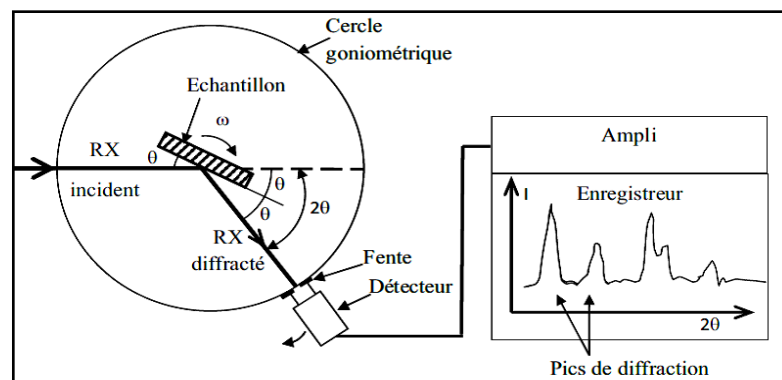


Figure II.4: Schéma de fonctionnement d’un diffractomètre de rayons X

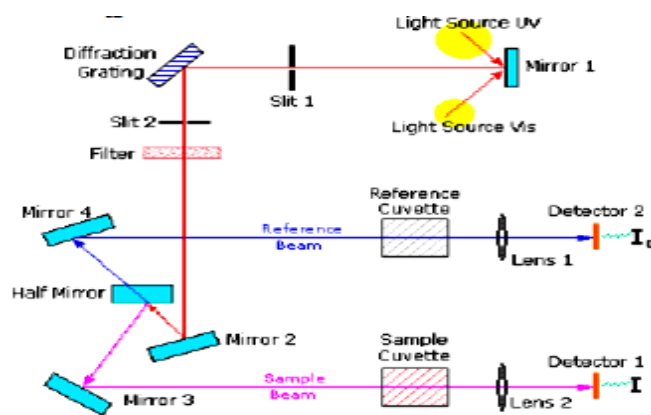
## II.3.2. Caractérisations optiques

### II.3.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est employée pour mesurer le spectre d’absorption de la lumière par l’échantillon dans le domaine de l’ultraviolet et du visible

(UV/Vis), où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optiques du matériau tel que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction.

Les spectres de transmittance optique des couches investis dans le cadre de notre travail ont été réalisés à température ambiante par un spectrophotomètre UV-Visible UV 3101 PC type Shimadzu, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 300 nm à 800 nm. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure (figure II.5).



**Figure II.5:** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible

### II.3.2.2. Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est une méthode non destructive, employée pour déterminer les propriétés semi-conductrices des couches minces tels que : la largeur de bande interdite (le gap), les niveaux d'impuretés et les mécanismes de relaxation des porteurs de charges dans le matériau.

#### Principe

Son principe consiste à exciter les électrons d'un matériau étudié à l'aide d'un rayonnement généralement monochromatique et l'on analyse en réponse la lumière émise par ce dernier. En absorbant une particule de rayonnement, les électrons du matériau passent d'un état d'énergie inférieur à un état d'énergie supérieur, puis ils réémettent des photons en se désexcitant afin de retourner à un état d'énergie stable [4].



## **Références de Chapitre II**

- [1] H. Benelmadjat, thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, Algérie (2011).
- [2] M. Attallah, mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie (2010).
- [3] L. Yang, thèse de doctorat, Université du Littoral côte d'opale, France (2012).
- [4] I. Soumahro, thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal, Maroc (2012).

# Chapitre III

## Résultats et discussions

## Sommaire de Chapitre III

<b>III.1. Introduction</b> .....	57
<b>III.2. Propriétés structurales des couches minces élaborées</b> .....	57
III.2.1. Etude structurale de couches minces de ZnO pur, dopé et co-dopé (Al, In).....	57
<b>III.3. Caractérisations optiques des Couches élaborées</b> .....	68
III.3.1. Transmittance.....	68
III.3.2. Energie d'Urbach.....	72
III.3.3. Photoluminescence.....	74
<b>III.4. Conclusion</b> .....	75
<b>Références de Chapitre III</b> .....	76

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par différentes méthodes de caractérisations : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales de nos couches, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques et enfin la photoluminescence dans le but de déterminer les propriétés de luminescences de ce matériau pur et dopé. Ces caractérisations sont importantes car elles conditionnent directement les applications des échantillons élaborés.

Nous allons aussi étudier, discuter et comparer les propriétés des couches minces de ZnO pure et dopé avec aluminium et indium.

### III.2. Propriétés structurales des couches minces élaborées

La technique de diffraction des rayons X (DRX) nous fournit des informations sur la cristallisation de nos couches, l'orientation préférentielle, les paramètres du réseau cristallin, la taille moyenne des cristallites, la déformation et les contraintes dans nos échantillons.

#### III.2.1. Etude structurale de couches minces de ZnO pur, dopé et co-dopé (Al, In)

##### ✓ Les Couches minces de ZnO non dopé

La figure III.1 représente le spectre de DRX du film mince d'oxyde de zinc non dopé. On observe que le ZnO est bien cristallisé ainsi que les différents pics de diffraction correspondent aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) de structure hexagonale wurtzite de ZnO polycristallin (Card. JCPDS N° 36-1451, figure III.2).

L'orientation préférentielle des films minces a été évaluée quantitativement par le coefficient de texture (TC). Elle est exprimée comme suit pour un plan (hkl) [1]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_1^N I(hkl)/I_0(hkl)} \dots\dots\dots(III.1)$$

Avec :

$TC_{(hkl)}$ : Coefficient de texture de pic (hkl).

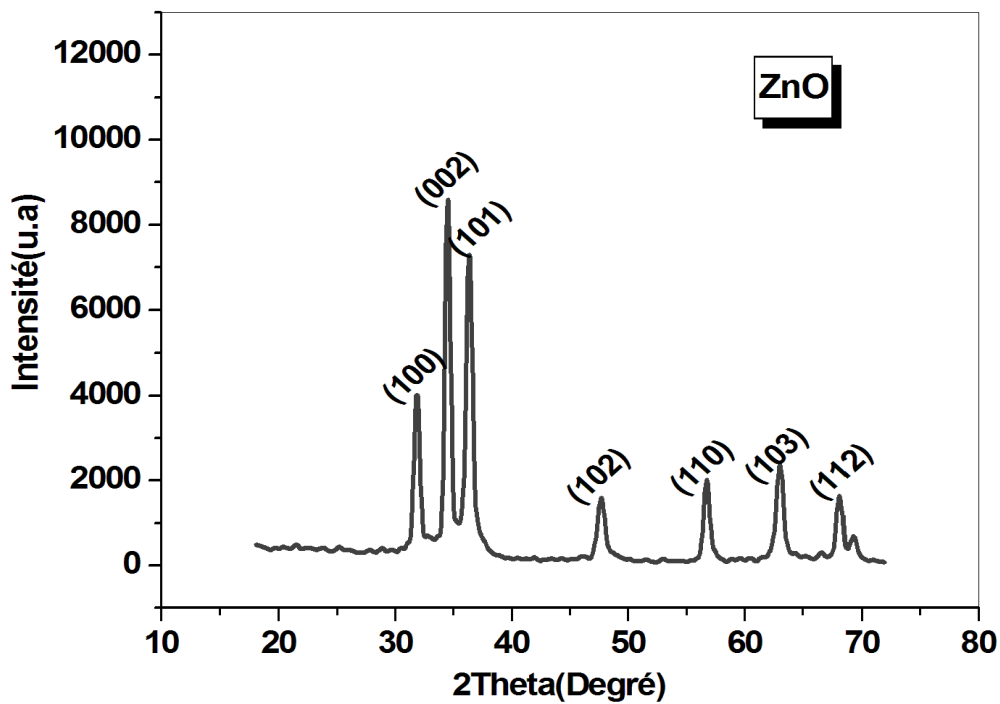
$I_{(hkl)}$ : L'intensité relative (mesurée) de pic (hkl).

$I_{0(hkl)}$ : L'intensité standard de pic (hkl) (JCPDS data).

$N$  : est le nombre des pics de diffraction.

Un échantillon avec cristallites orientées de manière aléatoire présente un  $TC(hkl) = 1$ , tandis que les valeurs de  $TC(hkl)$  supérieures à 1 indiquent l'abondance de cristallites dans une direction (hkl) donnée.

Après le calcul de différents coefficients de texture, On remarque que la valeur la plus élevée de  $TC$  ( $TC = 2.33$ ) corresponde au plan (002), ce qui indique la croissance préférentielle (orientation préférentielle) suivant l'axe  $c$ , perpendiculaire au plan de la surface du substrat.



