



N° d'ordre :...../2016

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et**  
**de la Recherche Scientifique**

**Université Mohamed Boudiaf - M'sila**

**Faculté des Sciences**

**Département de Physique**

**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER**

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Physique des matériaux**

Par

**Zanat Issam**

**THEME**

---

***Elaboration et caractérisation de couches minces d'Oxyde de Zinc  
par la technique sol-gel spin coating***

---

Soutenue le : 05/06/2016

Devant le jury composé de :

M. Benhamida	MCB Univ. de M'sila	Président
A. Mahroug	MCB Univ. de M'sila	Rapporteur
M. Ibrir	MCA Univ. de M'sila	Examineur
N. Baadji	MCA Univ. de M'sila	Examineur
F-Z. Mezahi	MCB Univ. de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2016

## *Dédicace*

*Pour m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la  
sagesse pour accomplir ce travail, et surtout pour ça bien vaillance,  
car sans lui je n'aurais rien pu faire et grâce à lui je suis devenu  
celle qui je suis aujourd'hui et j'ai eu tous ce que j'ai, alors je dois  
avant tout dire « الشكر و الحمد لله », merci ALLAH*

*A mon père, A ma mère*

*A mes frères*

*A toute ma famille*

# *Remerciement*

Ce travail de mémoire a été réalisé aux laboratoires de chimie inorganique, et physique des matériaux et ses applications de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila.

J'exprime toute ma gratitude à monsieur **Mahroug Abdelhafid**, Maitre de conférence de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila, car il a été un excellent encadreur, Il a été toujours disponible et très ouvert à toutes 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 son assistance et l'appréciation des résultats.

Le fait que Messieurs **M. Benhamida, M. Ibrir, N. Baadji, et F.Z.Mezahi** 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 à l'amélioration du travail.

Je remercie aussi mes amis avec qui j'ai partagé tant de moments de vie, heureux ou difficiles, et qui m'ont aidé à traverser certaines épreuves au cours de ce travail.

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	5
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b> .....	8
<b>I.1. Introduction</b> .....	9
<b>I.2. Couches minces</b> .....	9
I.2.1. Définition d'une couche mince.....	9
I.2.2. Croissance des couches minces.....	10
I.2.2.1. La nucléation.....	10
I.2.2.2. La coalescence.....	11
I.2.2.3. La croissance.....	11
I.2.3. Les nanomatériaux.....	12
I.2.4. Couches minces nanostructurées.....	13
<b>I.3. Elaboration des couches minces</b> .....	13
I.3.1. Introduction.....	13
I.3.2. Différents techniques d'élaboration des couches minces.....	13
I.3.2.1. Les méthodes de dépôt par voie physique PVD.....	14
I.3.2.2. Les méthodes de dépôt par voie chimique.....	14
<b>I.4. La voie sol-gel</b> .....	15
I.4.1. Principes physico-chimiques.....	16
I.4.2. Les précurseurs.....	16
I.4.3. Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel.....	16
I.4.3.1. L'hydrolyse.....	16
I.4.3.2. La polycondensation.....	17
I.4.4. La transition sol-gel.....	18
I.4.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	20
I.4.6. Traitement Thermique ; séchage ; recuit.....	21

I.4.7. Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel : dip-coating ; spin-coating.....	23
<b>I.5. Les semi-conducteurs.....</b>	<b>25</b>
I.5.1.Définition.....	25
I.5.2. Types de semi-conducteurs.....	26
I.5.3. Les semi-conducteurs à base d'oxydes.....	27
<b>I.6. L'oxydes de Zinc (ZnO).....</b>	<b>27</b>
I.6.1.Introduction.....	27
I.6.2.Les propriétés du ZnO.....	27
I.6.3.Dépôts des couches minces d'oxyde de Zinc par la technique Sol Gel....	30
.....	
<b>I.7. Applications des couches minces à base d'oxyde de zinc...32</b>	
<b>I.8. Conclusion.....32</b>	
<b>Chapitre II : Elaboration des couches minces et techniques de caractérisation.....33</b>	
<b>II.1. Introduction.....34</b>	
<b>II.2. Elaboration de couches minces d'oxyde de zinc par la technique Sol -Gel Sping Coating.....34</b>	
II.2.1.Préparation chimique des solutions pour obtenir les liquides (Sol).....	36
II.2.2. Préparation des substrats.....	38
II.2.3. Dépôt des couches minces par spin-coating.....	39
II.2.4. Recuit des couches minces.....	40
<b>II.3. Techniques expérimentales de caractérisation.....41</b>	
II.3.1. Caractérisation structurale.....	41
II.3.2. Caractérisations optiques.....	42
II.3.3. Mesure de Photocourant.....	44

<b>II.4. Conclusion</b> .....	45
<b>Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions</b> .....	46
<b>III.1. Introduction</b> .....	47
<b>III.2. Etude structurale de couches minces d'oxyde de Zinc élaborées</b> .....	47
<b>III.3. Etude de propriétés optiques</b> .....	54
<b>III.3.1. Transmittance</b> .....	54
<b>III.3.1.1. L'influence de nombre de couches</b> .....	54
<b>III.3.1.2. L'influence la concentration du précurseur (molarité)</b> .....	56
<b>III.3.1.3. Mesure du gap optique</b> .....	58
<b>III.3.2. Photoluminescence</b> .....	62
<b>III.4. Mesure de Photocourant</b> .....	64
<b>III.5. Conclusion</b> .....	65
<b>VI. Conclusion Générale</b> .....	66
<b>Références Bibliographiques</b> .....	68

# Introduction Générale

## **Introduction Générale**

Depuis le début des années 90, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un développement important et amplifiant. A l'aide de méthodes de synthèse variées, il est possible, actuellement, de réaliser diverses architectures présentant au moins une dimension nanométrique (nanostructures, nanotubes, nanoparticules, etc.) et sous différentes formes (Couches minces, poudres, monolithe, etc.....).

Présentement, la compétition de manipuler les nanomatériaux cristallins, à applications optoélectroniques, s'est répercuté sur les techniques de synthèse dont celles de l'élaboration des couches minces tels que : le dépôt par laser pulsé (PLD), l'épitanie par jet moléculaire (MBE), La pyrolyse par spray et le processus sol-gel. Malgré le faite que ces dernières ont connus des progrès spectaculaires, la méthode sol-gel s'est imposée par sa simplicité et surtout par la qualité des films minces élaborés [1-2].

La méthode sol-gel a été largement utilisée dans l'élaboration des films minces nanocristallins d'oxydes transparents conducteurs (TCO) qui font l'objet d'une étude exclusive à cause de leur usage comme électrodes transparentes dans les cellules photovoltaïques (source d'énergie renouvelable) [3].

Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, et en photovoltaïque.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur présent des propriétés électriques et optiques intéressantes [4], Il appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC). Cet oxyde à cause de leur gap d'énergie élevé, n'absorbent pas les photons d'énergies inférieures à l'énergie du gap d'où leur transparence optique dans le visible. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal pour des applications dans différent secteurs technologiques [5-7].

L'objectif de ce travail de mémoire est l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par voie Sol-Gel Spin Coating, sur des substrats en verre, puis la caractérisation structurale, optique et électrique des échantillons obtenus. Nous avons étudié l'influence de la concentration des solutions primaires et le nombre des couches déposées sur les différentes propriétés des couches élaborées.

En plus d'une introduction et une conclusion générale, ce travail comporte trois chapitres différents :

- Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique consacrée aux quelques notions sur les couches minces et leurs méthodes d'élaborations physico-chimiques, détaillons ensuite la voie sol-gel comme technique de synthèse utilisée. Après un rappel sur les semi-conducteurs, nous précisons ensuite les propriétés générales de l'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques et électriques), l'élaboration par Sol Gel ainsi que les principaux domaines de ses applications ont été également rapportées.
- Le deuxième chapitre, notre attention était focalisée sur le protocole d'élaboration du ZnO pur sous forme de couches minces par la technique Sol Gel spin coating, 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 photoluminescence (PL), la spectroscopie UV-Visible, et le système de mesure des performances des photocourant.
- Dans le dernier chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant l'influence de la concentration de la solution et le nombre des couches déposées sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces.

# Chapitre I :

# Etude bibliographique

## **I.1. Introduction**

Les objectifs technologiques actuels convergent vers une structuration des couches minces à une échelle nanométrique de plus en plus petite, en d'autres termes la nanotechnologie.

La conversion photovoltaïque par l'utilisation de la cellule solaire conduit au développement de nouvelles générations de cellules dont la face avant est à base de matériaux dits : oxydes transparents conducteurs (TCO), présentant à la fois une bonne transmittance optique et une conductivité électrique élevée avec un prix de revient réduit. Dans cette famille de matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO).

De nos jours, l'utilisation des couches minces de ZnO est devenue fréquente, ses propriétés sont très intéressantes ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications. Que ce soit en électronique, en optique, en chimie... etc. Ainsi qu'à son abondance dans la nature et sa non toxicité. Le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix. Il faut aussi noter que selon la procédure employée le résultat obtenu pourra donc être sensiblement différent.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les couches minces et leurs différentes méthodes d'élaborations, ensuite la voie sol-gel comme technique de synthèse utilisée, un rappel sur les semi-conducteurs. Nous précisons ensuite les propriétés générales de l'oxyde de zinc (cristallographiques, optiques et électriques), l'élaboration par Sol Gel ainsi que les principaux domaines de ses applications.

## **I.2.Couches minces**

### **I.2.1.Définition d'une couche mince**

On appelle couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera prononcé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [8].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même si, parfois, il arrive que l'on sépare le film mince du dit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple [9].

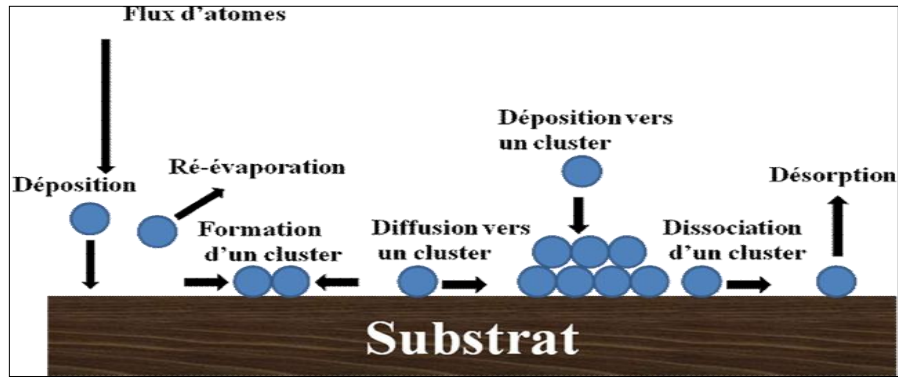
### **I.2.2. Croissance de couches minces**

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

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

#### **I.2.2.1. La nucléation:**

Les atomes incidents se déposent à la surface du substrat. Ces adatoms étant thermodynamiquement instables à la surface, certains seront ré-évaporés, 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 figure I.1. 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 [9].



**Figure I.1.** Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat.[11]

### I.2.2.2. La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critiques, aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [9].

### I.2.2.3. La croissance

La croissance du dépôt commence une fois la phase de nucléation terminée. Selon les énergies d'interactions entre les atomes du substrat et des atomes de la couche à déposer, trois modes de croissance:

#### a) Le mode Volmer-Weber (croissance en îlot)

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (figure I.2.a). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le

substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

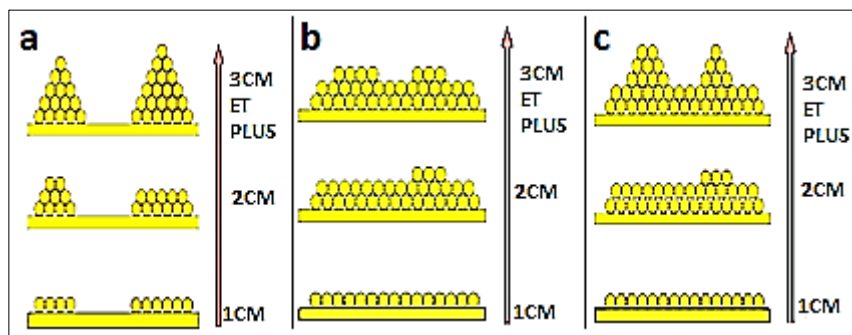
**b) Le mode Frank-van der Merve** (croissance couche par couche)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (figure I.2.b) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

**c) Le mode Stranski-Krastanov** (La croissance mixte) :

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (figure I.2.c).[12]

Ces modes sont illustrés dans Figure I.2.



**Figure I.2.** Les trois modes de croissance d'une couche mince:

Volmer-Weber (a), Stranski-Krastanov (b), Frank-van der Merve (c) [13]

### I.2.3. Les nanomatériaux

Un nanomatériau est un matériau composé ou constitué de nano-objets (leur taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui présentent des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Ces nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, de fibres ou tubes, de couches minces ou de constituants structuraux [13]. Le nombre d'atomes en surface du nanomatériau est fortement supérieur à l'état nanométrique comparé à l'état micrométrique.

## **I.2.4. Couches minces nanostructurées**

Un matériau nanostructuré à une dimension est constitué d'empilements de couches monocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique tandis qu'une nanostructure à deux dimensions est constituée d'une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique. Pour des matériaux multicouches composés de couches successives présentant aux interfaces un arrangement parfait de couches successives, on parle de super-réseaux. Généralement les multicouches possèdent des interfaces dont la structure et la composition chimique peuvent différer de celles des couches individuelles. De plus, la faible distance entre deux interfaces successives entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Ce type de matériaux présente une grande densité d'interface ( $10^{25} \text{ m}^{-3}$  pour des grains de 10 nm de diamètre) [14].

## **I.3. Elaboration des couches minces**

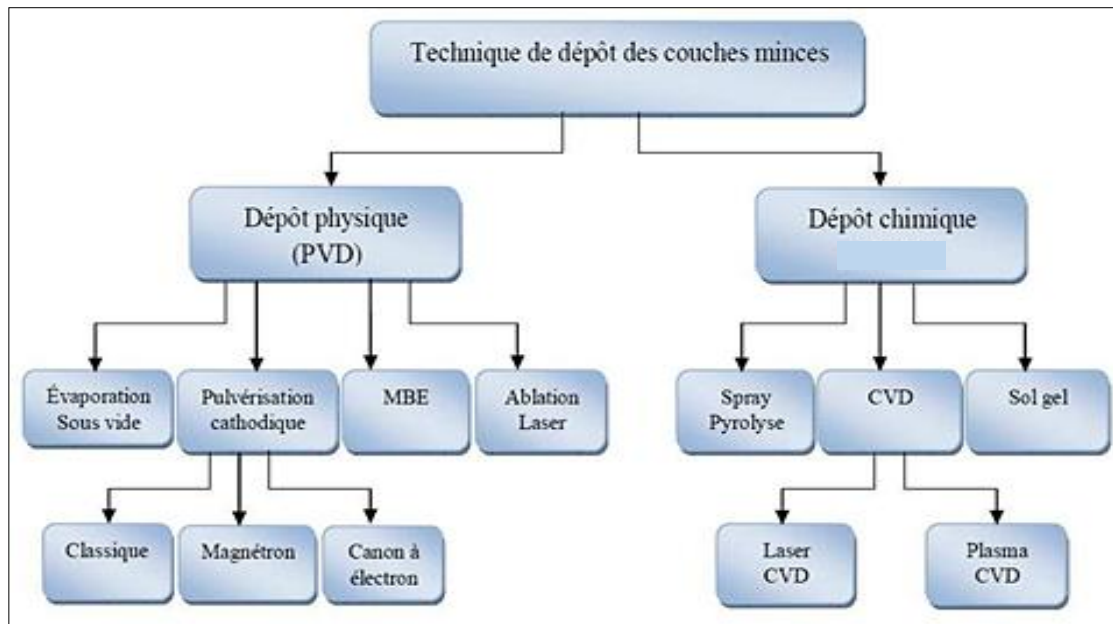
### **I.3.1. Introduction**

L'élaboration des couches minces est une étape décisive, car les propriétés physiques du matériau résultant en dépendent, il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application destinée et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition), et les méthodes chimiques, comme la CVD (Chemical Vapor Deposition) et la technique Sol-Gel.

### **I.3.2. Différents techniques d'élaboration des couches minces**

Les méthodes physiques sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées dans l'industrie, car ces méthodes permettant d'obtenir de films de meilleure qualité et avec une vitesse de dépôt plus grande [15]

La figure I.3 présentée la classification de différentes techniques de dépôt des couches minces.



