



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



**UNIVERSITE ABBES LAGHROUR KHENCHELA**

*Faculté des sciences et technologie*  
*Département des Sciences de la Matière*

*Mémoire de Master (LMD)*

*Domaine : Science de la Matière*

*Filière : Physique*

*Spécialité: Physique des Matériaux*

**Réalisé par :**

- ❖ *Mahboubi Widad*
- ❖ *Himeur Mouna*

**Thème :**

***Etude bibliographique comparative des couches minces ZnO élaborées par spin-coating et dip-coating***

***Soutenu le : 27 / 08 / 2020***

***Devant le jury composé de :***

M. Hammadi fouzia  
M. Medjaldi Malika  
Mr. Lekmine Faride

Président.  
Encadrante.  
Examineur.

***Année Universitaire : 2019/2020***

# Dédicaces

*Je dédie ce travail :*

♥ *À celui qui m'a toujours appris comment réfléchir avant d'agir, à celui qui m'a soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire, à celui qui n'a jamais épargné un effort pour mon bien :*

♥ *Mon cher Père.*

♥ *À celle qui est dans mon cœur, qui a veillé pour notre confort et qui a sacrifié beaucoup pour notre réussite :*

♥ *Ma chère Mère.*

♥ *À ma chère sœur Souha et mes frères Rami et Amine.*

♥ *À toute ma famille.*

♥ *À mon binôme et mon amie intime Widad et sa famille.*

♥ *À tous les collègues de ma promotion.*

♥ *À tous mes professeurs du primaire au supérieur.*

♥ *Et à tous ceux qui me sont chères.*

*Mouna♥*

# Dédicaces

*Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :*

♥ *À mon cher père et ma très chère mère,*

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.*

♥ *Que dieu les garde et les protège* ♥

♥ *À ma sœur et mes frères : Amel, Houssine, Rachid et Midou.*

*Qui m'ont toujours soutenu et encouragé,*

♥ *À ma grande famille.*

♥ *À ma belle Mouna et tous ceux qui me sont chers et proches.*

♥ *Enfin, à tous ceux qui m'ont soutenu.*

*Widad* ♥

# Remerciements

*Ce travail est l'aboutissement d'un dur labeur et de beaucoup de sacrifices; nos remerciements vont d'abord au Créateur de l'univers qui nous a doté d'intelligence, et nous a maintenu en santé pour mener à bien cette année d'étude. ♥*

*Nos remerciements et notre profonde gratitude s'adressent*

*À notre directeur de mémoire, Madame **Malika Medjaldi** pour l'aide compétent qu'elle nous a apportée, pour sa patience et son encouragement. Son œil critique nous a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différents chapitres. Nous voulons vraiment vous remercier car nous avons eu beaucoup de chance de vous avoir comme directrice de mémoire. ♥*

*À monsieur le professeur pour l'honneur qu'il nous fait d'avoir bien voulu présider notre jury de cette mémoire. ♥*

*À monsieur le professeur pour avoir accepté de juger ce travail. ♥*

*Nous adressons aussi nos remerciements*

*À tous nos enseignants, l'encadrement et le personnel du Département de Physique, à tous ceux qui nous ont soutenu de près ou de loin et à tous ceux qui ont participé à notre formation du primaire jusqu'à l'université. ♥*

*Nos vifs remerciements aussi et surtout*

*À nos parents qui nous ont beaucoup aidés par leur précieux soutien moral et qui n'ont ménagé aucun effort durant toute notre formation. ♥*

*Merci*

## *Sommaire*

Résumé.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	v
Liste des Abréviations et symboles.....	vi
<b>Introduction générale</b> .....	1
Références bibliographiques.....	2