**Figure III.1:** Diffractogramme de couche mince de ZnO non dopé

36-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO		2θ	Int	h	k l
Zinc Oxide		31.796	57	1	0 0
		34.451	44	0	0 2
		36.283	100	1	0 1
Zincite, syn		47.580	23	1	0 2
Rad.: CuKα1	λ: 1.540598	56.653	32	1	1 0
	Filter: Graph Mono	62.921	29	1	0 3
	d-sp: Diff.	66.441	4	2	0 0
Cut off: 17.7	Int.: Diffract.	68.025	25	1	1 2
	l/lor.:	69.164	11	2	0 1
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		72.630	2	0	0 4
		77.028	4	2	0 2
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186)	81.450	1	1	0 4
a: 3.24982(9)	b:	89.899	7	2	0 3
	c: 5.20661(15) A:	92.881	3	2	1 0
	C: 1.6021	95.405	6	2	1 1
α:	β:	98.720	4	1	1 4
	γ:	103.062	2	2	1 2
Ref: Ibid.	Z: 2	104.253	5	1	0 5
	mp:	107.556	1	2	0 4
Dx: 5.675	Dm:	110.525	3	3	0 0
	SS/FOM: F <sub>27</sub> = 131(.0071 . 29)	116.428	8	2	1 3
α:	ηβ: 2.013	121.737	4	3	0 2
	εγ: 2.029	125.357	1	0	0 6
	Sign: + 2V:	134.150	3	2	0 5
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504		136.752	1	1	0 6
		138.758	2	2	1 4
Color: Colorless		143.195	3	2	2 0
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). a(1_obs) = ±0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.					

Figure III.2: Fiche JCPDS de ZnO N° 36-1451

### Paramètres de maille

Dans la structure hexagonale telle que le ZnO on s'intéresse à deux paramètres **a** et **c** qui peuvent être calculées à partir de formules suivantes:

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

$$2d_{(hkl)} \sin\theta_{(hkl)} = n\lambda\dots\dots\dots(III.3)$$

Où **d<sub>hkl</sub>** est la distance interréticulaire, **θ** est l'angle de diffraction, **λ** est la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-Kα (λ = 1,5406 Å), et (h k l) sont les indices de Miller. D'après les formules, on peut déterminer les deux paramètres en prenant les positions de deux pics (100) et (002), on trouve:

$$a = \lambda / \sqrt{3} \sin \theta_{(hkl)} \dots \dots \dots \text{(III.4)}$$

$$c = \lambda / \sin \theta_{(hkl)} \dots \dots \dots \text{(III.5)}$$

Avec un calcul basé sur le diagramme de XRD, nous avons trouvé les valeurs suivantes des paramètres de maille de ZnO pure.

$$a = 3.2415 \text{ \AA}$$

$$c = 5.1972 \text{ \AA}$$

### Détermination de la taille de cristallites et la déformation:

Nous avons utilisé la relation de Williamson-Hall (W-H) [2]:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \dots \dots \dots \text{(III.6)}$$

Où

$\beta$ : est la largeur à mi-hauteur (en anglais full width at half maximum FWHM) du pic (hkl).

$\theta$ : est l'angle de diffraction.

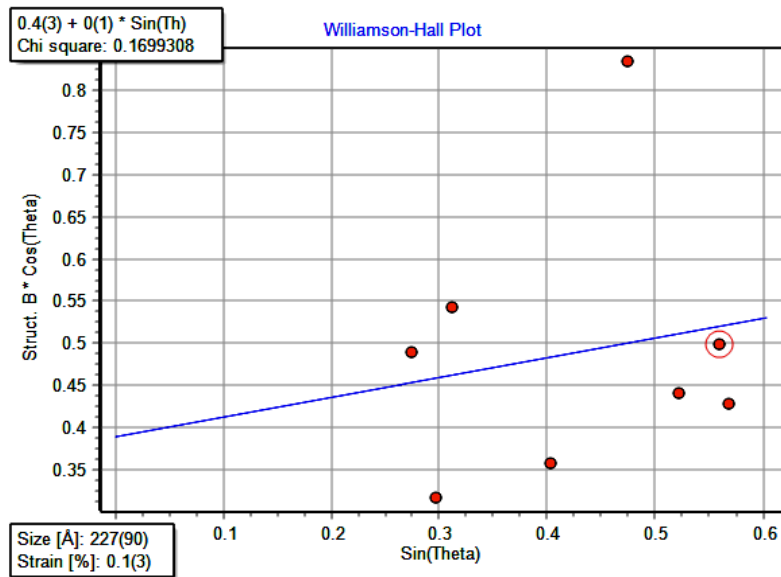
$K$ : est une constante de valeur 0.9.

$\lambda$ : est la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

$D$ : est la taille de cristallite.

$\varepsilon$ : est la déformation.

D'après la formule de Williamson-Hall nous avons présenté une courbe (figure III.3), qui indique la variation de  $\beta \cos \theta$  en fonction de  $\sin \theta$  en utilisant la position et la largeur à mi-hauteur de tous les pics du spectre.



**Figure III.3:** Courbe de Williamson-Hall de couche mince de ZnO non dopé

La courbe est une droite où la pente et l'ordonnée à l'origine représentent la valeur de  $4\varepsilon$  et  $K\lambda/D$  respectivement.

On obtient:  $\varepsilon = 0.13 \%$  et  $D = 22.7 \text{ nm}$

### ✓ Les couches minces de ZnO dopé et co-dopé Al et In

Nous comptons à étudier l'effet d'aluminium et d'indium sur les propriétés structurales de nos couches minces. A cet effet nous avons élaboré différents échantillons avec différentes concentrations de deux dopants (tableau III.1).

Les figures III.4, III.5, III.6, III.7 et III.8 représentent les spectres de DRX des couches minces de ZnO dopé et co-dopé aluminium et indium élaborées. On observe pour tous les films, l'enregistrement de différents pics : (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), qui correspondent à la structure hexagonale wurtzite de ZnO polycristallin, et aucune autre phase parasite n'est observée dans la limite de détection de la technique DRX utilisée. Comme nous avons également constaté dans les spectres, l'intensité des pics diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en aluminium et indium. Ce qui indique une dégradation de la qualité cristalline, dû à la formation des contraintes par l'incorporation substitutionnels des ions  $\text{Al}^{+3}$  et  $\text{In}^{+3}$  dans les sites de  $\text{Zn}^{+2}$  [3-5].

Les paramètres du réseau **a** et **c** varient très légèrement avec le dopage **Al** et **In** ceci montre que l'incorporation d'ions **Al** et **In** en substituant le **Zn** dans la matrice de ZnO n'affecte pas la structure (tableau III.1).

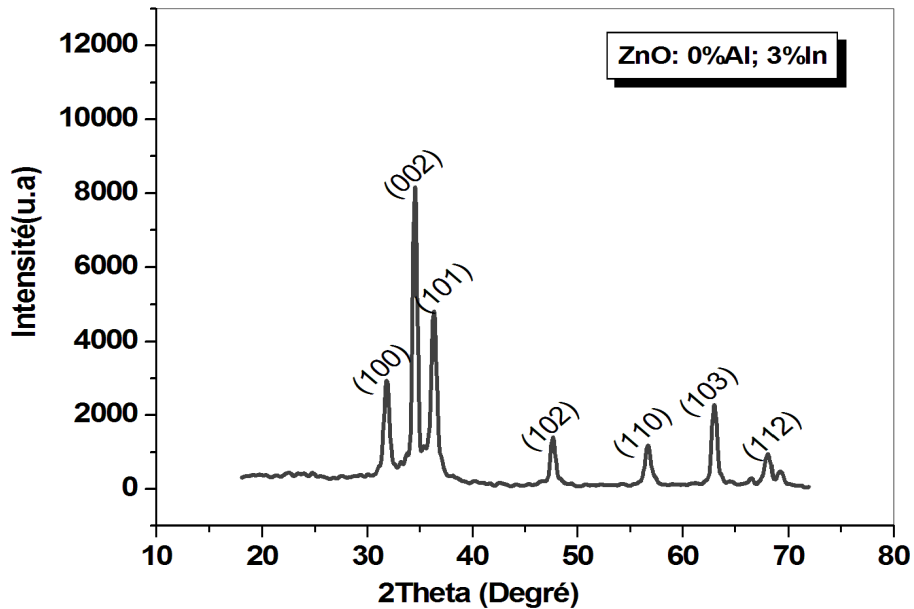


Figure III.4: Diffractogramme de couche mince de ZnO dopé (0% Al; 3% In)