**Figure I.3.**Techniques de dépôt des couches minces [16].

Compte tenu de la complexité des applications et de l'évolution rapide des techniques, il est difficile de donner une liste exhaustive des procédés utilisés ou en développement. Quelques exemples parmi les procédés les plus couramment utilisés pour la fabrication des films minces sont présentés ci-après.

### **I.3.2.1. Les méthodes de dépôt par voie physique PVD**

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Par exemple, les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser.

### **I.3.2.2. Les méthodes de dépôt par voie chimique**

Parmi ces méthodes on peut citer:

#### **a) en milieu de gaz réactif :**

- Dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux [17].
- Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition)[18].
- Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma PECVD (Enhanced Chemical Vapor Deposition) [19].

#### b) En milieu liquide

Dépôt par spray pyrolyse [20], électrodéposition [21], et la technique **sol-gel** [22] que nous allons utiliser dans notre travail.

#### I.4. La voie sol-gel

Le procédé **sol-gel** est apparu un peu avant le 20ème siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il permet par simple **polymérisation** de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes. Le procédé sol-gel a été largement étudié et utilisé pour la réalisation de divers types de matériaux depuis plus de quinze années [23]. Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé ainsi qu'une grande homogénéité dans le sol précurseur à une échelle moléculaire, voire atomique. La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions **d'hydrolyse-condensation** afin de rigidifier une structure en trois dimensions (le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial [24].

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [25-26], l'électronique [27], les biomatériaux [28]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [29].

### **I.4.1. principes physico-chimiques**

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution gélification ») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [30]. La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

### **I.4.2. 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 une chaîne alkyle de type  $(-C_nH_{2n+1})$ . Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alcoxydes ont été largement étudiés, c'est pourquoi, il ne sera rappeler que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alcoxydes en solution. [31]

### **I.4.3. Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel :**

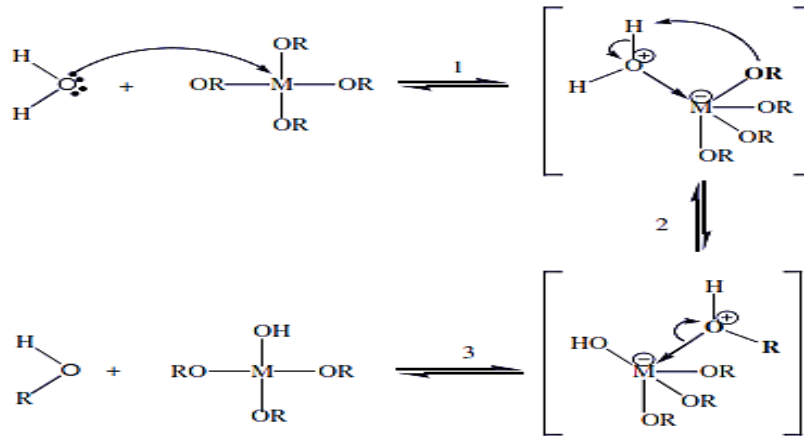
Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation -polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes. [32]

#### **I.4.3.1. L'hydrolyse :**

L'hydrolyse du précurseur organométallique fait apparaître un groupement alcool ROH.





**Figure I.4.** Mécanisme d’hydrolyse des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$ [32].

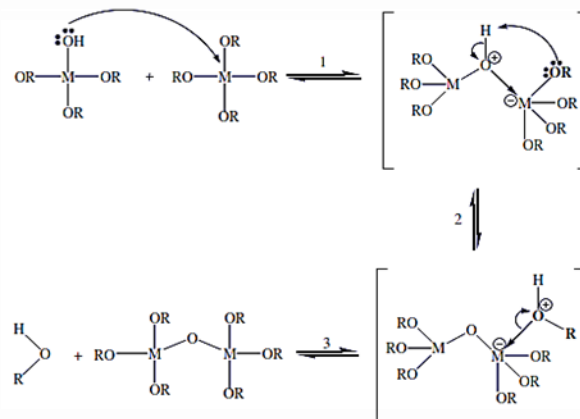
### I.4.3.2. La polycondensation

Tout d’abord le groupement hydroxyle formé lors de l’hydrolyse est bien meilleure nucléophile que le groupement alcoxyde. Il s’ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l’hydrolyse.

Il va se former un pont M-O-M avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l’alcoxolation et l’oxolation.

#### a) L’alcoxolation :

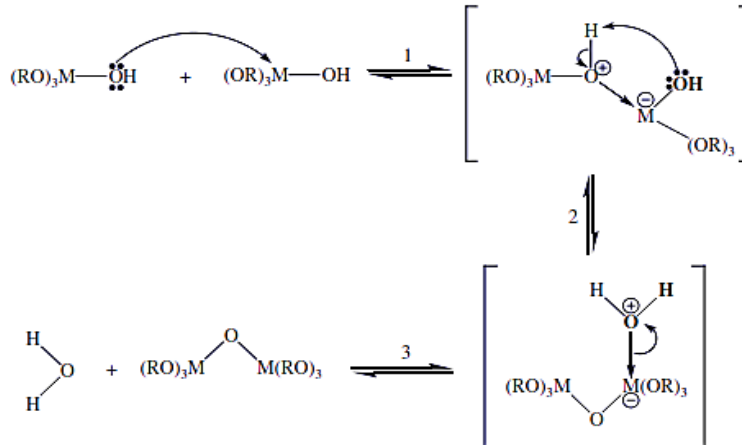
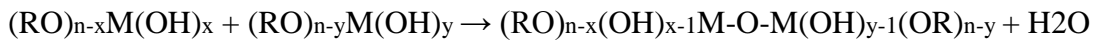
Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l’un seulement a été partiellement hydrolysé avec élimination d’alcool :



**Figure I.5.** Mécanisme d’alcoxolation des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$ [32].

**b) L'oxolation :**

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés avec élimination d'eau :

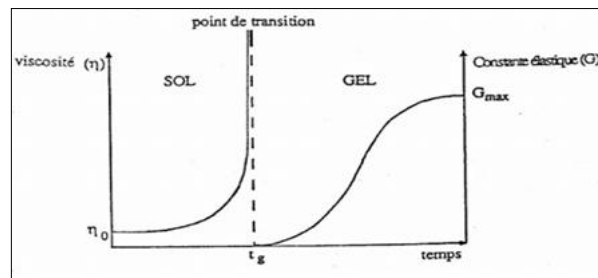


**Figure I.6.** Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$ . [32]

**I.4.4. La transition sol-gel**

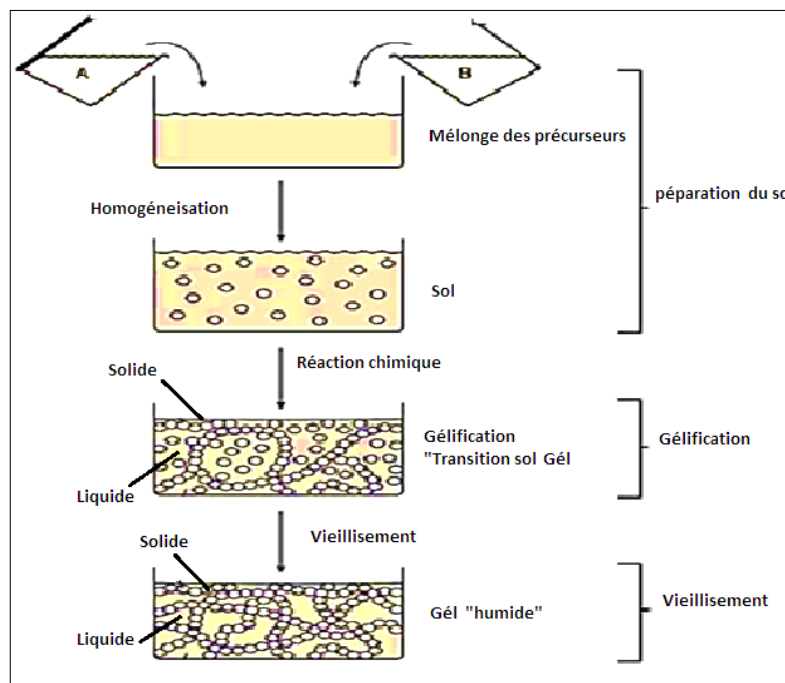
Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel  $G$  (ou module de coulomb) [33]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure I.7, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des

chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se fait par évaporation.



**Figure I.7.** Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel [31].

Comme toutes réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeux [31].



**Figure I.8.** Les différentes étapes de formation des gels [34].

### **I.4.5. Paramètres influençant la cinétique des réactions**

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). 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. Les 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.[26]

#### **I.4.5.1. La température**

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.4.5.2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration**

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

#### **I.4.5.3. Le solvant**

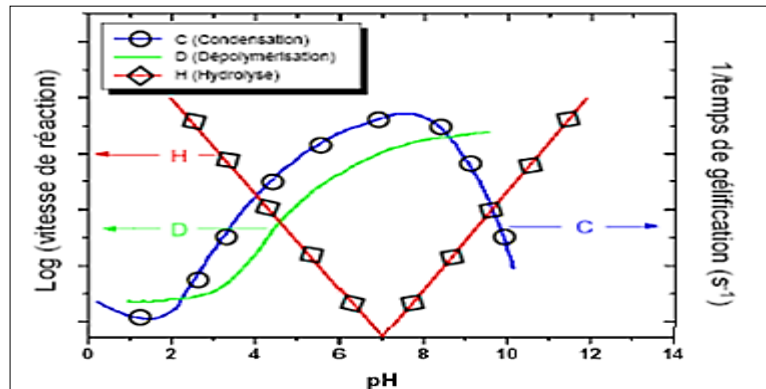
Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les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

#### **I.4.5.4. 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)[31].

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

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



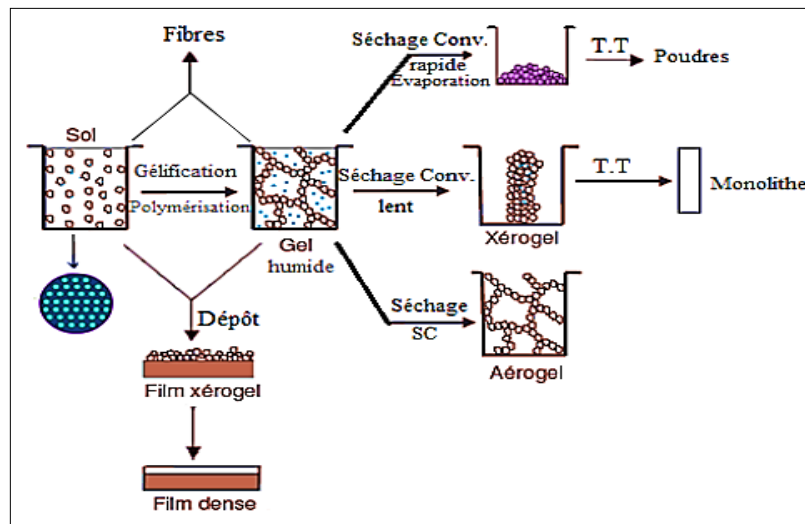
**Figure I.9.** Hydrolyse, condensation et dissolution en fonction du PH [35].

#### I.4.6. Traitement Thermique

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes après (séchage, recuit) [36].

##### I.4.6.1. Séchage du gel

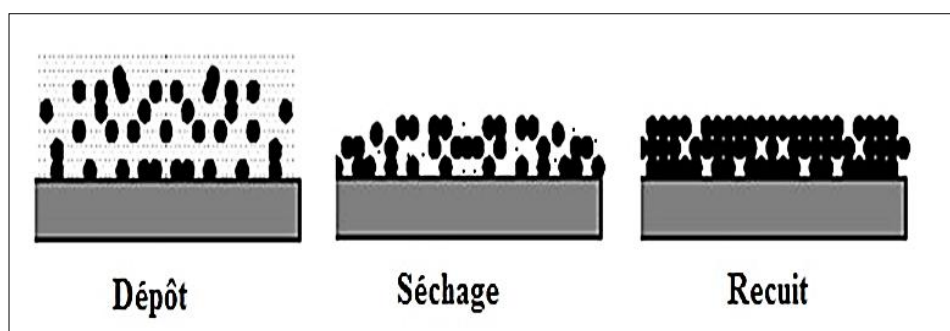
Le séchage est un traitement thermique à basse température pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes M-OH présents dans le gel. Une fois gélifié, le matériau subit le séchage. Cette phase de séchage est cruciale permettant l'obtention du matériau sol-gel par l'élimination du solvant résiduel constituée principalement d'alcool et d'eau, figure I.10.



**Figure I.10.** Potentiel de types de séchage et les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel [37].

#### I.4.6.2. Recuit

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau figure I.11. Les recuit sont généralement réalisés aux températures comprises entre 300 C et 700 C.



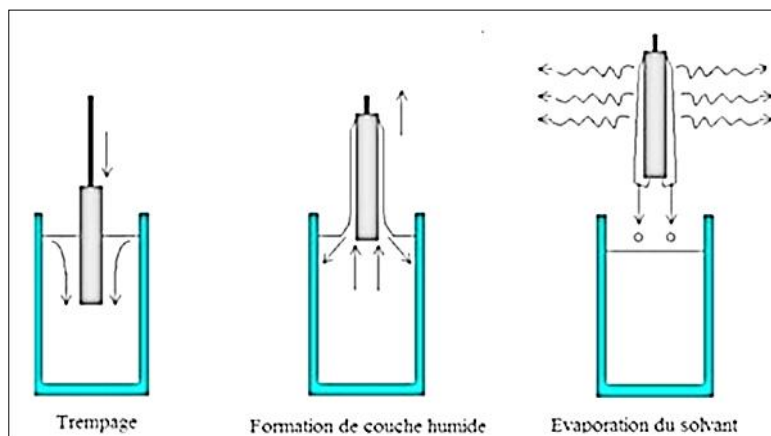
**Figure I.11.** Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces [31].

### I.4.7. Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les deux méthodes présentées ci-dessous sont les plus souvent utilisées.

#### I.4.7.1. Trempage–tirage ou dip-coating

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse contrôlée pour obtenir un film d'épaisseur uniforme Figure I.12.



**Figure I.12.** Dépôt de couches minces par trempage–tirage [38].

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux.

#### I.4.7.2. Centrifugation ou spin-coating

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat [39]. Elle consiste à épandre une goutte de la solution (gélifiée) sur un substrat tournant. La solution est versée au centre du substrat manuellement ou mécaniquement. Cette technique repose sur l'équilibre entre les forces centrifuges contrôlées par la vitesse de rotation du substrat et les forces de viscosité déterminées par la viscosité de la solution. Le spin-coating est utilisé pour la fabrication de couches minces inférieures à 1  $\mu\text{m}$ .

#### **I.4.7.2.1. Etapes du procédé de Spin Coating**

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques cm<sup>2</sup>. Cette technique est réalisée généralement en quatre étapes principales figure I.13 [40].

##### **Etape(1) : dépôt de la solution sur le substrat**

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

##### **Étape (2) : rotation accélérée du substrat (Spin –up)**

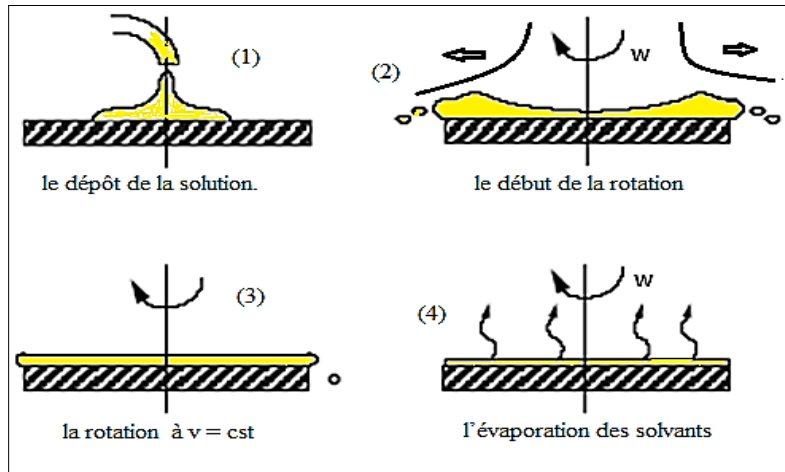
La seconde étape consiste à accélérer le substrat dans son mouvement de rotation (début de la rotation) jusqu'à sa vitesse de rotation finale désirée (typiquement entre 300 et 4000 tr/min). Cette étape est caractérisée par l'expulsion de la solution de la surface vers l'extérieur par le mouvement de rotation. Au début la solution s'étale lentement puis la force centrifuge générée par la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat.