### **Chapitre I : Généralités sur ZnO**

<b>I. 1. Introduction</b> .....	4
<b>I. 2. Généralités sur ZnO</b> .....	4
I. 2. 1. Définition.....	4
I. 2. 2. Le choix du ZnO.....	5
I. 2. 3. Propriétés générale de ZnO.....	6
I. 2. 3. 1. Propriétés structurales.....	6
I. 2. 3. 2. Propriétés électriques.....	9
I. 2. 3. 3. Propriétés chimiques et catalytiques.....	11
I. 2. 3. 4. Propriétés physiques.....	11
I. 2. 3. 5. Les propriétés optiques.....	12
I. 2. 4. Applications de l'oxyde de zinc.....	13
I. 2. 4. 1. Utilisation des poudres de ZnO.....	13
I. 2. 4. 2. Utilisation des couches minces de ZnO.....	14
I. 2. 4. 2. 1. Application aux photopiles solaires.....	14
I. 2. 4. 2. 2. Capteur piézoélectrique .....	15
I. 2. 4. 2. 3. Autres.....	16
<b>I. 3. Généralités sur les couches minces</b> .....	16
I. 3. 1. Définition d'une couche mince.....	17
I. 3. 2. Applications des couches minces.....	18
I. 3. 3. Mécanisme de croissance des couches minces.....	19
a. Nucléation.....	20
b. Coalescence .....	21

c. Croissance .....	22
I. 3. 4. Les Techniques de dépôts des couches minces.....	24
<b>I. 4. Références bibliographiques.....</b>	<b>25</b>

## **Chapitre II : La méthode Sol-Gel et les techniques de caractérisations**

<b>II. 1. Introduction.....</b>	<b>29</b>
<b>II. 2. La méthode Sol-Gel.....</b>	<b>29</b>
II. 2. 1. Définitions et historique de la méthode sol –gel.....	29
II. 2. 2. Principe.....	30
II. 2. 2. 1. Mécanismes réactionnels.....	31
II. 2. 2. 1. 1. L’hydrolyse.....	31
II. 2. 2. 1. 2. La condensation.....	31
II. 2. 2. 2. La transition sol-gel.....	32
II. 2. 3. Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	33
II. 2. 4. Techniques de dépôt des couches minces par voie sol-gel.....	36
II. 2. 4. 1. Dépôt par Centrifugation « Spin-Coating ».....	36
II. 2. 4. 2. Dépôt par trempage-retrait « dip-coating » .....	38
II. 2. 5. Densification des couches minces.....	40
a) Séchage.....	40
b) Recuit.....	40
II. 2. 6. Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel.....	41
II. 2. 6. a. Avantages.....	41
II. 2. 6. b. Inconvénients.....	42
<b>II. 3. Exemple d’élaboration des couches minces de ZnO pure et dopés.....</b>	<b>43</b>
II. 3. 1. Préparation des substrats.....	43
II. 3. 1. 1. Choix des substrats.....	43
II. 3. 1. 2. Nettoyage des substrats.....	44
II. 3. 2. Préparation de la solution du ZnO.....	45
II. 3. 2. a. Préparation de la solution du ZnO pure.....	45
II. 3. 2. b. Préparation de la solution du ZnO dopé Al.....	46
II. 3. 3. Dépôt des couches minces.....	46
<b>II. 4. Techniques de caractérisation.....</b>	<b>47</b>

a. Caractérisations structurelles.....	48
b. Caractérisations optiques.....	48
c. Caractérisations électriques.....	48
II. 4. 1. La diffraction des rayons X.....	48
II. 4. 1.1. Principe.....	49
II. 4. 1. 2. Détermination des paramètres de maille.....	50
II. 4. 1. 3. Détermination des contraintes et de la taille des grains.....	50
II. 4. 2. La spectrophotométrie UV-visible.....	51
II. 4. 2.1. Détermination de l'énergie de gap.....	51
<b>II. 5. Conclusion.....</b>	<b>53</b>
<b>II. 6. Références bibliographiques.....</b>	<b>53</b>

### **Chapitre III : Comparaison des résultats des références bibliographiques**

<b>III. 1. Introduction.....</b>	<b>56</b>
<b>III. 2. Présentation des articles du ZnO dopé Cuivre .....</b>	<b>56</b>
<b>III. 3. Comparaison des résultats des articles du ZnO dopé Cuivre.....</b>	<b>57</b>
III. 3. 1. Comparaison des résultats.....	58
a- Taille des cristallites.....	58
b- L'énergie de gap.....	61
<b>III. 4. Présentation des articles du ZnO dopé Aluminium.....</b>	<b>63</b>
<b>III. 5. Comparaison des résultats des articles du ZnO dopé Aluminium.....</b>	<b>65</b>
III. 5. 1. Comparaison des résultats.....	67
a- Taille des cristallites.....	67
<b>III. 6. Comparaison des résultats des quatre articles du ZnO.....</b>	<b>70</b>
<b>III. 7. Comparaison des résultats des couches du ZnO pure.....</b>	<b>71</b>
<b>III. 8. Conclusion.....</b>	<b>73</b>
<b>III. 9. Références bibliographiques.....</b>	<b>73</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>75</b>