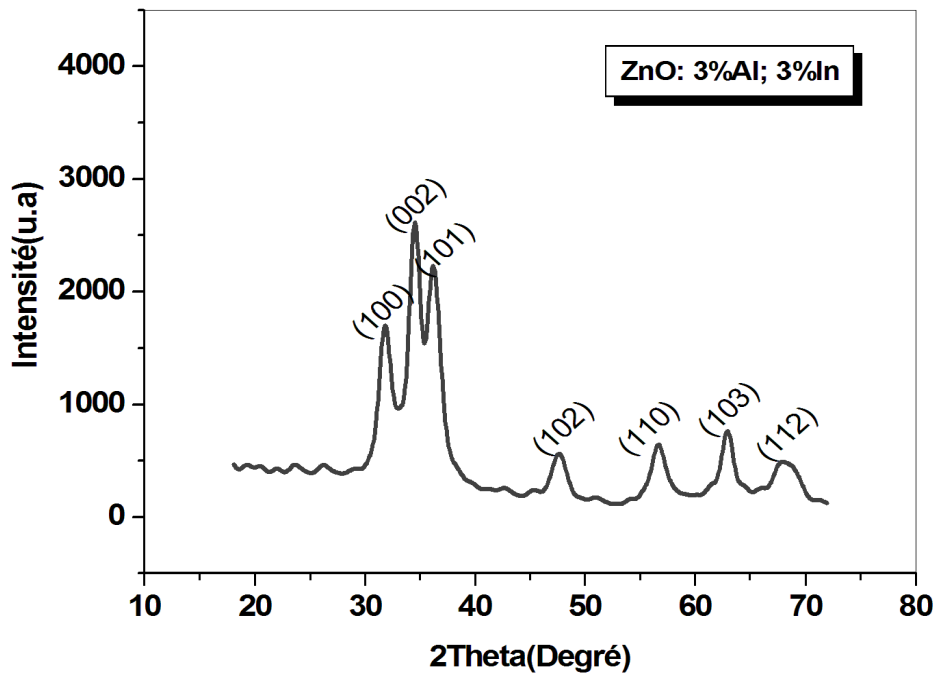
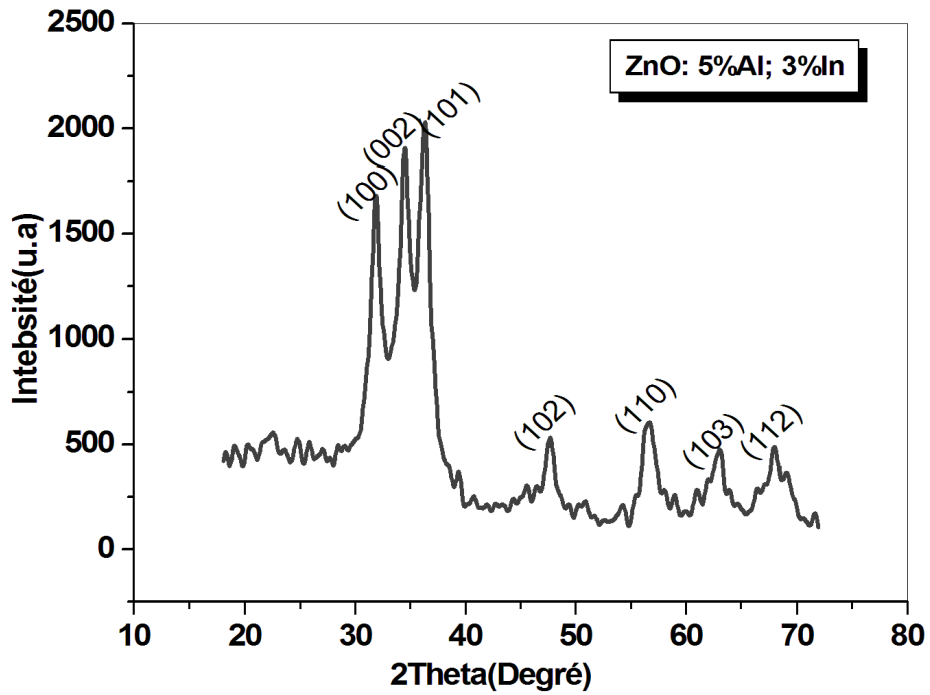
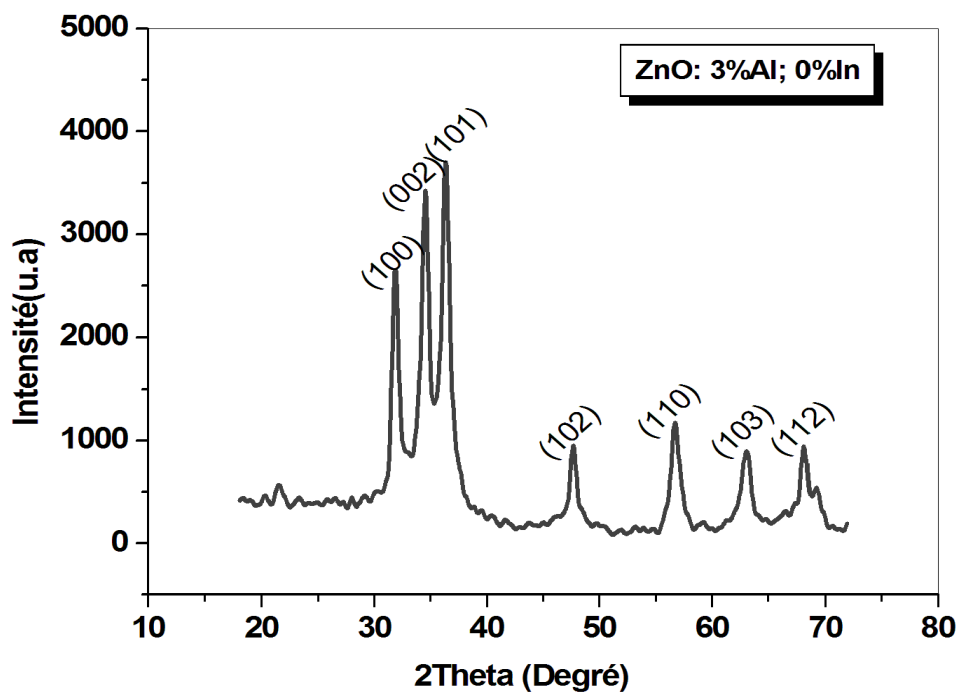


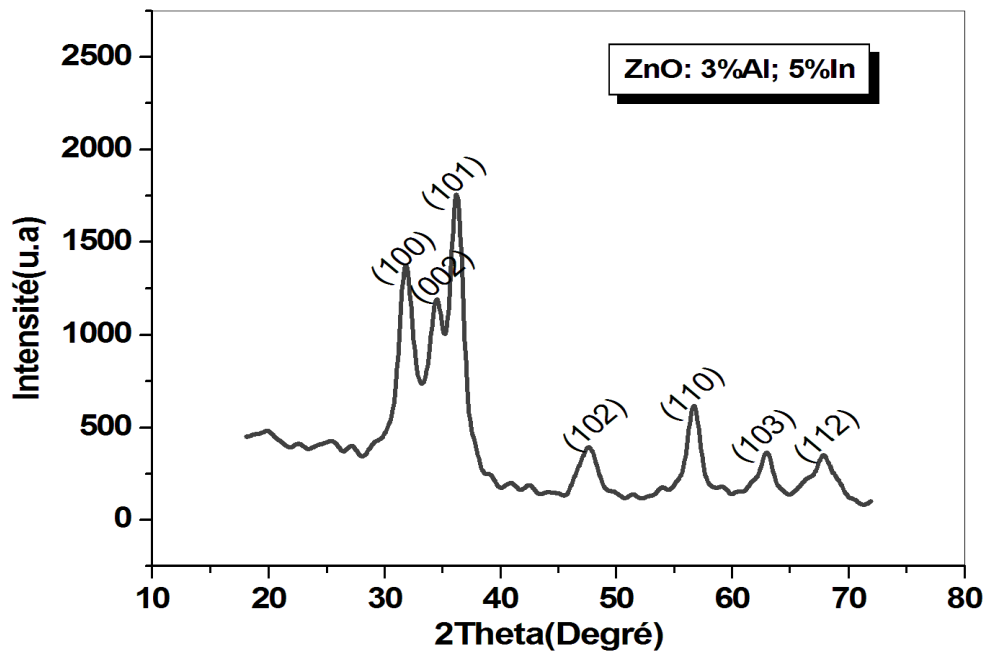
Figure III.5: Diffractogramme de couche mince de ZnO co-dopé (3% Al; 3% In)