##### **Étape(3): rotation à vitesse constante (Spin- Off)**

Dans la troisième étape, le substrat tourne à une vitesse constante (phase uniforme) et les forces visqueuses de la solution dominent le comportement d'amincissement de la couche liquide qui se fait graduellement (l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes). Le film liquide s'homogénéise en épaisseur et l'excès de liquide est évacué du substrat par la force centrifuge. En effet, les forces centrifuges agissent sur l'écoulement de la solution en amincissant celle-ci jusqu'au point où suffisamment de solvant est évaporé et la viscosité augmente à un niveau où l'écoulement cesse. L'étape de spin- off prend place après environ quelques secondes après de l'étape de « spin – up ».

##### **Étape (4) : évaporation**

Dans cette dernière étape, le substrat tourne à vitesse décroissante -phase décéléré-, et l'évaporation des solvants domine le comportement d'amincissement de la couche.



**Figure I.13.** Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating [41].

**I.4.7.2.2. L'épaisseur des couches**

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé, Meyerhofer [42] décrit la dépendance entre l'épaisseur finale de la couche (e) avec la vitesse angulaire de rotation (ω), la viscosité (η) et la vitesse d'évaporation du solvant (r):

$$e = (1 - m_o/m) (3 \eta r / 2 m_o \omega^2)^{1/3} \dots\dots\dots (I.1)$$

Avec : m, la masse de solvant évaporé par unité de volume et m<sub>o</sub>, la masse initiale de solvant.

**I.5. Les semi-conducteurs**

**I.5.1. Définition**

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon [43].

## I.5.2. Types de semi-conducteurs

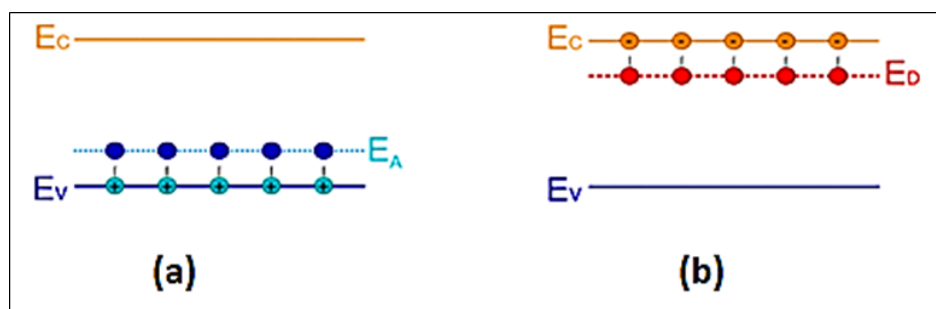
### I.5.2.1. Semi-conducteur intrinsèque

C'est un cristal pur ; si on prend par exemple le silicium ou le germanium, tous les atomes sont arrangés selon une configuration géométrique symétrique où chaque atome est lié à quatre autres atomes. A la température de zéro absolu tous les électrons sont dans la bande de valence et la barrière de potentiel de la bande interdite est maximale. Lorsqu'on augmente la température la barrière de potentiel diminue et un certain nombre d'électrons de la bande de valence auront assez d'énergie pour passer à la bande de conduction.

Dans le semi-conducteur intrinsèque le niveau de fermi se trouve au milieu de la bande interdite [39].

### I.5.2.2. Semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur est dit dopé ou extrinsèque lorsqu'on substitue dans le cristal certains atomes par d'autres atomes (appelés aussi impuretés) d'un autre élément. Les densités de dopage sont de l'ordre de  $10^{15}$  à  $10^{17}$  atomes /  $\text{cm}^2$ . Le dopage est un autre moyen d'augmenter la conductivité électrique du semi-conducteur. On distingue deux types de semi-conducteurs extrinsèques : le Première (type n) qui est formés par l'introduction d'impuretés pentavalentes et deuxième (type p) formés par l'introduction d'impuretés trivalentes. Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence [38].



**Figure I.14.** Représentation du niveau énergétique de l'élément dopant :

Dopage de type n(a), Dopage de type p(b).

### **I.5.3. Les semi-conducteurs à base d'oxydes**

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à large gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène.

### **I.6. L'oxydes de Zinc (ZnO)**

#### **I.6.1.Introduction**

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène, il est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge, mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive. L'oxyde de zinc, est une substance insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide et l'alcali. On le trouve sous forme de cristaux hexagonaux blancs ou de poudres blanches. Il est largement utilisé comme additif chimique dans l'industrie du caoutchouc, des céramiques, de la peinture, ou des lubrifiants. Il s'agit d'un matériau biocompatible ce qui lui vaut de pouvoir entrer dans la composition de médicaments et de nombreux produits cosmétiques. Dans cette partie nous présentons un état de l'art de ses principales propriétés telles que sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques, ses caractéristiques électriques, optiques et sa luminescence.

#### **I.6.2. Les propriétés du ZnO**

Voies de recherches en optoélectronique fomentent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

##### **I.6.2.1. Propriétés structurales**

Sous les conditions usuelles de température et de pression, le ZnO cristallise dans la structure Wurtzite. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe [0001] appelé également axe **c**. Dans cette structure Wurtzite, les paramètres de maille du ZnO sont : **a** = 0,32495 nm, **c** = 0,52069 nm. Elle appartient au groupe de symétrie hexagonale **P63mc**. Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp<sup>3</sup>. Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison

de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique ou purement covalent [1]

La maille hexagonale de la structure Wurtzite est constituée d'une interpénétration de sous-réseaux de l'anion  $O^{2-}$  et du cation  $Zn^{+2}$  dont chacun d'eux est composé de quatre atomes de même typeséparées le long de l'axe (c) par la coordonnée  $\mu$  définie par:

$$\mu = 1/4 + 1/3 c^2/a^2 \dots\dots\dots(I.2)$$

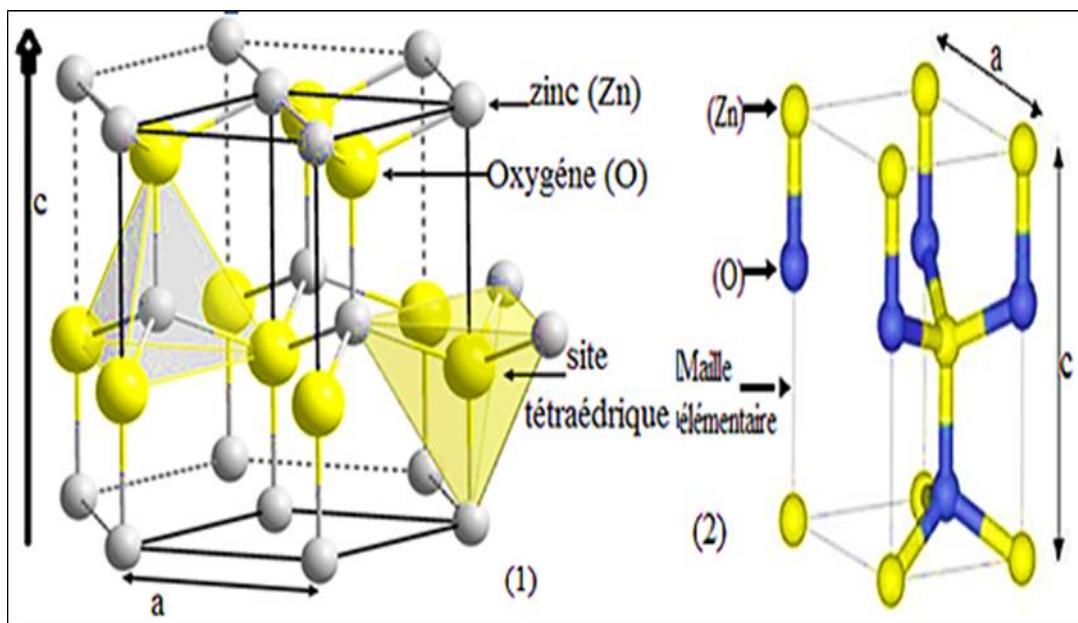
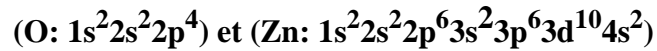


Figure I.15. Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc(1), la maille élémentaire de la structure de ZnO (2) [1,44].

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. 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 [1].

### I.6.2.2. Structure électronique de bande

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



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. La figure I.16 représente la structure de bande du ZnO non dopé. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite du ZnO sous la forme massive est de l'ordre de 3.37 eV. Ce qui correspond à un seuil d'absorption proche à l'ultraviolet d'environ 380 nm [45].

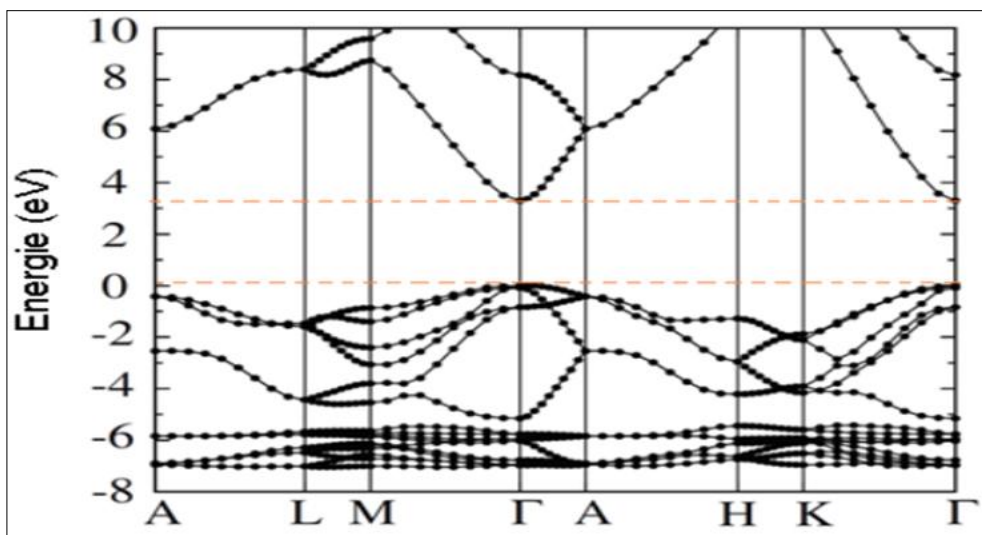


Figure I. 16. Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite[46].

### I.6.2.3. Propriétés électriques de ZnO

Contrairement aux matériaux conducteurs, la résistivité d'un matériau semi-conducteur diminue lorsque la température augmente. Cette propriété électrique est due au fait que l'énergie thermique accroît le nombre de porteurs de charge. ZnO est un semi-conducteur intrinsèque c'est-à-dire que l'énergie thermique est suffisante pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. La conductivité électrique est alors assurée par les trous

créés dans la bande de valence et les électrons situés dans la bande de conduction. De plus, la conductivité est aussi variable selon l'environnement gazeux. Le ZnO stœchiométrique est un semi-conducteur intrinsèque ayant un gap minimal de 3.37 eV. Mais en général on obtient plutôt, par les techniques usuelles de fabrication, du ZnO ayant une conductivité de type n. Cette conductivité de type n est produite par un excès de zinc dans les couches de ZnO. Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, il est possible de doper ces couches. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels [47].

#### **I.6.2.4. Propriétés optiques et luminescence**

Le ZnO est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [48]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 [49, 50]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et une augmentation de l'énergie de la bande interdite [51, 52]. Le ZnO dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, le ZnO émet des photons ; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : émissions UV et visibles. Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de Zn et les lacunes d'oxygène [53].

#### **I.6.3. Dépôts des couches minces d'oxyde de Zinc par la technique Sol Gel**

L'élaboration d'une couche mince est une étape très importante et fine, elle consiste dans notre cas à un patrimoine d'étapes qui résultent à la formation du ZnO en couches minces. Plusieurs techniques ont été utilisées pour les fabrications de films minces de ZnO. Parmi ces techniques, la technique sol-gel attire l'intérêt accru pour l'obtention de films minces en raison de ses grands avantages: simplicité, faible coût, revêtement de grandes surfaces de substrat et facile à réaliser l'incorporation de dopage.

Les principales étapes de la préparation de films minces et poudre 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 synthèse des couches minces d'oxyde de zinc implique plusieurs paramètres : la nature de précurseurs et leurs concentrations ; le type de solvant et l'acidité du milieu ; le type d'additifs et leurs concentrations ; le temps de vieillissement de la solution ; la nature du substrat ; la méthode de coating de substrats et ses vitesses ; le séchage et le recuit des couches minces. Donc tous ces paramètres jouent un rôle essentiel sur l'évolution de la croissance des films d'oxyde de zinc.

### I.6.3.1. 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.6.3.2. 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.6.3.3. 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. Les additifs jouent le rôle de stabilisation de l'hydrolyse et condensation des alkoxides et évitent la précipitation rapide. Par exemple, acétate de zinc dihydrate a une solubilité limitée dans des alcools comme l'éthanol et le 2-propanol en l'absence d'autres agents comme monoéthanolamine ou chauffage [1].

## **I.7. Applications des couches minces à base d'oxyde de zinc (ZnO)**

De nos jours, l'utilisation des couches minces de ZnO est devenue fréquente, ses propriétés sont très intéressantes ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications. Que ce soit en électronique, en optique, en spintronique... etc, le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix. Dans ce qui suit, nous citons quelques-unes de ses principales applications.

Les propriétés optiques de ZnO en couche mince sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut être également utilisé pour la fabrication de photodétecteur ultraviolet et capteurs de gaz.

Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO sert de contact transparent.

L'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu.

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques

On obtient des oxydes magnétiques dilués ("Diluted Magnetic Semi-conductor" DMS) par le dopage des oxydes semi-conducteurs non magnétiques par des ions magnétiques, qui sont utilisés le domaine spintronique.

## **I.8. Conclusion**

Nous avons vu au début de Cette étude bibliographique l'intérêt que présentent les matériaux nanométriques, pour des utilisations dans différents domaines d'application. Nous avons montré que l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés variées ; structurales, électriques, magnétiques, et optiques, avait une multitude d'applications tels que les cellules solaires, les détecteurs de gaz, les diodes luminescentes etc. Les couches minces de ZnO sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. La technique Sol Gel est la méthode la plus utilisée, que nous avons détaillé dans ce chapitre ainsi les différentes conditions d'élaboration.

# Chapitre II :

## Elaboration des couches minces

### Et

## Techniques de caractérisation

## **II.1. Introduction**

Nous présentons dans ce chapitre, le procédé sol-gel utilisé dans l'élaboration des films minces d'oxyde de zinc ; ainsi que les techniques de caractérisations utilisées pour étudier leurs propriétés structurales, optiques et en finissant par la description des analyses destiné à évaluer les performances de ces couches en tant que Photodétecteurs et Photoconducteurs.

Tout d'abord, nous décrivons le dispositif nécessaire pour le dépôt des couches minces, préparation des différentes solutions et les paramètres de déposition influençant l'obtention du dépôt. Puis nous exposons le principe et l'intérêt de différentes techniques de caractérisation telles que la Diffraction de rayons X (DRX), Spectrométries, Photoluminescence et UV-Visible. Et en fin le système de mesure des performances des Photocourants et photodetection.

## **II.2. Elaboration de couches minces d'oxyde de zinc par la technique Sol Gel Sping – Coating**

Cette technique est utilisé principalement pour déposer la plus part des couches minces d'oxydes métalliques comme le ZnO en vue d'applications dans différents domaines.

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, tel que développé pour réaliser ce travail. Cette technique comprend plusieurs étapes:

- Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide (Sol)
- Préparation des substrats
- Déposition de solution sur le substrat dans le quel mené avec une grande vitesse de rotation
- Recuits des films minces pour aboutir au matériau cristallisé et densifié désiré.

