

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT PHYSIQUE

N°: Ph/APP/03/2021



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique Appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: mahroug ouarda

Intitulé

Effet du solvant sur les propriétés physiques des films minces d'oxyde de zinc : élaboration et caractérisation

Soutenu le .. / 06 /2021 devant le jury composé de:

S. Hamrit	MCB Univ Mohamed Boudiaf de M'sila	Président
A. Mahroug	MCA Univ Mohamed Boudiaf de M'sila	Rapporteur
H. Azzeddine	Prof Univ Mohamed Boudiaf de M'sila	Examinatrice
O.Meglali	MCA Univ Mohamed Boudiaf de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Premièrement et avant tout nous remercions Allah le tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

J'exprime toute ma gratitude à monsieur **Mahroug Abedlhafid**, Maitre 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**, **H. Azzeddine** , et **O.Meglali** Maitres 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 a' l'amélioration du travail. Enfin, je remercie ma famille, en particulier mes parents, pour leur soutien.

Sommaire	
Introduction générale	1
Chapitre I : état de l'art	
I.1. Introduction	3
I.2. Les nanomatériaux	3
I.2.1. Les nano-objets	3
I.2.2. Les matériaux nano structurés	4
I.2.3. Procédés de fabrication de nanomatériaux	5
I.3. Couches minces	6
I.3.1. Définition d'une couche mince	6
I.3.2. Étapes typiques dans la fabrication des couches minces	7
I.3.3. Mécanismes de croissance des couches minces ; nucléation–croissanc	8
I.3.4. Procédés de synthèse des couches minces	9
I.4. La technique Sol – Gel	10
I.4.1. Introduction	10
I.4.2. Principes physico-chimiques	10
I.4.3. Les précurseurs	11
I.4.4. Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel	12
I.4.5. La transition sol-gel	13
I.4.6. Paramètres influençant la cinétique des réactions	14
I.4.6.1. La température	15
I.4.6.2. Le choix de précurseur et de sa concentration	15
I.4.6.3. Le solvant	15
I.4.6.4. Le PH du sol (choix du catalyseur)	15
I.4.7. Traitement Thermique ; séchage ; recui	15
I.4.8. Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel	16
I.4.8.1. Spin–Coating ou centrifugation	16
I.4.8.2. dépôt par dip -coating ou trempage tirage	18

I.4.9. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	18
I.4.10. Applications.....	19
I.5. L'oxyde de zinc (ZnO) :	19
I.5.1. Introduction.....	19
I.5.2. Propriétés générales de l'oxyde de zinc (ZnO).....	20
I.5.3. Propriétés structurales de l'oxyde de zinc (ZnO).....	21
I.5.4. Propriétés électroniques et optiques.....	22
I.5.5. Paramètres de déposition de films minces d'oxyde de zinc (ZnO) par la technique sol-gel :	27
I.5.5.1. Précurseurs	27
I.5.5.2. Solvant	27
I.5.5.3. Additifs.....	27
I.5.6. Quelques applications de films minces de l'oxyde de zinc	29
I.6. Conclusion	29
Chapitre II : Synthèse et Techniques de Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc.	
II.1. Introduction	31
II.2. Elaboration de couches minces d'oxyde de zinc par la voie sol-gel "spin coating".....	31
II.2.1 Différentes étapes de préparation	31
II.2.2. Les éléments chimiques impliqués dans la formation de solutions	33
II.2.3. Préparation des solutions	34
II.2.4. Préparation des substrats.....	35
II.2.4.1. Choix des substrats	35
II.2.4.2. Nettoyage des substrats	36
II.2.5. Dépôt des couches minces par la technique spin coating	36
II.2.6. Recuit des couches minces	37
II.3. Méthodes expérimentales de caractérisation	37
II.3.1. Caractérisation structurale et morphologique.....	37
II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	37
II.3.1.2. Le microscope électronique à balayage.....	39
II.3.2. Caractérisation optiques	42
II.3.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible	42

II.3.2.2. Photoluminescence.....	43
II.4 Conclusion.....	45
Chapitre III :Résultats et discussions	
III.1. Introduction.....	46
III. 2. Caractérisations structurelles.....	46
III. 3. Caractérisations morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB).....	56
III. 4. Caractérisations optiques.....	57
III. 4.1. Transmittance.....	57
III.4.2.Photoluminescence.....	61
III.5. Conclusion.....	63
III :conclusion général.....	64

Introduction Générale

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur bien connu qui possède une large bande interdite directe (3,37 eV) à température ambiante, une grande capacité d'absorption et une grande énergie de liaison de l'excitation (60 meV) [1-2]. Le ZnO possède une grande stabilité thermique, une structure hexagonale hautement cristalline et une résistance mécanique élevée, ce qui le rend apte à être utilisé comme matériau électronique dans divers domaines tels que les biomatériaux, les détecteur d'ultraviolets (UV), diode électroluminescente, capteur chimique de gaz, les cellules solaires et la photocatalyse [3-9].

Diverses méthodes sont utilisées pour l'élaboration de ZnO, parmi ces différentes méthodes, le procédé sol-gel [10-12] est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées. Cette technique offre plusieurs avantages en termes de fiabilité, de répétabilité, de basse température, de facilité de contrôle de la composition et une méthode peu coûteuse. Les propriétés optiques, chimiques et structurales de films minces de ZnO sont fortement dépendantes des précurseurs, des solvants de la température et du temps.

L'objectif de cette étude est l'étude de l'effet des différents solvants en utilisant 2-propanol(2-PrOH), le méthanol (MeOH) et le 2-méthoxyéthanol (2-ME) et l'éthanol (EtOH). sur les propriétés du matériau ZnO. A notre connaissance, aucune littérature publiée, n'a analysé l'effet de différents solvants sur les films minces de ZnO et les a comparés aux modèles spécifiques.

Ce travail est organisé de la manière suivante :

- Le premier chapitre présente quelques notions de base sur les nanomatériaux, leurs classements, les couches minces et leurs méthodes d'élaborations et les différentes applications des nanotechnologies. Nous précisons ensuite les propriétés physiques de ZnO, l'élaboration de l'oxyde de Zinc par la technique Sol- Gel ainsi que les principaux domaines de ses applications.
- Dans e deuxième chapitre, notre attention était focalisée sur le protocole d'élaboration du ZnO pur sous forme de couches minces par la technique Sol Gel sping coating en utilisant différents solvants 2-propanol(2-PrOH), le méthanol (MeOH) et le 2-méthoxyéthanol (2-ME) et l'éthanol (EtOH), ainsi la détermination des différents paramètres de déposition. Différentes techniques de caractérisation structurales et optiques sont employées comme : la diffractométrie de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) la photoluminescence (PL), la spectroscopie UV-Visible.

- Le dernier chapitre portera la discussion des résultats de nos films, obtenus à partir de différentes méthodes d'analyses.
- Nous terminons par une conclusion qui résume les différentes étapes de ce modeste travail.

Chapitre I :

Etat de l'art

Couches minces

Sol Gel

L'oxyde de Zinc

I.1. Introduction

Les films minces d'oxydes métalliques tels que l'oxyde de zinc, ont attiré l'attention en raison de leurs propriétés extraordinaires dans différents domaines de l'optique, de l'optoélectronique, des matériaux pour cellules solaires et des capteurs. À cet égard, les films minces à base d'oxydes ont été largement étudiés. 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 des 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

Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau ».

La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau ». Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. Est également mentionné dans cette recommandation, que tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique.

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

I.2.1. Les nano-objets qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :

- **les nanoparticules** qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules d'oxyde de zinc.
- Les **nano fibres, nanotubes, nano fils** qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure.

- **Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes** qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de sélénure de cadmium, etc.).

I.2.2. Les matériaux nano structurés qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nano structurés, il est possible de distinguer plusieurs familles parmi lesquelles :

- **Les agrégats et agglomérats de nano-objets.** Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm.
- **Les nano composites.** Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids, constituent un exemple de nano composites.

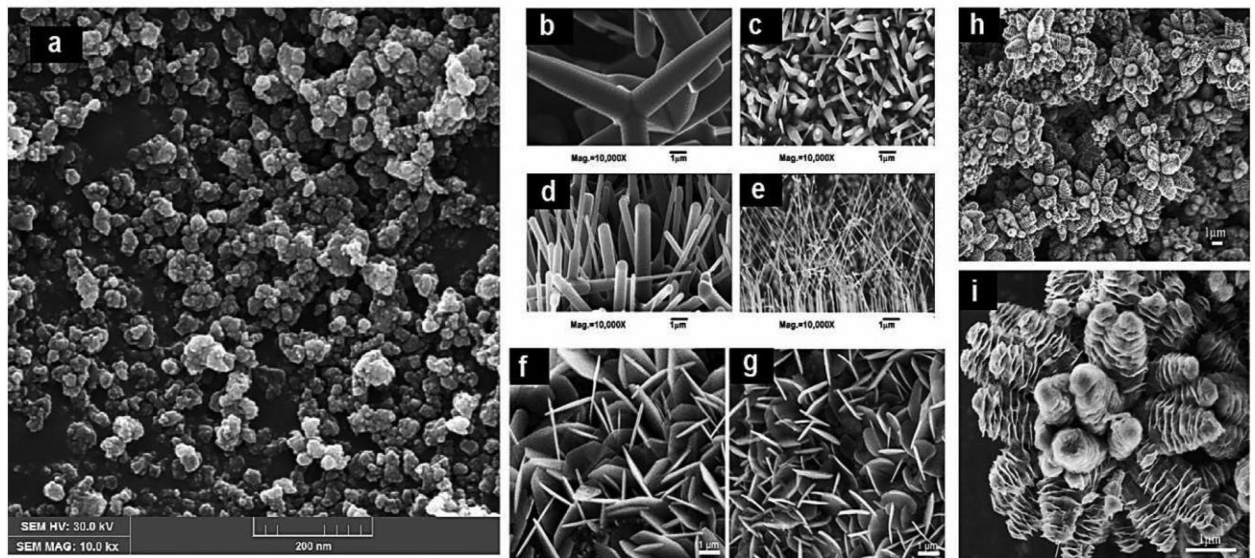


Figure I.1. Différentes nanostructures de ZnO : (a) 0D, (b–e) 1D, (f–g) 2D, (h–i) 3D [13-15]

I.2.3. Procédés de fabrication de nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. On différencie la méthode dite « descendante » (top down) de la méthode dite « ascendante » (bottom up).

Approche dite « descendante », top Down :

Cette approche consiste à miniaturiser l'objet. En effet il s'agit de fabriquer des nano-objets ou nano matériaux par réduction de taille d'un matériau existant jusqu'à atteindre l'échelle nanométrique, tout en conservant leurs différentes propriétés, pour obtenir des objets nanosoptiques.

Approche dite « ascendante », bottom up :

Cette approche consiste à fabriquer des nano-objets ou des nano matériaux atome par atome, molécule par molécule. À l'inverse de l'approche dite « descendante ». En effet, l'assemblage et la position des atomes et des molécules se font de manière précise afin de permettre l'élaboration de matériaux fonctionnels. La figure I.2 représente un schéma récapitulatif de ces deux approches opposées) :

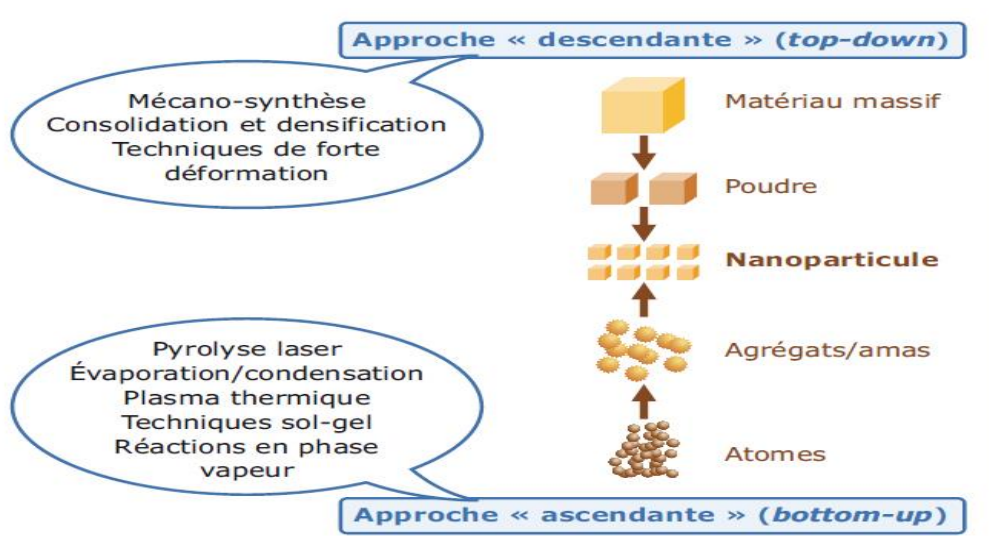


Figure I.2. Procédés de fabrication de nanomatériaux

Le passage de la matière à des dimensions nanométriques fait apparaître des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique, notamment en terme de résistance mécanique, de réactivité chimique, de conductivité électrique et de fluorescence. Les nanotechnologies conduisent donc à l'élaboration de matériaux (dont les dimensions sont comprises entre 1 et 1 000 nanomètres) dont les propriétés fondamentales (chimiques, mécaniques, optiques, biologiques, etc.) peuvent être modifiées. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones... etc. Du fait de leurs propriétés variées, les nanomatériaux recèlent de potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives.

I.3. Couches minces

I.3.1. Définition

Une couche mince est un liquide ou un solide tel que l'une de ses dimensions linéaires (L'épaisseur) est très petite par rapport aux deux autres dimensions. Habituellement, on classe les couches minces (arbitrairement) dans :

Couche épaisse ($D > 1$ micromètre)

Couche mince ($D < 1$ micromètre).

D : épaisseur du film

Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des Matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces ; métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

Les couches minces sont principalement utilisées :

- Dans la fabrication de composants électroniques tels des cellules photovoltaïque en raison de leurs propriétés isolantes ou conductrices ;
- Pour la protection d'objets afin d'améliorer les propriétés mécaniques, de résistance à l'usure, à la corrosion ou en servant de barrière thermique. Il s'agit, par exemple, du chromage.

➤ Pour modifier les propriétés optiques d'objets. En particulier, citons les revêtements Décoratifs (exemple de la dorure) ou modifiant le pouvoir réflecteur de surfaces (verres antireflets ou miroirs).

I.3.2. Étapes typiques dans la fabrication des couches minces

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

1. Synthèse ou création de la ou des espèces (particules) à déposer.
2. Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
3. Condensation des particules et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposer selon le processus suivi.

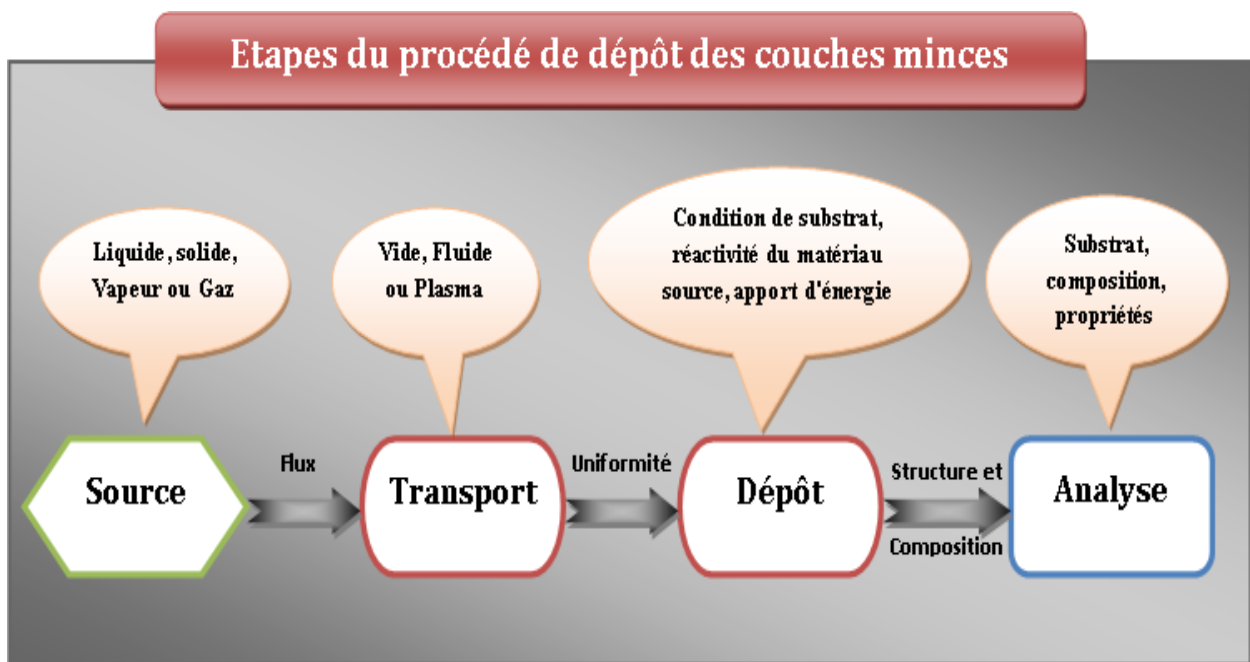
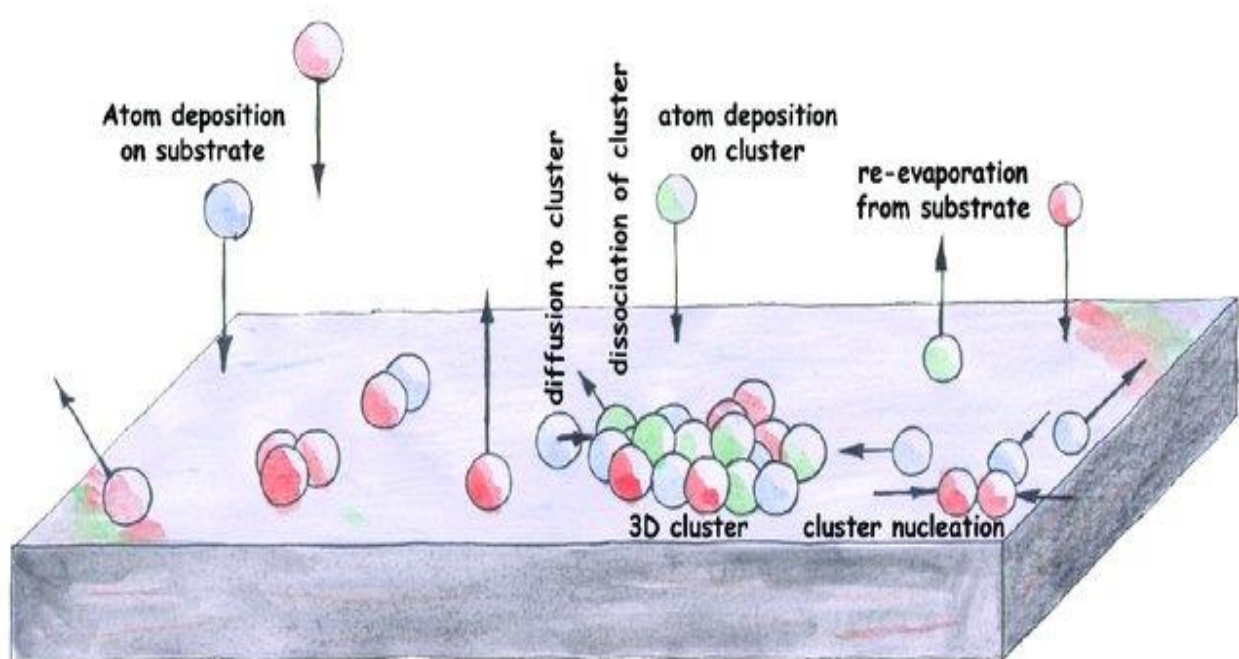


Figure I.3. Etapes du procédé de dépôt des couches minces

I.3.3. Mécanismes de croissance des couches minces ; nucléation–croissance

Les atomes incidents se déposent à la surface du substrat. Ces adatoms étant thermodynamiquement instables à la surface, certains seront ré-éaporés, d'autres éjectés par rétro-pulvérisation, par contre ceux qui se lient faiblement en transférant leurs énergies cinétiques au réseau du substrat, vont diffuser et sont piégés sur d'autres atomes incidents adsorbés pour former des clusters appelés également nuclei (figure I.4). Ensuite, ces clusters s'associent à d'autres clusters pour créer des îlots. En retour, ces îlots vont s'accroître et coalescer pour s'étendre sur toute la surface du substrat.



re famille[14].. Mécanismes de formation de couches minces : nucléation.