**Figure III.6:** Diffractogramme de couche mince de ZnO co-dopé (5% Al; 3% In)



**Figure III.7:** Diffractogramme de couche mince de ZnO dopé (3% Al; 0% In)



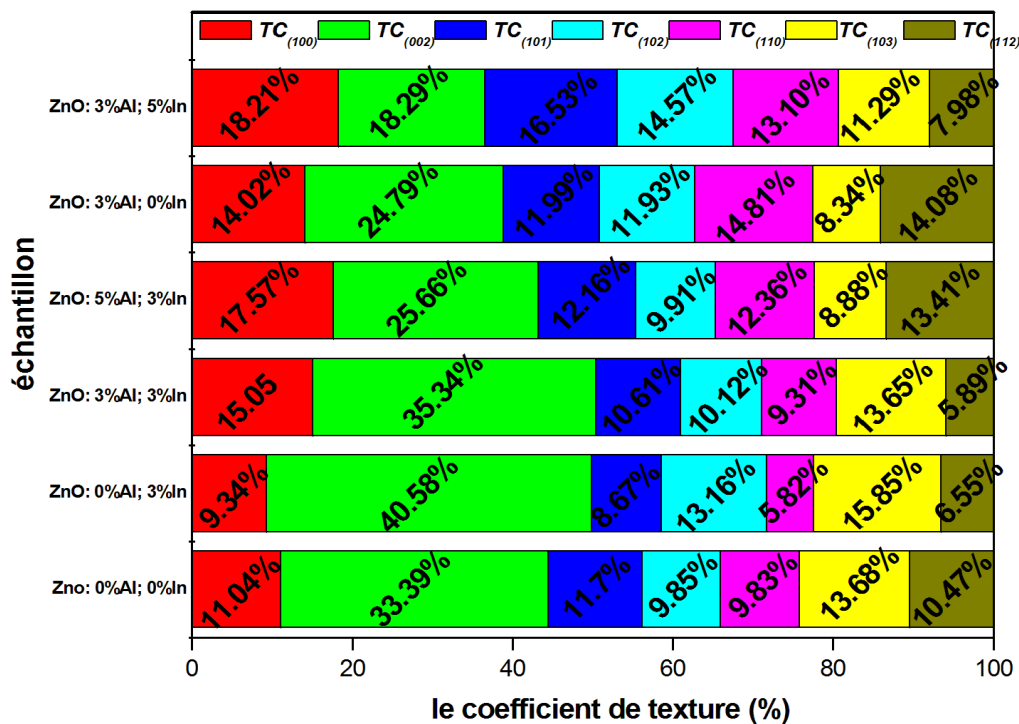
**Figure III.8:** Diffractogramme de couche mince de ZnO co-dopé (3% Al; 5% In)

Echantillons	Plan (hkl)	$2\theta$ (°)	FWHM (°)	d (Å)	TC	a (Å) c (Å)
ZnO: 0%Al; 0%In	(100)	31.8515	0.4004	2.8073	0.773	3.2415
	(002)	34.4861	0.3612	2.5986	2.337	5.1972
	(101)	36.3385	0.4294	2.4702	0.819	
ZnO: 0%Al; 3%In	(100)	31.8274	0.3440	2.8093	0.654	3.2439
	(002)	34.5074	0.2762	2.5970	2.840	5.1940
	(101)	36.3079	0.3885	2.4723	0.607	
ZnO: 3%Al; 3%In	(100)	31.8109	0.8224	2.8107	1.054	3.2456
	(002)	34.4857	0.5887	2.5986	2.474	5.1972
	(101)	36.2349	1.1207	2.4771	0.742	
ZnO: 5%Al; 3%In	(100)	31.8464	0.8969	2.8077	1.230	3.2421
	(002)	34.4614	1.0901	2.6004	1.796	5.2008
	(101)	36.2824	1.0618	2.4739	0.851	
ZnO: 3%Al; 0%In	(100)	31.8636	0.4899	2.8062	0.981	3.2403
	(002)	34.5146	0.4807	2.5965	1.735	5.1930
	(101)	36.3367	0.5626	2.4704	0.839	
ZnO: 3%Al; 5%In	(100)	31.8045	0.8803	2.8113	1.274	3.2462
	(002)	34.4674	0.8942	2.5999	1.280	5.1999
	(101)	36.2467	0.5550	2.4763	1.157	

**Tableau III.1:** Les différents paramètres structuraux de couches minces de ZnO dopé et co-dopé Al et In

Les valeurs de  $TC_{(hkl)}$  (figure III.9) montrent que la couche mince de ZnO non dopé a une orientation préférentielle suivant le plan (002) le long de l'axe c. L'orientation suivant l'axe c de ZnO est due à des contraintes internes minimales et faible d'énergie de surface et à de densité atomique élevée qui conduit à la croissance facile des cristallites suivant la direction de l'axe c [5]. Une amélioration de TC du plan (002) est remarquée pour 3% In.

On observe une augmentation de l'intensité des pics (101) et (100) par rapport au (002) avec l'augmentation de la concentration des dopants (Al et In), indique la variation de l'orientation de la croissance de l'axe c vers la croissance suivant (101) et (100), qui peut être probablement lié à certains types de défauts tels que les atomes interstitiels, ce qui conduit à l'apparition de l'orientation de la croissance des cristallites le long des plans (100) et (101). similaire changement d'orientation à été observé par d'autres auteurs [5-6].



**Figure III.9:** représentation du pourcentage des coefficients de texture des échantillons de ZnO pur, dopé et co-dopé Al et In

La figure III.10 présente les courbes de Williamson-Hall de différentes couches minces de ZnO dopé et co-dopé Al et In.

Le tableau III.2, représente les différentes valeurs de la taille de cristallites et la déformation de différents échantillons de ZnO co-dopé Al et In.

Echantillons	D (nm)	$\epsilon$ (%)
ZnO: 0%Al; 0%In	22.7	0.13
ZnO: 0%Al; 3%In	17.5	-0.11
ZnO: 3%Al; 3%In	6.5	-0.75
ZnO: 5%Al; 3%In	4.7	-1
ZnO: 3%Al; 0%In	11.3	-0.33
ZnO: 3%Al; 5%In	6.8	-0.73

**Tableau III.2:** Valeurs de la taille de cristallites et de la Déformation des films mince de ZnO dopé et co-dopé Al et In obtenues à l'aide des courbes de W.H.

Les résultats obtenus montrent faibles valeurs de déformation de nos couches et de type compressive pour tous les échantillons dopés. La valeur maximale  $\epsilon = -1\%$  à été obtenu pour ZnO co-dopé 5%Al ; 3%In. On note que les rayons ioniques de Zn, Al et In sont 0.74, 0.54 et 0.8Å, respectivement [7].

On a observé (tableau III.2) que la taille des cristallites diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration de dopants. La diminution de la taille des cristallites implique que la croissance cristalline de ZnO est inhibée en raison de la présence d'Al et d'In au cours de la réaction sol-gel. Similaire résultat à été obtenu par Liau et al [8].