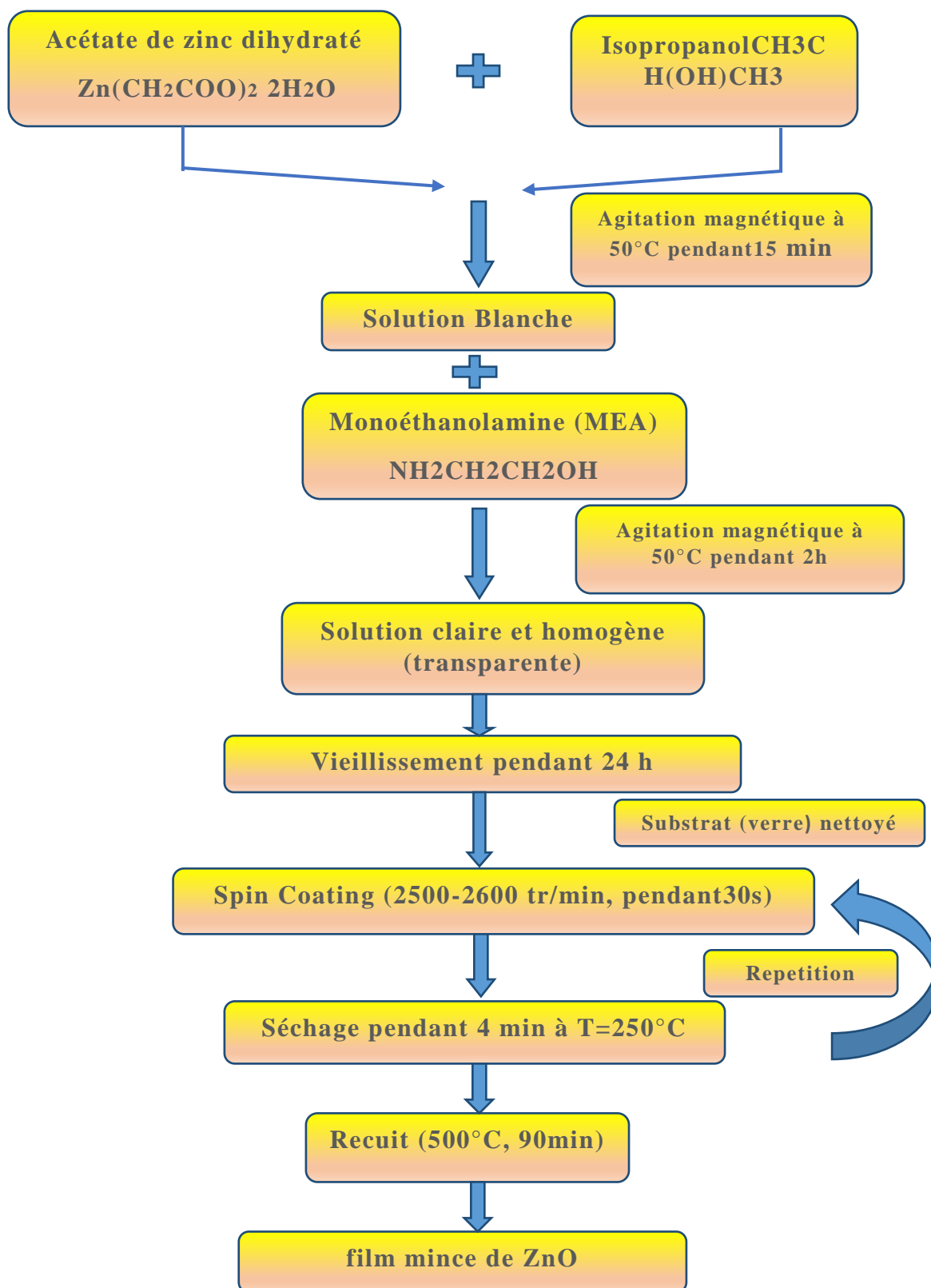


Figure II.1. Différentes étapes de préparation des couches minces de ZnO .

## II.2.1. Préparation chimique des solutions pour obtenir les liquides (Sol)

**II.2.1.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions :** Pour préparer les solutions de départ, trois éléments chimiques sont utilisés

a) **Acétate de Zinc dihydraté** : comme un précurseur.

Propriétés physiques et chimiques :

Formule :  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Forme et Couleur : Solide, Blanc

Point de fusion: 237 °C.

Masse molaire : 219,49 g/mol.

Densité à 20 °C: 1,74 g/cm<sup>3</sup>.

Solubilité dans l'eau à 20 °C: 430 g/l.



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

Propriétés physiques et chimiques:

Formule :  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ .

Forme et Couleur : Liquide, Incolore.

Masse molaire : 60,1 g/mol.

Densité : 0,786g/cm<sup>3</sup>.

Point d'ébullition : 82,2 °C.



c) **Monoéthanolamine (MEA)** : comme un stabiliseur ou additif.

Propriétés physiques et chimiques:

Formule :  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Forme et Couleur: Liquide, Incolore à jaune.

Masse molaire : 61,08 g/mol. Densité : 1,01 g/cm<sup>3</sup>.

Point d'ébullition : 170 °C.

### II.2.1.2. Préparation des solutions

Dans notre travail, pour étudier l'effet de la concentration molaire (molarité) et déterminer la concentration optimale pour synthétiser des couches minces de ZnO de haute qualité, nous avons préparé quatre solutions de molarité: 0,5; 1 ; 1,2 et 1,5 mol/l.

Les solutions de précurseur (sol) conduisant au dépôt de couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) ont été obtenues par dissolution d'acétate de Zinc dihydrate:  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  dans le solvant.

La solution a été préparée à partir de la dissolution de quelques grammes (**mg**) de l'acétate dans un bécher contenant un volume ( $V_1$  ml) du solvant: 2-Propanol ( $CH_3CH(OH)CH_3$ ) avec l'agitation magnétique à 50°C, et après 15 minutes un volume ( $V_2$  ml) de Monoéthanolamine (MEA:  $HOCH_2CH_2NH_2$ ) a été ajouté avec un rapport molaire  $n(MEA) / n(acétate) = 1$ , afin de dissoudre des précipités possibles d'hydroxyde de zinc, le volume total de la solution est de  $V_t = 25$ ml. La solution est ensuite portée sous l'agitation magnétique à 50°C pendant 2h, dont la solution est devenue claire, homogène et transparente. Enfin la solution est vieillie pendant 24h.

On a calculé les proportions des réactifs (**m,  $V_1, V_2$** ) en utilisant l'Excel comme indiqué dans le tableau suivant :

<b>M</b> <b>molarité</b> <b>de la</b> <b>solution</b> <b>finale</b> <b>(mol/l)</b>	<b>Nombre</b> <b>de mole</b> <b>de</b> <b>l'acétate</b> <b>dans</b> <b>25ml</b>	<b>Masse(g)</b> <b>de</b> <b>l'acétate</b> <b>dans</b> <b>25ml</b>	<b>Volume</b> <b>de l'acétate</b> <b>dans 25ml</b>	<b><math>V_1</math></b> <b>Volume du</b> <b>solvant</b> <b>(Isopropanol)</b> <b>En (ml)</b>	<b><math>V_2</math></b> <b>Volume du</b> <b>stabilisateur</b> <b>(Monoéthanolamine)</b> <b>En (ml)</b>	<b>Volume</b> <b>de la</b> <b>solution</b> <b>finale</b> <b>en (ml)</b>
0,5	0,0125	2,743625	1,57679	22,66726343	0,755940594	25
1	0,025	5,48725	3,15359	20,33452686	1,511881188	25
1,2	0,03	6,5847	3,78431	19,40143223	1,814257426	25
1,5	0,0375	8,230875	4,73038	18,00179029	2,267821782	25

**Tableau I.1.** Etapes expérimentales suivies pour que la solution à déposer soit prête:



**Figure II.2.** Etapes suivies pour préparer les solutions et Outils utilisés.

### II.2.2. Préparation des substrats

Les substrats utilisés dans notre travail sont des lames de verre (Figure II.3). Ce choix nous permet d'effectuer une bonne caractérisation optique et électrique des couches.

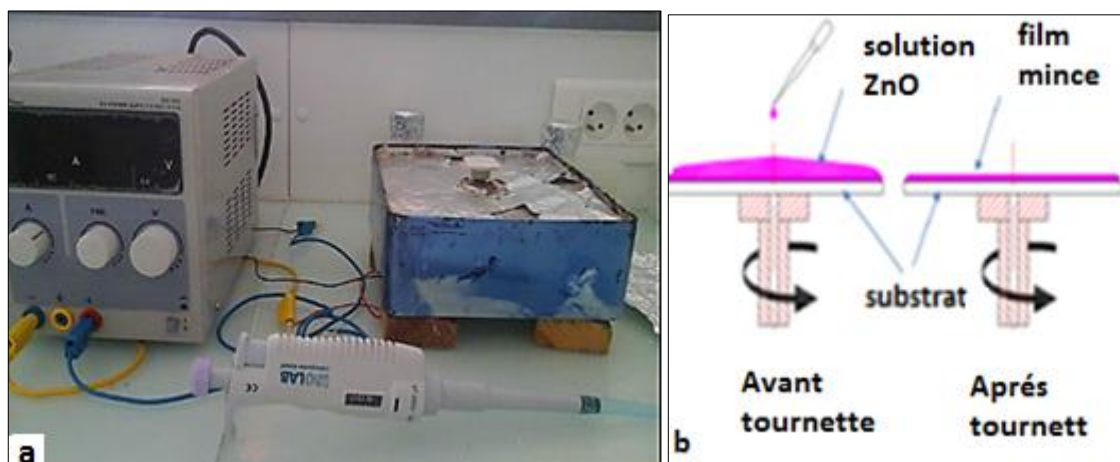


**Figure II.3.** Substrats verre utilisées.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, même à l'oeil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante). Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant : nettoyage aux ultrasons pendant dix minutes dans un bécher rempli d'acide sulfurique dilué, puis d'acétone et ensuite rincés à l'eau distillée. Les substrats sont ensuite conservés à l'abri de la poussière.

### II.2.3. Dépôt des couches minces par spin-coating

Le dépôt s'effectue à l'aide d'un montage de spin-coater (figure II.4). 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 par un ruban adhésif. 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.



**Figure II.4.** Photographie du montage expérimental du spin-coating utilisé(a), Schéma illustratif du dépôt par spin coating (b).

Toutes les couches de chaque solution ont été synthétisées dans les mêmes conditions

- La vitesse de rotation est de 2500-2700 tr/min pour un temps de rotation de 30 s.
- Après chaque déposition, les couches sont séchées à 250C° pendant 4min.

- Le processus de dépôt-séchage a été répété 5, 10,15 fois pour chaque solution, afin de préparer et étudier des films avec différents nombre de couches (5, 10, et 15couches)

#### **II.2.4. Recuit des couches minces**

Le recuit opéré après l'élaboration des couches minces permet l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. Dans notre travail Le recuit des couches a été réalisé dans un four à 500°C pendant 90 minutes.



**Figure II.5.** Photographie de quelques films minces d'oxyde de zinc déposés sur substrat de verre

## **II.3. Techniques expérimentales de caractérisation**

Nous avons utilisé différentes techniques pour caractériser nos couches minces:

### **II.3.1. Caractérisation structurale; Diffraction des rayons X**

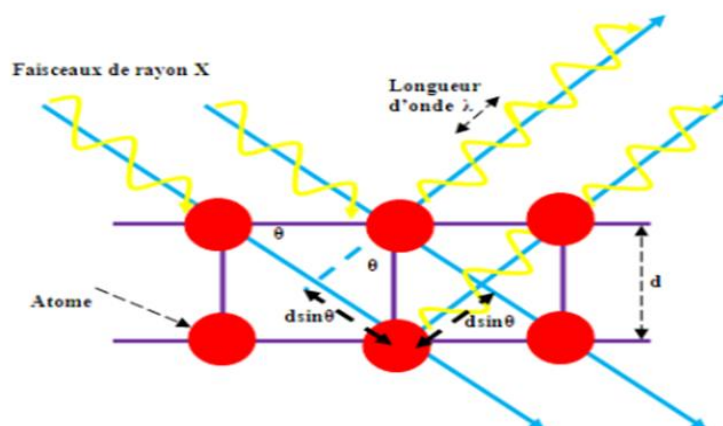
Cette technique d'analyse non destructrice est très bien connue pour la caractérisation structurale des matériaux. Cependant, elle demeure mal adaptée aux couches minces, du fait de la forte pénétration des rayons X dans la matière (entre 10 à 100  $\mu\text{m}$  selon le matériau utilisé). Dans ce cas, il convient donc de séparer les contributions de la couche de celles des substrats, en limitant la pénétration des rayons X dans la matière par une diminution de l'angle incident du faisceau de rayons X sur la surface à quelques degrés. Les épaisseurs sondées passent alors de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques dizaines d'Å, c'est ce mode nommée "diffraction des rayons X en incidence rasante" (GIXD = Grazing Incidence X-ray Diffraction)

Dans certaines conditions géométriques et physiques dites de diffraction résumée par la **loi de Bragg**, un plan cristallin du réseau (famille de plans d'indice de Miller (**hkl**) de distance inter - réticulaire **d<sub>hkl</sub>**) diffracte dans la direction **2 $\theta$**  par rapport au faisceau **X** incident selon:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Où **n** est l'ordre de la diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau.

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons **X** sous un angle  **$\theta$**  puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle **2 $\theta$** .

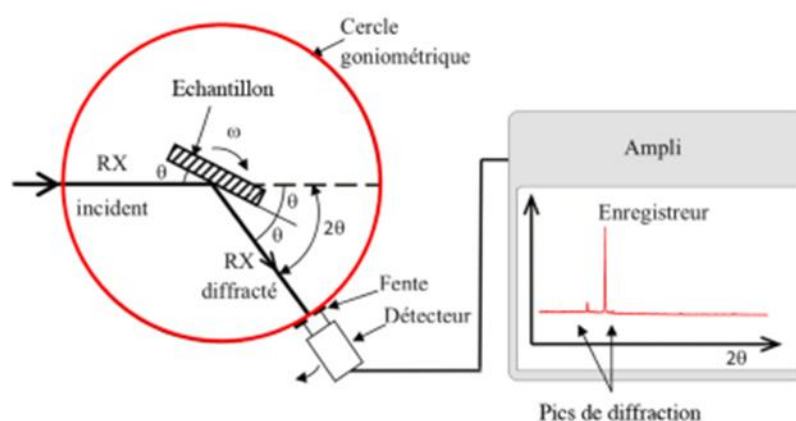


**Figure II. 6.** Schéma de principe de la diffraction des rayons X par réseau cristallin.

L'évolution de l'intensité permet de remonter à l'analyse quantitative d'une part, de la composition structurale (phases cristallines, défauts ...) de l'échantillon et d'autre part, de sa texture cristallographique (orientation préférentielle, taille de grains ...).

### **Diffractomètre utilisé**

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est de type Brukers D8 Advance, utilise le montage de BRAGG-BRENTANO avec une configuration  $\theta$ - $2\theta$  (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  $20^\circ$  et  $90^\circ$ . Avec une précision de pas allant jusqu'à  $0.01^\circ$ .



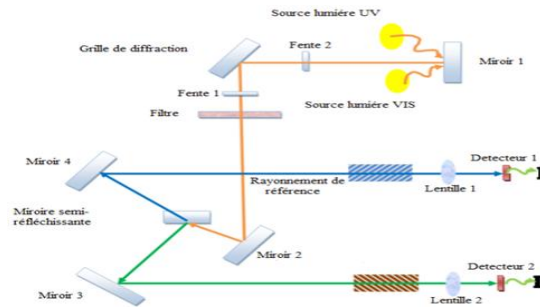
**Figure II.7.** Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

## **II.3.2. Caractérisations optiques**

### **Spectrophotométrie UV-Visible**

Les propriétés optiques de couches élaborées (ZnO) ont été déterminées à partir les mesures de transmission et d'absorption. La technique de spectrophotométrie UV-Visible est basé sur les propriétés de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible, les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, 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. Les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu et à partir des courbes on peut déterminer quelques propriétés optique du matériaux tel que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. L'un des avantages majeurs de cette technique est que la

réflectométrie est une méthode non destructive et ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons. 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 200 nm à 800 nm.



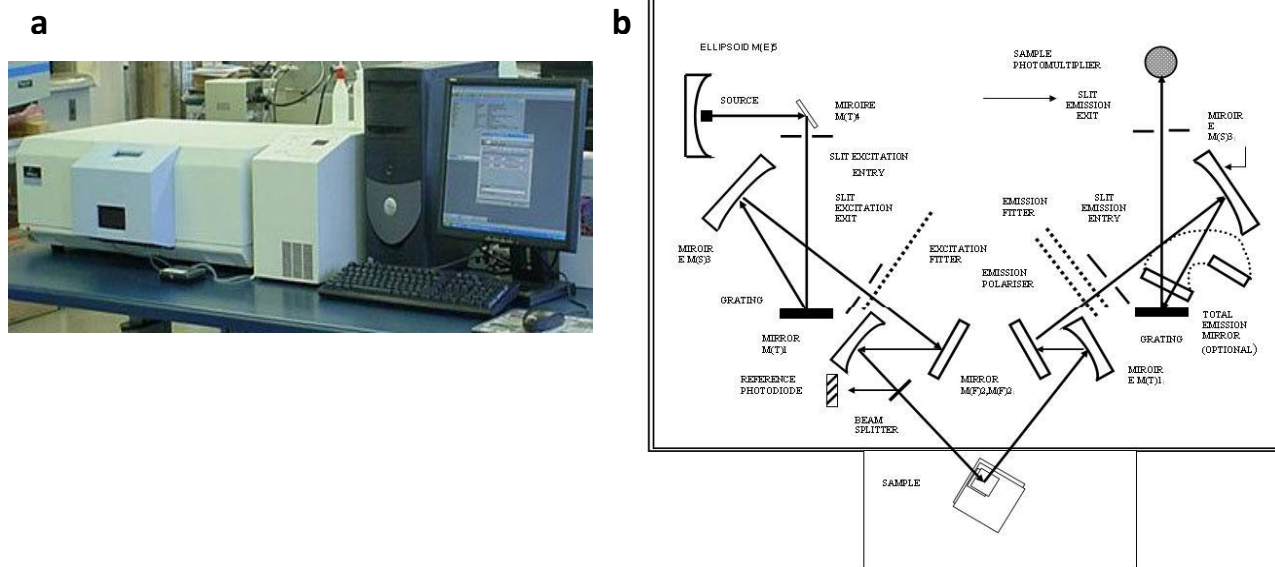
**Figure II.8.** Photographie à gauche, Représentation schématique à droite du spectrophotomètre UV-Visible.