# *Résumé*

Les couches minces de ZnO trouvent plusieurs applications telles que : les cellules solaires, les capteurs à gaz, les capteurs piézoélectrique, les guides d'ondes...., leurs efficacités dans ces applications dépend essentiellement de leurs propriétés générales. Ces dernières sont profondément liées aux méthodes d'élaboration.

Dans ce travail, notre intérêt consiste à comparer les résultats de quelques articles publiés sur l'élaboration et les caractérisations des couches minces de ZnO pures et dopées par la méthode de Sol-Gel, et d'en tirer l'influence de changement de la technique de déposition (dip ou spin-coating) sur leurs propriétés structurelles et optiques principalement.

Cette étude a affirmé que la technique dip-coating favorise l'obtention des tailles de cristallites petites et de l'ordre de la moitié de celles obtenue par la technique spin-coating, tandis qu'elle permet d'obtenir les valeurs de l'énergie de gap les plus proches de celle de l'oxyde de zinc massif.

**Mots clés :** Couches minces, Sol-Gel, dip-coating, spin-coating, Oxyde de zinc.

## *Liste des figures*

### *Chapitre I*

**Figure I.1** : Oxyde de zinc, fine poudre blanche.

**Figure I.2** : Différentes structures de ZnO :(a) Wurtzite, (b) Rock Salt, (c) zinc blende.

**Figure I.3** : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence).

**Figure I.4** : Zincite, Arizona, USA.

**Figure I.5** : Zincite de synthèse multi-teinte.

**Figure I.6** : Cellule solaire.

**Figure I.7** : Structure de la cellule substrat à base de CIGS Utilisant le ZnO.

**Figure I.8** : Le savon à l'oxyde de zinc.

**Figure I.9** : Crème protectrice pour la peau à l'oxyde de zinc.

**Figure I.10** : Echantillon d'un substrat avec une couche mince.

**Figure I.11** : Schéma de croissance des couches minces.

**Figure I.12** : Schéma de la nucléation des couches mince. (a) l'arrivé des atomes sur un substrat. (b) la morphologie du substrat.

**Figure I.13** : Un schéma qui représente la coalescence.

**Figure I.14** : La croissance des couches minces. (a) étape après coalescence. (b) la croissance.

**Figure I.15** : Modes de croissance de la couche mince.

**Figure I.16** : Schéma représentatif de différentes techniques de dépôts des couches minces.

## **Chapitre II**

**Figure II.1 :** Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel. Le point  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.

**Figure II.2 :** La catalyse acide.

**Figure II.3 :** La catalyse basique.

**Figure II.4 :** Dépôt des couches minces par Centrifugation « Spin-Coating » : les quatre étapes de dépôt ( $\omega$  représente la vitesse de rotation du substrat).

**Figure II.5 :** Dépôt des couches minces par trempage-retrait « Dip-Coating ».

**Figure II.6 :** Formation de la couche par la méthode dip-coating.

**Figure II.7 :** Effet du séchage et du recuit sur la couche mince.

**Figure II.8 :** Exemple de substrats de verre utilisé.

**Figure II.9 :** Les moyens utilisés pour le nettoyage des substrats.

**Figure II.10 :** L'acétate de Zinc.

**Figure II.11 :** La solution du ZnO : (a) après quelques minutes (b) après 2 heures.

**Figure II.12 :** La technique dip-coating (laboratoire de cristallographie, Université de Constantine).

**Figure II.13 :** La technique spin-coating (laboratoire de cristallographie, Université de Constantine).

**Figure II.14 :** Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

**Figure II.15 :** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

**Figure II.16 :** Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour la couche mince de ZnO.

**Chapitre III**

**Figure III.1 :** Variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration de Cuivre dans l'article 1 et 2.

**Figure III.2 :** Spectres DRX des couches minces ZnO dopées Cu déposées par dip-coating (l'article1).

**Figure III.3 :** Spectres DRX des couches minces ZnO dopées Cu déposées par spin-coating (l'article2).

**Figure III.4 :** Variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration de Cuivre dans l'article1 et 2.

**Figure III.5 :** Variation de la taille des cristallites en fonction du pourcentage de concentration d'Aluminium dans l'article 3 et 4.