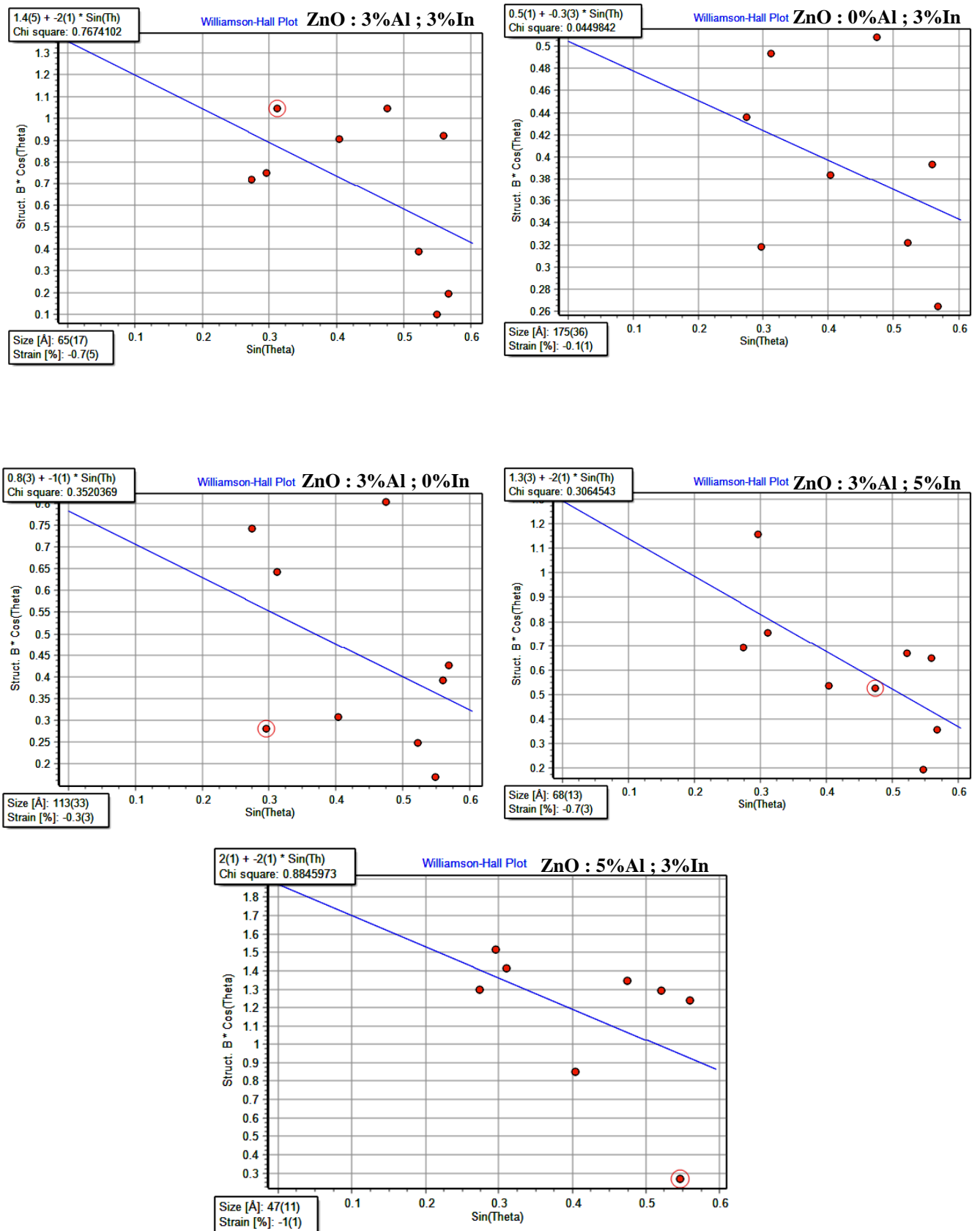


Figure III.10: Courbes de Williamson-Hall des couches minces de ZnO dopé et co-dopé Al et In

### III.3. Caractérisations optiques des Couches élaborées

#### III.3.1. Transmittance

La caractérisation optique de nos échantillons est basée sur la transmittance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible puis la détermination de l'énergie de gap  $E_g$  en utilisant le modèle de tauc.

Les spectres de transmission des films minces de ZnO pur, dopé et co-dopé **Al** et **In** sont obtenus dans la gamme de longueur d'onde (350 nm-800 nm) à la température ambiante.

On observe que le film mince de ZnO non dopé est incolore et transparent, tandis que les films minces de ZnO co-dopé **Al** et **In** sont transparents avec une légère teinte gris, qui devient plus sombre lorsque on augmente la concentration de dopants en particulier l'Indium.

La figure III.11 montre les spectres de transmittance UV-Visible et l'absorbance des films minces de ZnO pur, dopé et co-dopé Al et In avec différentes concentrations de dopage. D'après les spectres on observe que la transmittance moyenne de couche mince de ZnO non dopé est d'environ de 85% dans la région visible ce qui indique la haute transparence de couche.

La transmittance dans la région visible de ZnO dopé et co-dopé Al et In diminue avec l'augmentation de concentration, peut être due à plusieurs facteurs ; la diffusion des pores et les défauts créés par le dopage dans les films ; Dispersion de la lumière dans les joints de grains ; rugosité de la surface du film et peut être due à la ségrégation des dopants sur les joints de grains ou la formation d'autres phases d'oxydes comme  $In_2O_3$  et  $Al_2O_3$ , qui n'ont pas détectées par DRX [5,7,9].

Une bande d'absorption a été observé pour tous les films dans la région entre 350nm - 400nm. C'est le seuil d'absorption qui correspondre aux transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction [9].

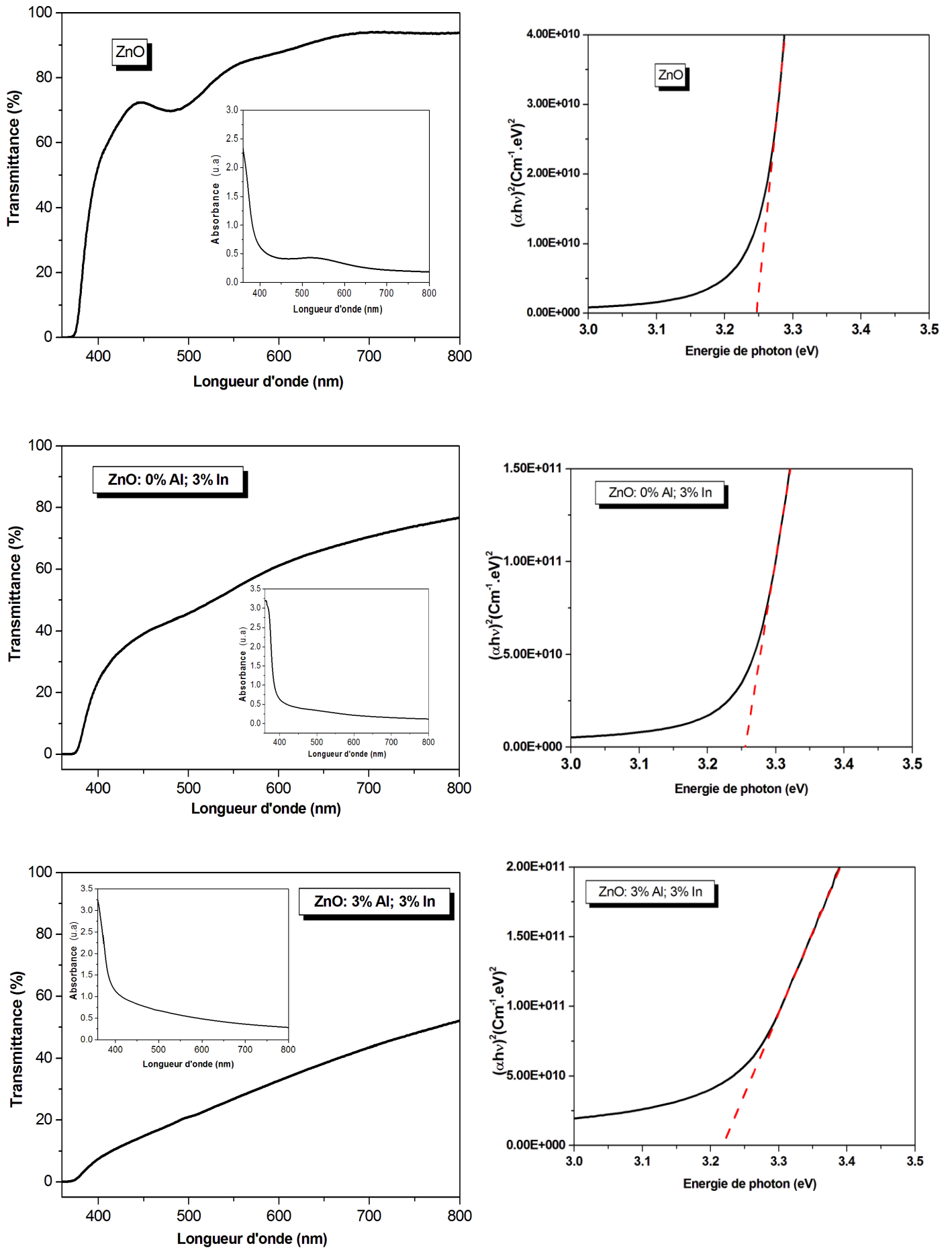


Figure III.11: Spectres de transmittance de différents films minces de ZnO et leurs bandes interdites