### **Spectromètre de photoluminescence**

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Elle permet d'étudier la configuration des bandes d'énergie ainsi que leurs niveaux d'impuretés. Elle peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite.

Son principe de fonctionnement consiste à exciter l'échantillon à analyser par une radiation lumineuse (rayonnement électromagnétique), l'absorption d'un photon d'énergie supérieure au gap du matériau fait passer un électron dans la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence. Le retour du système à l'équilibre se fait de deux manières, soit par recombinaison radiative, excitonique ou bande à bande. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

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



**Figure II.9.** Photographie (a) et Schéma optique (b) du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B.

### **II.3.3. Mesure de Photocourant ; Photodétection**

#### **Principe de la mesure**

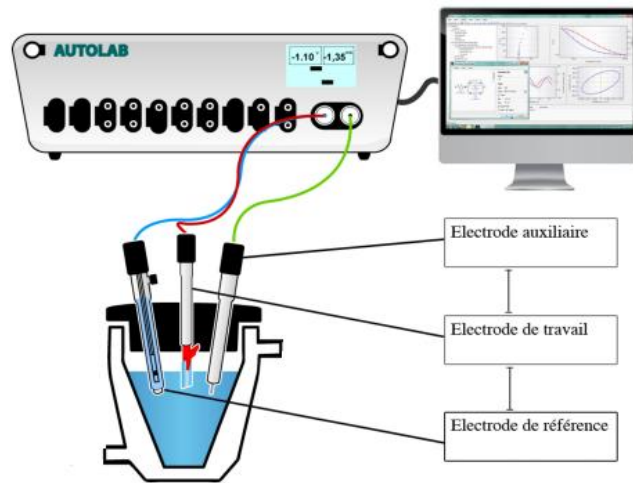
Cette technique est basée sur la détection d'un courant généré après irradiation de l'échantillon à l'aide d'une source de la lumière monochromatique où l'absorption des photons incidents génère des paires électron-trou. Le déplacement de ces porteurs est à l'origine du photocourant.

#### **Les électrodes :**

Nous avons utilisé trois types d'électrodes :

- L'électrode de référence (ER)
- L'électrode auxiliaire (parfois aussi, appelée contre électrode)
- Electrode de travail (ET) :

Les tests du photocourant de couches minces de ZnO ont été effectués avec une lampe caractérisée avec une longueur d'onde  $\lambda = 366\text{nm}$ .



**Figure II.10.** Représentation schématique du dispositif expérimental de photocourant

## II.4. Conclusion

Nous avons élaboré des couches minces de ZnO pure, avec différentes concentrations molaire et nombre de couche par la méthode sol-gel spin coating et déposés sur des substrats de verre. Afin d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques de nos couches, différentes techniques d'analyse ont été utilisés tel que DRX. UV-Visible, photoluminescence et mesures de photocourant.

# **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 gouttes, le nombre de couches, température et le temps de séchage et le recuit....etc, puis les caractériser par différentes techniques. Et en fin nous avons ensuite étudié, discuté et comparé les différents résultats

### **III.2. Etude structurale de couches minces d'oxyde de Zinc élaborées**

Les figures III.1, III.2, III.3, et III.4 représentent les spectres de DRX de différentes couches minces de ZnO élaborées. On observe d'après les diagrammes que le ZnO est bien cristallisé. Ainsi que les différents pics de diffraction correspondent aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) de structure hexagonale wurtzite de ZnO polycristallin (Card. JCPDS N° 36-1451, Figure III.5).

Comme nous avons également regardé dans les spectres, l'intensité des pics augmente progressivement avec l'augmentation du nombre de couches, ce qui est dû à l'augmentation de l'épaisseur des couches et alors le matériau sur le substrat. Ainsi que une remarque plus importante a été constaté, où l'orientation préférentielle suivant l'axe c (plan (002)) pour les couches minces de ZnO à basse molarité, mais l'intensité de pic (101) augmente par rapport (002) avec l'augmentation de la molarité.

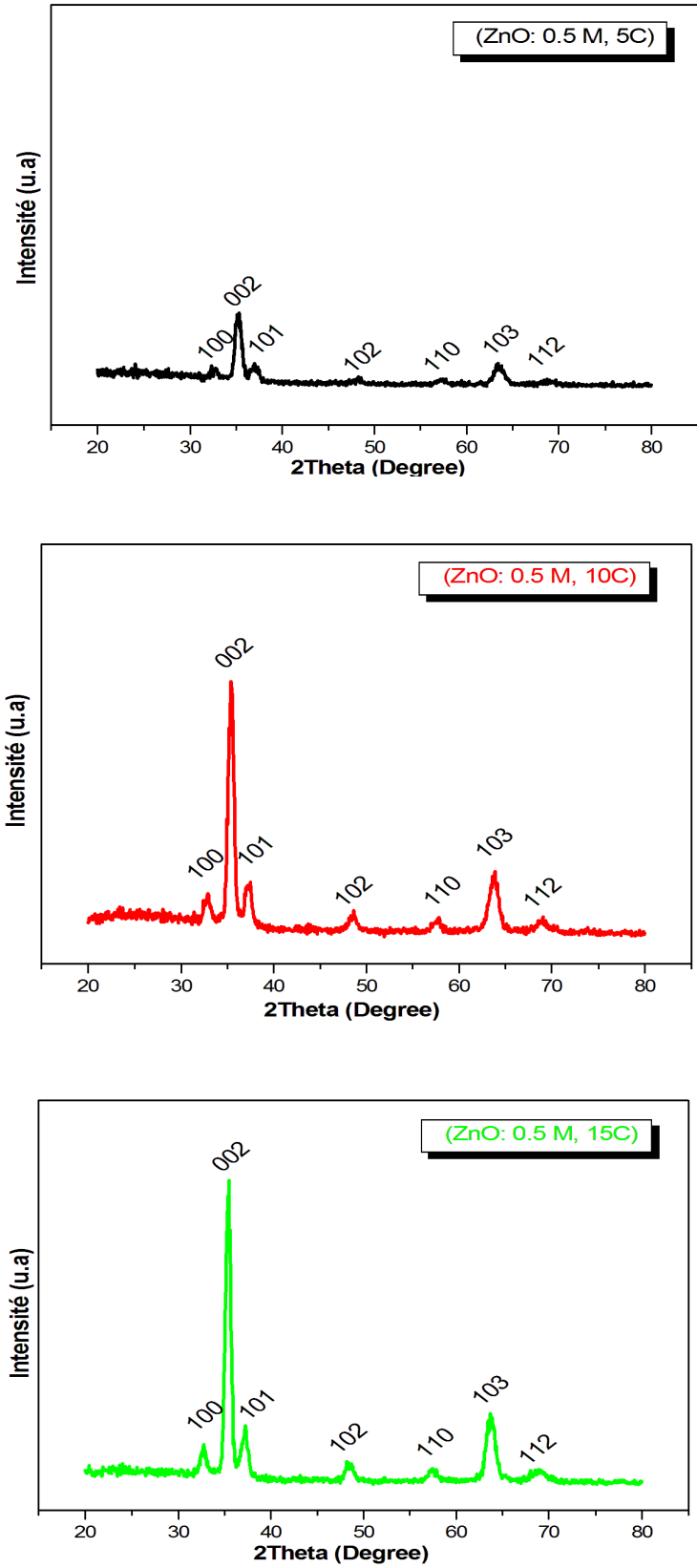


Figure III.1. Spectres de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO de molarité 0.5 M

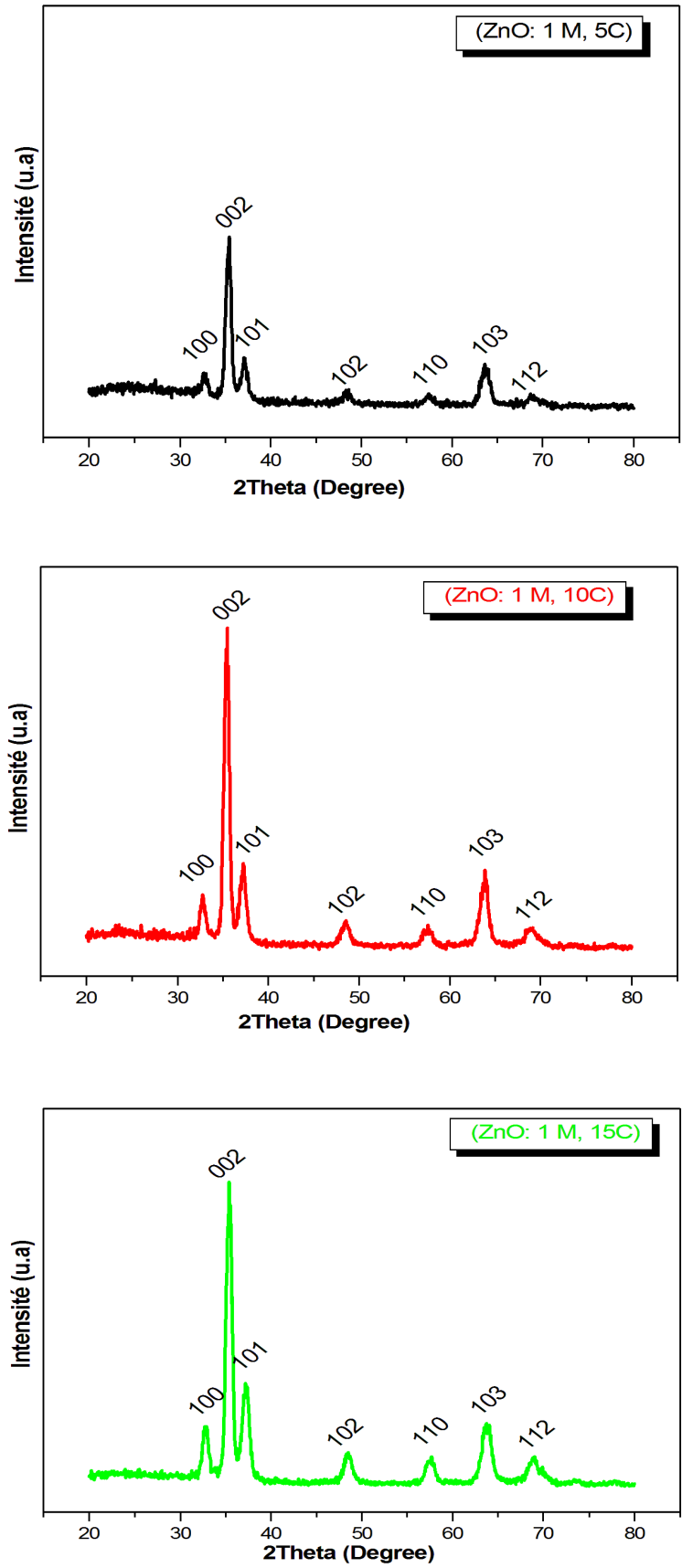
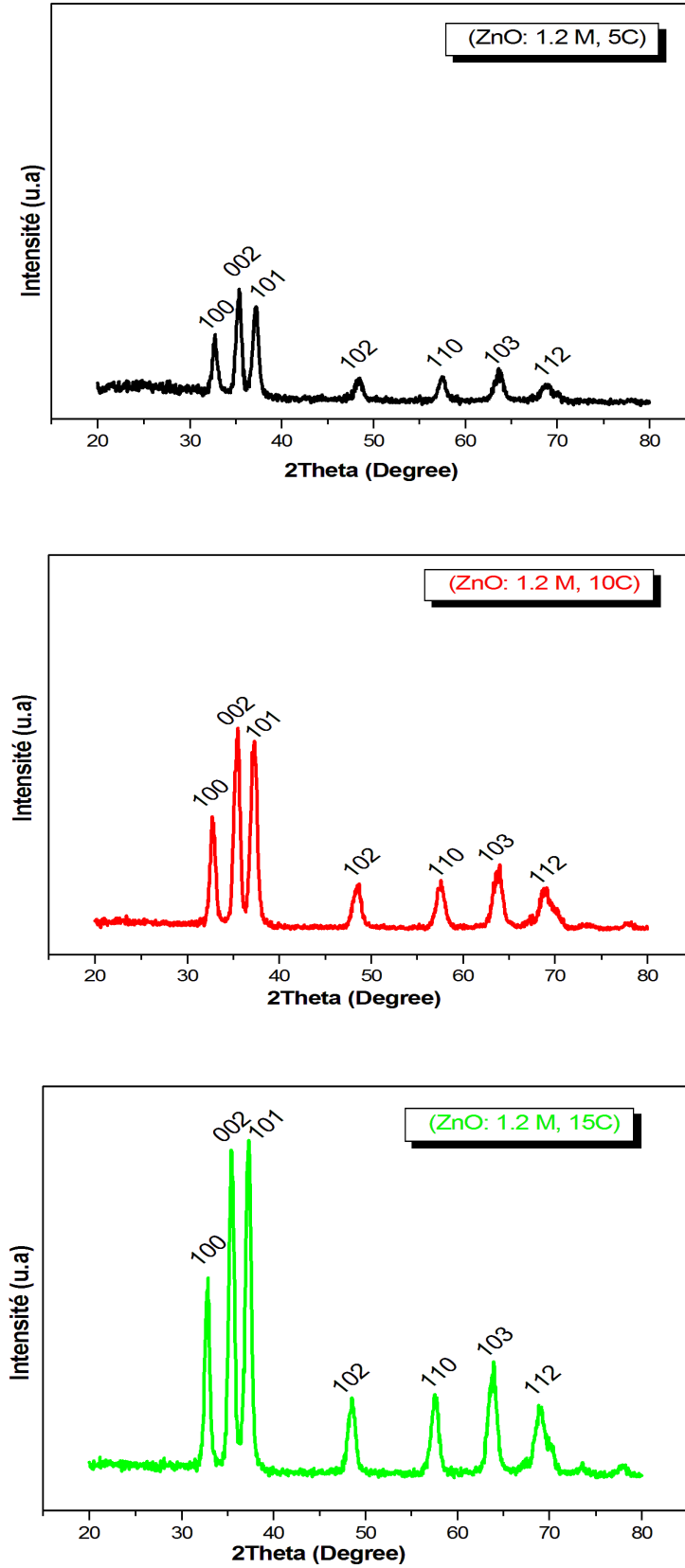


Figure III. 2. Spectres de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO de molarité 1 M