I.3.4. Procédés de synthèse des couches minces

Les techniques de déposition des couches minces se répartissent en deux grandes catégories basées sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt :

Procédés par voie physique : Les méthodes physiques consistent à élaborer le matériau par extraction de la matière. Les procédés sont faciles à contrôler et les couches obtenues sont denses. Parmi ces méthodes on peut citer :

- Dépôt physique en vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition).
- L'épitaxie par jet moléculaire "MBE".
- L'ablation laser.
- Pulvérisation Cathodique

Procédés par voie chimique : Les méthodes chimiques consistent à élaborer la matière par réaction chimique, ou décomposition de molécules. Parmi ces méthodes on peut citer :

- Méthodes de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition)
- Méthodes de dépôt en solution : Dépôt par spray pyrolyse, électrodéposition, et la technique **sol-gel**

La technique sol-gel, que nous allons utiliser dans notre travail présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre et d'être peu coûteuse. Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel)

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.

I.4. La technique Sol – Gel

I.4.1. Introduction :

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

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.

Ce procédé permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, la catalyse, les biomatériaux, et les senseurs (détection) [3-9]. Elle présente, en outre, l'avantage de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [3-9].

I.4.2. Principes physico-chimiques :

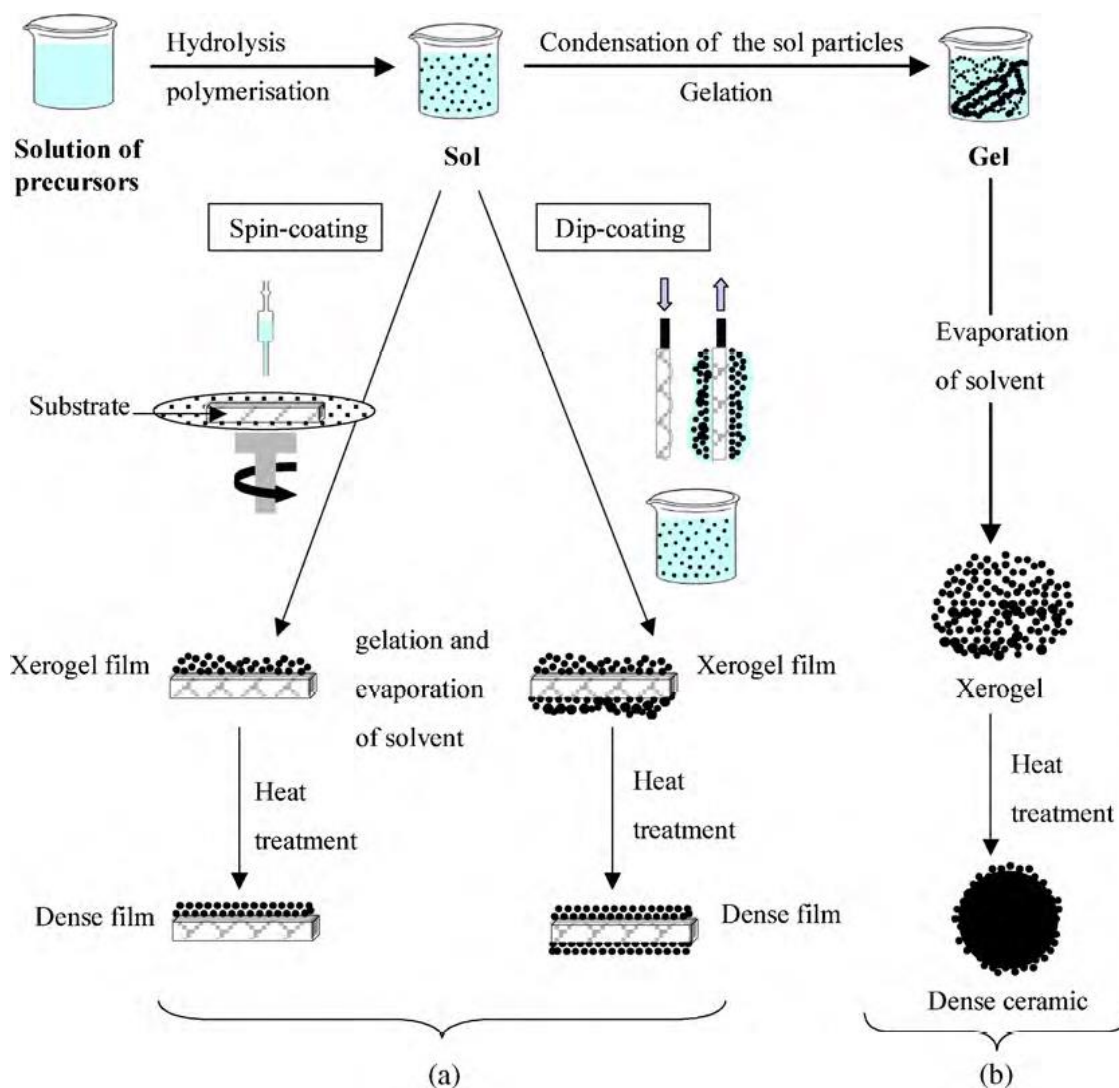
Le procédé sol-gel est un processus de polymérisation analogue à la polymérisation organique. En partant de précurseurs moléculaires en solution, on aboutit à un réseau d'oxyde via des réactions d'hydrolyse-condensation. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé « sol-gel ». Ces réactions s'effectuent en majorité à température ambiante ou modérée.

A cette étape, il convient de définir les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel :

- Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) au sein d'un liquide. Ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension et sont principalement soumis aux forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques.
- Un gel correspond à un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « gel colloïdal » tandis que s'il est constitué de macromolécules, on parle de « gel polymérique»[16].

I.4.3. Les précurseurs

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R un groupement organique alkyle de formule $(-C_nH_{2n+1})$. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. C'est l'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs qui conduisent à un réseau solide tridimensionnel interconnecté et stable. Le système est alors dans l'état gel. En fonction du type de précurseur on distingue deux familles de gels : les gels colloïdaux et les gels polymériques [17].



I.4.4. Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel :

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes [18-20] :

-L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.

-La polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

Afin d'obtenir une vitesse de réaction appropriée, on ajoute à la formulation un catalyseur ou, au contraire, un inhibiteur de réaction.

I.4.4.1. L'hydrolyse : Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH :



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand –OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation.

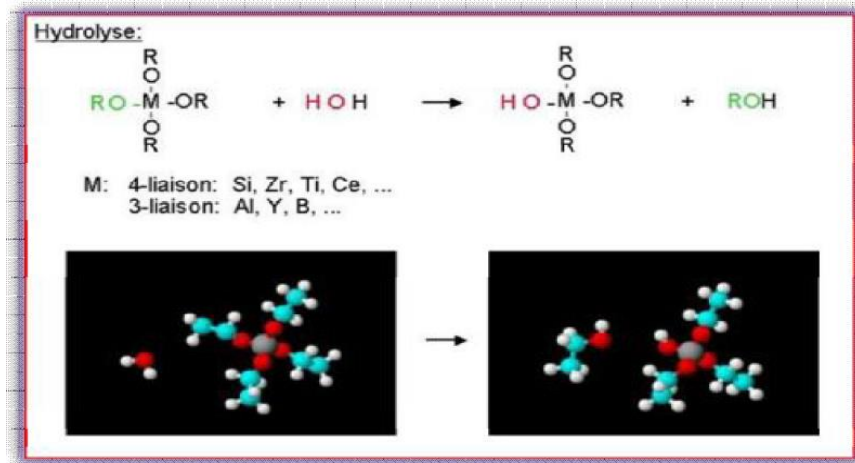


Figure I.2: processus d'hydrolyse

I.4.4.2. La polycondensation :

Les groupements (HO-M (-OR)_{n-1}) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 2), soit avec une molécule de l'alcoxyde M(-OR) en donnant une molécule d'alcool (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 réagit[21].

Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :

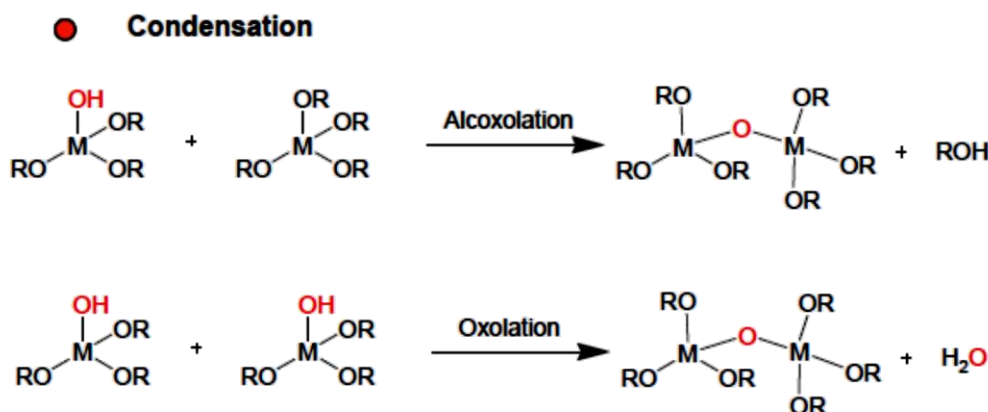


Figure I.3: processus de condensation

I.4.5. La transition sol-gel :

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croit avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. (figure I.4). A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé [21].

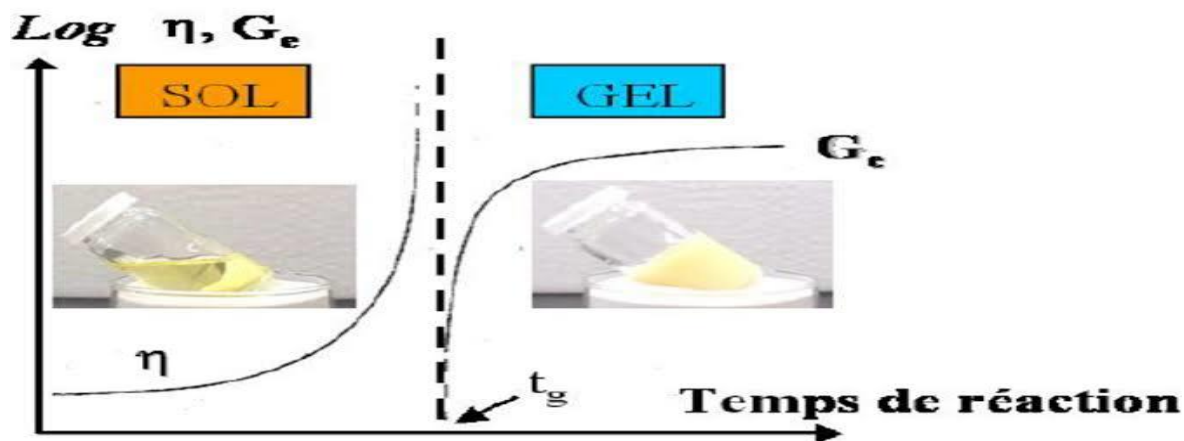


Figure I.4. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte.

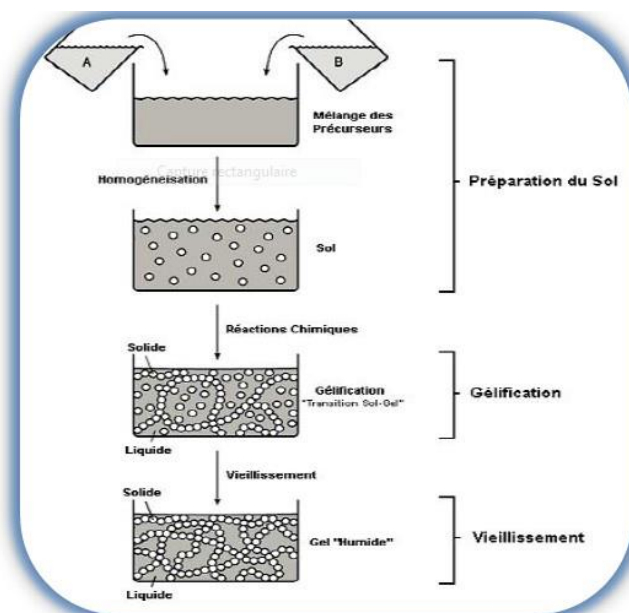


Figure I.5. Description schématique du processus de polymérisation sol-gel.

I.4.6. Paramètres influençant la cinétique des réactions :

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. 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. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs [22-23].

I.4.6.1. La température :

c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence 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.4.6.2. Le choix de précurseur 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.4.6.3. Le solvant :

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc 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 susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

I.4.6.4. Le PH du sol (choix du catalyseur) :

Étant donnés les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va 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)

En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.

I.4.7. Traitement Thermique ; séchage ; recuit

L'étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de matériaux de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleures structures possibles [24].

Le séchage 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.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- ✓ Le gel peut être séché dans des conditions douces . Il durcit en se compactant : c'est un **xérogel** (formation des verres et céramiques denses).
- ✓ Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est un **aérogel**.
- ✓ Lorsque l'on n'en est encore qu'à l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface pour former des films de xérogels en couches minces (par exemples les techniques de spin-coating ou dip-coating) .

Le recuit ou traitement thermique, 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. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C.

I.4.8. Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel :

Le procédé sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres), où Les principales techniques de dépôt : spin-coating et dip-coating permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée.

I.4.8.1. Spin-Coating ou centrifugation :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm² mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases (figure I.6):

- a) Le dépôt de la solution.

b) Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.

c) La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.

d) L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

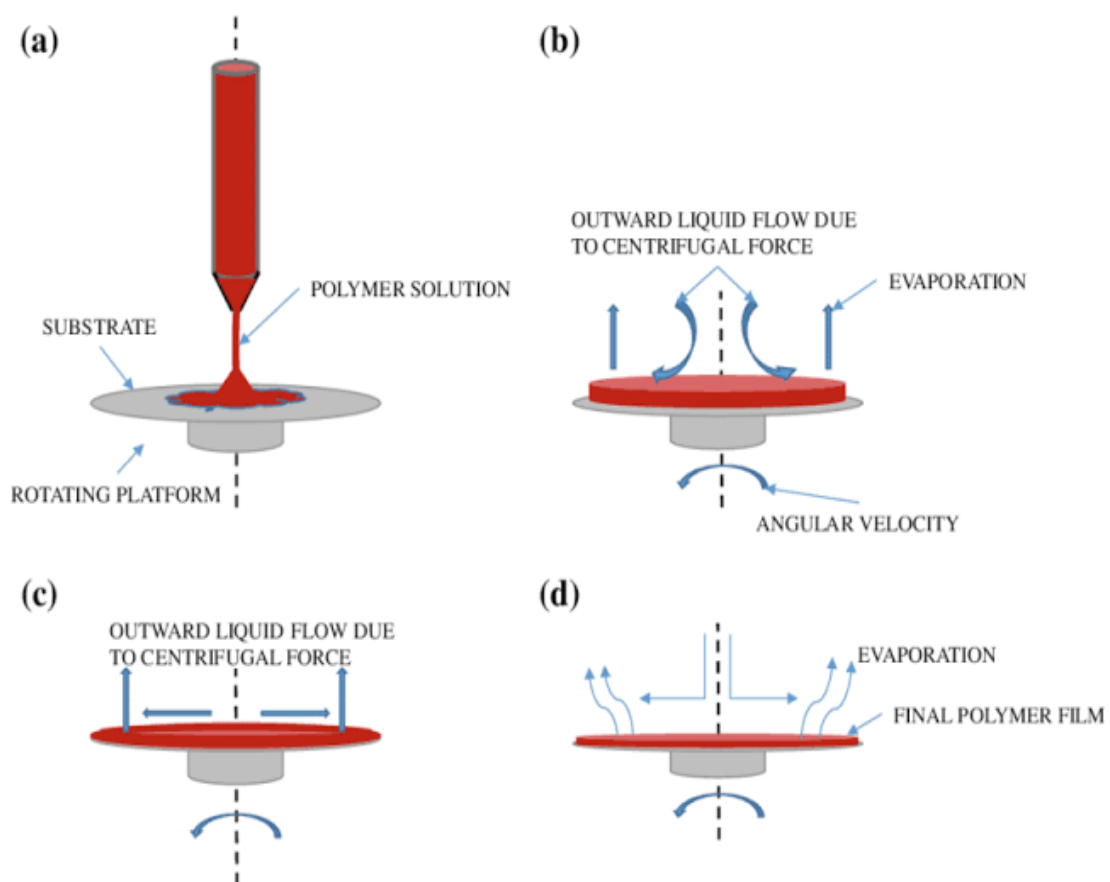


Figure I.6. Schéma illustratif du dépôt par spin coating.

I.4.8.2. dépôt par dip -coating ou trempage tirage :

Cette technique est convenable pour les dépôts réalisés sur des substrats présentant une symétrie de translation. Le principe consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. Les trois étapes de cette technique: Le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant sont présentées dans la figure I.7

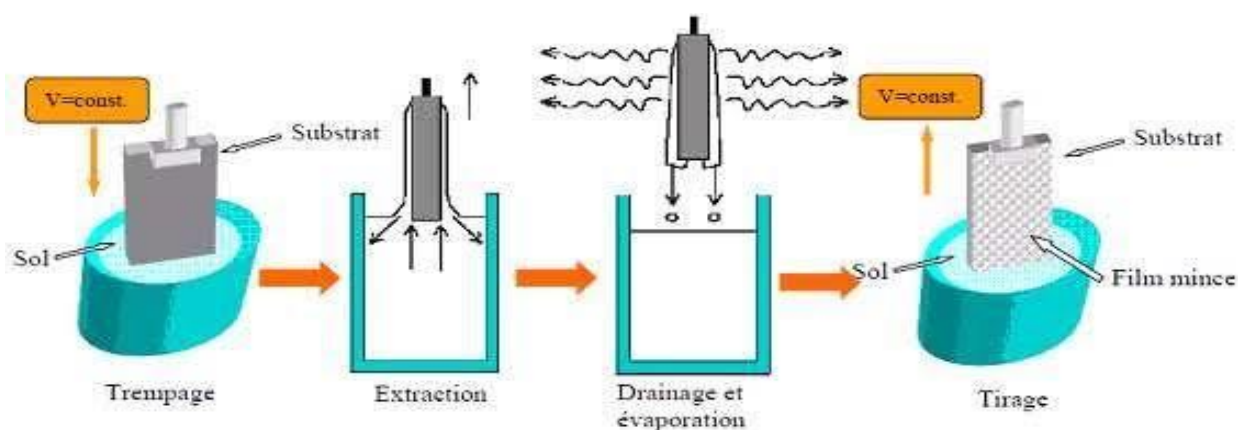


Figure I.7. Schéma illustratif du dépôt par dip coating.