**Figure III.6 :** Spectres DRX des couches minces ZnO dopées Aluminium (a : 0, b : 3 et c : 5%) de l'article 3.

**Figure III.7 :** Spectres DRX des couches minces ZnO dopées Aluminium de l'article 4.

**Figure III.8 :** Variation de la taille des cristallites en fonction du pourcentage de concentration des dopants dans les quatre articles.

**Figure III.9 :** Variation de gap optique en fonction du pourcentage de concentration des dopants dans les trois articles.

**Figure III.10 :** Variation de la taille des cristallites en fonction de technique de revêtement dans les quatre articles.

***Liste des tableaux***

**Tableau I.1 :** Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de zinc.

**Tableau I.2 :** Quelques propriétés électriques de ZnO.

**Tableau I.3 :** Quelques propriétés optique de ZnO.

**Tableau I.4 :** Quelque application des couches minces.

**Liste des Abréviations et symboles**

- $a, c, u$  : Paramètres de mailles .
- AZD : Acétate de zinc dihydraté.
- Bc : bande de conduction.
- Bv : bande de valence.
- CC: cubique centre.
- CFC : cubique à face centre.
- CVD : Dépôt chimique en phase vapeur.
- D : La taille des cristallites.
- $d_{hkl}$  : Distances inter réticulaires.
- DLC : Diamond like carbon.
- DRX : Diffraction des rayons X.
- e : L'épaisseur de la couche déposée (nm).
- $E_g$  : La bande interdite (l'énergie de gap eV).
- GaAS : Gallium Arsenide.
- Gel : Gélification.
- h : L'épaisseur du film déposé.
- HC : Hexagonal compact.
- IR : L'infrarouge.
- ITO: Indium tin oxide.
- MEA : Monoéthanolamine.
- MEB : Microscopie électronique à balayage
- Na : Sodium.
- NaCl : Sodium chloride

## *Liste des Abréviations et symboles*

O : L'oxygène.

OTC : Les oxydes transparents conducteurs.

RAM : Random access memory.

SnO<sub>2</sub> : L'oxyde d'étain.

Sol : Solution.

T : La transmittance.

TCO : Transparent Conducting.

Oxide UV : L'ultra-violet.

Zn : Le zinc.

ZnO : L'oxyde de Zinc.

ZnSe : Zinc Selenide

$\alpha_{ZnO}$  : Coefficient de dilatation de l'oxyde de zinc K<sup>-1</sup>

$\alpha_{verre}$  : Coefficient de dilatation de verre K<sup>-1</sup>.

$\rho$ : la résistivité.

# *Introduction générale*

Les applications des semi-conducteurs révèlent une tendance générale vers la miniaturisation, ce qui permet de joindre une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi. Les couches minces présentent, en ce sens, un intérêt particulier dans la résolution des problèmes de l'heure. Parmi les matériaux II-VI qui présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électriques et optiques on trouve, en particulier, des oxydes transparents conducteurs (OTC) [1].

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux exceptionnels dans de nombreux domaines. Ils ont une double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, ce qui fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique [2]. Un bon OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec un faible taux d'absorption dans le visible et une grande réflexion dans l'infrarouge. Parmi les OTC les plus connus, il y a les oxydes de zinc, de cadmium, d'étain, d'indium et de gallium. Pendant ces dernières années l'oxyde de zinc a émergé comme l'un des matériaux binaires le plus intéressant, à cause de ses propriétés piézoélectriques et optiques très prometteuses [3]. C'est un semi-conducteur II-VI de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitoniques de 60meV. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, il ouvert la porte à de nombreuses possibilités d'applications. Ceci lui offre une place importante dans l'industrie, il peut être utilisé comme détecteur de pression, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, et aussi dans la réalisation de cellules solaires ou de photopiles en photovoltaïques [4], en piézo-électriques pour les détecteurs mécaniques, dans des dispositifs à onde acoustique. Ses couches minces peuvent servir de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz [5].