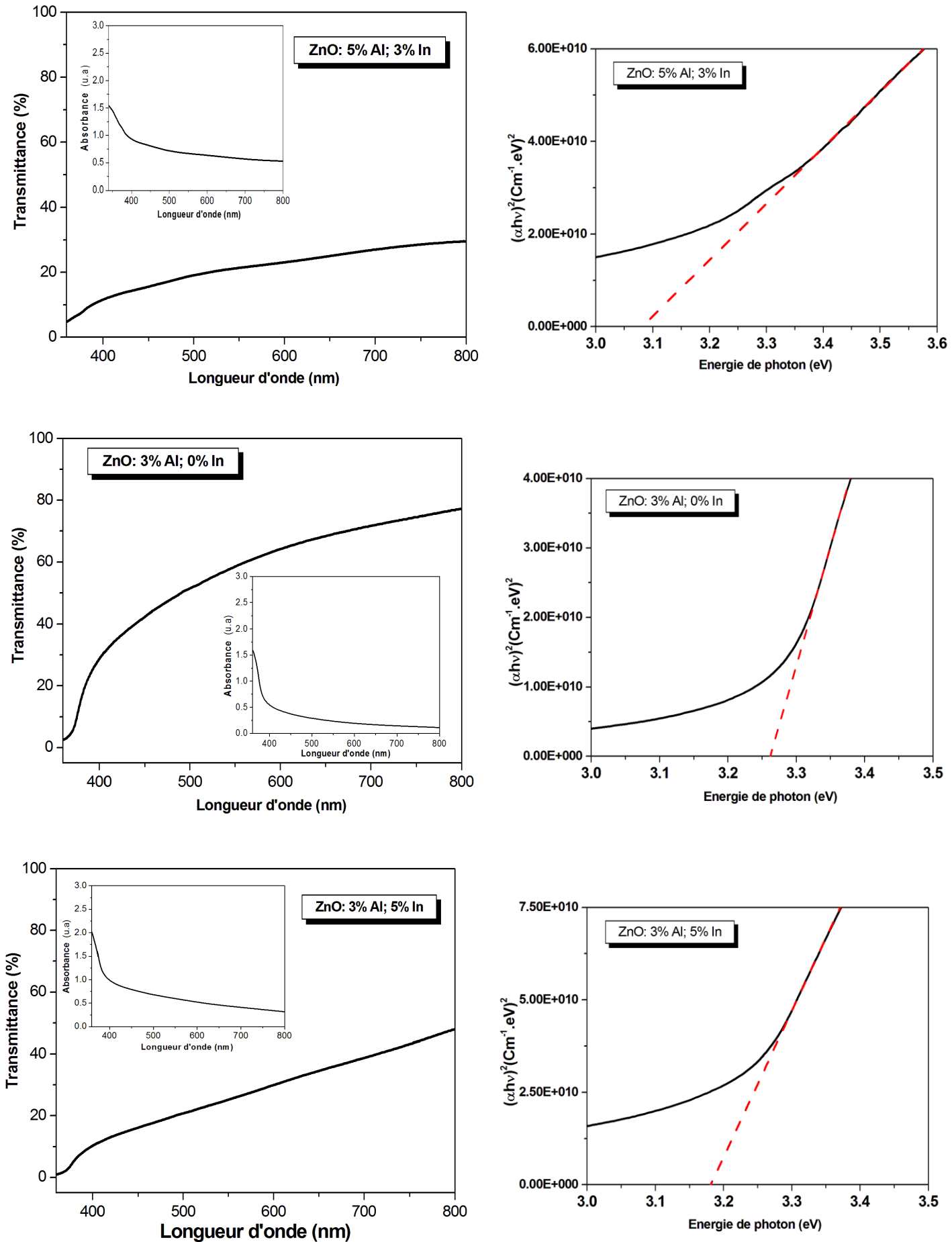


Figure III.11 : Spectres de transmittance de différents films minces de ZnO et leurs bandes interdites

L'énergie de la bande interdite optique  $E_g$  a été déterminée à partir de l'expression de  $\alpha$  [3]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots \dots \dots (III.7)$$

Où  $h\nu$  est l'énergie de photon et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption des films qui a été calculé à partir de l'équation suivante:

$$\alpha = (-1/d) \ln T \dots \dots \dots (III.8)$$

Où  $T$  est la transmittance et  $d$  est l'épaisseur du film ( l'épaisseur de nos couche est d'environ 600 nm ). La bande interdite a été déterminée en extrapolant la région linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  par rapport à l'énergie de photon (figures III.11). La valeur de la bande interdite de ZnO dopé 3% Al et dopé 3% In augmente par rapport à ZnO non dopé ( $E_g = 3.24$  eV) (voir tableau III.11), ceci peut être dû à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge qui est décrite par effet

« Burstein-Moss », et est due à déplacer le niveau de Fermi dans la bande de conduction, en raison d'un blocage des états les plus basses de la bande de conduction par électrons en excès [1,10].

La bande interdite diminue avec le dopage multiple d'Al et In et avec l'augmentation de la concentration des dopants (tableau III.5). Cette diminution est peut être du à des défauts introduit par le dopage (Al, In), qui créés des niveaux proche de la bande de conduction [4].

Echantillons	$E_g$ (eV)	$E_U$ (meV)
ZnO: 0%Al; 0%In	3.25	70
ZnO: 0%Al; 3%In	3.26	93
ZnO: 3%Al; 3%In	3.21	195
ZnO: 5%Al; 3%In	3.08	890
ZnO: 3%Al; 0%In	3.26	162
ZnO: 3%Al; 5%In	3.18	260

**Tableau III.3:** Valeurs de  $E_g$  et  $E_U$  de différentes couches minces de ZnO

### III.3.2. Energie d'Urbach

Proche de la bande d'absorption, le coefficient d'absorption  $\alpha$  montre une dépendance exponentielle avec l'énergie des photons. A fin de déterminer l'énergie d'Urbach  $E_u$ .  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$  à été tracée comme indique dans la figure III.12.

Les valeurs de l'énergie urbach  $E_u$  ont été calculées à partir de la pente de la partie linéaire de ces courbes par la relation [11]:

$$\left[ \frac{d(\ln\alpha)}{d(h\nu)} \right]^{-1} \dots\dots\dots \text{(III.9)}$$

Les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau III.3. L'énergie d'urbach augmente avec le co-dopage d'Al et In. Où la valeur de  $E_u$  donne des informations sur les défauts et le désordre dans le matériel. On note que la valeur maximale de  $E_u$  (890meV) à été obtenu pour ZnO codopé avec haute concentration d'aluminium.

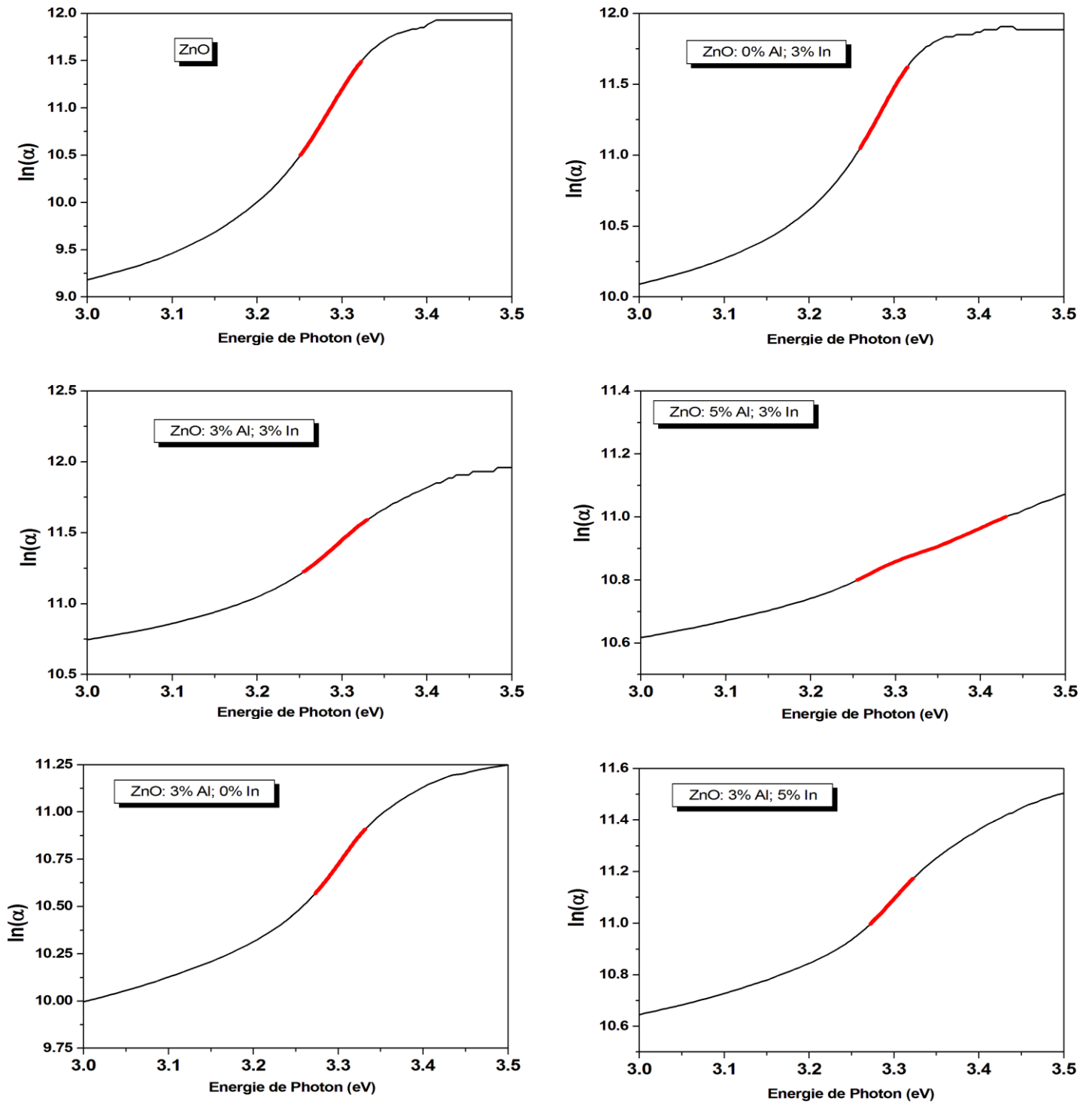
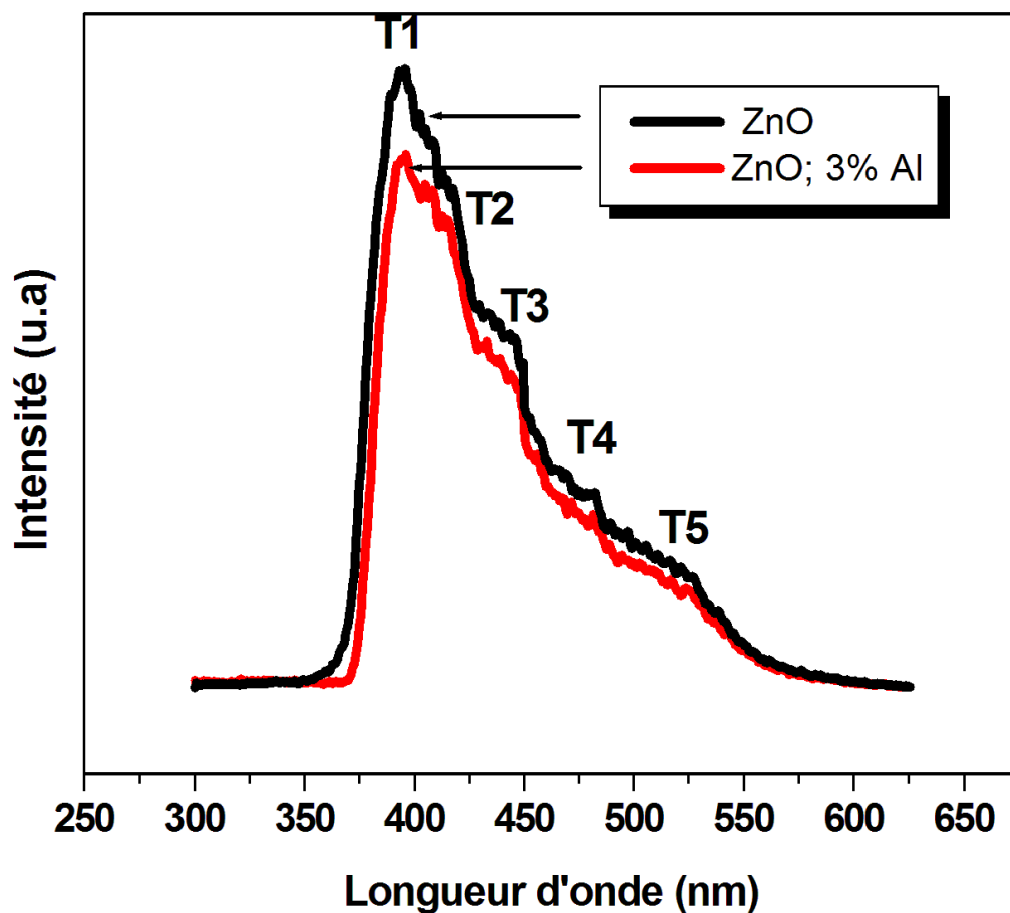