I.4.9. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

Les avantages du procédé sol-gel

- ✓ Faible température : Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux sur des supports sensibles à la chaleur.
- ✓ mise en oeuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées
- ✓ des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- ✓ grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

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.
- ✓ une faible épaisseur des couches.

I.4.10.Applications

En termes d'applications, les produits obtenus par sol-gel sont nombreux. Les applications les plus développées sont les revêtements et les films, utilisés dans les domaines de l'électronique, l'optique, la cosmétique ou le médical. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, des composés pouvant être des capacités, des détecteurs Infra Rouge dans l'électronique ; des guides d'ondes ou des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique. Des revêtements anti-reflet sont utilisés dans l'automobile ou le bâtiment. L'utilisation de revêtements décoratifs et protecteurs ont ainsi été développés, entre autre, pour le verre et le métal. Des poudres composites ont été brevetées pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou des applications biomédicales (dentaires). Les applications en cosmétique sont focalisées sur les crèmes solaires et lotions qui incorporent des absorbants UV.

I.5. L'oxyde de zinc (ZnO) :

I.5.1. Introduction

Les oxydes métalliques constituent une classe importante de matériaux du point de vue scientifique et technologique. Ils ont trouvé d'énormes applications intéressantes dans différents domaines technologiques.

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène. Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : CuO, ZnO, SnO₂, TiO₂, SiO₂, et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO₃, CaTiO₃, Mg₂SiO₄. La plupart des oxydes métalliques sont des semi-conducteurs à grand gap, dont leurs propriétés sont liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico- chimiques bien déterminées.

Le ZnO est l'un des oxydes métalliques les plus importants qui ont été largement étudiés. Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications. Depuis environ 1990, une augmentation considérable du nombre de publications sur le ZnO a été remarqué (Fig.1.1) et des revues plus récentes sur le ZnO ont été publiées.

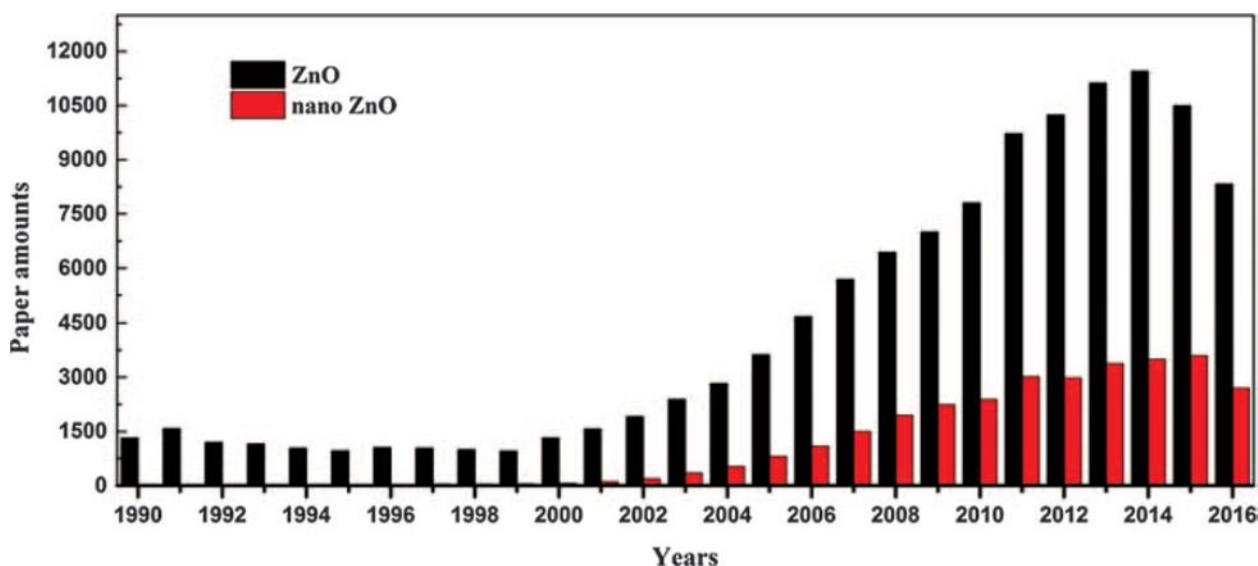


Figure I.6. Statistiques sur les articles publiés sur le ZnO de 1990 à 2016 [25].

I.5.2. Propriétés générales de l'oxyde de zinc (ZnO).

L'oxyde de Zinc est un composé inorganique de formule ZnO, constitué d'atome de zinc et d'atome d'oxygène. Il existe sous forme naturelle, dans la couche terrestre sous la forme de Zincite minérale, contenant, en général, une certaine quantité de manganèse et d'autres éléments dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie [26]. (couleur rouge ou orange à cause des impuretés de manganèse Mn), mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive de couleur blanche (figure I.7.).

Le ZnO est presque insoluble dans l'eau et l'alcool, mais soluble dans des acides, ZnO se décompose en vapeur de Zinc et d'oxygène autour de 1975°C, ce qui reflète sa considérable stabilité, de densité 5.67 g/cm³, de masse molaire 81.37g/mol, de température d'ébullition 2360°C [25]

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur la terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. Haute transparence dans le visible et proche de l'infra-rouge. Possibilité de préparer des films minces avec hautes concentrations des dopants : densité des électrons $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et basse résistivité $< 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Possibilité de préparer des films minces de TCO sur une large surface $> 1 \text{ m}^2$ par différentes méthodes d'élaboration [27].

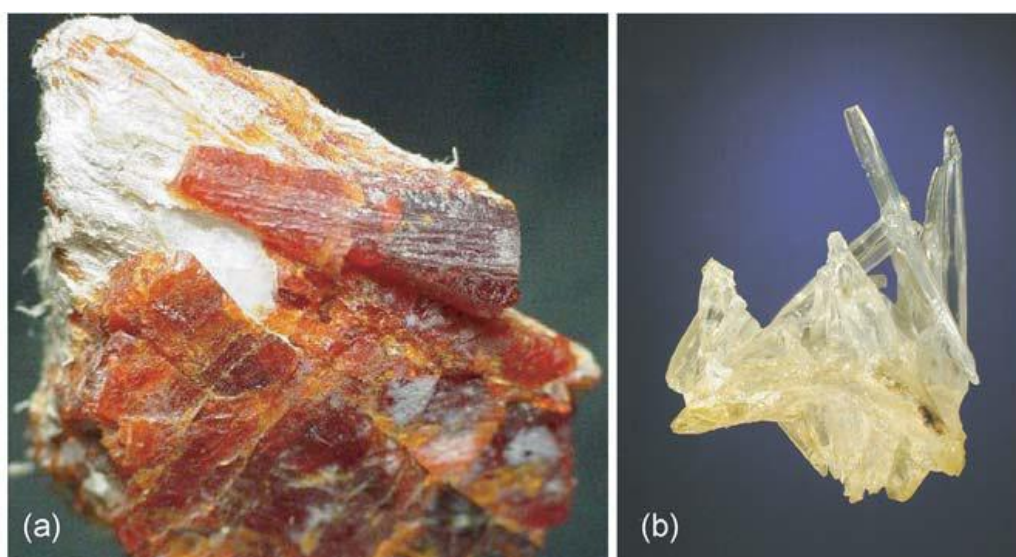


Figure I.7. Crystal de zincite de couleur orange (a), cristal de l'oxyde de zinc synthétisé (b) [27].

I.5.3. Propriétés structurales de l'oxyde de zinc (ZnO)

La structure la plus stable et commune sous les conditions atmosphériques normales (température et pression ambiante) est wurtzite du ZnO et sous forme d'un réseau hexagonale, appartenant au groupe d'espace $P6_3mc$. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction $[0002]$ appelé également l'axe c . Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 3.2496 \text{ \AA}$, $c = 5.2042 \text{ \AA}$ et $\beta = 120$ [1,28-29]. avec un rapport de $c/a=1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a=1.633$). Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 (figure I.8).

Suivant les rayons ioniques de Zn^{+2} (0.06nm) et de O^{-2} (0.138nm), on peut dire que la structure de ZnO est relativement ouverte, dont les atomes de Zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [30-31], laissant des espaces vides de rayon 0.95 \AA . Il est possible que, dans

certaines conditions, des atomes d'origine en excès puissent se loger en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde comme la luminescence, photoconductivité, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du matériau.

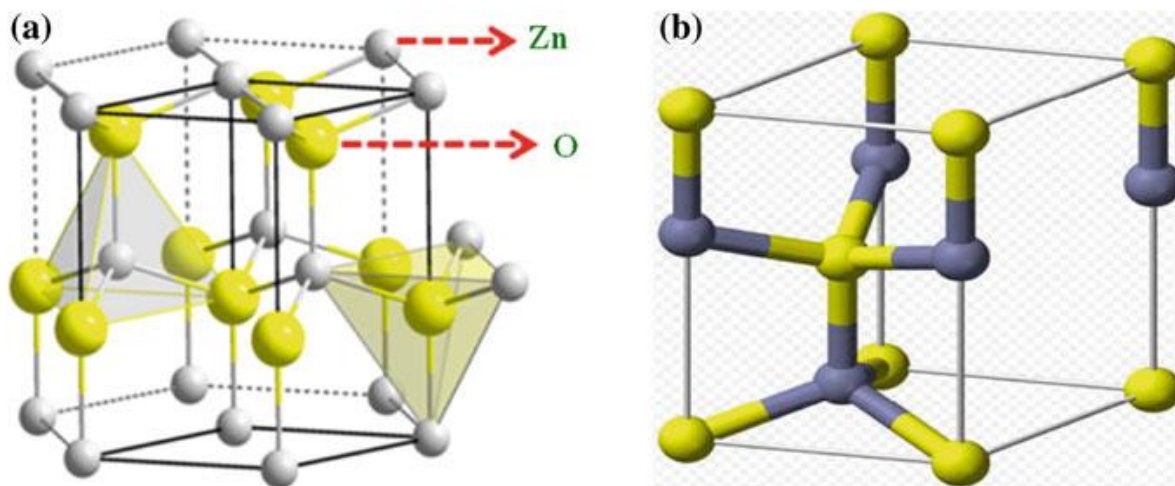
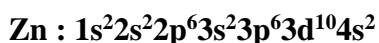
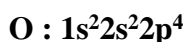


Figure I.8. Structure cristalline wurtzite de ZnO montrant la coordination tétraédrique des atomes de Zn et O [32].

I.5.4. Propriétés électroniques et optiques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3.37 eV à température ambiante [33]. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Les configurations électroniques de l'oxygène et du zinc sont :



La structure de bande de ZnO est liée d'une part à sa structure cristallographique et d'autre part aux configurations électroniques de l'oxygène et du zinc, où les états 2p de l'oxygène forment la BV et les états 4s du zinc constituent la BC du semi-conducteur de ZnO. La séparation de ces deux bandes est illustrée par la figure I.9 (représente la structure de bande du ZnO non dopé). Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct (caractéristique de l'existence d'une énergie minimale dans la BC et une énergie maximale dans la BV). La valeur de cette bande interdite est d'environ 3.37 eV, correspondant à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet d'environ 380 nm. Ce matériau est susceptible de laisser passer la lumière visible supérieure à 90 % du fait de son grand gap (figure I.10)

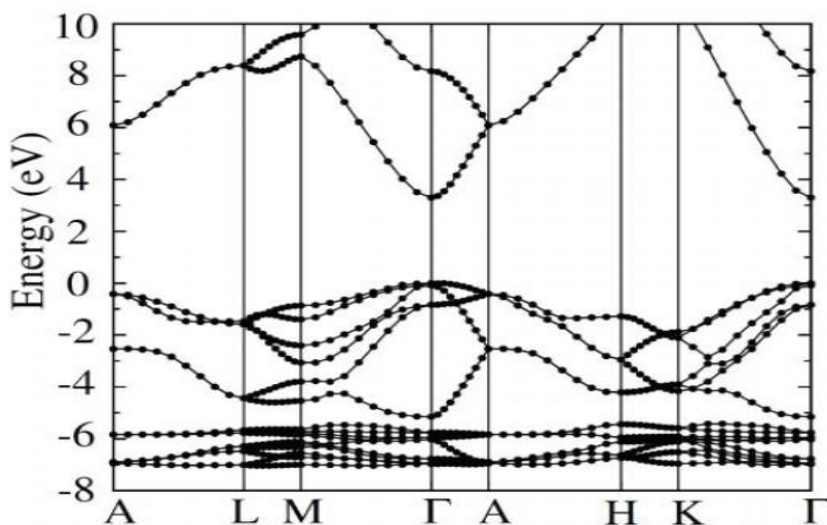


Figure I.9. Structure de bande de ZnO [34].

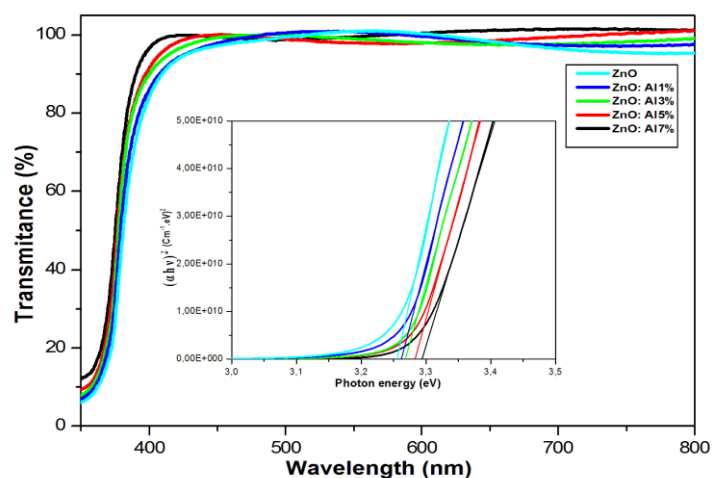


Figure I.10. Transmittance des films minces du ZnO [35].

Une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ces deux particules sont liées par l'interaction de coulomb en formant une seule quasi-particule appelée l'exciton, d'une énergie estimée à 60 meV [33], cette énergie de liaison est supérieure à l'énergie thermique à 300 K qui est d'environ 25 meV, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement. Cette caractéristique de ZnO est très importante en optique puisqu'un électron dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter en émettant un photon UV, c'est ce qu'on appelle la

photoluminescence. Toutes ces propriétés lui permettent d'être un concurrent direct de quelques semiconducteurs (figure I.11) comme le nitrure de gallium (GaN), connu comme un matériau très utilisé dans de nombreuses applications de micro et optoélectronique, et qui possède de nombreuses propriétés structurales et optoélectroniques similaires à celles du ZnO [36].

Suivant la technique et les paramètres de synthèse, certains défauts et impuretés seront existés dans le matériau (figure I.12). Ces défauts ont un effet très important sur les propriétés des matériaux. Ils peuvent introduire des niveaux d'énergies supplémentaires dans la bande interdites (donneurs où accepteurs). Pour le ZnO, on distingue deux types de défauts (figures I.13 et I.14). Les défauts dits "profonds", dont les niveaux énergétiques sont implantés à quelques centaines de meV ou quelques eV des bandes de valence et de conduction, ces défauts sont défauts intrinsèques dans le film de ZnO, tels que les lacunes d'oxygène et de zinc, oxygène et zinc interstitiels et les antisites (Zn_O , O_{Zn}), donneront une luminescence dans le visible, et des défauts dit "peu profonds" situés eux à quelques dizaines de meV de ces mêmes bandes. Ces derniers défauts sont des défauts "dopants" [24, 37].

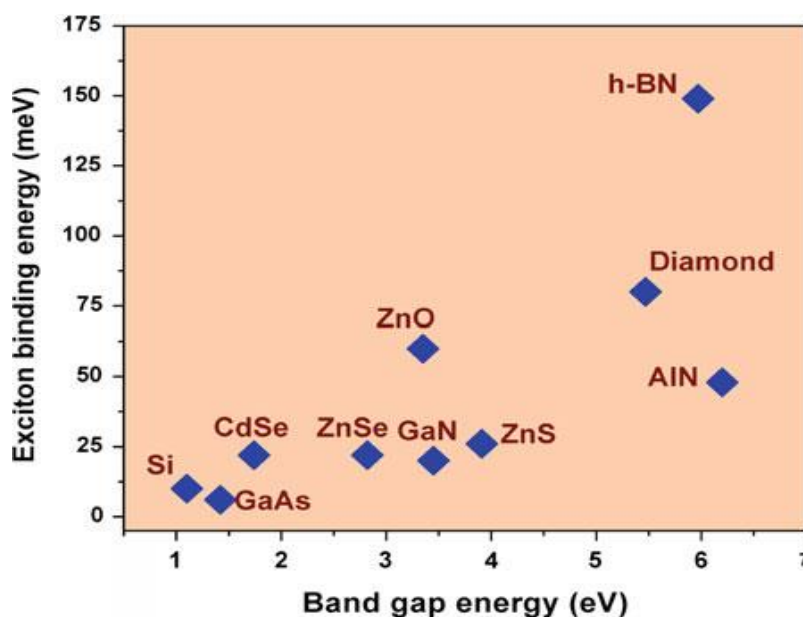


Figure I.11. L'énergie de liaison excitonique en fonction de l'énergie de la bande interdite pour quelques semiconducteurs [38].

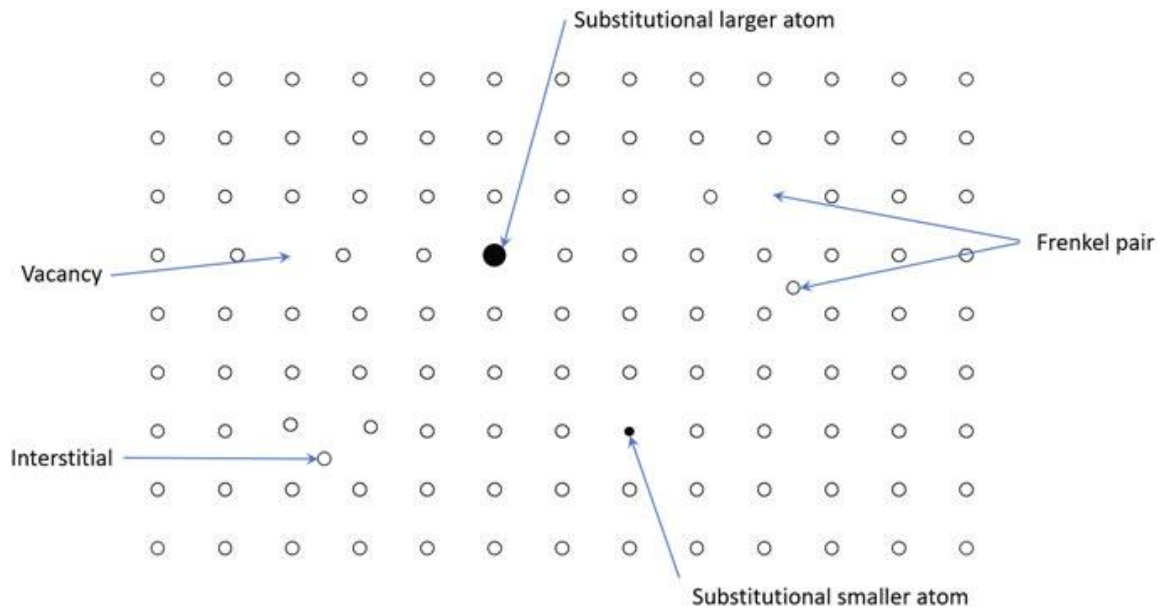


Figure I.12. Les différents défauts dans les cristaux [39].