Plusieurs procédés technologiques peuvent être utilisés pour élaborer le ZnO en couches minces [6]. On peut noter les méthodes chimiques, et les méthodes physiques, Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la méthode sol-gel. Qui présente l'avantage d'utiliser une chimie douce (relativement basse température) et de conduire à des produits de haute pureté en partant de précurseurs purs, ainsi qu'une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges et complexes. Elle

Présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage, faible coût et ne nécessite pas d'équipement important [5].

L'objectif de ce travail de mémoire est de faire une synthèse bibliographique sur l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pure et dopées par voie Sol-Gel, à travers ses deux techniques dip et spin-coating, et de comparer l'effet de variation de la technique de dépôt sur les propriétés structurales et optiques des échantillons obtenus.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres, après une introduction générale.

- Nous présentons au premier chapitre une revue bibliographique générale organisée en deux parties : La première partie est réservée aux rappels sur le ZnO, la seconde partie est consacrée à donner des notions sur les couches minces et des diverses méthodes de dépôt.
- Le deuxième chapitre décrit la technique expérimentale utilisée pour l'élaboration des couches : la méthode Sol-Gel avec ses techniques, ainsi que les différentes techniques employées pour leurs caractérisations structurales et optiques.
- Le dernier chapitre est consacré à présenter nos références bibliographiques utilisées pour faire la synthèse, avec leurs différents résultats, de les retracer avec le logiciel origine afin d'établir la comparaison et d'en tirer les conclusions possibles.

Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des comparaisons obtenus.

### **Références bibliographiques**

- [1] M. Mostafa, « Dépôt et caractérisation de couche minces de ZnO par spray pyrolysis ». Mémoire de Magister. Université Mohamed Khider, Biskra, 2005.
- [2] Benramache. Said, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium ». Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider, Biskra, 2012, 115p.

- [3] Lamri, Sabah. « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopées par l'Indium » Mémoire de Magister. Université Mohamed kheider, Biskra, 2012, 88p.
- [4] Shishiyanu, V. Ursaki, H. Khallaf, L. Chow, T. Shishiyanu, V. Sontea, E. Monaico, S. Railean, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 2009.
- [5] Hammachi Sonia. « Couches minces nanocristallines et texturées d'oxyde de Zinc préparées par Sol-Gel ». Mémoire de Magister. Université M'Hamed Bougera, Boumerdès 2017, 80p.
- [6] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008) 1639–1645.

*Chapitre I :*  
*Généralités sur ZnO*

### I. 1. Introduction

Parmi Les oxydes transparents conducteurs (OTC ou TCO) qui présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électriques et optiques on trouve, les oxydes de zinc.

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple (des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique) [1].

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique et comporte deux parties :

- la première partie fournis un bilan sur l'état des connaissances dans l'oxyde de zinc. Qui sera consacré à la description des propriétés structurales, électriques, physiques ...ect. Puis nous évoquerons les principaux champs d'applications de l'oxyde de zinc, pour une utilisation dans les domaines de l'optoélectronique, la microélectronique et la biomédicale.
- la deuxième partie est consacrée aux généralités sur les couches minces, Où nous donnerons une description du mécanisme de leurs croissance et des diverses méthodes de dépôt de ces couches.

### I. 2. Généralités sur ZnO

#### I. 2. 1. Définition

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule ZnO, il est communément appelé blanc de zinc ou zincite [1]. A l'état naturel, il apparaît comme une poudre est de couleur rouge ou orange selon les impuretés qu'il contient, et se trouve abondamment dans les minerais, alors que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc. Le ZnO est un composé chimique insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools [1, 2].



**Figure I.1** : L'oxyde de zinc, une poudre fine et blanche [3].

### **I. 2. 2. Le choix du ZnO**

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO<sub>2</sub> et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [4]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma [5].