Figure III.12: Courbes de  $\ln(\alpha)$  vs  $(h\nu)$  et l'énergie d'Urbach de différents films minces de ZnO

### III.3.3. Photoluminescence

La photoluminescence est une technique efficace pour étudier les propriétés de luminescence de couches minces et les différents défauts structuraux par l'identification de divers niveaux de recombinaisons, ce qui est attribué à la recombinaison excitonique et différents états de défauts tels que les lacunes d'oxygène ( $V_O$ ), les interstitiels de zinc ( $Zn_i$ ), les interstitiels d'oxygène ( $O_i$ ), les lacunes de zinc ( $V_{Zn}$ ), les antisites de zinc ( $O_{Zn}$ ) et les antisites d'oxygène ( $Zn_O$ ). La figure III.13 montre les spectres de photoluminescence (PL) à température ambiante des films minces de ZnO pur et dopé Al.



**Figure III.13** : Photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO pur et dopé Al

D'après les travaux de A. Mahroug et al [11], nous avons proposé les différentes transitions suivantes :

**T<sub>1</sub> (UV :  $\lambda= 390\text{nm}$ )** : Transition entre la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV), qui est à l'origine de la recombinaison de l'exciton correspondant à la transition proches des bords de bande (NBE) de ZnO.

**T<sub>2</sub> (Violet :  $\lambda= 416\text{nm}$ )** : Transition d'électrons entre la bande de conduction (BC) et le niveau de défauts des lacunes de Zinc ( $V_{\text{Zn}}$ )

**T<sub>3</sub> (bleu :  $\lambda= 445\text{nm}$ )** : Transition d'électrons entre le niveau de défauts de zinc interstitiel ( $\text{Zn}_i$ ) et la bande de valence (BV)

**T<sub>4</sub> (bleu :  $\lambda= 475\text{nm}$ )** : Transition d'électrons entre le niveau de défauts de zinc interstitiel ( $\text{Zn}_i$ ) et le niveau de défauts des lacunes de Zinc ( $V_{\text{Zn}}$ ).

**T<sub>5</sub> (vert :  $\lambda= 520\text{nm}$ )** : Transition d'électrons entre le niveau de défauts des lacunes d'oxygènes ( $V_{\text{O}}$ ) et la bande de valence (BV).

On note que l'intensité des émissions de PL diminue légèrement avec le dopage, indiquant que la qualité cristalline des films est détériorée par le dopage.

### III.4. Conclusion

Les couches minces de ZnO non dopé, dopés et codopé Al et In ont été déposées par la méthode sol-gel associée au spin coating sur des substrats en verre. L'effet de la concentration d'aluminium et d'indium sur les propriétés structurales, optiques des films a été étudié. La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité de tous les films et aucune autre phase a été observée. Les films déposés de ZnO non dopés ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire sur la surface de substrat. L'orientation préférentielle change vers (100) et (101) avec le dopage. Nos résultats prouvent que la valeur de la déformation pour tous les films est faible. La taille de cristallites de nos couches diminue avec l'augmentation de la concentration de dopants. L'analyse optique a révélé que la transmittance est élevée pour le ZnO non dopé, où l'incorporation du dopant conduit à une diminution de la transmittance et largeur de la bande interdite  $E_g$  dans le cas de Co-dopage par l'aluminium et l'indium et une augmentation de  $E_g$  pour le dopage par l'aluminium ou l'indium. Par contre l'énergie d'urbach augmente avec le dopage de Al et/ou In.

La photoluminescence des films minces de ZnO pur et dopé Al a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible comme le violet, bleu et vert.

## **Références de Chapitre III**

- [1] A. Mahroug, thèse de doctorat, Université de Constantine , Algérie (2015).
- [2] M. M. Ovahal, A. S. Kumar, P. Khullar, M. Kumar et A. C. Abhyankar, *Materials chemistry and physics* 195(2017) 58.
- [3] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, *Materials Letters* 134(2014)248.
- [4] N. Lameche, S. Bouzid, M. Hamici, M. Boudissa, S. Messaci, K. Yahiaoui, *Optik* 127 (2016) 9663.
- [5] C. Manoharan, G. Pavithra, S. Dhanapandian, P. Dhamodharan, *Spectrochimica, Acta Part A* 149 (2015) 793.
- [6] Y. Liu , J. Lian, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3727.
- [7] V. K. Jayaraman, A. M. Álvarez, Y. M. Kuwabara, Y. Koudriavstev, M. O. Amador, *Materials Science in Semiconductor Processing* 47(2016)32.
- [8] L. C. K. Liao, J. S. Huang, *Materials Research Bulletin* 97 (2018) 6.
- [9] R. Amari, A. Mahroug, A. Boukhari, B. Deghfel, N. Selmi, *Chin. Phys. Lett.* 35 (2018) 016801.
- [10] V. K. Jayaraman, A.M. Álvarez, M. Bizarro, Y. Koudriavtsev, M. D. L. L. O. Amador, *thin solid films*, 642 (2017) 14.
- [11] A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbous, N. Selmi, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 13 (2018) 732.

# Conclusion Générale

## Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc pure, dopé et codopé par l'aluminium et l'indium sur des substrats en verre. Pour la réalisation des couches, nous avons choisi la technique sol gel spin coating. Cette technique très intéressante, présente l'avantage d'utiliser une chimie douce et de conduire à des produits de haute pureté, une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges et complexes. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage, faible coût et ne nécessite pas d'équipement important.

Le but de ce travail est d'étudier l'influence de dopage par l'Al et l'In sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de l'oxyde de zinc.