Le ZnO dopé par quelques éléments comme l'aluminium [35] entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide) qui sont des 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 par un métal.

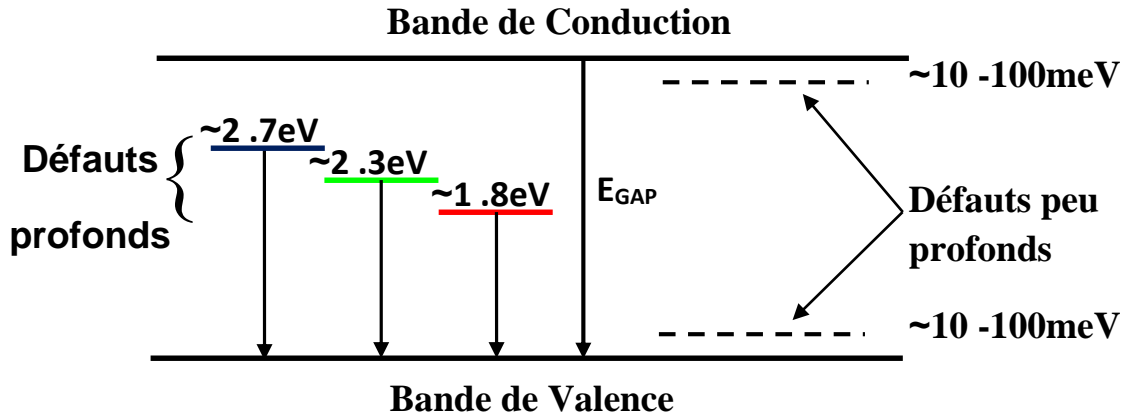


Fig. I.13 : Implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds [24].

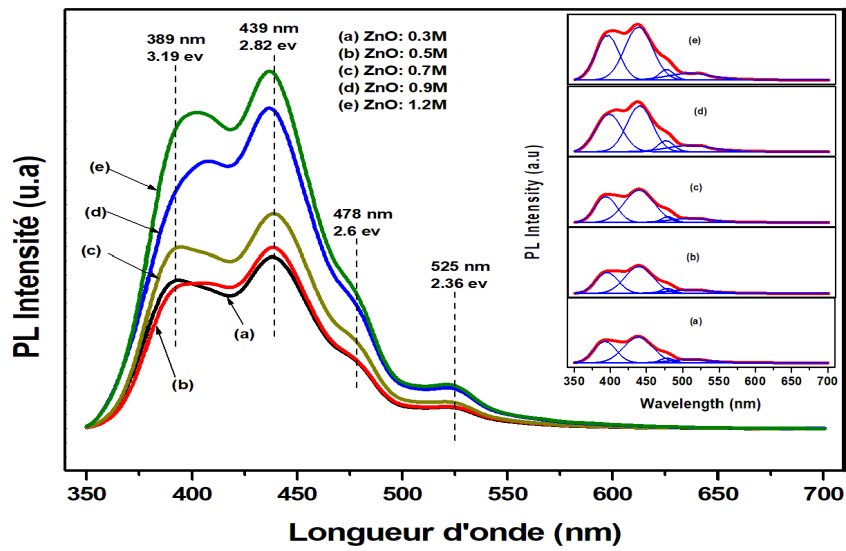


Figure I.14. Spectres de Photoluminescence à température ambiante des films minces de ZnO de différentes concentrations de précurseur [37].

I.5.5. Paramètres de déposition 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) par la technique sol-gel est une étape très importante et délicate. Les principales étapes de la préparation de films minces par le procédé sol-gel sont : préparation de la solution de précurseur, déposition 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'additif. - 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[11,18-24].

I.5.5.1. Précurseurs

- ✓ Nitrate $Zn(NO_3)_2$
- ✓ Chlorure ($ZnCl_2$)
- ✓ Perchlorate $Zn(ClO_4)_2$
- ✓ Acétylacétonate $Zn(acac)_2 = Zn(CH_3COCHCOCH_3)_2$
- ✓ Alkoxides $Zn(OR)_n$ comme zinc éthoxide $Zn(OC_2H_5)_2$, zinc i-propoxide $Zn(OC_3H_7)_2$
- ✓ Acétate de Zinc $Zn(CH_3COO)_2$, le plus souvent utilisé est l'acétate de zinc – dihydrate $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$

I.5.5.2. Solvant :

Nous rappelons que les alcools à faible nombre de carbone, jusqu'à quatre, sont des solvants les plus utilisés comme : le méthanol, le 1-propanol, l'éthanol le 2-propanol, Les deux derniers sont le plus largement utilisé.

I.5.5.3. Additifs :

Les additifs sont des composés chimiques présentant au moins un groupe fonctionnel, ce qui permet à de jouer plusieurs rôles. Ils agissent comme de base ou un acide et / ou un agent chélatant. Des hydroxydes de métaux alcalins, les acides carboxyliques, les alcanolamines, les alkylamines, l'acétylacétone et les polyalcools sont des additifs qui Ils peuvent faciliter la dissolution du sel de zinc dans certains milieux alcooliques. Par exemple, ZAD a une solubilité limitée dans des alcools comme l'éthanol et le 2-propanol en l'absence d'autres agents ou chauffage.

Les agents, comme (mono- à tri- éthanolamines) ou acide lactique aident dans la dissolution complète et la formation d'un sol stable, en plus, les additifs jouent le rôle de stabilisation de l'hydrolyse et condensation des alkoxides et évitent la précipitation rapide de hydroxyde de zinc.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des paramètres affectant les mécanismes de croissance et les différentes propriétés des couches minces de ZnO. L'influence de l'éthanol (EtOH) et du 1-propanol (1-PrOH) utilisés comme solvants pour des couches minces de ZnO synthèse par le procédé sol-gel a été étudiée [40], L'orientation préférentielle des films et la bonne absorption optique ont été obtenus avec le 1-PrOH comme un solvant utilisé dans les solutions. J.G. Quiñones-Galván et al [41] , étudient les propriétés des couches minces de ZnO en fonction de la nature de précurseur. Ont été trouvé que les propriétés structurales telles que la taille des cristallites, la taille de grains et la morphologie de surface, ainsi que les propriétés optiques telles que le gap et la transmittance dépendent de la nature de précurseur. Les auteurs du travail [42], ont comparé l'effet de la diéthanolamine (DEA), la diéthylènetriamine (DEA), monoéthanolamine (MEA) et l'acétylacétone sur l'orientation préférentielle suivant l'axe C, en utilisant l'éthanol comme solvant. Les points d'ébullition de ces additifs sont 271 C° pour DEA, 207,1 C° pour diéthylènetriamine, 171,1C° pour MEA et 140 C° pour acétylacétone. Les auteurs ont constaté que les films préparés à partir d'acétylacétone, et de MEA, sont très orienté suivant l'axe c en contraste avec les autres films de DEA et de diéthylènetriamine.

L'épaisseur est également un paramètre, qui a un important rôle sur le degré d'orientation cristalline. Il est étroitement apparenté à d'autres paramètres. Ainsi, il augmente lorsque le nombre de coating et la concentration de précurseur augmentent, et il diminue lorsque la vitesse de spin-coating et le recuit augmentent. Elle augmente également de façon presque linéaire avec la vitesse de retrait dans le cas de dip-coating. L'effet de l'épaisseur des couches minces de ZnO sol gel a été étudié par plusieurs auteurs, par exemples dans les travaux de L. Xu et al, M. Sharma et al [43-44], une transition de mode de croissance des grains de vertical vers latéral est observée lorsque l'épaisseur augmente. La qualité structurale, l'indice de réfraction et l'intensité d'émission ultraviolette sont amélioré, la transmittance et la résistivité diminuent avec l'épaisseur.

I.5.6. Quelques applications de films minces de l'oxyde de zinc :

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, 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. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [45-50].

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des concepts sur les matériaux en couches minces, leurs propriétés et leurs techniques d'élaborations. Nous avons détaillé la technique Sol Gel, c'est la méthode la plus utilisée ainsi les différentes conditions d'élaboration. ensuite Nous avons montré que l'oxyde de zinc sous forme des couches minces a des propriétés très intéressantes, tel que propriétés structurales, électriques, optiques....etc, avait une multitude d'application : cellules solaires, systèmes de détection, les diodes luminescentes...etc.

Chapitre II :

Synthèse et Techniques de Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc

II.1. Introduction

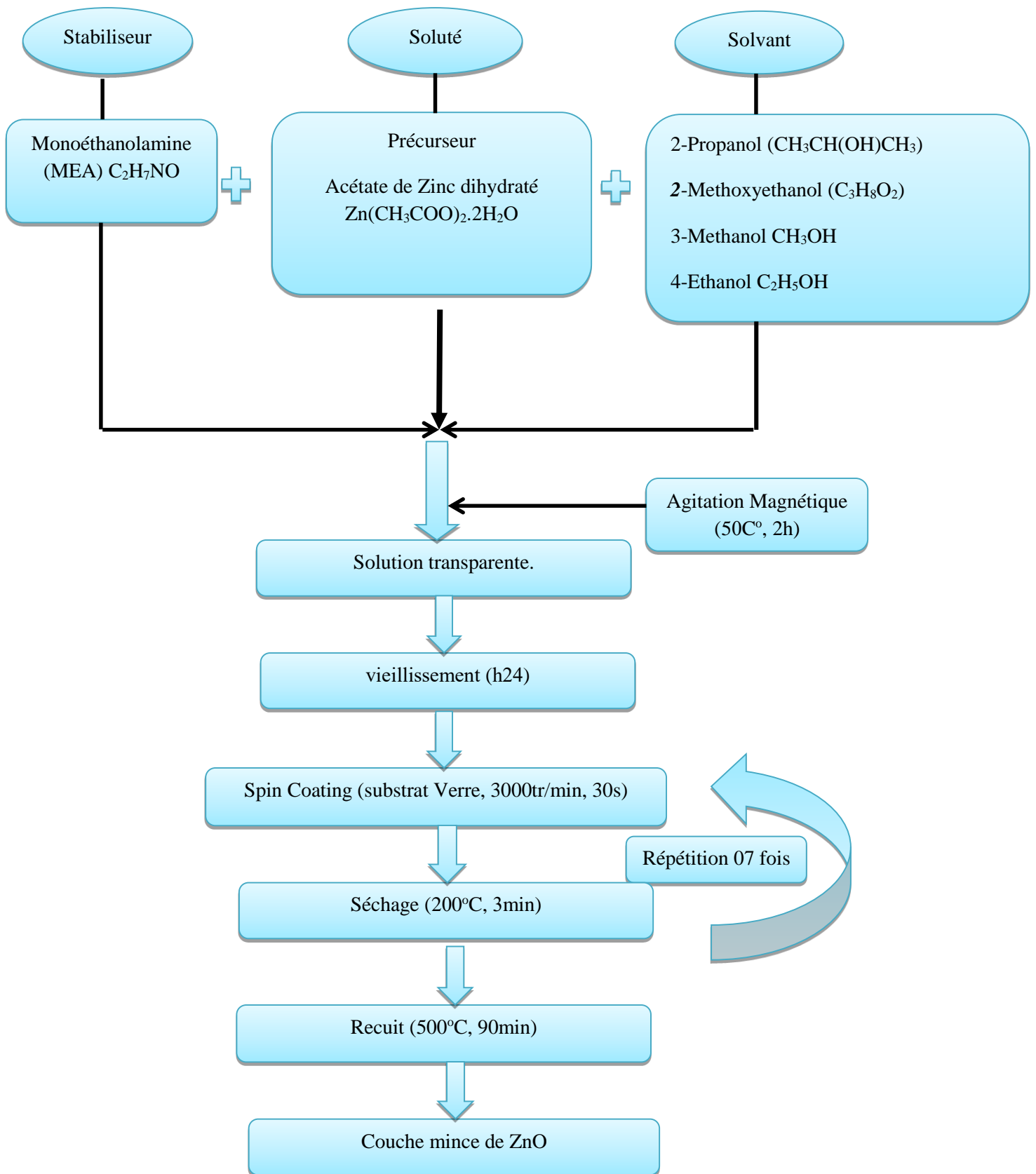
Dans ce chapitre, nous décrivons les étapes nécessaires pour l'élaboration des films minces d'oxyde de zinc par la voie sol-gel (préparation des différentes solutions, préparation des substrats, dépositions des couches minces, et finalement le recuit). Nous exposerons quelques techniques de caractérisation des couches minces telles que la diffraction de rayons X (DRX), Le microscopie électronique à balayage (MEB) pour étudier les propriétés structurales et morphologiques 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".

On a utilisé la méthode sol-gel spin coating comme on a vu dans le chapitre précédent, pour élaborer nos couches minces d'oxyde de zinc. Cette technique est utilisé principalement pour déposer la plus part des couches minces d'oxydes métalliques comme le ZnO. Elle permet d'obtenir des films de grandes pureté et homogénéité à compositions variées en vue d'applications dans différents domaines.

II.2.1 Différentes étapes de préparation : La figure II.1 représente de façon schématique les étapes de préparation d'une couche mince d'oxyde de zinc par le procédé sol gel spin-coating, cette technique comprend plusieurs étapes :

- ✓ Préparation chimique de la solution pour obtenir la solution (Sol).
- ✓ Préparation des substrats
- ✓ Déposition de solution sur le substrat dans le quel mené avec une grande vitesse de rotation.



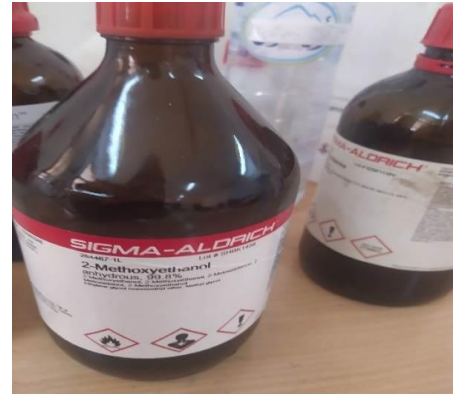
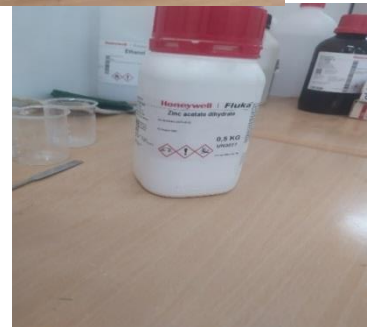
Figurer II.1 : Procédure de préparation des couches minces d'Oxyde de Zinc (ZnO).

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

Nous rappelons certaines propriétés chimiques et physiques de différents produits chimiques utilisés pour préparer les solutions :

A) Acétate de Zinc dihydraté : comme un précurseur.

- ✓ Formule: $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$.
- ✓ Forme et Couleur : Solide, Blanc
- ✓ Point de fusion: 237 °C.
- ✓ Masse molaire: 219,49 g/mol.
- ✓ Densité à 20 °C: 1,74 g/cm³.
- ✓ Solubilité dans l'eau à 20 °C: 430 g/l.



B) Isopropanol (2-Propanol) : Alcool comme un solvant.

- ✓ Formule : $CH_3CH(OH)CH_3$.
- ✓ Forme et Couleur : Liquide, Incolore.
- ✓ Masse molaire : 60,1 g/mol.
- ✓ Densité : 0,786g/cm³.
- ✓ Point d'ébullition : 82,2 °C.



C) Méthanol : alcool comme un solvant.

- ✓ Formule : CH_3OH
- ✓ Forme et Couleur : Liquide, Incolore.
- ✓ Masse molaire : 32,04 g/mol
- ✓ Densité : 0,79 g/ cm³.
- ✓ Point d'ébullition : 65°C



D) 2-méthoxyéthanol : comme un solvant.

- ✓ Formule : $(CH_3OCH_2CH_2OH)$
- ✓ Forme et Couleur : Liquide, Incolore.
- ✓ Masse molaire : 76,09 g/mol.
- ✓ Densité : 0,965 g/ cm³.

- ✓ Point d'ébullition : 124°C.

E) Ethanol : alcool comme un solvant.

Formule : C_2H_5OH

Forme et Couleur : Liquide, Incolore.

Masse molaire : 46.08 g/mol

Densité : 0.789 g/cm³.

Point d'ébullition : 78.3 °C



f) Monoéthanolamine (MEA) : comme un stabiliseur ou additif.

- ✓ Formule : $NH_2CH_2CH_2OH$.
- ✓ Forme et Couleur: Liquide, Incolore à jaune.
- ✓ Masse molaire : 61,08 g/mol.
- ✓ Densité : 1,01 g/cm³.
- ✓ Point d'ébullition : 170 °C



II.2.3. Préparation des solutions :

Pour élaborer les couches minces de ZnO, des solutions de molarité 0.6 mol/l ont été préparée par la dissolution des masses de 1.9754g d'acétate de zinc dihydraté dans des différents solvants. Après agitation magnétique pendant 15min à $T=50\text{ °C}$, les solutions sont devenue blanches. L'ajout goutte à goutte du monoéthanolamine (MEA), avec une proportion molaire ($n_{MEA} / n_{ac\text{ étate}} = 1$), augmente la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et conduit à des solutions transparentes, de volume totale est égal 15 ml pour chacune solution. Les solutions sont ensuite portées sous agitation magnétique à 50 °C pendant 2h, dont les solutions sont devenues claires, homogènes et transparentes. Le vieillissement des solutions a fait à température ambiante pendant 24h.

Pour étudier l'effet du solvant, nous avons préparé quatre solutions de différents solvants :

- ✓ **Isopropanol (2-Propanol)**
- ✓ **Méthanol**
- ✓ **Ethanol**
- ✓ **2-méthoxyéthanol**



Figure II.2. Etapes de préparation des solutions

II.2.4. Préparation des substrats

II.2.4.1. Choix des substrats : le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Nous avons utilisé des substrats en verre (figure II.3) pour déposer les couches minces d'oxyde de Zinc. Ce choix nous permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des couches. Leurs nettoyage est donc une étape très importante, car cette étape détermine la qualité d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées, ainsi que l'uniformité de leurs épaisseurs. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de poussières et de rayures.

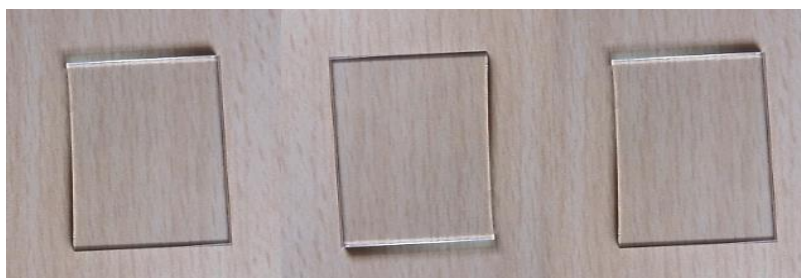


Figure II.3. Substrats en verre

II.2.4.2. Nettoyage des substrats : Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant : nettoyage au [bain à ultrasons](#) (figure II.4) pendant dix minutes dans un bécher rempli d'HCl d'élué, puis d'acétone, puis d'éthanol et ensuite rincés à l'eau distillée. Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de la poussière.