**Figure III.3.** Spectres de diffraction des rayonsX de couches minces de ZnO de molarité 1.2 M

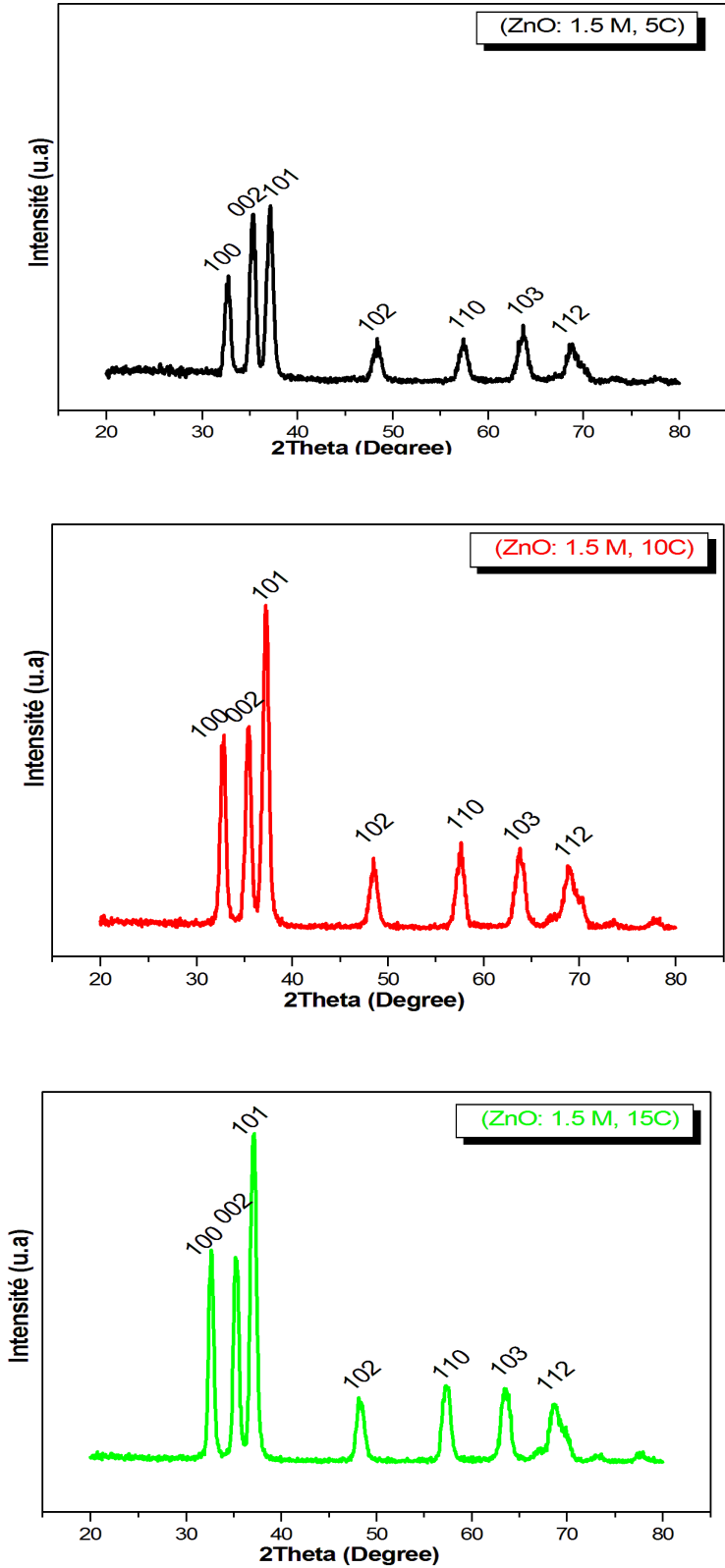


Figure III.4. Spectres de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO de molarité 1.5 M

36-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	2θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.283	100	1	0	1
Zincite, syn	47.580	23	1	0	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.653	32	1	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.:	62.921	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	66.441	4	2	0	0
	68.025	23	1	1	2
	69.164	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.699	7	2	0	3
α: β: γ: Z: 2 mp:	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1
	96.720	4	1	1	4
	103.062	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F <sub>27</sub> = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
	116.428	8	2	1	3
ω: ησβ: 2.013 εγ: 2.029 Sign: + 2V:	121.737	4	3	0	2
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504	125.367	1	0	0	6
	134.150	3	2	0	5
	136.752	1	1	0	6
Color: Colorless	138.758	2	2	1	4
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). σ(1 obs)= ±0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white PSC: hF4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0

Figure III. 5. Fiche JCPDS de ZnO N° 36-1451

### Paramètres de maille

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres **a** et **c**. Les paramètres de maille (a et c) des couches minces sont calculé en utilisant la formule suivante [1]:

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

où  $\theta$  est l'angle de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), 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

$$a = \lambda / \sqrt{3} \sin \theta_{100}$$

$$c = \lambda / \sin \theta_{002}$$

Avec un calcul basé sur les diagrammes de XRD, nous avons trouvé les valeurs des paramètres de maille de ZnO  $a$  et  $c$  pour toutes les couches sont environ  $a = 3,152 \text{ \AA}$  et  $c = 5,100 \text{ \AA}$ .

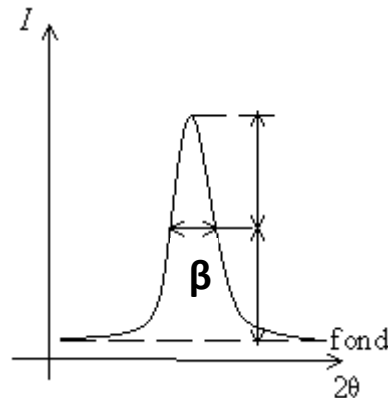
### Taille de cristallites

Une cristallite est une partie de la matière qui a la même structure qu'un monocristal. La taille de cristallite  $D$  de film mince a été calculée à partir de spectre de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [2] :

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta_{hkl}$$

Où  $D$  est la taille de cristallite,  $K$  est une constante de valeur 0.9,  $\theta$  est l'angle de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), et  $\beta$  est largeur à mi-hauteur (en anglais full width at half maximum FWHM) du pic de position  $\theta$  (Figure

III.6)



**Figure III. 6.** Largeur à mi-hauteur  $\beta$  d'un pic de diffraction des rayons X.

Pour estimer la taille de cristallite, nous avons utilisé le pic le plus intense (002 ou 101). La taille moyenne calculée de cristallite de différentes couches minces de ZnO est d'environ **12nm** et légèrement augmente avec la molarité de la solution et avec le nombre de couches.

### **III.3. Etude de propriétés optiques**

#### **III.3.1. Transmittance**

La figure III.7 représente une Photographie des films minces de ZnO élaborés avec différentes molarités.

Les spectres UV-VIS des films ont été étudiés par les mesures de la transmittance optique qui a été prise dans la région spectrale de 350 nm à 800 nm.

##### **III.3.1.1. L'influence de nombre de couches**

Nous avons regroupé sur la figure III.8 les spectres de transmission optique dans la gamme de 350 jusqu'à 800 nm pour des couches minces ZnO préparées à partir de la solution d'acétate de zinc 0,5M à différentes nombre de couches (5,10 et 15 couches). La caractérisation optique indique que les propriétés de ces couches sont sensibles à la variation de nombre de couches. Comme on peut le voir sur cette figure, la transmittance moyenne des films est de 90 à 100% dans la gamme de visible. Nous observons clairement une forte augmentation de l'absorption aux alentours de 380 nm (3.28 eV). C'est le seuil d'absorption qui correspond aux transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction. En outre, un décalage vers le rouge (hautes longueurs d'ondes) de seuil d'absorption a été observé si le nombre de couches augmente.

Nous avons observé également des franges d'interférences pour les couches de grand nombre (10, 15 couches). Ces franges sont dues aux réflexions multiples de la lumière qui ont lieu entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche. Ce qui indique que les films préparés sont lisses et uniformes.

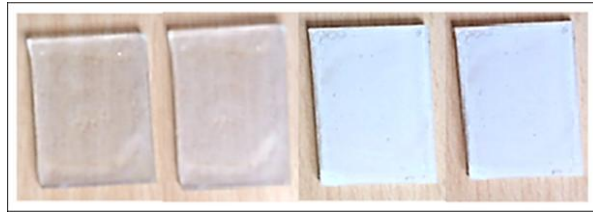


Figure III. 7. Photographie des films minces de ZnO élaborés avec différentes molarités.

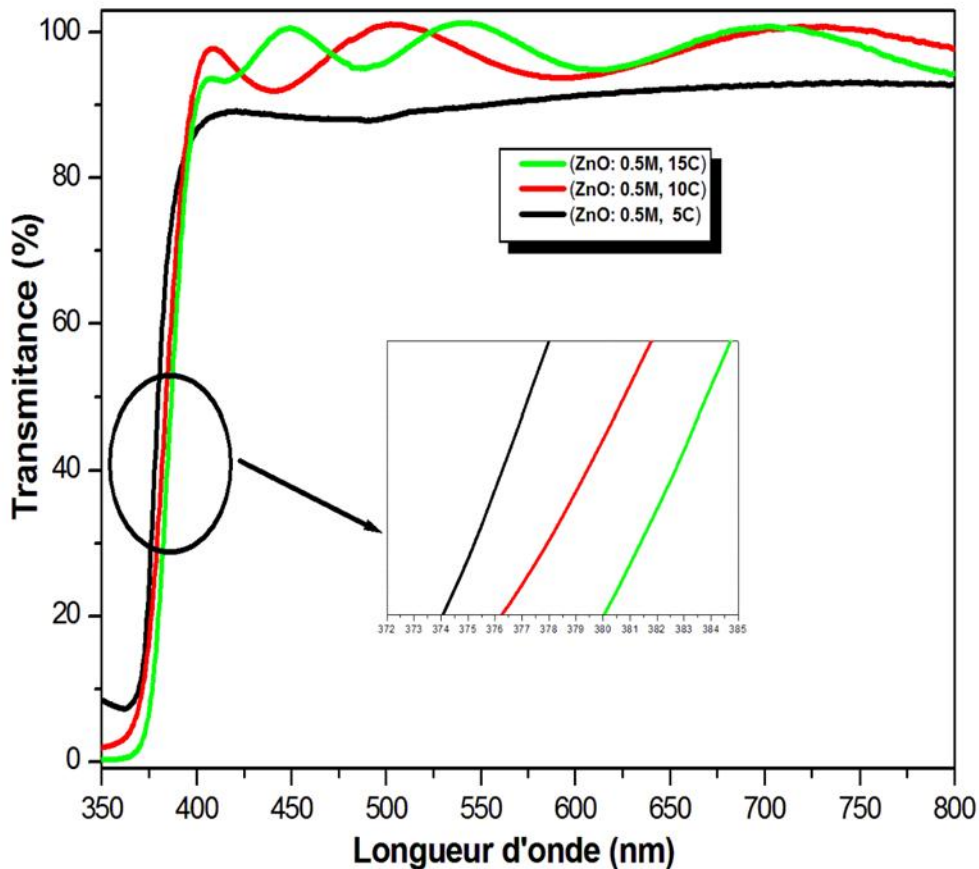
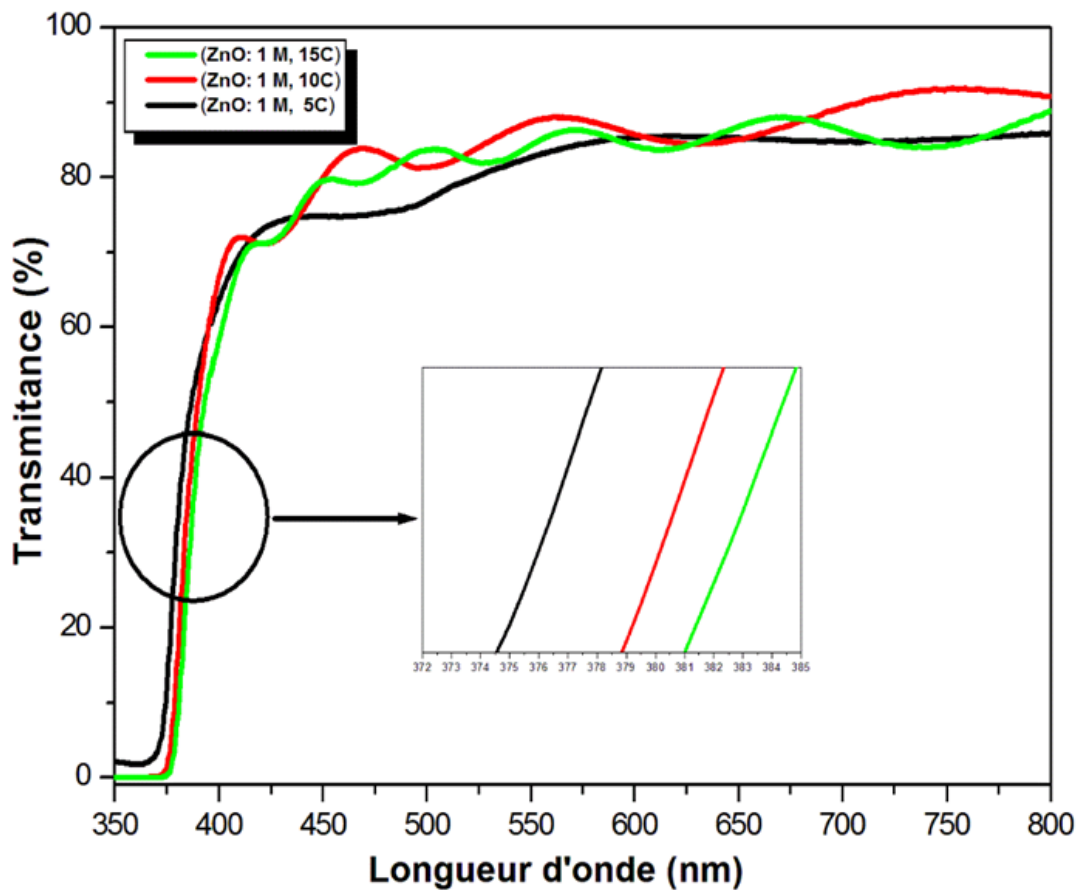


Figure III.8. Spectres de transmittance des films minces de ZnO de molarité **0.5M** avec différents nombre de couches

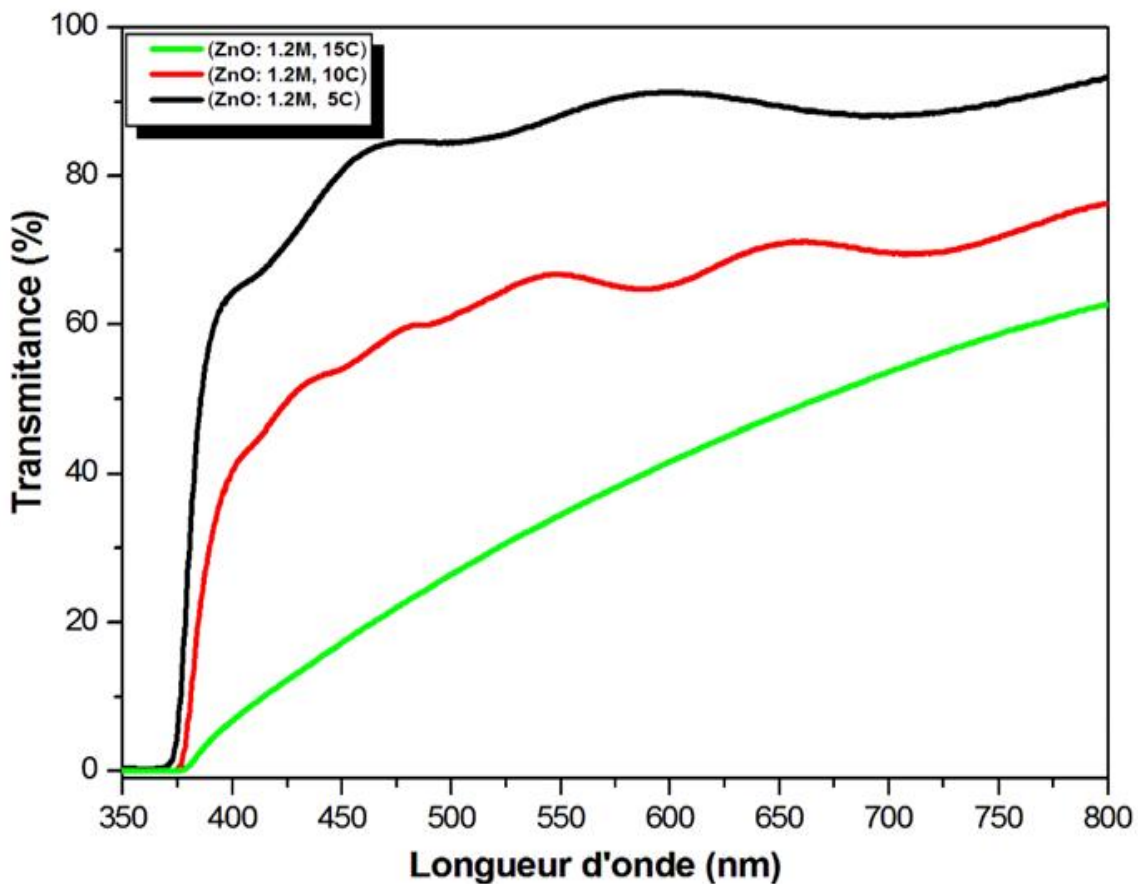
### III.3.1.2. L'influence la concentration du précurseur (molarité)

Les spectres de transmittance des films minces de ZnO de molarité 1, 1.2 et 1.5 M de différents nombre de couches (5,10 et 15 couches) sont présentés dans les figures III.9, III.10 et III.11. Comparé avec le film mince de ZnO de 0.5M, on peut observer dans ces figure que la transmittance est diminué avec l'augmentation de la molarité.