Et il ya d'autres avantages principaux de ZnO :

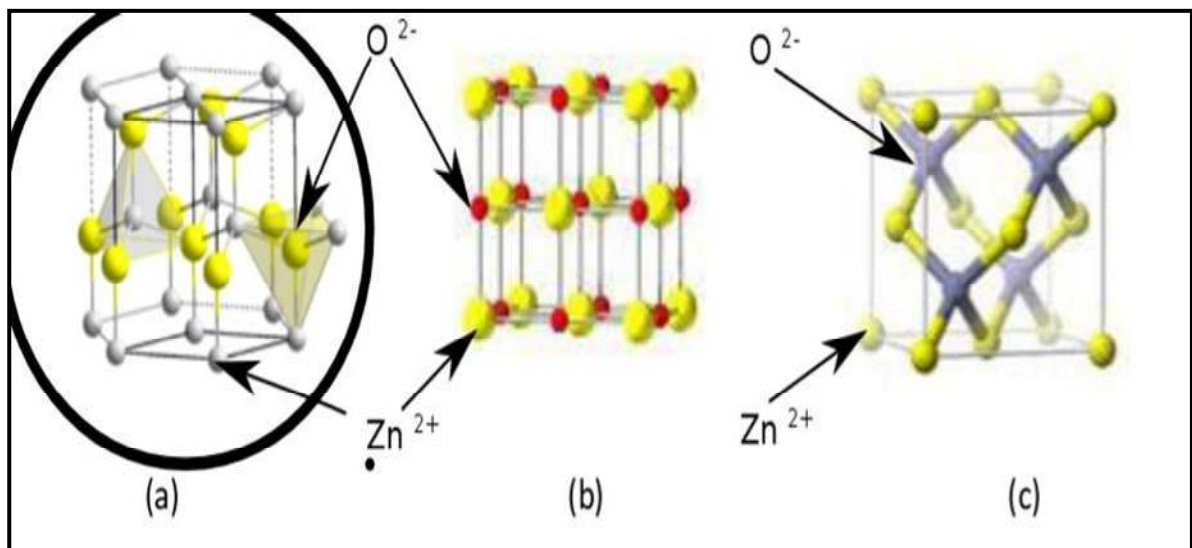
- Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ . parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevée de  $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (comparés à 0.5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 MeV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés et des valeurs plus élevées que GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.

- Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5$  GPa (ce qui indique la stabilité de cristal), par exemple : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium [6].

### I. 2. 3. Propriétés générale de ZnO

#### I. 2. 3. 1. Propriétés structurales

Du point de vue cristallographique l'oxyde de zinc se cristallise suivant les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes ; Wurtzite hexagonal (B4), Zinc blende (B3) et la structure NaCl (B1). Dans les conditions ordinaires de température et de pression des couches minces d'oxyde de zinc sont principalement connus sous le nom de structure Wurtzite (figure I.2.a), cette structure est une structure thermodynamiquement stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques (figure I.2.b), et la structure Rock Salt (NaCl) est obtenue lorsque une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Würtzite (figure I.2.c). Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique [7].



**Figure I.2 :** Différentes structures de ZnO :  
(a) Wurtzite, (b) Rock Salt, (c) zinc blende [8].

Le ZnO de structure hexagonale compacte Würtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de  $Zn^{2+}$  et l'autre de  $O^{2-}$  [9]. Et caractérise par trois constantes de réseau  $a$ ,  $c$  et  $u$ .

$a=b= 3.24982\text{Å}$ ,  $a$  étant le côté d'un losange constituant la base,  $c= 5.20661\text{Å}$  le côté parallèle à l'axe  $oz$  [5] et  $u$  indique la distance entre l'atome de zinc et l'atome d'oxygène suivant la direction de l'axe  $c$ .

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions [10] :

- Atomes de zinc :  $(0 ; 0 ; 0)$  et  $(1/3 ; 2/3 ; 1/2)$ .
- Atomes d'oxygène :  $(0 ; 0 ; u)$  et  $(1/3 ; 2/3 ; 1/2+u)$  avec  $\mu=0,375$ .

Ces constantes déterminent la position relative des sous réseaux de l'anion  $O^{2-}$  et du cation  $Zn^{2+}$  [6].

Si le réseau est dit «idéal», alors la valeur de  $u$  est 0,375. Dans le cas contraire, une variation de  $u$  indique que les paramètres de maille sont modifiés. Les modifications éventuelles sont mesurées expérimentalement soit par diffraction des rayons X ou par microscopie électronique en transmission. Par la détermination des paramètres  $a$  et  $c$ , il est possible de déduire le paramètre  $u$  par la relation [10] :

$$u = \frac{1}{3} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (\text{I.1})$$


D'après cette relation, on remarque que le paramètre  $u$  est sans dimension.