L'élaboration a été faite par sol-gel spin-coating. L'acétate de zinc dihydraté comme un précurseur, le chlorure d'aluminium hexahydraté comme un précurseur du dopant d'aluminium et chlorure d'indium pour le dopage par l'indium, l'éthanol et le monoéthanolamine (MEA) ont été utilisés comme un solvant et un stabilisateur respectivement. Le taux de dopage est de 0% à 5% mole pour les deux éléments.

La diffraction des rayons X de nos échantillons montre une croissance polycristalline ou tous les pics observés correspondent à la structure hexagonale wurtzite de ZnO et aucune autre phase a été observée dans la limite de détection de la technique DRX utilisée. Les films déposés de ZnO non dopés ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire sur la surface de substrat. L'orientation préférentielle change vers (100) et (101) avec le dopage. Les paramètres de réseau a et c varient très légèrement avec le dopage Al et In ceci montre que l'incorporation d'ions Al et In en substituant le Zn dans la matrice de ZnO n'affecte pas la structure. La taille des cristallites de tous les films diminue avec le dopage par l'Al et l'In de 22.7 nm pour ZnO non dopé à 4.7nm pour ZnO Co-dopé (5%Al, 3%In), tandis que les valeurs de déformation est faible pour tous les échantillons, où la valeur maximale est de  $\epsilon = -1\%$  pour (ZnO: 5%Al, 3%In).

La caractérisation optique par spectrophotométrie UV-visible a montré que la transmittance moyenne est d'environ de 85% dans la région visible pour l'échantillon de ZnO pur. Avec l'augmentation de la concentration de dopants, la transmittance est diminuée dans la gamme visible pour les films dopés et codopés (Al, In). La valeur de la bande gap augmente pour les échantillons dopés Al ou In de  $E_g = 3.24$  eV (ZnO pur) à  $E_g = 3.26$  eV (3% mol), tandis que l'énergie de gap pour les films codopés est diminuée avec l'augmentation des concentrations des dopants. L'énergie d'Urbach a été influencée par le dopage et codopage par l'Al et l'In, elle augmente dans tous les échantillons.

La photoluminescence des films minces de ZnO pur et dopé Al a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible comme le violet, bleu et vert.

## ملخص

ركز العمل المقدم في هذه الرسالة على تحضير أغشية رقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالألمنيوم و/ أو الانديوم بنسب تطعيم مختلفة على ركائز من الزجاج وذلك باستعمال طريقة \*صهول جال مع تقنية التدوير\* .

استعملنا كل من خلاصات الزنك ثنائي الهيدرات كمركب طبيعي وكلوريد الألمنيوم سداسي الهيدرات وكلوريد الانديوم كمصادر للتطعيم . والايثانول وأحادي ايثانول أمين، مذيب وموازن على التوالي .

لدراسة تأثير نوع وتركيز المطعمات على الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام أكسيد الزنك قمنا بتحضير، محاليل ذات تراكيز مولية مختلفة للمطعم تختلف من (5% Al,3%,0%;3In) و (5% In,3%,0%;3Al).

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن كل العينات متبلورة في البنية السداسية لأكسيد الزنك. كما لم يظهر أي طور جديد في حدود الكشف بتقنية حيود الأشعة السينية، أغشية أكسيد الزنك النقية تبدي اتجاه مفضل للنمو على طول المحور ج، مع تزايد تراكيز التطعيم بالألمنيوم والانديوم يتغير اتجاه النمو من على طول المحور ج نحو النمو في المستويين (100) و (101).

حجم الحبيبات الأعظم هو لأغشية أكسيد الزنك النقية ويتناقص هذا الحجم بزيادة التركيز للمطعمات. في حين أن قيم التشوه لجميع العينات منخفضة.

مطيافية الأشعة فوق بنفسجية المرئية بينت أن متوسط النفاذية يبلغ حوالي 85% في المنطقة المرئية لأكسيد الزنك النقي، و تتناقص تدريجيا لكل العينات بزيادة التطعيم وكذلك طاقة الفجوة بالنسبة للعينات المطعمة لكل من الألمنيوم والانديوم معا في حين تتزايد طاقة الفجوة بالنسبة للعينات المطعمة بالألمنيوم أو الانديوم بالنسبة لأكسيد الزنك الغير مطعم (Eg= 3.24eV) كما تتزايد طاقة اورياخ بالنسبة لكل العينات.

أظهرت أطيف اللعان الضوئي للعينات النقية و المطعمة بالألمنيوم انبعاث الأشعة فوق بنفسجية والمرئية المرتبطة بالعيوب البلورية مثل البنفسجية و الزرقاء و الخضراء وشدة الانبعاث تتناقص مع زيادة التطعيم.

**الكلمات الرئيسية:** طريقة الصهول جال مع تقنية التدوير، الأفلام الرقيقة المطعمة بالألمنيوم و/ أو الانديوم، الخصائص البنيوية، الخصائص الضوئية، النفاذية، اللعان الضوئي.

**Abstract**

The work of this memory consists in the preparation of zinc oxide thin films pure and doped with aluminum and /or indium with different amounts dopants, deposited onto glass substrates by sol–gel spin coating method. Zinc acetate dihydrate was used as a precursor, aluminum chloride hexahydrate and indium chloride were used as sources of doping, and ethanol and monoethanolamine (MEA) as a solvent and a stabilizer respectively. In order to study the effect of dopant type and concentration on different structural and optical properties of zinc oxide thin films, we have prepared solutions with different molar concentrations: (0%, 3%, 5% Al, 3% In) and (0%, 3%, 5% In; 3% Al). X-ray diffraction results showed that all films crystallized under the hexagonal wurtzite structure of ZnO, and no other phase was observed in the detection limit of the DRX technique used. The pure ZnO film correspond to a preferred orientation along the c-axis, the growth orientation change to the (100) and (101) direction with the doping increase. The crystallite size decreases with increasing dopant concentration, while the deformation values for all the films are small. Optical UV-Vis transmittance measurements showed that the average transmittance of zinc oxide is about 85% in the visible region, and decreases with doping. The bandgap increases in ZnO doped Al or In samples compared to undoped ZnO films ( $E_g = 3.24$  eV) and decreases for ZnO Co-doped Al and In. Urbach energy for all films increases with doping. The photoluminescence of pure, Al-doped thin films showed ultraviolet (UV) emission and several visible emissions such as violet, blue and green and the intensity of different peaks decreased with doping.

**Keywords:** Sol gel-Spin Coating method; ZnO Thin films doped with Al and /or In; Structural properties; Optical properties; Transmittance; Photoluminescence.

**Résumé**

Le travail de ce mémoire consiste sur la préparation de films minces d'oxyde de zinc pur et dopé d'aluminium et/ou d'indium avec différents taux de dopage, sur des substrats en verre par la technique sol gel spin-coating. L'acétate de zinc dihydraté a été utilisé comme précurseur, le chlorure d'aluminium hexahydraté et le chlorure d'indium ont été utilisés comme sources de dopage, et l'éthanol et la monoéthanolamine (MEA) comme un solvant et un stabilisateur respectivement. Dans le but d'étudier l'effet du type et de la concentration de dopant sur différentes propriétés structurales et optiques des films minces d'oxyde de zinc, nous avons préparé des solutions avec des concentrations molaires différentes:

(0%, 3%, 5%Al ; 3%In) et (0%, 3%, 5%In ; 3%Al). Les résultats de diffraction des rayons X ont montré que tous les échantillons cristallisent sous la structure wurtzite hexagonale de ZnO, et aucune phase n'a été observée dans la limite de détection de la technique de DRX utilisée. Les couches de ZnO pur correspondent à une orientation préférentielle le long de l'axe c, l'orientation de la croissance varie de l'axe c vers la croissance suivant (100) et (101) avec l'augmentation de dopage. La taille des cristallites de tous les films diminue avec le dopage par l'Al et l'In de 22.7 nm pour ZnO non dopé à 4.7nm pour ZnO Co-dopé (5%Al, 3%In), tandis que les valeurs de déformation sont faibles pour tous les échantillons, où la valeur maximale est de  $\epsilon = -1\%$  pour (ZnO: 5%Al, 3%In). Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont montré que la transmittance moyenne d'environ 85% dans la région visible pour l'oxyde de zinc pur. Elle est diminuée dans tous les échantillons avec l'augmentation de dopage, ainsi que l'énergie de gap pour les films Co-dopés Al et In. Dans les couches dopées Al ou In l'énergie de la bande interdite augmente par rapport au ZnO pur ( $E_g = 3.24$  eV). Ainsi que l'énergie d'urbach pour tous les films. La photoluminescence de films minces purs et dopés Al a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible comme le violet, bleu et vert et l'intensité de différents pics diminue avec le dopage.

**Mots- Clés:** Méthode de sol gel spin-coating; Couches minces de ZnO dopé Al et/ou In; Propriétés structurales; Propriétés optiques; Photoluminescence.