Figure II.4. Etapes de nettoyage des substrats au [bain à ultrasons](#)

II.2.5. Dépôt des couches minces par la technique spin coating : Le dépôt s'effectue à l'aide d'un montage de spin-coater (figure II.5). Cette méthode consiste à déposer les précurseurs en solution sur un substrat bien nettoyé à l'aide d'une micro-pipette. Le substrat est fixé sur un plateau tournant. La deuxième étape consiste en la mise en rotation et l'accélération du substrat, couvert de solution, jusqu'à la vitesse de rotation désirée. Cette étape permet à la solution de se répartir "uniformément" sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. Toutes les couches ont été synthétisées dans les mêmes conditions (figure II.1)

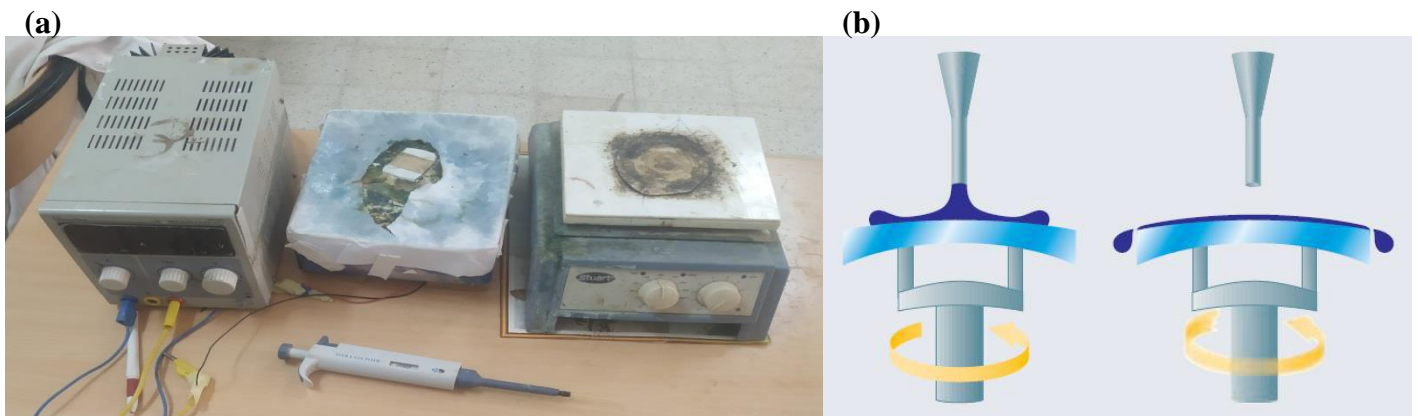


Figure II.5 : Photographie du montage expérimental du Spin-Coating utilisé (a), schéma illustratif du dépôt par spin-coating (b).

II.2.6. Recuit des couches minces : Le traitement thermique opéré après l'élaboration des couches minces permet d'éliminer les résidus organiques des précurseurs utilisés dans la solution, et permet également 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 90 minutes. En fin, les échantillons

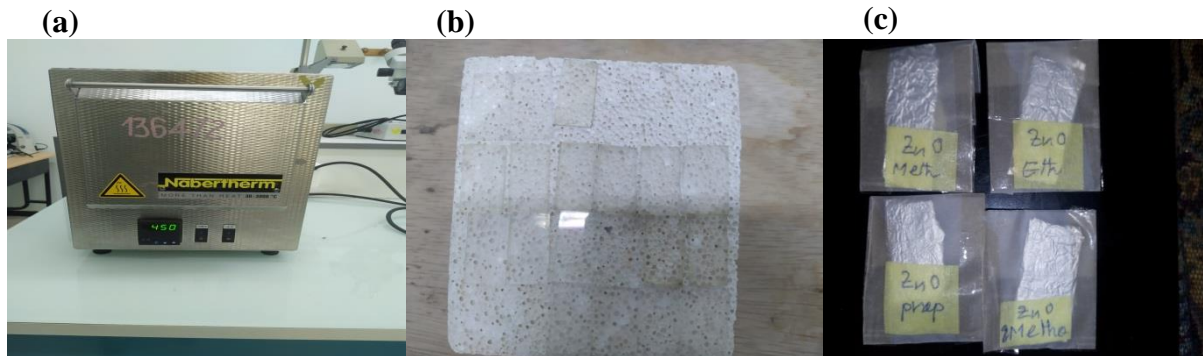


Figure II.6. Four pendant le recuit des échantillons (a), Couches minces après le recuit (b), Couches minces conservées

sont ensuite conservés à l'abri de la poussière et la contamination.

II.3. Méthodes expérimentales de caractérisation :

II.3.1. Caractérisation structurale et morphologique:

II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) : La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés répertoriés (JCPDS). Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau.

Principe de la diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir lorsque un phénomène de diffraction, lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive la condition de Bragg est satisfaite :

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

$d_{(hkl)}$ représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).. λ est la longueur d'onde du faisceau incident, n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion (généralement $n = 1$), θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

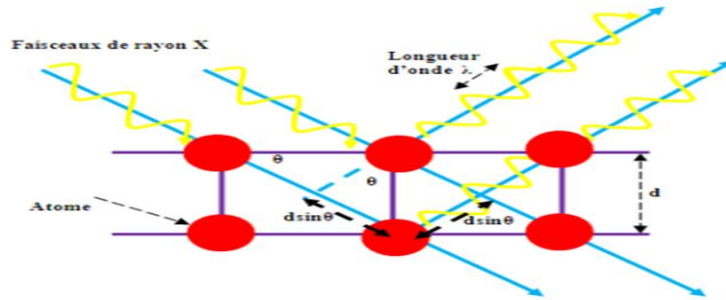


Figure II. 7. Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin.

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser (l'échantillon est en autour de l'axe du diffractomètre permet de faire varier l'angle d'incidence θ entre la surface et la source fixe), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et en enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme (Figure II.8). Ce type d'appareillage permet, de par son principe de fonctionnement, de ne sonder que les grains dont les plans sont parallèles à la surface de l'échantillon.

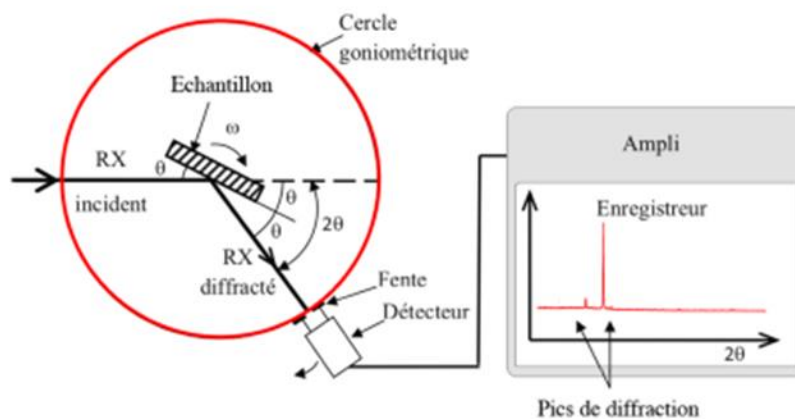


Figure II.8. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

Diffractomètre utilisé

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est de type Philips X-ray diffractometer (X'pert PRO, MPDPANalytical) (Figure II.9), utilise le montage de BRAGG-BRENTANO avec une configuration θ - 2θ (thêta deux thêta), et la source utilisée est une source (anticathode) de cuivre, utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde 0,15406 nm, un détecteur ponctuel à scintillation avec une plage d'acquisition entre 0° et 90° , avec une précision de pas allant jusqu'à 0.01° .

Ce diffractomètre permet également d'effectuer des analyses en incidence faible c.-à-d. configuration en incidence rasante (grazing incidence X-ray diffraction GIXD), avec un angle d'incidence minimale $\Omega = 1.75^\circ$. Dans ce cas, la position de l'échantillon et de la source sont fixes, et forment un angle très faible. Le détecteur, mobile, reçoit alors le faisceau diffracté par des plans non-parallèles à la surface. Dans le cas des couches minces, ce montage présente l'avantage d'analyser un plus grand volume diffractant, par rapport au montage θ - 2θ , car la profondeur sondée par les rayons X est plus importante.



Figure II.9. Diffractomètre X'Pert PRO MPD utilisé.

II.3.1.2. Le microscope électronique à balayage

Le microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale

Principe

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau.

Les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

La figure II.10.a, illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

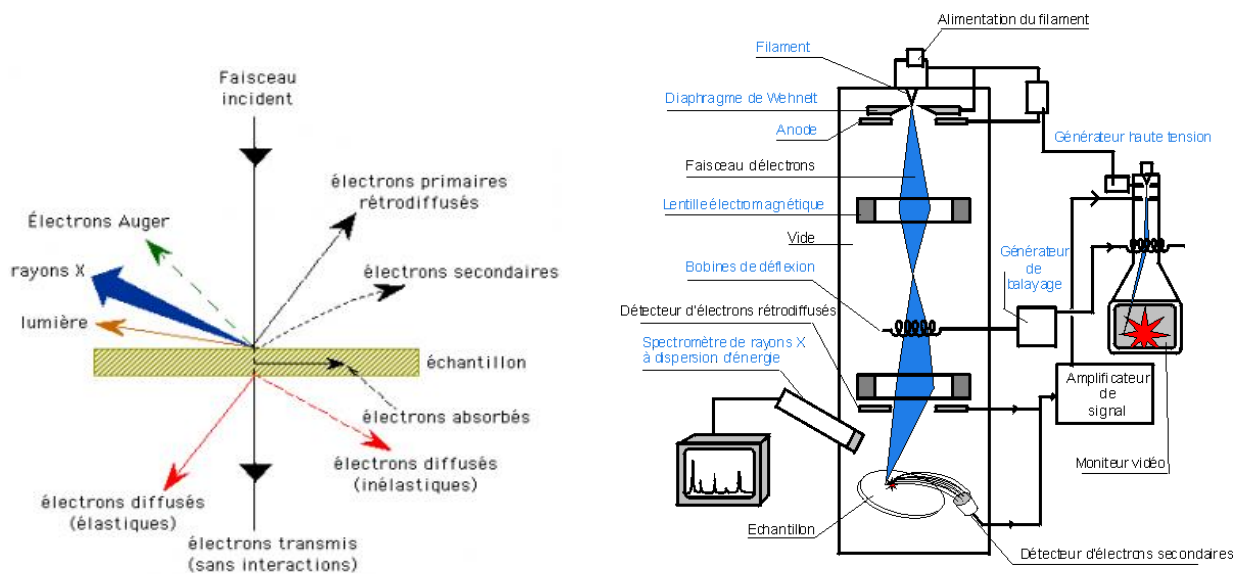


Figure II.10 : L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon (a), Fonctionnement du microscope électronique à balayage (b)

Fonctionnement du microscope électronique à balayage

En principe un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétro-diffusés et un de photons de rayons X. (Figure II.10.b)

Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

Les électrons rétro-diffusés

Les électrons rétro-diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon.

La formation de l'image

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est

alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

Microscope électronique à balayage utilisé : Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type MEB-EDX Quanta 250 (Figure II.11), de caractéristiques suivantes : une résolution maximale de 50nm, tension maximal 30KV, avec spectromètre de dispersion d'énergie de rayons X (EDX : Energy Dispersive X))



Figure II.11 microscope électronique à balayage de type MEB-EDX Quanta 250

II.3.2. Caractérisation optiques :

II.3.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible : La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est employée pour mesurer le spectre d'absorption et la transmittance 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 optique 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.12).

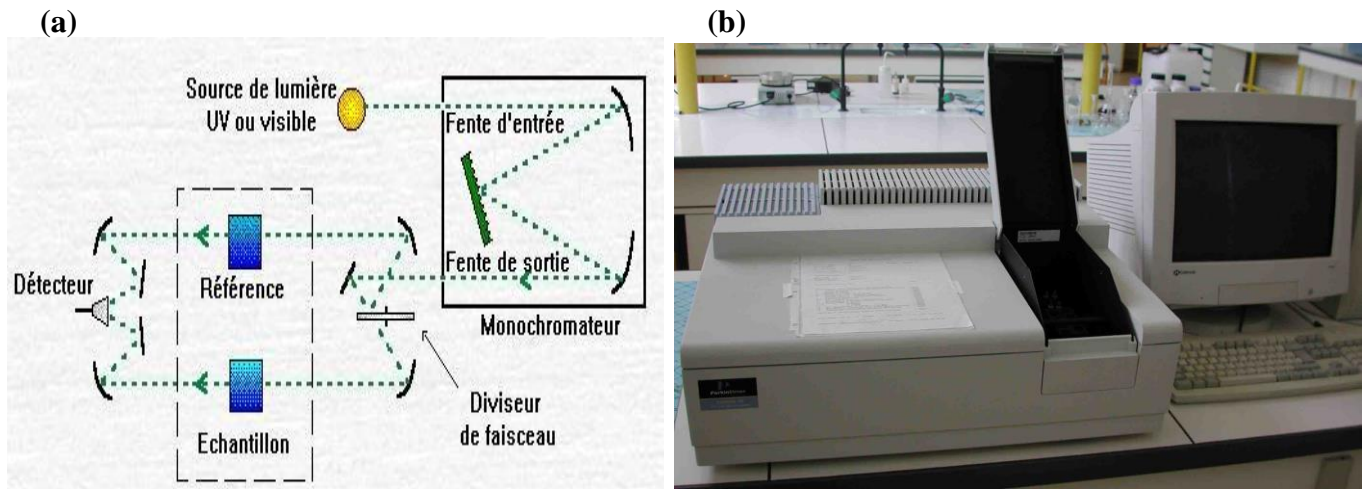


Figure II.12. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-Visible UV (a), spectrophotomètre UV-Visible (b).

II.3.2.2. Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique optique permettant de caractériser les semi-conducteurs et les matériaux isolants. Son principe est basé sur l'excitation des électrons par une source radiative monochromatique de faible longueur d'onde de type laser. Le spectre émis en retour par cette excitation radiative est appelé phénomène de photoluminescence. L'énergie émise par le matériau étudié est toujours plus faible que la source excitatrice. En général, l'émission pour un solide est très faible, d'où l'utilisation de laser et d'un système de détection performant. La photoluminescence peut être utilisée pour étudier la structure de bande ou les niveaux des impuretés dans un semi-conducteur. Le phénomène de PL est un champ d'investigations qui se développe depuis les années 70.

D'autres phénomènes de luminescence utilisant d'autres sources excitatrices existent, comme ce qui suit. L'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique, la catholuminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons, la triboluminescence est due à une excitation mécanique tandis que la chimiluminescence fait suite à une réaction chimique.

Dans la spectroscopie de photoluminescence, les photons sont dirigés sur la surface du semi-conducteur avec une énergie plus élevée que l'énergie du gap du matériau étudié. Les photons incidents monochromatiques de la source laser, sont soit réfléchis, soit absorbés ou encore transmis

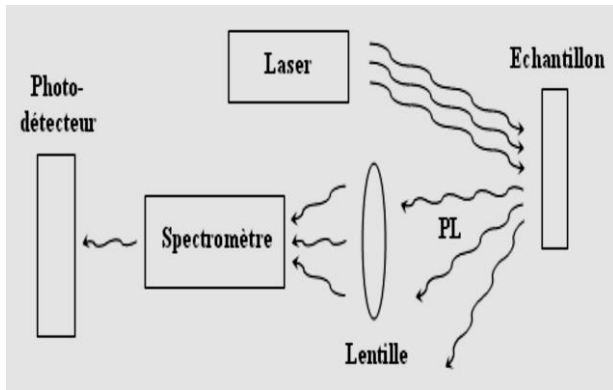
par le matériau. Les photons ainsi absorbés créent des paires électrons-trous dans le semi-conducteur. En effet, l'électron absorbant le photon incident passe de la bande de valence à la bande de conduction. Quand l'électron perd son énergie par recombinaisons radiatives et se recombine avec le trou, les photons émis composent le spectre de photoluminescence. Les différentes longueurs d'onde composant ce spectre reflètent les différents niveaux d'énergie de transitions autorisées dans le matériau. Par conséquent, le spectre PL donne des informations sur la nature des défauts comme les lacunes, les atomes interstitiels ou les impuretés dans le réseau. Pour les TCO ayant des bandes interdites de plus de 3 eV, un laser du type He – Cd est utilisé avec une longueur d'onde de 325 nm ($E = 3.82$ eV). Le schéma de la figure II.15 ci-dessous illustre un dispositif d'acquisition de spectre PL.

Spectromètre utilisé :

Les spectres d'émission ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B, la source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W, la

longueur d'onde d'excitation utilisé est de 325nm. Le schéma optique de l'appareil est illustré sur la figure II.13.

(a)



(b)



Figure II.13. Expérience typique d'une mesure de spectre de photoluminescence (a), spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B (b).

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons élaboré avec succès des couches minces de ZnO à partir des solutions de différents solvant sur des substrats de verre par la méthode sol-gel spin coating. Afin d'étudier les propriétés structurales, morphologiques et optiques de nos couches, différentes techniques d'analyse ont été utilisés tel que DRX, MEB. UV-Visible, photoluminescence.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Afin d'obtenir des couches minces de haute qualité avec des caractéristiques souhaitées, il est indispensable au préalable de maîtriser et optimiser les paramètres de dépôt ; vitesse de rotation, le type du solvant, le nombre de couches, température et le temps de séchage et le recuit. Nous avons synthétisé avec succès des films minces d'oxydes ZnO non dopé avec l'utilisation de différents solvants sur substrats en verre par la technique sol gel spin coating. Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail portant sur la caractérisation et l'étude des propriétés physiques des films minces. L'influence de type de solvant sur les différentes propriétés structurales et optiques ont été étudiées.

III. 2. Caractérisations structurales

Pour l'étude des propriétés structurales et l'obtenir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches déposées, la taille de cristallites, la déformation et les paramètres de maille, nos échantillons sont caractérisés au moyen de la diffraction des rayons X. Les figures III.1 (a, b, c, d) et les tableaux III.1(a,b,c,d) représentent respectivement les spectres obtenus de DRX des couches minces de ZnO et les différents résultats obtenus à partir de diffractogrammes de DRX à différents type de solvants (2-propanol, éthanol, **2-méthoxyéthanol et méthanol**)

On observe que le ZnO est bien cristallisé ainsi que les différents pics de diffraction correspondent aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (004) de structure hexagonale wurtzite de ZnO polycristalline (Card. JCPDS N0 36-1451, figure III.2). L'absence de toute phase telle que Zn (OH)₂ ou de toute autre phase d'impureté à l'exception de ZnO confirme l'excellente pureté des films.

On constate que pour les films minces préparés à partir des solvants (2-propanol et éthanol), Les pics de diffraction sont intenses, ce qui indique une bonne qualité cristalline des films et confirme que le 2-Propanol est un meilleur solvant pour la dissolution des précurseurs comme l'acétate de zinc et élaboration de ZnO à haute cristallinité [51].