La distance  $d$  séparant les plans réticulaires d'indices  $(h, k, l)$  est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{I.2})$$

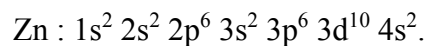
Dans le tableau I.1, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc.

Tableau I.1 : Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de zinc [5].

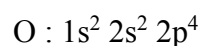
Réseau	Hexagonal, wurtzite	
Paramètres de mailles	$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	 $\frac{c}{a} = 1,6019$
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c	$d = 1,96 \text{ \AA}$
	Pour les trois autres	$d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	<b>Liaison covalente</b> $Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$ $O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$ <b>Liaison ionique</b> $Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$	
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique.	$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$	

### a. Structure électronique de bandes

On rappelle que les éléments de base du ZnO sont Zn et O, l'atome de zinc étant un élément de la colonne II de la classification périodique, il possède deux électrons de valence sur une orbitale s, sa configuration électronique étant [6] :

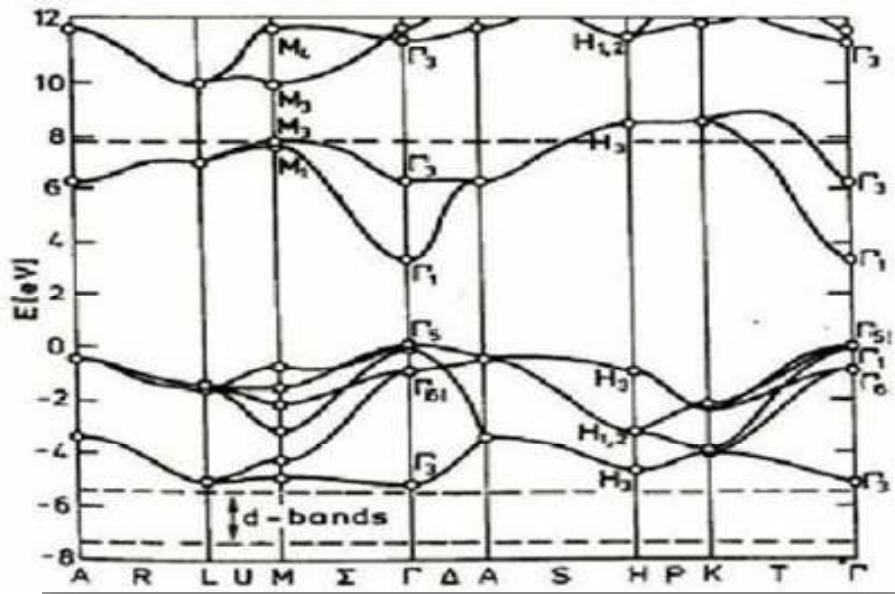


L'atome d'oxygène est de type VI. Sa configuration électronique étant :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la bande de conduction [11]. La structure de bande d'un semi-conducteur est un élément important pour caractériser le potentiel d'utilisation de ce matériau. Dans le cas du ZnO, la structure de bande montre que c'est un semi-conducteur à gap direct

(figure I.3), à savoir que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent alignés dans l'espace des 'k' au centre de la zone de Brillouin (point  $\Gamma$ ) [10]. Le ZnO possède une bande excitonique très large ( $\approx 60\text{meV}$ ) qui est la plus large dans la famille II-VI. Ce qui nous permettons de remarquer l'effet excitonique même à la température ambiante [11].



**Figure I.3 :** Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [12].

### I. 2. 3. 2. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de  $3,3\text{eV}$  à température ambiante, Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) [9]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre  $3,30\text{ eV}$  et  $3,39\text{ eV}$  [13].

La propriété la plus importante dans un semi-conducteur est sa structure de bande, puisque celle-ci permet de tirer d'autres propriétés importantes, telles que l'énergie de gap et les masses effectives des électrons et des trous. Elle permet aussi d'expliquer les propriétés électriques et beaucoup d'autres phénomènes [10].

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [14]. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3,30 à 3,39 eV [6-7]. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du groupe VII du tableau périodique des éléments. Dans ce cas, le ZnO sera dopé par la substitution des atomes d'oxygènes [9].