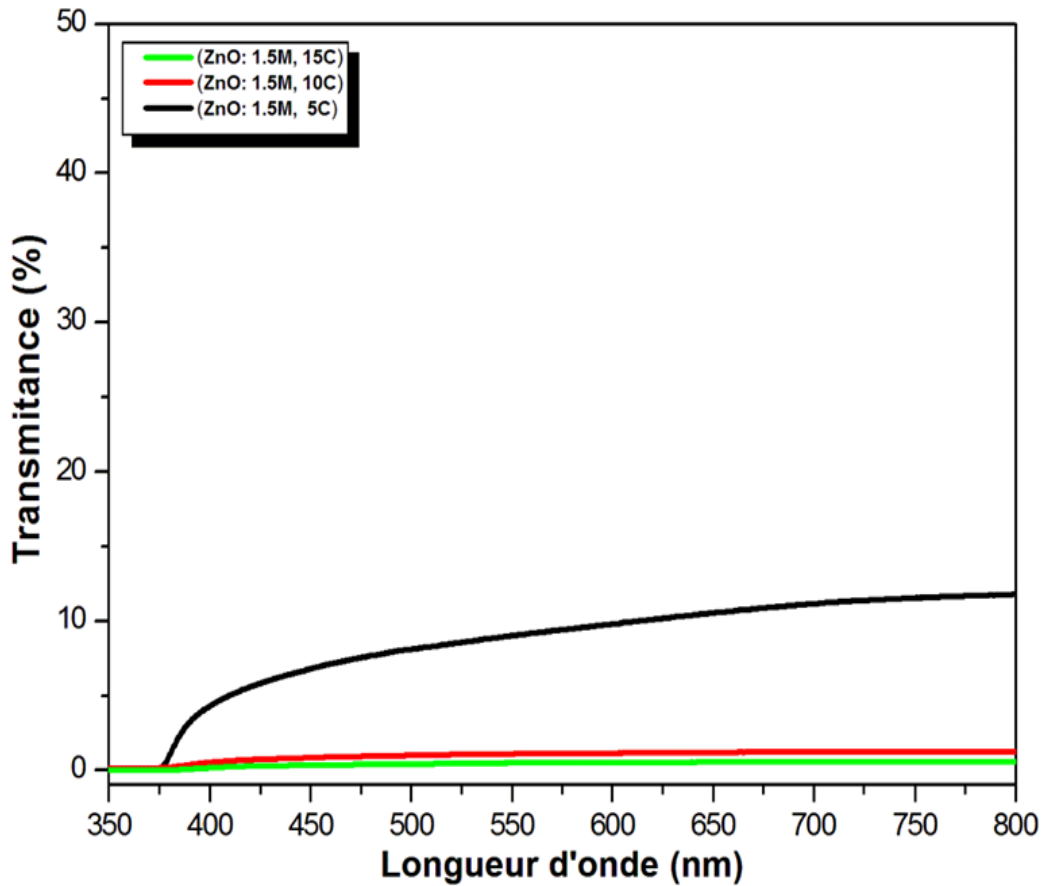


**Figure III.9.** Spectres de transmittance des films minces de ZnO de molarité 1M avec différents nombre de couches

Les échantillons obtenus à partir de la solution 1M et 1,2 M conduisent en moyenne à des transmittances de 80% et prend des valeurs très faibles (<14%) pour les couches de molarité égal à 1,5M. Lorsque la concentration des solutions augmente le dépôt obtenu a son épaisseur qui augmente. Ceci se traduit par une diffusion de la lumière dans la couche ce qui augmente la perte de transmission. A partir de la molarité de 1M, on remarque aussi la diminution de la transmittance avec le nombre de couches



**Figure III.10.** Spectres de transmittance des films minces de ZnO de molarité 1.2 M avec différents nombre de couches

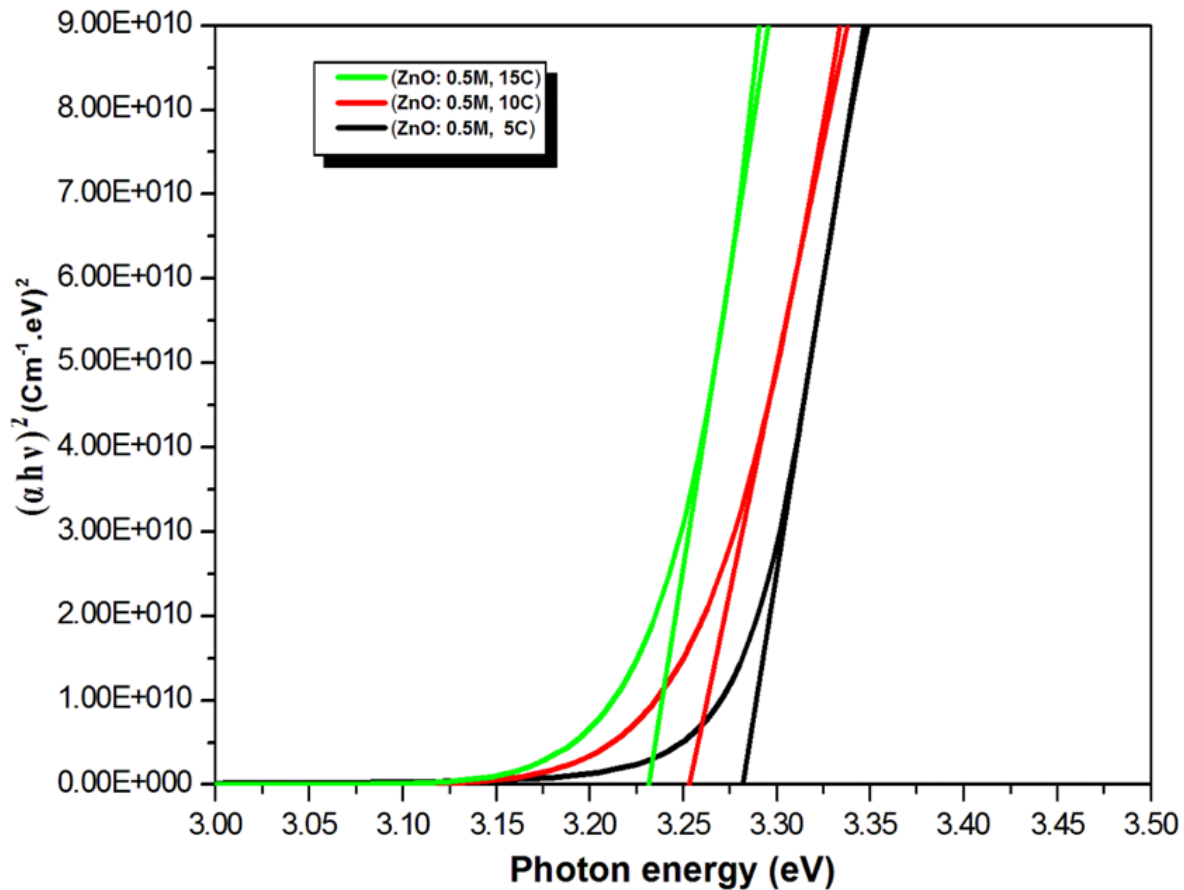


**Figure III.11.** Spectres de transmittance des films minces de ZnO de molarité **1.5 M** avec différents nombre de couches

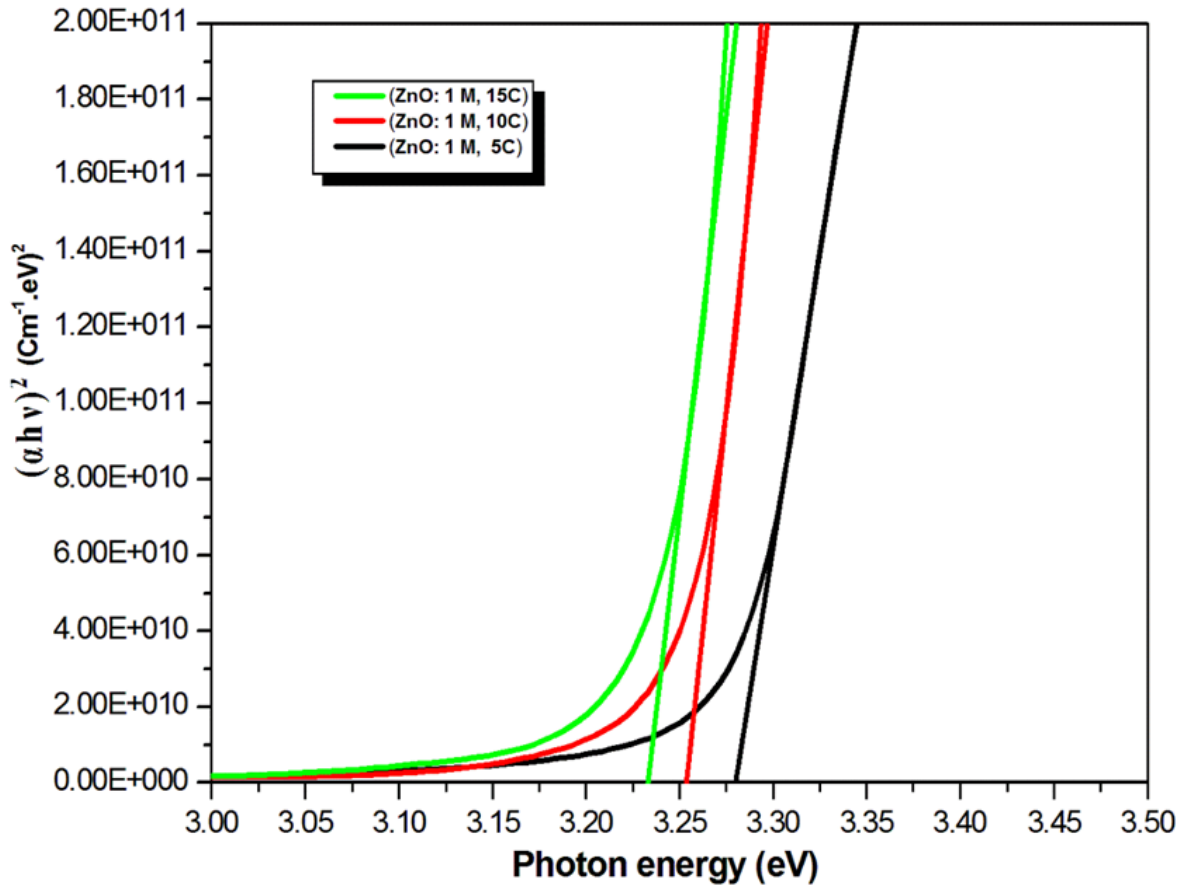
### III.3.1.3. Mesure du gap optique

L'énergie de la bande interdite est estimé à partir de l'intersection de la courbe donnant la variation  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  avec l'axe des abscisses. où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption, déterminer à partir de la courbe de la transmittance,  $h\nu$  est l'énergie de photon [7].

L'évolution du gap optique de nos films minces de ZnO rapportée sur les figure III.12 et III.13, qui montre les courbes de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de photon ( $h\nu$ ) de molarité 0,5M et 1M respectivement avec différents nombre de couches (5, 10 et 15 couches).



**Figure III.12.** Courbes de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de photon ( $h\nu$ ) de films minces de ZnO de molarité **0.5M** avec différents nombre de couches



**Figure III.13.** Courbes de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie de photon ( $h\nu$ ) de films minces de molarité 1M avec différents nombre de couches de ZnO

Les valeurs de gap optique des films minces ZnO de molarité 0,5M et 1M avec différents nombre de couches sont indiquées sur le tableau III.1.

Echantillons de Molarité 0.5M	Bande interdite (eV)	Echantillons de Molarité 1M	Bande interdite (eV)
5 couches	3.285	5 couches	3.28
10 Couches	3.255	10 Couches	3.25
15 Couches	3.23	15 Couches	3.23

**Tableau III.1.** Valeurs de la bande interdite de films minces de ZnO de molarité **0.5** et **1 M** avec différents nombre de couches

Comme le montre dans le tableau précédent, la bande interdite est très sensible au nombre de couches, par contre, elle est moins sensible à la molarité, Nous avons noté une très légère différence entre les deux différentes molarités.

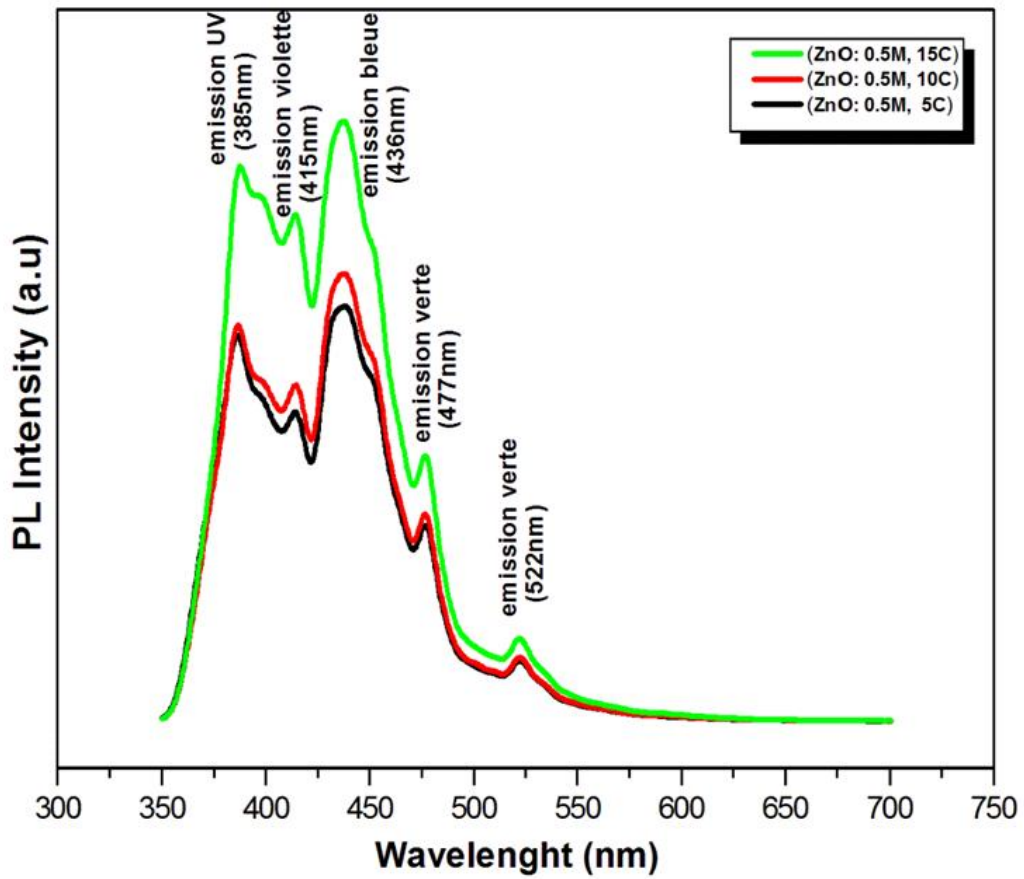
Théoriquement, l'énergie (E) d'une radiation est reliée à la longueur d'onde ( $\lambda$ ) par l'expression :  $E = hv$  ;  $v = c/\lambda$  ; Avec : h (constante de Planck), v (fréquence), C (célérité de la lumière),  $\lambda$  (longueur d'onde). En utilisant les constantes universelles, l'expression de l'énergie devient :  $E \text{ (eV)} = 1240/\lambda \text{ (nm)}$ . Les valeurs de la bande interdite de nos couches de ZnO sont ; 3,285 eV 3,255 eV et 3,23 eV. Correspondantes aux longueurs d'ondes ; 377,47 ; 380,95 et 383,90 nm, respectivement pour les échantillons de molarité 0,5M, et 3,28 ; 3,25 et 3,23 eV correspondantes aux longueurs d'ondes 378,05 ; 381,54 et 383,90nm, respectivement pour les

échantillons de molarité 1M, Elles sont en parfait accord avec les valeurs annoncées par d'autres chercheurs, et restent proches celles de ZnO massif : 3,3 eV. La diminution de la bande interdite avec le nombre de couches, peut être du à l'augmentation de la taille de grain si l'épaisseur de la couche augmente.

### **III.3.2. Photoluminescence**

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

La figure III.14 montre les spectres d'émission de Photoluminescence à température ambiante de films minces de ZnO de molarité 0.5M avec différents nombre de couche. Les spectres de photoluminescence de nos couches de ZnO présentent, un pic d'émission dans l'UV positionnée autour de 385nm (3,22eV) qui est à l'origine de la recombinaison de l'exciton correspondant à la transition proches des bords de bande (NBE) de ZnO, et plusieurs pics d'émissions dans la gamme spectral visible positionnées autour de 415nm (2,98eV); 436nm (2,84eV); 470nm (2,64eV) ; 522nm (2,37eV) . Il est accepté que la luminescence visible provient principalement des défauts tels que le Zinc en interstitiels, lacunes de Zinc et lacunes d'oxygène [1-2, 7, 54-58]. L'intensité des pics augmente avec l'augmentation de nombre de couches, ce qui est dû à l'augmentation de l'épaisseur des couches, conduisant à l'augmentation des recombinaisons radiatives des excitons et la concentration des défauts.