En effet, le méthanol est le plus polaire (constante diélectrique $\epsilon = 32.6$). En conséquence, la vitesse d'hydrolyse du précurseur de zinc est devrait être le maximum ici dans les conditions expérimentales. Le taux d'hydrolyse relativement rapide empêche la cristallisation de ZnO dans le

méthanol. Puisque la polarité de l'isopropanol est le minimum (constante diélectrique, $\epsilon= 19,92$) parmi les solvants, Le ZnO formé dans ce milieu se a haute cr0istallinité [52].

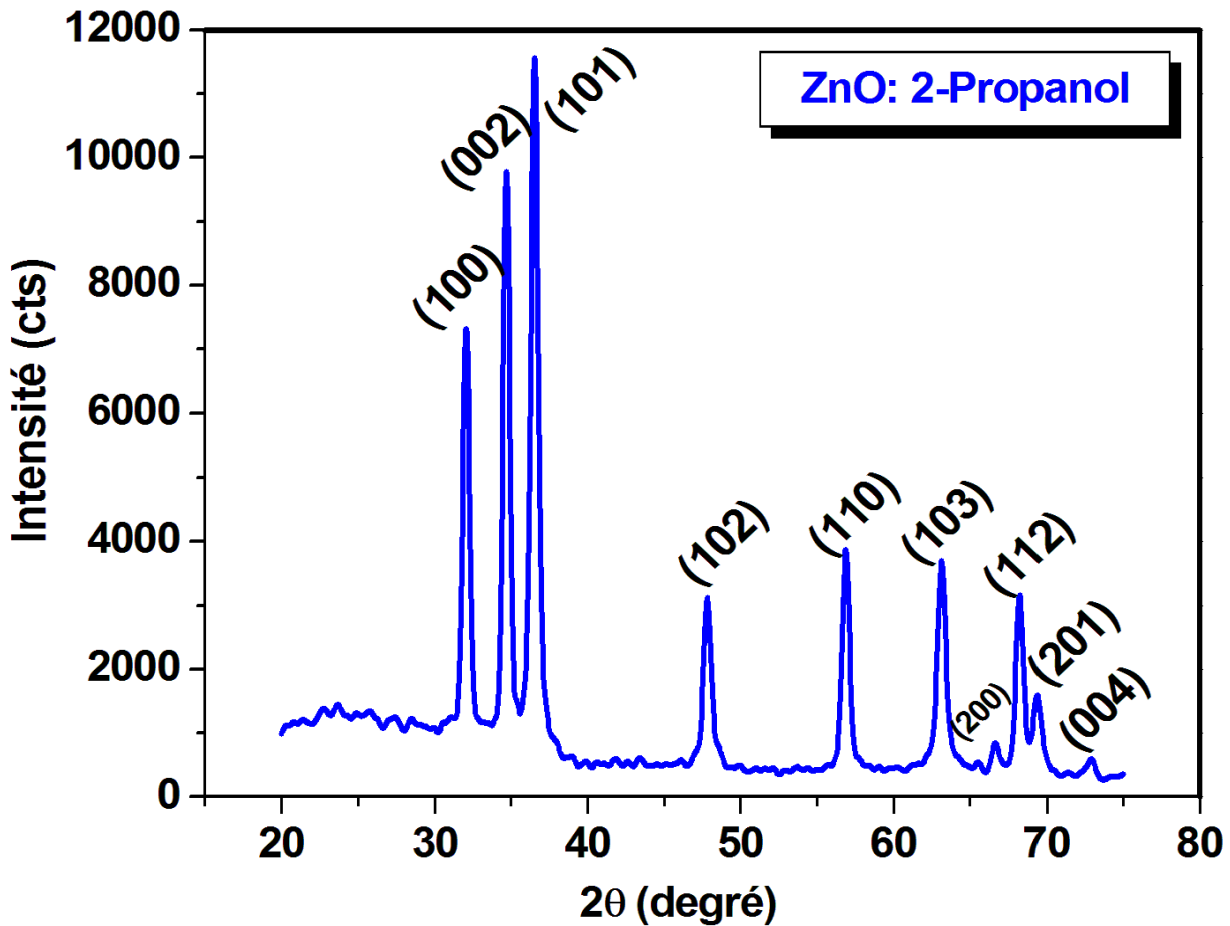


Figure III.1a. Spectre de diffraction des rayons X de film mince de ZnO : 2-Propanol.

No.	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	d-spacing [\AA]	FWHM [$^{\circ}2\theta$]	hkl	Crystallite Size [\AA]	Micro Strain [%]
1	32.0185	2.79304	0.3842	(100)	207	0.67497
2	34.6470	2.58693	0.3676	(002)	223	0.57883
3	36.4898	2.46039	0.4243	(101)	173	0.71199

4	47.7944	1.90152	0.4425	(102)	168	0.56757
5	56.8435	1.61842	0.3923	(110)	214	0.37794
6	63.1122	1.47191	0.4675	(103)	167	0.44151
7	66.6168	1.40272	0.3669	(200)	284	0.24739
8	68.2061	1.37386	0.4097	(112)	227	0.30210
9	69.3424	1.35409	0.3625	(201)	192	0.35339
10	72.8495	1.29731	0.2355	(004)	273	0.23765

Tableau III.1a. Différents résultats obtenus à partir de diffractogramme de DRX de film mince de ZnO : 2-Propanol.

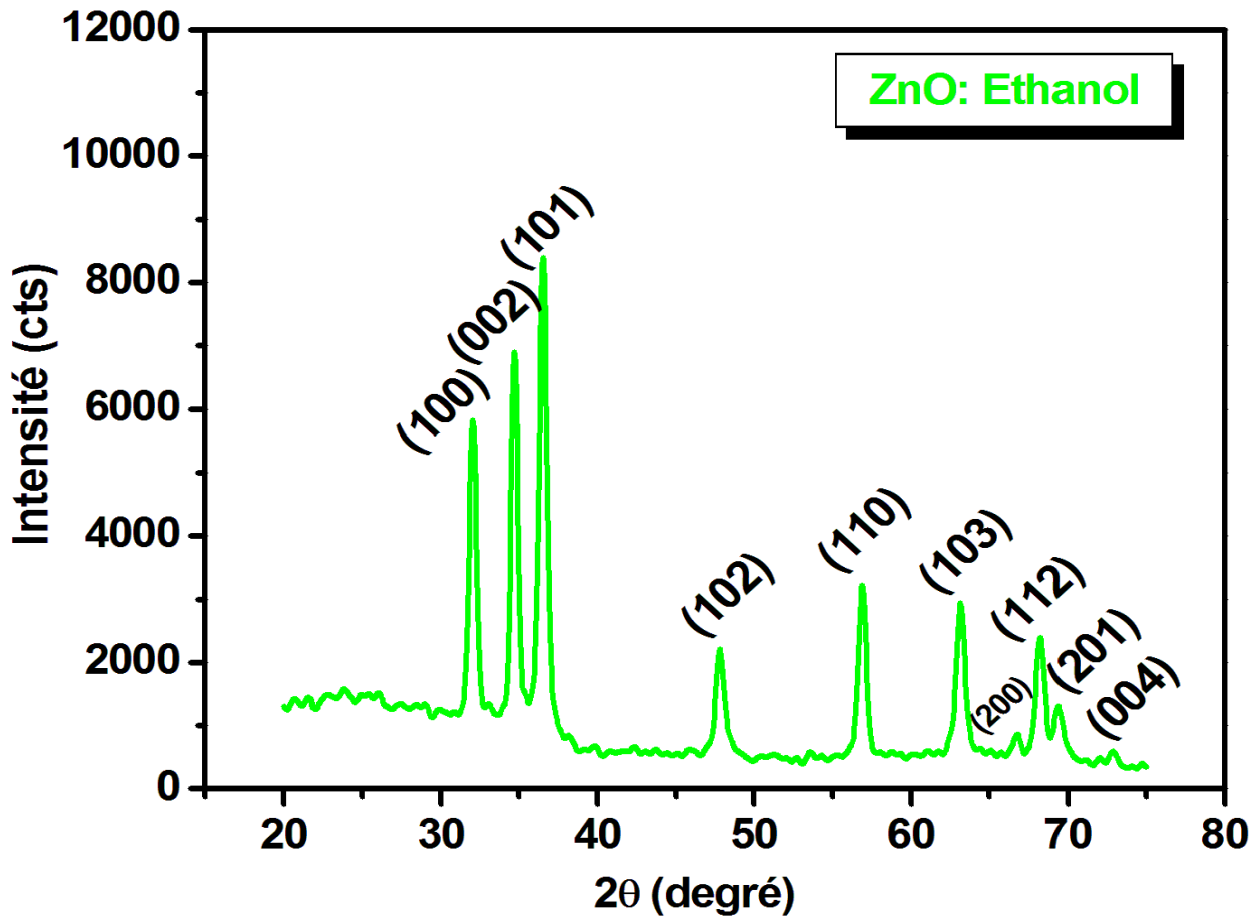


Figure III.1b. Spectre de diffraction des rayons X de film mince de ZnO : Ethanol.

No.	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	d-spacing [Å]	FWHM [$^{\circ}2\theta$]	hkl	Crystallite Size [Å]	Micro Strain [%]
1	32.0039	2.79428	0.3919	(100)	188	0.74181
2	34.6550	2.58634	0.3265	(002)	232	0.55834
3	36.4809	2.46097	0.4636	(101)	169	0.72706
4	47.7825	1.90196	0.4663	(102)	146	0.64958

5	56.8522	1.61819	0.4191	(110)	186	0.43435
6	63.1225	1.47169	0.4798	(103)	169	0.43649
7	66.8196	1.39896	0.1326	(200)	545	0.12835
8	68.1880	1.37418	0.5360	(112)	187	0.36763
9	69.3575	1.35384	0.5410	(201)	147	0.45932
10	72.7931	1.29818	0.1480	(004)	491	0.13219

Tableau III.1b. Différents résultats obtenus à partir de diffractogramme de DRX de film mince de ZnO : Ethanol.

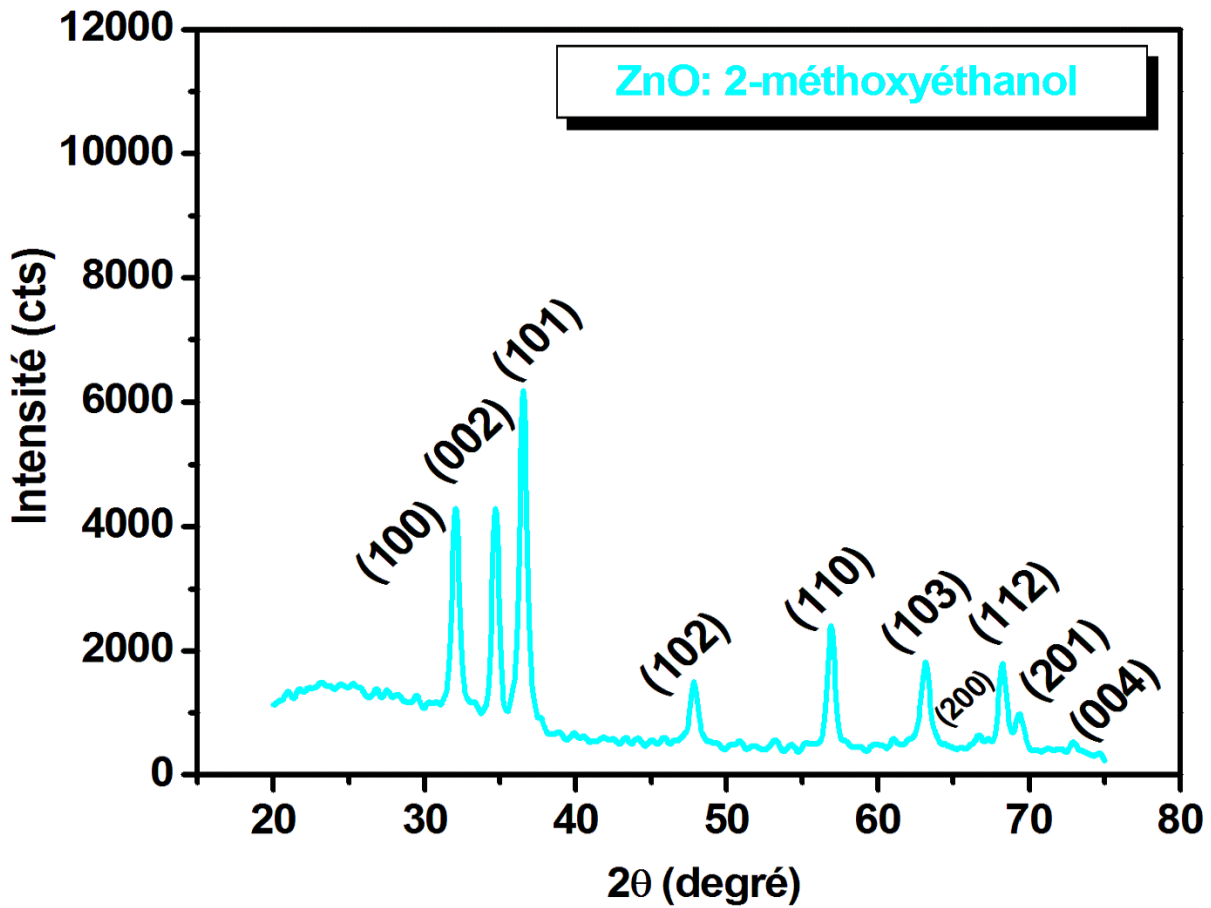


Figure III.1c. Spectre de diffraction des rayons X de film mince de ZnO : 2-méthoxyéthanol.

No.	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	d-spacing [\AA]	FWHM [$^{\circ}2\theta$]	hkl	Crystallite Size [\AA]	Micro Strain [%]
1	32.0182	2.79307	0.4270	(100)	166	0.84294
2	34.6534	2.58646	0.4054	(002)	215	0.60039
3	36.4931	2.46018	0.4256	(101)	175	0.70331
4	47.8025	1.90121	0.4284	(102)	173	0.55026
5	56.8809	1.61744	0.4042	(110)	178	0.45522

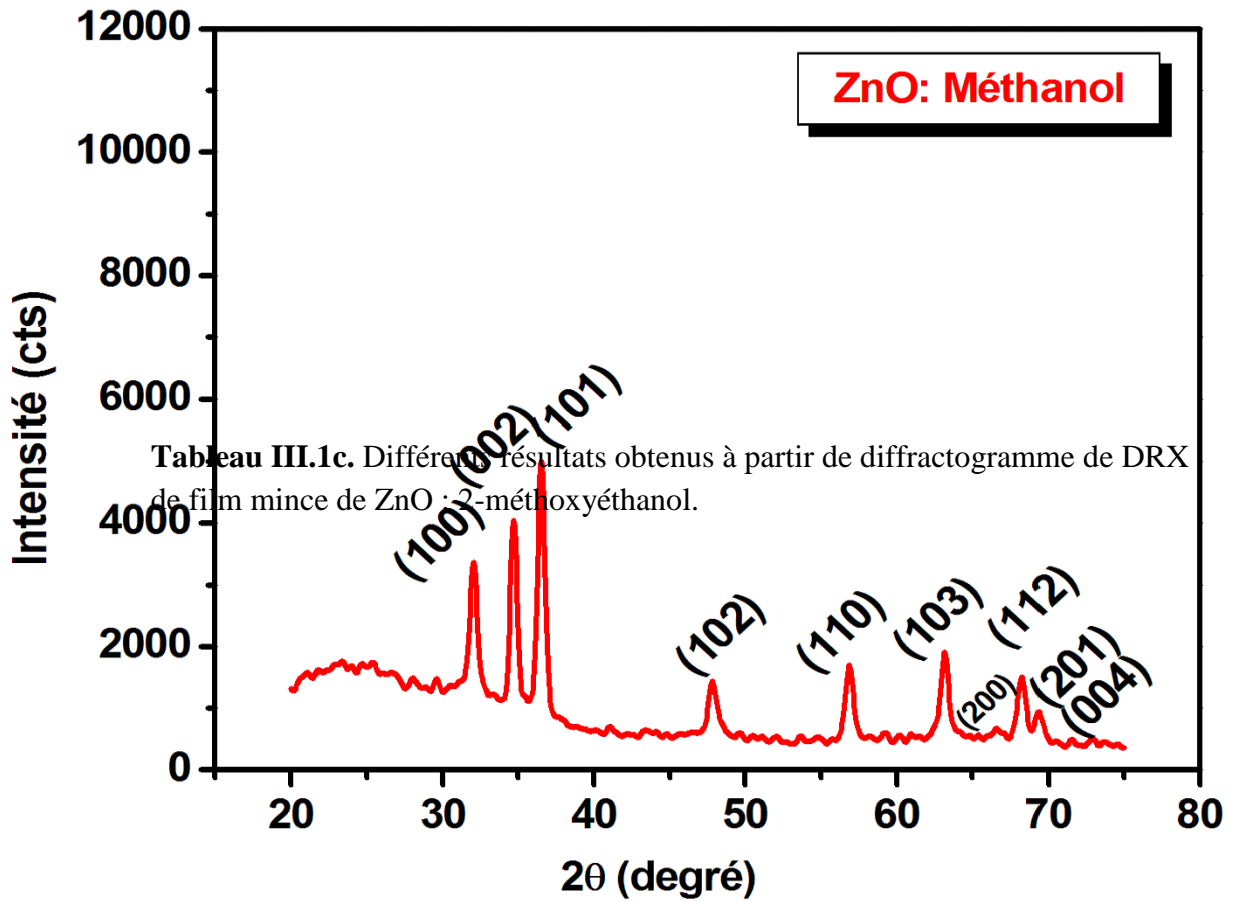


Figure III.1d. Spectre de diffraction des rayons X de film mince de ZnO : Méthanol.

No.	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	d-spacing [Å]	FWHM [$^{\circ}2\theta$]	hkl	Crystallite Size [Å]	Micro Strain [%]
1	32.0044	2.79424	0.4025	(100)	153	0.91390
2	34.6557	2.58630	0.3967	(002)	219	0.59088
3	36.4787	2.46112	0.4767	(101)	194	0.63272
4	47.7972	1.90141	0.3575	(102)	166	0.57203

5	56.8383	1.61855	0.5047	(110)	130	0.62034
6	63.1308	1.47152	0.6913	(103)	85	0.86301
7	68.2110	1.37377	0.5869	(112)	115	0.59706
8	69.3656	1.35370	0.4076	(201)	253	0.26705
9	72.8345	1.29754	0.1000	(004)	1414	0.04587

Tableau III.1d. Différents résultats obtenus à partir de diffractogramme de DRX de film mince de ZnO : Méthanol.

36-1451		Wavelength= 1.5418				
ZnO		2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide		31.796	57	1	0	0
		34.451	44	0	0	2
		36.283	100	1	0	1
		47.580	23	1	0	2
		56.653	32	1	1	0
		62.923	29	1	0	3
		66.441	4	2	0	0
		68.025	25	1	1	2
		69.164	11	2	0	1
		72.630	2	0	0	4
		77.028	4	2	0	2
		81.450	1	1	0	4
		89.699	7	2	0	3
		92.881	3	2	1	0
		95.405	6	2	1	1
		98.720	4	1	1	4
		103.052	2	2	1	2
		104.253	5	1	0	5
		107.556	1	2	0	4
		110.525	3	3	0	0
		116.428	8	2	1	3
		121.737	4	3	0	2
		125.367	1	0	0	6
		134.150	3	2	0	5
		136.752	1	1	0	6
		138.758	2	2	1	4
		143.195	3	2	2	0
Color: Colorless 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). $a(l_{obs}) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Kaczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white-P3C; hP4. To replace 5-654 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.						