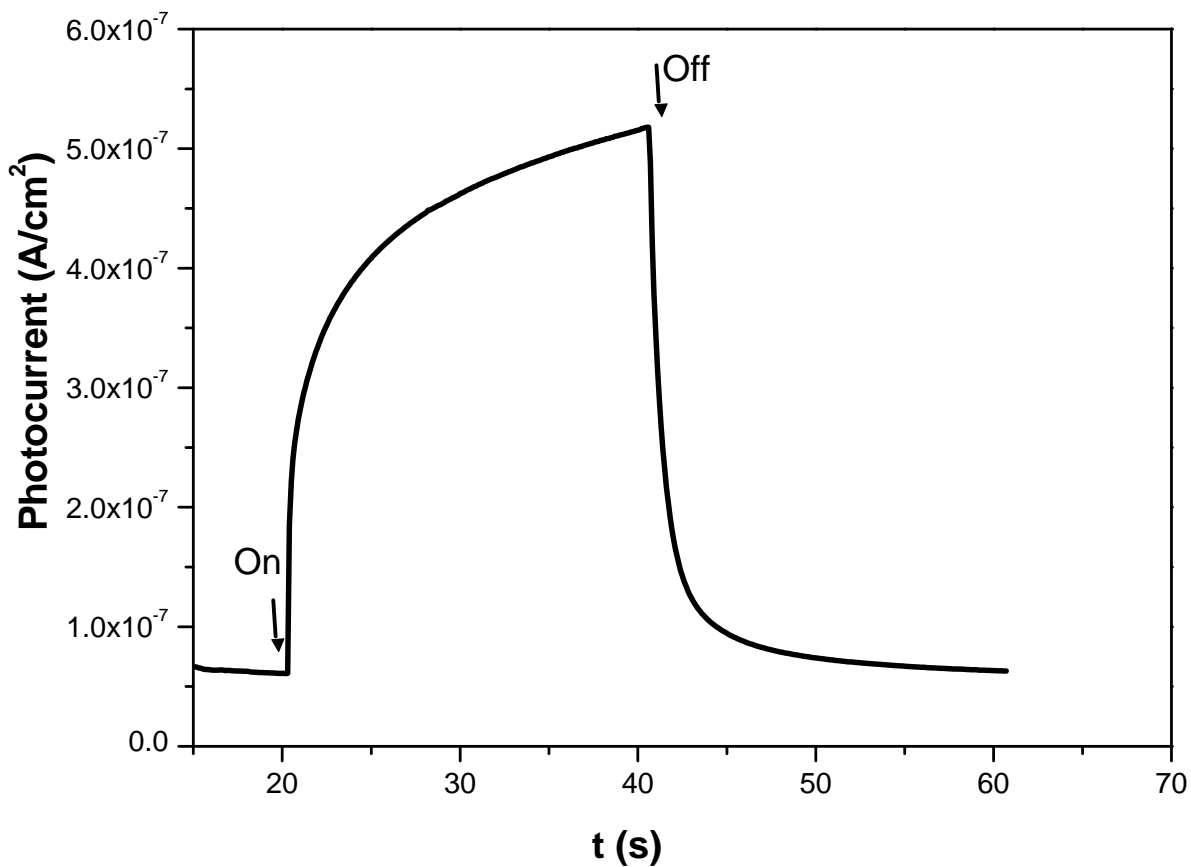
**Figure III.14.** Photoluminescence à température ambiante de films minces de ZnO de molarité **0.5M** avec différents nombre de couches.

### III.4. Mesure de Photocourant

Le photocourant est le courant électrique traversant un photodétecteur (par exemple une photodiode) qui résulte de l'exposition de ce dernier à une source lumineuse.

Dans notre étude, nous essayons de détecter les rayonnements UV et crée un courant électrique en illuminant nos couches minces avec des rayonnements ultraviolette (UV).

La figure III.15 représente un exemple de spectre de photoréponse de nos films minces de ZnO élaborés, sous une illumination par la lumière UV. On remarque qu'un courant est généré après l'irradiation de film, où l'absorption des photons incidents généré des paires électron-trou. Le déplacement de ces porteurs est à l'origine de ce photocourant [7]



**Figure III.15.** Spectre de Potoréponse de film mince de ZnO

### **III.5. Conclusion**

Nous avons déposé avec succès des couches minces de ZnO de différents nombre de couches et de différentes molarités sur des substrats en verre par la méthode sol gel spin coating. La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité de tous les films avec l'orientation préférentielle. Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont confirmé que nos films présentent des propriétés de semiconducteur transparent à la lumière visible. L'augmentation de nombre de couches et la molarité conduit à la diminution de la transmittance et la valeur de la bande interdite. Photoluminescence de tous les films a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible comme le violet, bleu et vert, et l'intensité de différents pics augmente avec le nombre de couches. Les mesures de photocourant nous ont montré des bonnes propriétés de photocourant des films.

# **VI. Conclusion Générale**

## **Conclusion Générale**

Au cours de cette étude, nous avons élaboré des couches minces de ZnO sur des substrats en verre. Nous avons également étudié l'influence de la molarité de solution de départ et le nombre de couches sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO.

L'élaboration a été faite par sol-gel spin-coating. L'acétate de zinc dihydraté, l'isopropanol et le monoéthanolamine (MEA) ont été utilisés comme précurseur, solvant et stabilisateur, respectivement. La molarité est de 0.5M à 1.5M, et le nombre de couches est 5, 10 et 15 couches.

L'étude structurale des films par DRX a montré que les dépôts ont une structure cristalline hexagonale wurtzite polycristallin pour différent nombre de couches avec une orientation préférentielle (002) pour les échantillons a basse molarité et (101) pour échantillons de haute molarité. Nous avons trouvé que les valeurs des paramètres de maille de ZnO **a** et **c** sont d'environ  $a = 3,152\text{Å}$  et  $c = 5,100\text{Å}$  pour toutes les couches. La taille moyenne calculée de cristallite de différentes couches minces de ZnO est d'environ 12nm.

Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont confirmé que nos films présentent des propriétés de semi-conducteur transparent à la lumière visible. L'augmentation de nombre de couches et la molarité conduit à la diminution de la transmittance et la valeur de la bande interdite. Photoluminescence de tous les films a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible comme le violet, bleu et vert, et l'intensité de différents pics augmente avec le nombre de couches.

Les mesures de photocourant nous ont montré des bonnes propriétés de photocourant des films.

## Références

- [1] A. Mahroug, thèse de doctorat, université de Constantine, Constantine, Algérie (2015).
- [2] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, *J Mater Sci: Mater Electron.* 25 (2014) 4967
- [3] M. Saleem, L. Fang, A. Wakeel and al. *World Journal of Condensed Matter Physics* (2012).
- [4] 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.
- [5] J.Y. Hou, Z. Mei, X. Du, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 283001.
- [6] C.Y. Wang, S.Y. Ma, F.M. Li, Y. Chen, X.L. Xu, T. Wang, F.C. Yang, Q. Zhao, J. Liu, X.L. Zhang, X.B. Li, X.H. Yang, J. Zhu, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 17 (2014) 27–32.
- [7] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, *Mater. Lett.* 134 (2014) 248-251.
- [8] B. Elidrissi, M. Addoua, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernède *b-Materials Chemistry and Physics* 68 (2001) 175–179.
- [9] A. Necmeddin Yazici, Mustafa O. ztas-, Metin Bed'ir, *Journal of Luminescence* 104(2003) 115
- [10] I. Soumahoro, thèse de doctorat, UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL (2012).
- [11] L. Pawlowski, "Dépôts physiques", presses polytechniques et universitaires (2003).
- [12] J. Villain, A. Pinpinelli, *Physique de la croissance Cristalline*, Ed. Eyrolles, Paris (1995).
- [13] G. Amiard, thèse de doctorat, l'université d'Aix-Marseille (2012).
- [14] M. GRAFOUTE, thèse de doctorat, Université du Maine (2004).
- [15] Introduction aux couche mince et réseaux (Stéphane Andrieu). Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides – Brasov (2003).
- [16] S. Menakh, thèse de doctorat, université de Constantine, Constantine, Algérie (2010).
- [17] J.L. Vossen et W. Kern, *Thin film processes* Ed. Academic press 1978; traite de la pulvérisation en général avec une liste de références très complète jusqu'à 1977.
- [18] D. Bouchier, thèse de doctorat Orsay (1985)
- [19] Chen Bao-qing *La technologie de pulvérisation cathodique (en chinois)* (Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine (1990).
- [20] H. Moualkia, , Thèse de Doctorat, université de Constantine, Constantine, Algérie (2010).
- [21] H. BENAMRANI, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas- Setif, Algerie (2012).
- [22] C. J. Brinker and G. W. Scherer; *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990) H. B. Jovanovich, San Diego.
- [23] N, BOUCHENAK KHELLADI, Thèse de doctorat, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEM (2007).
- [24] J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, 908 (1990).
- [25] BOILOT J.P., CHAPUT F., MALIER L., BRUN A., LEVY Y., GALAUP J.-P., *Des hybridsorgano-mineraux pour l'optique*, Images de la Physique, (1998), p. 44-51.

- [26] B. DARRACQ, F. CHAPUT., K. LAHLIL., J.P. BOILOT, Y. LEVY, V. ALAIN, L. VENDELON, M. BLANCHARD-DESCE, Novel photon refractive sol-gel materials, *Optical Materials*, 1998, vol. 9, n 1-4, p.265-270.
- [27] D.B. WOLFE, J.C. LOVE, K.E. PAUL, M.L. CHABINYC, G.M. WHITESIDES, Fabrication of palladium-based microelectronic devices by microcontact printing, *Appl. Phys. Lettres*. 80(2002),2222
- [28] J. ZHANG, B. LI, Z. WANG, G. CHENG, S. DONG, Functionalized inorganic-organic composite material derived by sol-gel for construction of mediated amperometric hydrogen peroxide biosensor, *Analytica Chimica Acta*, 1999, vol. 388, n 1-2, p.71-78.
- [29] C.J. BRINKER, G.W. SCHERER, *Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol-gel Processing*, San Diego: Academic press, 1990.
- [30] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol-gel Processing*, Academic press, San Diego (1990).
- [31] S. RABASTE, thèse de doctorat, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1(2003).
- [32] S. Sallard, Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan(2004).
- [33] M. Bathat, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon. Vol. 1 (1992).
- [34] F. Aoudjit, mémoire de magister, Boumerdes (2008).
- [35] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc: New York, (1990).
- [36] J.P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Lévy et J.-P. Galaup. *Images de la Physique*, 44 (1998).
- [37] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, *J. Imaging Technol.* 13 (1987) 122-130.
- [38] S. Chellouche, mémoire de magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF – UFAS (ALGERIE) (2012).
- [39] BRINKER C.J., HURD A.J, FRYE G.C, SHUNKAND P.R., ASHLEY C.S., *J. Ceram. Soc. Japan*, 99(1991), 862.
- [40] M. Mostefa, Thèse de doctorat, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA, (2014).
- [41] Chen Bao-qing *La technologie de pulvérisation cathodique (en chinois)* Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine, 1990.
- [42] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3993-97.
- [43] S. BENRAMACHE, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra(2012).
- [44] A. TAABOUCHE, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine(2015).
- [45] B. Asma, Thèse de doctorat, UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEEN, (2015).
- [46] F. YNINEB, Thèse de doctorat, université de Constantine, Constantine, Algérie (2015).
- [47] C. PAGES, Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier(2007).
- [48] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56<sup>th</sup> Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [49] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999)165.

- [50] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol, 35 (2000) 1193.
- [51] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett, 80(2002) 3518.
- [52] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys.D: Appl. Phys., 31 (1998) L71.
- [53] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B169 (2000) 59.
- [54] X. R Deng, H. Deng, M. Wei, J.J.Chen. J Mater Sci Mater Electron 23(2012) 413.
- [55] P. S Xu, Y. M Sun, C.S Shi, Sci China Ser A 44 (2001) 1174.
- [56] D. Behera, B.S. Acharya. J. Luminescence 128 (2008) 1577
- [57] J.J. Ding, H.X. Chen, S. Y. Ma. Physica E 42 (2010) 1861
- [58] T. Wang, Y. Liu, Q. Fang, M. Wu, X. Sun, F. Lu. Appl Surf Sci 257 (2011) 2341

## Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches minces de ZnO sur des substrats en verre par la technique sol gel-spin coating. L'acétate de zinc dihydraté, l'isopropanol et la monoéthanolamine, ont été utilisés comme précurseur, solvant et stabilisateur. Dans le but d'étudier l'effet de la molarité et le nombre de couches sur différentes propriétés structurales, optiques et électriques, nous avons préparé des solutions de différentes molarité : 0,5, 1, 1,2 et 1,5 mol/l, et déposé des films de différents nombre de couches : 5, 10, 15 couches. La diffraction des rayons X nous montre, la haute cristallinité de tous les films avec l'orientation préférentielle. La taille de cristallite est d'environ 12nm. Les mesures optiques par transmittance UV-Vis ont confirmé que nos films présentent des propriétés de semi-conducteur transparent à la lumière visible. L'augmentation de nombre de couches et la molarité conduit à la diminution de la transmittance et la valeur de la bande interdite. Photoluminescence de tous les films a montré une émission dans l'ultraviolet (UV) et plusieurs émissions dans le visible comme le violet, bleu et vert, et l'intensité de différents pics augmente avec le nombre de couches. Les mesures de photocourant nous ont montré des bonnes propriétés de photocourant des films.

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

## ملخص

في هذا العمل تم تحضير أفلام رقيقة لأكسيد الزنك، على صفائح زجاج و ذلك باستعمال طريقة "سول جال مع تقنية التدوير". استعملت خلاصات الزنك ثنائي الهيدرات، الأيزوبروبانول وأحادي إيثانول أمين كمركب طليعي، مذيب، و موازن على التوالي. لدراسة تأثير تركيز المحاليل الابتدائية و عدد الطبقات على مختلف الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية لأفلام أكسيد الزنك قمنا بتحضير أربعة محاليل ذات مولارية مختلفة 0,5, 1, 1,2 ; 1,5 مول لكل لتر. وأفلام ذات عدد الطبقات 5, 10, 15 طبقة. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن جميع الأفلام تبلورت في البنية السداسية المتراسة لأكسيد الزنك، و لها اتجاه نمو مفضل مع حجم الحبيبات حوالي 12 نانو متر. مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية بينت أن الأفلام شفافة للضوء المرئي مع نقصان النفاذية و طاقة الفجوة بزيادة التركيز و عدد الطبقات. أظهرت أطراف المعان الضوئي لجميع الأفلام انبعاث الأشعة فوق البنفسجية والمرئية المرتبطة بالعيوب البلورية مثل البنفسجية والزرقاء والخضراء و شدة الانبعاثات تزداد بزيادة عدد الطبقات. قياس الكهرباء تحت تأثير الضوء الفوق بنفسجي أعطت نتائج جيدة للأفلام المحضرة.

**الكلمات الرئيسية:** طريقة السول جال مع تقنية التدوير ; الأفلام الرقيقة لأكسيد الزنك; الخصائص البنيوية و الضوئية ; المعان الضوئي الكهرباء تحت تأثير الضوء.

## Abstract

In this work, ZnO thin films have been deposited on glass substrates by sol-gel spin coating method. Zinc acetate dihydrate, isopropanol and monoethanolamine (MEA) were used as a precursor, solvent and stabilizer, respectively. In order to study the effect of molarity and number of layers on structural, optical and electrical properties, different solutions of 0.5, 1, 1.2, 1.5M have been prepared and different films of 5, 10, 15 layers have been deposited. The X-ray diffraction shows the high crystallinity of all films with the preferred orientation and crystallite size was found about 12 nm. The optical measurements by UV-Vis confirmed that our films exhibit transparent semiconductor properties to visible light. Increased number of layers and the molarity leads to the decrease in transmittance and the value of the bandgap. Photoluminescence of all films showed an emission in the ultraviolet (UV) and several emission in the visible as violet, blue and green, and the intensity of various peaks increases with the number of layers. Photocurrent measurement shows the best photocurrent properties of the thin films

**Keywords:** Sol-gel spin coating technique; ZnO thin films;; Structural and optical properties; photoluminescence; Photocurrent.