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

L'orientation préférentielle : Coefficient de texture TC:

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) [53].

$$TC_{hkl} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} / N^{-1} \sum_{n=1}^N \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \dots \dots \dots (III. 1)$$

où $I_{(hkl)}$ est l'intensité relative mesurée d'un plan (hkl), $I_{0(hkl)}$ est l'intensité standard du plan (hkl) (JCPDS data).

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.

Les résultats principaux des coefficients de texture obtenus sont résumés sur le tableau.III.2

<i>TC</i>	<i>ZnO : 2-méthoxyéthanol.</i>	<i>ZnO : Ethanol</i>	<i>ZnO : Méthanol</i>	<i>ZnO : 2-Propanol</i>
<i>Tc₍₁₀₀₎</i>	<i>0.9301</i>	<i>0.8375</i>	<i>0.8143</i>	<i>0.7954</i>
<i>Tc₍₀₀₂₎</i>	<i>1.2198</i>	<i>1.4574</i>	<i>1.4072</i>	<i>1.4581</i>
<i>Tc₍₁₀₁₎</i>	<i>0.8501</i>	<i>0.7051</i>	<i>0.7785</i>	<i>0.7466</i>

Tableau III.2. Coefficients de texture de (100), (002) et (101) de différents films minces

On remarque que la valeur la plus élevée de coefficients de texture ($TC > 1$) pour tous les films de différents solvants correspond au plan (002), ce qui indique la croissance préférentielle (orientation préférentielle) suivant l'axe c, perpendiculaire au plan de la surface du substrat.

On constate que les films minces préparés à partir des solvants (2-propanol et éthanol) présentent des valeurs de $TC_{(002)}$ plus élevées que les autres solvants, ce qui peut être attribué à l'augmentation de la croissance suivant (002) et l'amélioration de la cristallinité des films minces.

Taille de cristallites :

La taille des cristallites peut être aussi déterminée à partir des spectres de diffraction enregistrés en utilisant la formule de Debye-scherrer [54-56].

$$D = K \cdot \lambda / \beta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl} \dots \dots \dots (III.2)$$

Où **D** est la taille de cristallite, **K** est une constante de valeur **0,9**, **θ** est l'angle de diffraction, **λ** est la longueur d'onde du rayonnement incidente **Cu-Kα** ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), et **β** est largeur à mi-hauteur(en anglais full width at half maximum FWHM) du pic de position **θ** (Figure III.3)

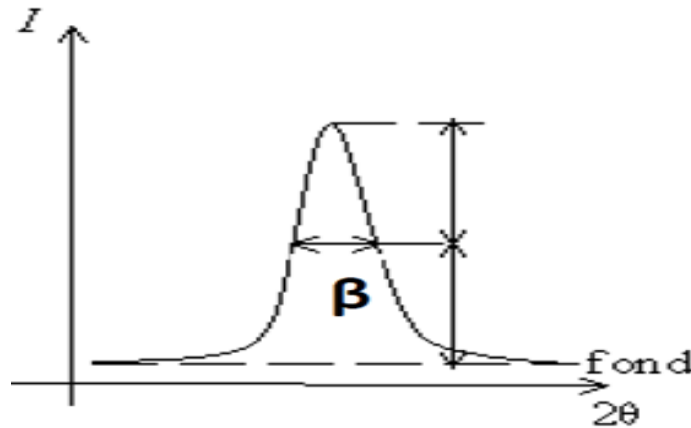


Figure III.3. Largeur à mi-hauteur β d'un pic de diffraction des rayons X.

Les valeurs de la taille des cristallites obtenues de différents pics sont résumées dans les tableaux. III.1 (a, b, c,d). Pour le pic le plus intense (101), la taille des cristallites est de 17.3nm (2-propanol), 16.9 nm (éthanol), 17.5nm (2-méthoxyéthanol), 19.4nm (Méthanol). La valeur de la taille des cristallites presque invariante pour tous les films élaborés à différents solvants et révélé une structure nanocristalline.

Microdéformation

la microdéformation ϵ due à l'imperfection et la distorsion cristalline des films ont été calculée en utilisant la relation suivante [54-56]:

$$\epsilon = \frac{(\beta_{hkl})}{4 \tan \theta_{hkl}} \times 100 \dots \dots \dots III.3$$

Les résultats des microdéformations obtenus sont résumés dans les tableaux.III.1 (a,b,c,d).

On peut dire que les films sont moins déformés et moins de dislocations le long de toutes les directions. Ceci confirme la haute cristallinité des films.

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 formule suivante [57]:

$$\sin^2 \theta = \lambda^2 / 4 [4/3(h^2 + hk + k^2)/a^2 + l^2/c^2] \dots \dots \dots (III.4)$$

où θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde du rayonnement incidente, et $h, k,$ et l sont les indices de Miller.

De cette formule, on peut déterminer les deux paramètres en prenant les positions de deux pics (100) et (002), on trouve

$$a = \lambda / \sqrt{3} \sin \theta_{100} \dots \dots \dots (III.5)$$

$$c = \lambda / \sin \theta_{002} \dots \dots \dots (III.6)$$

Les valeurs des paramètres des réseaux des films de ZnO sont représentées dans le tableau III.3.

<i>paramètres</i>	<i>ZnO : 2-méthoxyéthanol.</i>	<i>ZnO : Ethanol</i>	<i>ZnO : Méthanol</i>	<i>ZnO : 2-Propanol</i>
<i>a (Å)</i>	3.2251	3.2264	3.2265	3.2251
<i>c (Å)</i>	5.1729	5.1727	5.1726	5.1739

Tableau III.3. Paramètres de maille des films de ZnO.

Les valeurs des paramètres de maille des films de ZnO presque constantes pour tous les films élaborés à différents solvants, Il y'a une différence entre les valeurs de paramètre c de maille standards et calculées. Ceci peut être due à les défauts intrinsèques créés pendant l'élaboration des films.

III. 3. Caractérisations morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III.4. montre les images MEB des films minces de ZnO à différents solvants : 2-propanol, éthanol, 2-méthoxyéthanol, et méthanol respectivement, qui donnent une vue générale sur la morphologie des couches minces de ZnO synthétisées sur substrat de verre. Tous les films montrent la structure fibreuse. Elle est due à la présence de monoéthanolamine qui agit comme initiateur de la croissance 1-D pour le ZnO [58]. Cette morphologie semble être plus claire et dense pour les films minces préparés à partir des solvants : 2-propanol et éthanol.

III. 4. Caractérisations optiques

III. 4.1. Transmittance

Les spectres de transmittance optique à température ambiante des films minces de ZnO préparés à différents solvants dans la gamme de 350-800 nm sont présentés dans les figures III.5. (a, b, c, d). D'après les spectres on observe que la transmittance moyenne de film mince de ZnO est plus de 85% dans la région visible ce qui indique la haute transparence de couche. En comparaison avec les films préparés à 2-méthoxyéthanol et méthanol, les films préparés à l'éthanol et 2-propanol possèdent une haute transmittance dans la région visible.

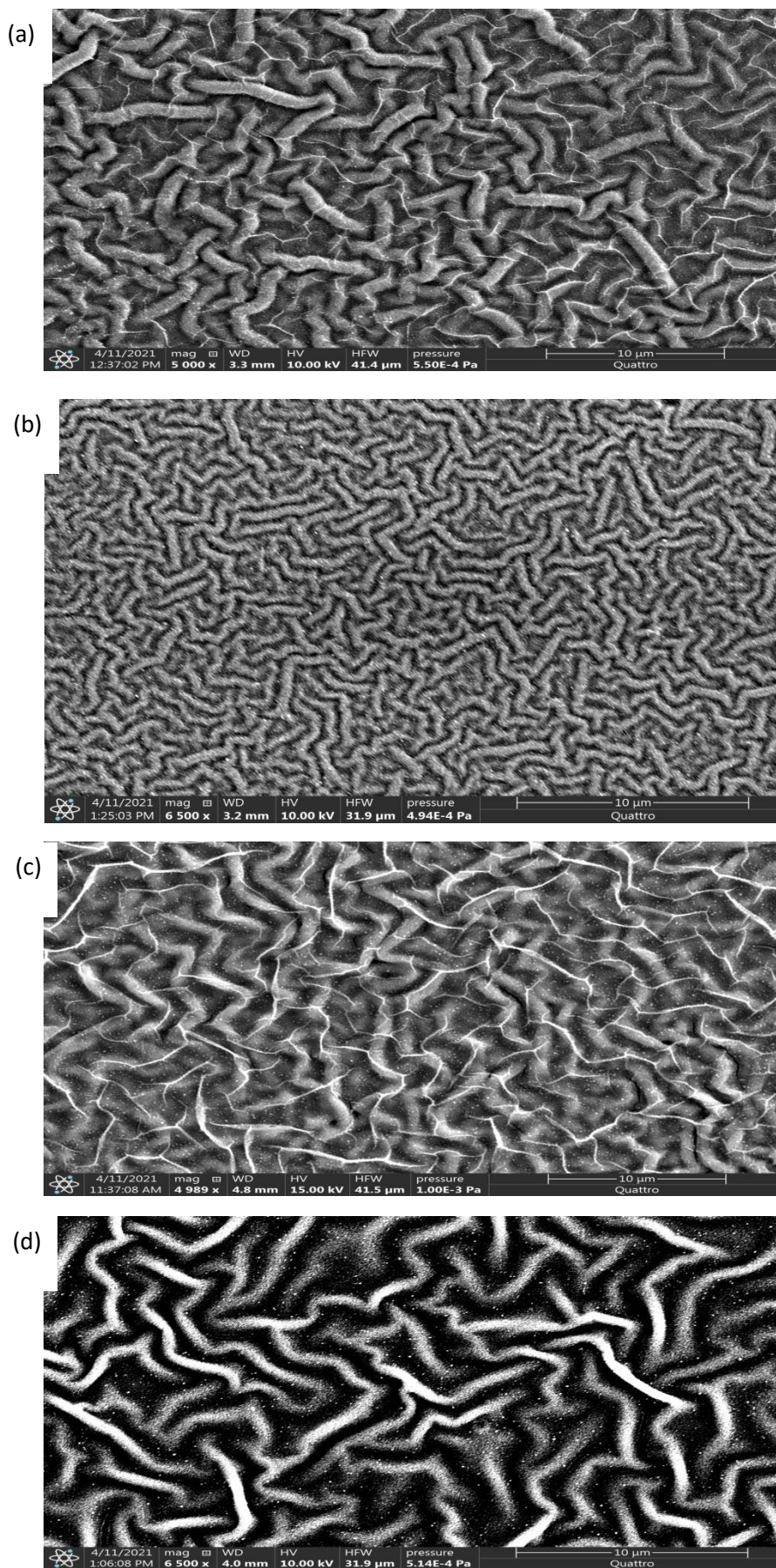


Figure III.4. Images MEB des films minces de ZnO à différents solvants : (a) 2-Propanol, (b) Ethanol, (c) 2-méthoxyéthanol, (d) Méthanol

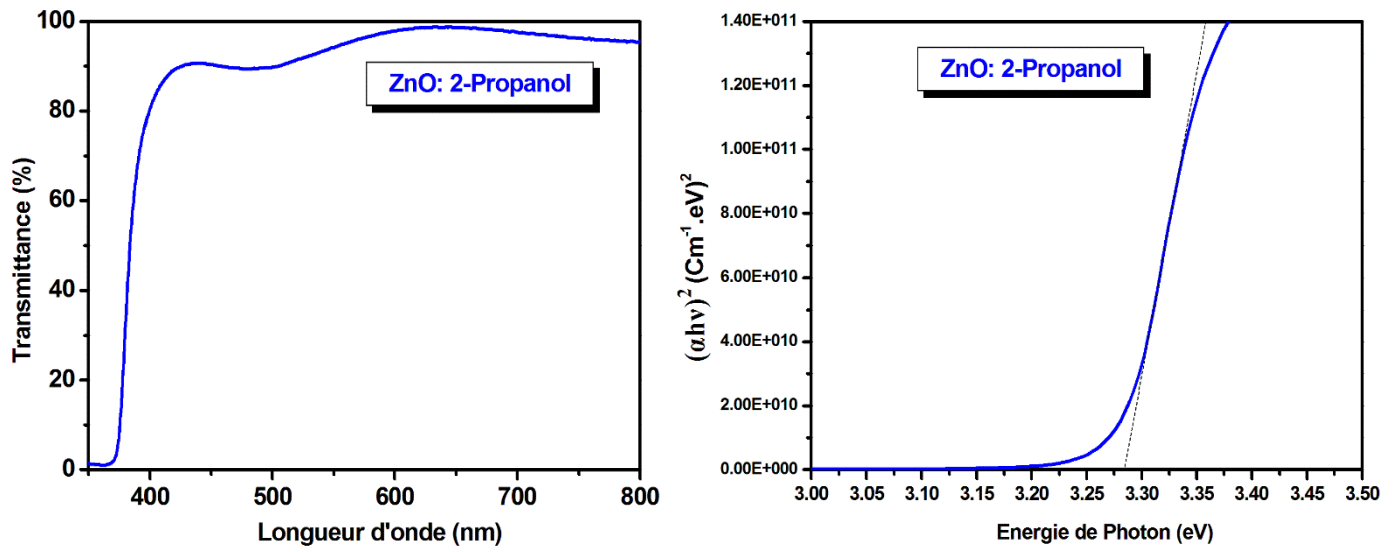


Figure II.5 a. (a) spectre de transmittance de film mince de ZnO: 2-Propanol, (b) Extrapolation de la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$

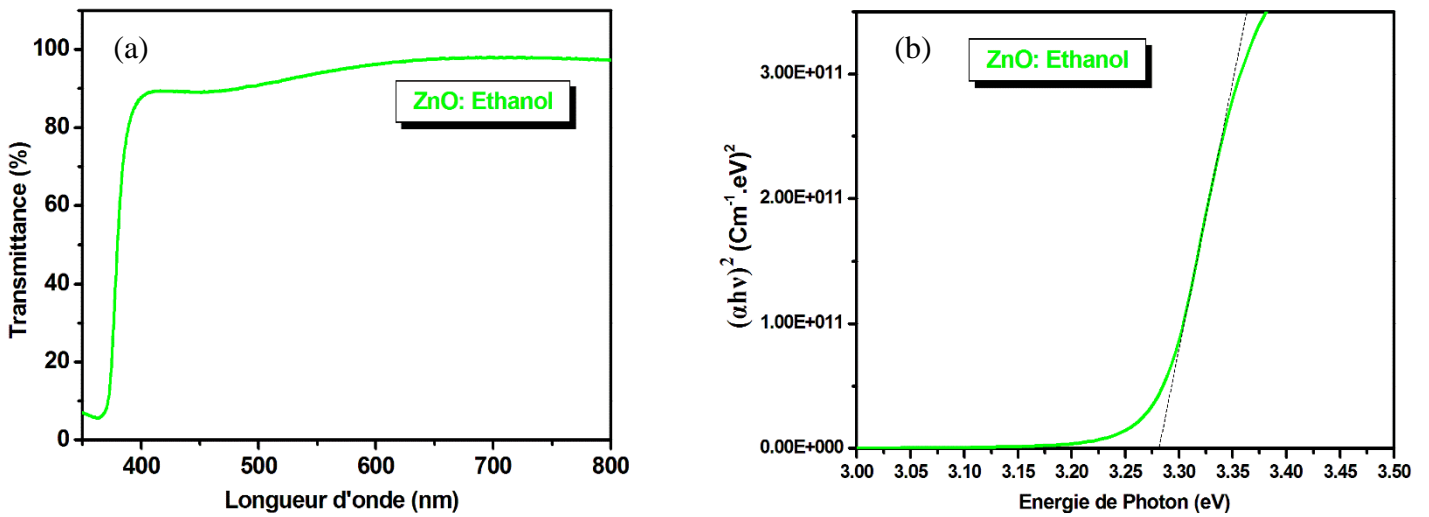


Figure II.5 b. (a) spectre de transmittance de film mince de ZnO: Ethanol, (b) Extrapolation de la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$

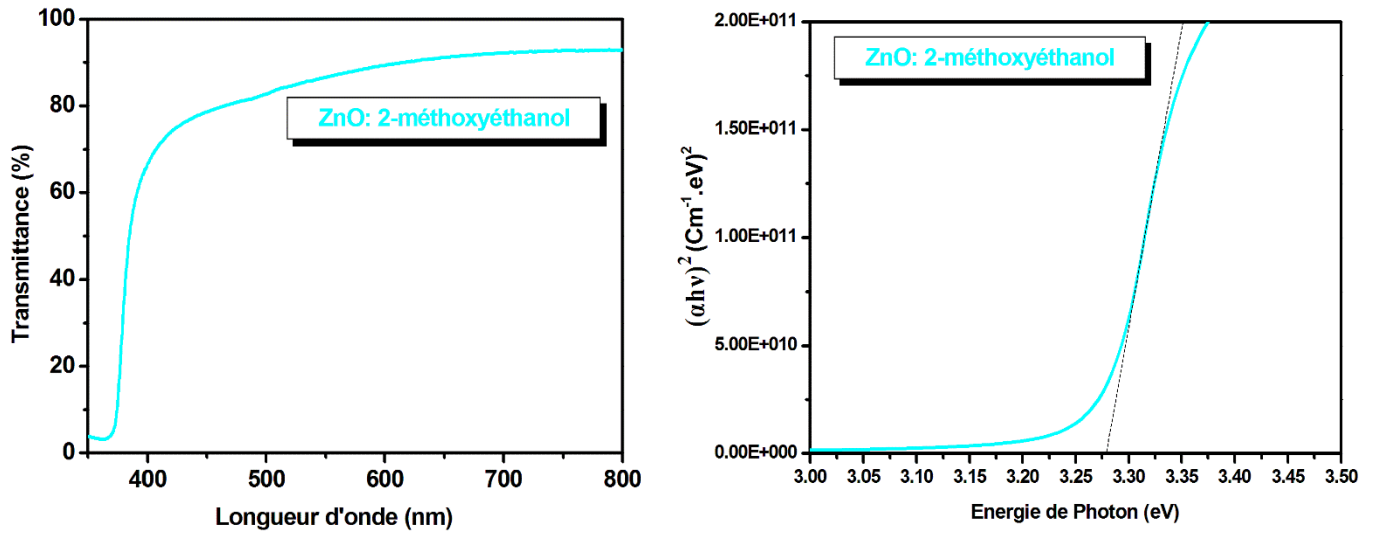


Figure II.5 c. (a) spectre de transmittance de film mince de ZnO: 2-méthoxyéthanol, (b) Extrapolation de la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$

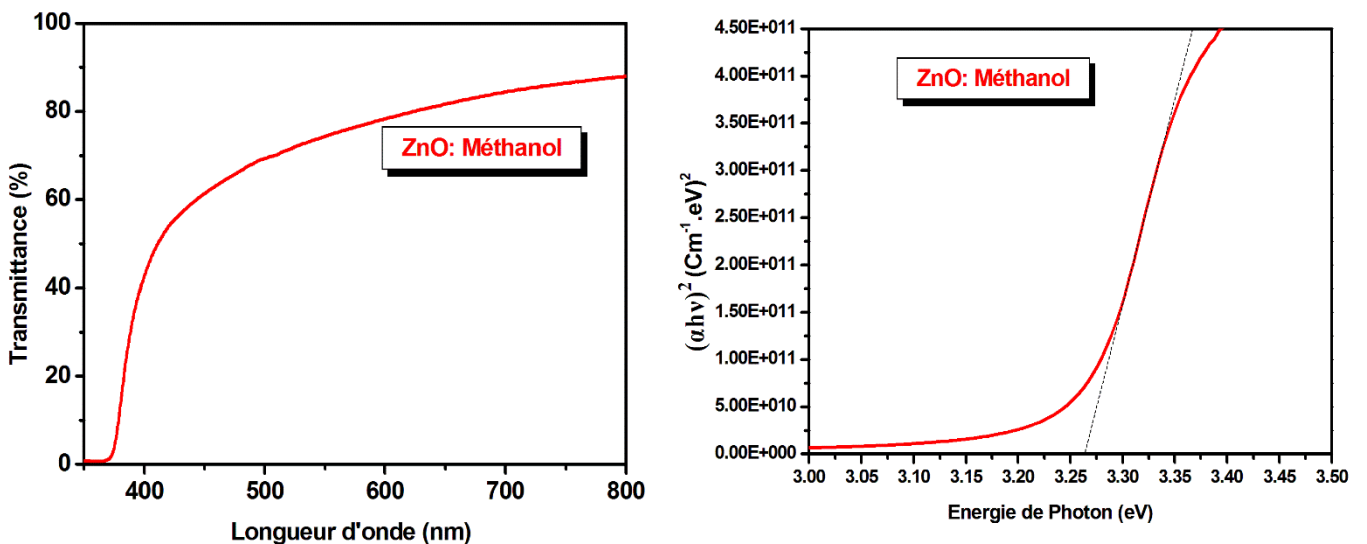


Figure II.5 d. (a) spectre de transmittance de film mince de ZnO: Méthanol, (b) Extrapolation de la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$

Une bande d'absorption a été observé pour tous les films dans la région entre 350nm - 400nm. C'est le seuil d'absorption qui correspond aux transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction [35].

L'énergie de la bande interdite optique E_g a été déterminée à partir de l'expression de α [59]:

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

Où $h\nu$ est l'énergie de photon et α 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.

La bande interdite a été déterminée en extrapolant la région linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à l'énergie de photon $h\nu$ (figures III.5. (a, b, c, d)). Les valeurs de la bande interdite sont résumé dans le tableau III.4.

	<i>ZnO : 2-méthoxyéthanol.</i>	<i>ZnO : Ethanol</i>	<i>ZnO : Méthanol</i>	<i>ZnO : 2-Propanol</i>
<i>Gap (eV)</i>	<i>3.27</i>	<i>3.28</i>	<i>3.26</i>	<i>3.28</i>

Tableau III.4. Gap optique des films de ZnO.

Les valeurs du gap sont en accord avec littératures[10,59]. Les valeurs de la bande interdite de films ZnO : Ethanol et ZnO : 2-Propanol sont légèrement supérieurs à d'autres films.

III.4.2. Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence a été utilisée pour étudier les propriétés de luminescence des couches minces de ZnO

La figure III.6 montre le spectre d'émission de Photoluminescence à température ambiante de film mince de ZnO : 2-Propanol, qui présente, un pic d'émission dans l'UV positionnée autour

de 388nm qui est à l'origine de la recombinaison de l'exciton correspondant à la transition proches des bords de bande (NBE) de ZnO, et deux pics d'émissions dans la gamme spectral visible

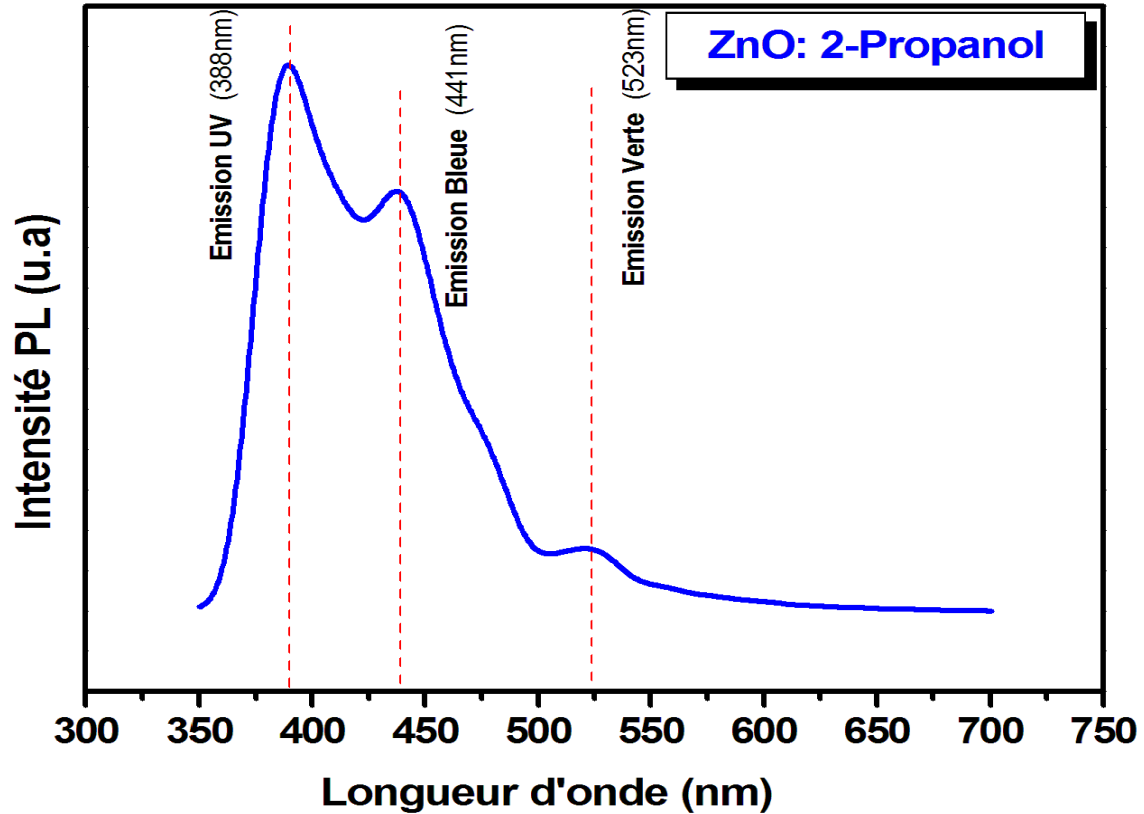


Figure III.6. Photoluminescence à température ambiante de film mince de ZnO :2-Propanol positionnées autour de 441nm (bleue) et 523nm (verte) . Il est accepté que la luminescence visible provient principalement des défauts tels que le zinc en interstitiels, lacunes et lacunes d'oxygène [35, 59-61].

III.5. Conclusion

Nous avons déposé avec succès des couches minces de ZnO pure en utilisant le 2- propanol (2-PrOH), le méthanol (MeOH), le 2-méthoxyéthanol (2-ME) et l'éthanol (EtOH) comme des solvants sur des substrats en verre par la méthode sol gel spin coating. L'effet de solvant sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films a été étudié. La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité de tous les films avec une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. L'analyse par MEB montre la structure fibreuse des films. Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont confirmé que nos films présentent des propriétés de semiconducteur transparent à la lumière visible. La photoluminescence de tous les films a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible. Notre étude montre que des films minces de ZnO à haute cristallinité avec une morphologie claire dense et homogène et des bonnes propriétés optiques ont été obtenus en utilisant le 2-PrOH comme solvant dans les solutions de précurseurs de ZnO.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail est basé sur l'élaboration et la caractérisation des films minces de ZnO pure en utilisant 2- propanol(2-PrOH), le méthanol (MeOH), le 2-méthoxyéthanol (2-ME) et l'éthanol (EtOH) comme des solvants sur des substrats en verre. L'élaboration a été faite par sol-gel spin-coating. L'acétate de zinc dihydraté, 2- propanol(2-PrOH), le méthanol (MeOH), le 2-méthoxyéthanol (2-ME), l'éthanol et le monoéthanolamine (MEA) ont été utilisés comme précurseur, solvants et stabilisateur respectivement. L'effet de solvant sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films a été étudié.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées : Caractérisation morphologique et structurale : Diffraction des rayons X (DRX), Microscope électronique à balayage (MEB), Propriétés optiques : Mesure de la transmittance et Photoluminescence des films.

La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité de tous les films avec une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. L'analyse par MEB montre la structure fibreuse des films. Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont confirmé que nos films présentent des propriétés de semiconducteur transparent à la lumière visible. La photoluminescence de tous les films a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible. Notre étude montre que des films minces de ZnO à haute cristallinité avec une morphologie claire dense et homogène et des bonnes propriétés optiques ont été obtenus en utilisant le 2-PrOH comme solvant dans les solutions de précurseurs de ZnO.

Références :

Références :

- [1] Ü. Özgür, Ya .I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç. J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301.
- [2] H. Morkoç, Ü. Özgür Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology, John Wiley & Sons(2008).
- [3] R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, R. Thangavel. Mater Chem Phys 145 (2014) 237
- [4]D. Yun, H. Ra , J. Kim , S. Jeon , S. Park c , M. Seol , S. Lee, Applied Surface Science 550 (2021) 149273
- [5] C. Abeda, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid. Appl. Surf. Sci. 349 (2015) 855
- [6] W.Chebil, M.A.Boukadhaba, I.Madhi, A.Fouzri, A.Lusson, C.Vilar, V.Sallet, Physica B: Condensed Matter, 505 (2017) 9-16
- [7] Trilok K. Pathak, Jeevitesh K. Rajput, Vinod Kumar, L.P. Purohit, H.C. Swart, R.E. Kroon, Journal of Colloid and Interface Science Volume 487 (2017) 378-387
- [8] Y. Jiang, W. Wang, C. Jing, C. Cao, J. Chu. Sol-gel synthesis. Mater. Sci. Eng. B 176 (2011) 1301
- [9] Lu-E Shi, Zhen-Hua Li, Wei Zheng, Yi-Fan Zhao, Yong-Fang Jin, Zhen-XingTang: a review, Food Additives & Contaminants, Vol. 31, No. 2(2014) 173–186.
- [10] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous. J Mater Sci Mater Electron.25 (2014) 4967–4974.
- [11] L. Znaidi, A review, Materials Science and Engineering B 174 (2010) 18–30
- [12] A.C. Pierre Introduction to sol-gel processing, Springer Nature(2020).
- [13] Hassan, N.; Hashim, M.; Bououdina, M. Ceram. Int. (2013) 7439–7444.
- [14]. Ju, D.; Xu, H.; Zhang, J.; Guo, J.; Cao, B. Sens. Actuat. B: Chem. 201(2014) 444–451.
- [15] Yue, S.; Lu, J.; Zhang, J. Mater. Chem. Phys. 117(2009) 4–8.
- [16] C. Viazzi, thèse de doctorat, université Toulouse III-Paul Sabatier (2007).
- [17] U. Claude, B. Lyon, and M. R. Grousson, pp,(2003) 1–163
- [18] Brinker C.J., Sherrer G.W. , Academic Press, San Diego, (1989).
- [19] Livage J., Barboux P., Navabi M., Judeinstein P., *Solid State Ionics*, 135 (1989) 131.
- [20] H. Cattey, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, (1997).
- [21]B. Hannane, mémoire de magister, université de constantine (2007).
- [22] *Cahier technologique sol-gel* : www.certech.be

- [23] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel : <https://rescoll.fr/wp>
- [24] A. MAHROUG, these de doctorat, université de constantine (2015).
- [25] Yue Zhang, Nanoscience & Nanotechnology Series No Royal Society of Chemistry. 43 (2017)
- [26] S. Brochen, , Thèse *Dr.*, vol. 265(2012) p. 22.
- [27] Klaus Ellmer, Andreas Klein, Bernd Rech, Springer Series in materials science (2007)
- [28] B. Asma, thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaid– Tlemcen, Algérie, (2015).
- [29] A. Moustaghfir, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, France, (2004)
- [30] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A32 (1974) 75.
- [31] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris (1962).
- [32] http://www.en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide
- [33] H. Morkoç et Ü. Özgür. Zinc Oxide : Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley-VCH, (2009).
- [34] A. Janotti, C. G. V. Walle, *Rep. Prog. Phys.* **72** (2009) 126501
- [35] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, materials letters. 134 (2014) 248–251.
- [36] Y.G. Habba, thèse de doctorat, Université Paris-Est, France, (2017).
- [37] Amari Rabie, thèse de doctorat, Université de M'sila, Algérie (2017).
- [38] M. S. Ramachandra R. T. Okada, Springer Series in Materials Science 180 (2014).
- [39] S. Nagar, S. Chakrabarti, Springer Nature Singapore Pte Ltd. (2017)
- [40] M. Popa, R. A. Mereu, M. Filip, M. Gabor, T. Petrisor Jr, L. Ciontea, T. Petrisor, Mater. Lett 92 (2013) 267.
- [41] J.G. Quiñones-Galván, I.M. Sandoval-Jiménez, H. Tototzintle-Huitle, L.A. Hernández-Hernández, F. de Moure-Flores, A. Hernández-Hernández, E. Campos-González, A. Guillén-Cervantes, O. Zelaya-Angel, J.J. Araiza-Ibarra, Results in Physics 3 (2013) 248.
- [42] K. Nishio, S. Miyake, T. Sei, Y. Watanabe, T. Tsuchia, J. Mater. Sci. 31 (1996) 3651.
- [43] L. Xu, X. Li, Y. Chen, F Xu, Appl. Surf. Sci 257 (2011) 4031.
- [44] M. Sharma, R.M. Mehra, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 2527.
- [45] Y.J. Li, K.M. Li, C.Y. Wang, C.I. Kuo, L.J. Chen, Actuators. B 161 (2012) 734.

- [46] A. J. Kulandaisamy, J. R. Reddy, P. Srinivasan, K. J. Babu, G. K. Mani, P. Shankar, J. B. B. Rayappan, J. Alloys Compd. 688 (2016) 422-429.
- [47] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.H. Lee, H.S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H. S. Lee, A. 517 (2009) 5157–5160.
- [48] S. Ilıcan, K. Gorgun, S. Aksoy, Y. Caglar, M. Caglar. 1156 (2018) 675-683.
- [49] M. Wraback, H. Shen, S. Liang, C.-R. Gorla, Y. Lu, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 507–509.
- [50] D.-M. Schaadt, O. Brandt, S. Ghosh, T. Flissikowski, U. Jahn, H.-T. Grahn, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 231117–231119.
- [51] M. Popa, R. A. Mereu, M. Filip, M. Gabor, T. Petrisor Jr, L. Ciontea, T. Petrisor, Materials Letters 92 (2013) 267–270
- [52] P. Banerjee, S. Chakrabarti, S. Maitra, B. K. Dutta, Ultrasonics Sonochemistry 19 (2012) 85–93
- [53] S. Ilıcan, Y. Caglar, M. Caglar, J. Optoelectro. Adv. Mater. 10 (2008) 2578–2583
- [54] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, Ramin Yousefi, Solid State Sciences 13 (2011) 251-256
- [55] P. Bindu • Sabu Thomas, J Theor Appl Phys 8 (2014) 123–134
- [56] V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, Journal of Theoretical and Applied Physics 6 (2012) 2-8
- [57] B.D. Cullity, S.R. Stock.: Elements of X-ray diffraction, 3rd edn. Prentice Hall, New Jersey (2001).
- [58] P. Ariyakkani, L. Suganya, B. Sundaresan, Journal of Alloys and Compounds 695 (2017) 3467-3475
- [59] A. Mahroug, R. Amari, A. Boukhari, B. Deghfel, L. Guerbous, N. Selmi, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. 12 (2017) 1–10.
- [60] R. Amari, A. Mahroug, A. Boukhari, B. Deghfel, N. Selmi, Chinese Phys. Lett. 35 (2018) 1–5
- [61] A. Mahroug, B. Mari, M. Mollar, I. Boudjadar, L. Guerbous, A. Henni, N. Selmi. 26, No. 03, (2019) 1850167.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces de ZnO sur des substrats en verre par la technique sol gel-spin coating, en utilisant le 2- propanol (2-PrOH), le méthanol (MeOH), le 2-méthoxyéthanol (2-ME) et l'éthanol (EtOH) comme des solvants. L'effet de solvant sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films a été étudié. La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité de tous les films avec une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. L'analyse par MEB montre la structure fibreuse des films. Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont confirmé que nos films présentent des propriétés de semiconducteur transparent à la lumière visible. La photoluminescence de tous les films a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible. Notre étude montre que des films minces de ZnO à haute cristallinité avec une morphologie claire dense et homogène et des bonnes propriétés optiques ont été obtenus en utilisant le 2-PrOH comme solvant dans les solutions de précurseurs de ZnO.

Mots-clés: Technique Sol-gel spin coating; Couches minces de d'oxyde de Zinc; Propriétés structurales ; Propriétés Optiques; Photoluminescence..

ملخص

في هذا العمل ، قمنا بتطوير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك على ركائز زجاجية باستخدام طريقة "Sol Gel" مع تقنية التدوير". باستخدام 2-بروبانول النقي(2-PrOH)؛مثنانول(MeOH) وميثوكسي ايثانول(2-ME) والايثانول(EtOH) كمذيبات. تمت دراسة نوع المذيب على الخواص البنيوية والمرفولوجية والضوئية للاغشية. يوضح لنا حيود الاشعة السينية درجة التبلور العالية لجميع الأفلام ذات اتجاه تفضيلي على طول المحور (C) عموديا على سطح الركيزة. يوضح تحليل الماسح الالكتروني (MEB) المورفولوجي الليفي (fibrouse) للأفلام. اكدت مطيافية الاشعة فوق البنفسجية و المرئية UV-Vis أن الافلام لها شفافية عالية للضوء المرئي. أظهر مطيافية اللمعان الضوئي لجميع الأفلام انبعاث الاشعة فوق البنفسجية والعديد من الانبعاثات المرئية. توضح دراستنا انه تم الحصول على اغشية رقيقة من أكسيد الزنك عالية التبلور ذات مورفولوجي واضح كثيف ومتجانس وخصائص ضوئية جيدة باستخدام البروبانول(2-PrOH) كمذيب في محاليل أكسيد الزنك الأولية.

الكلمات الرئيسية : طريقة Sol Gel مع تقنية التدوير ; الأفلام الرقيقة لأكسيد الزنك; الخصائص البنيوية و الضوئية ; اللمعان الضوئي .

Abstract

In this work, we developed ZnO thin films on glass substrates by sol gel-spin coating technique. using 2- propanol (2-PrOH), methanol (MeOH), 2-methoxyethanol (2-ME) and ethanol (EtOH) as solvents. The effect of solvent on the structural, morphological and optical properties of the films was studied. X-ray diffraction shows the high crystallinity of all films with a preferential orientation along the c-axis perpendicular to the substrate surface. SEM analysis shows the fibrous structure of the films. Optical measurements by UV-Vis transmittance confirmed that our films exhibit high transparent semiconductor properties in visible region. Photoluminescence of all films showed one ultraviolet (UV) emission and several visible emissions. Our study shows that high crystallinity of ZnO thin films with dense, clear and homogeneous morphology and good optical properties were obtained by using 2-Propanol (PrOH) as a solvent in ZnO precursor solutions.

Keywords: Sol-gel spin coating technique; Zinc oxide thin films; Structural properties; Optical properties; Photoluminescence. .