Aussi, Il existe une grandeur qui mesure l'aptitude d'un matériau à conduire l'électricité : la résistivité  $\rho$  (ou conductivité  $\sigma$ ). La résistivité est une propriété intrinsèque du matériau, ce qui n'est pas le cas de la résistance qui dépend des dimensions du matériau. A partir du modèle de Drude, la résistivité prend la forme suivante [15] :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\mu n q} \quad (\text{I.3})$$

Où :

$\mu$  : est la mobilité des porteurs de charge ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ),

$n$  : la concentration des porteurs de charge ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$q$  : la charge élémentaire ( $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ) [10].

**Tableau I.2 :** Quelques propriétés électriques de ZnO [16].

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300°K	3.4 ± 0.02
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	0.28 m <sub>0</sub>
Masse effective des trous	0.6 m <sub>0</sub>
Densité d'états dans BC	3.71 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
Densité d'états dans BV	1.16 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>
Résistivité maximale	10 <sup>0</sup> Ω .cm
Résistivité minimale	10 <sup>-1</sup> Ω .cm

### I. 2. 3. 3. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [17].

L'oxyde de Zinc a également des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions déshydrogénation et d'oxydation. Dans l'eau, il peut agir comme catalyseur photochimique pour des réactions telles que : l'oxydation de l'oxygène en ozone, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Il peut être utilisé comme capteur chimique des gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) [7].

Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur [9].

### I. 2. 3. 4. Propriétés physiques

L'oxyde de zinc pur est transparent et incolore. Il peut cependant se présenter sous des couleurs différentes (jaune, rouge, orange, vert ou gris sale) à cause d'un écart à la stœchiométrie par excès d'atomes de zinc, mais aussi du fait de la présence d'atomes étrangers. En revanche, l'oxyde blanc chauffé sous vide jaunit vers  $500^\circ C$  et redevient blanc au refroidissement. Cette variation de couleur est due au déplacement de la bande d'absorption sous l'effet de la température [6].



**Figure I.4 :** Zincite, Arizona, USA [18]. **Figure I.5 :** Zincite de synthèse multi-teinte [18].

### I. 2. 3. 5. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur sont associées aux effets intrinsèques et extrinsèques.

- Les transitions optiques intrinsèques ont lieu entre les électrons se trouvant dans la bande de conduction et les trous de la bande de valence, y compris les effets d'excitants dus à l'interaction de coulomb.
- Les propriétés extrinsèques sont liées aux dopants ou aux défauts, qui créent habituellement des états électroniques discrets dans la bande interdite, et influencent les processus d'absorption et d'émission.

Ces transitions optiques intrinsèques et extrinsèques sont étudiées par une série de techniques expérimentales, telles que la photoluminescence, la spectroscopie optique, la spectroscopie IR,....ect[10].

Comme nous l'avons mentionné auparavant : l'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductivité oxide) lorsqu'il est dopé [9]. Sous forme massif, il présente un indice de réfraction égal à 2, or lorsqu'il est sous forme de couches minces son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration [2], ils dépendent des conditions de préparations : le traitement thermique appliqué, l'épaisseur de la couche,

La méthode de dépôt utilisée, le type et la concentration du dopant, et le type du substrat utilisé [7]. A titre d'exemple, L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de bande interdite [5]. Une autre propriété importante du ZnO est sa forte transmittance, il est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90% dans le cas d'une meilleure qualité cristalline [7].

Le tableau suivant représente quelques propriétés optiques de ZnO [5] :

**Tableau I.3** : Quelques propriétés optiques de ZnO [4].

<b>Constante diélectrique</b>	$\epsilon_{\perp}=7.8, \epsilon_{\parallel}= 8.7$
<b>Coefficient d'absorption</b>	$10^4 \text{ cm}^{-1}$
<b>Indice de réfraction à 560 nm</b>	1.8-1.9
<b>Indice de réfraction à 590 nm</b>	2.013-2.029
<b>Largeur de la bande <u>excitonique</u></b>	60mev
<b>Transmittance</b>	>90 %

### I. 2. 4. Applications de l'oxyde de zinc

Grâce à ses plusieurs propriétés l'oxyde de zinc a de nombreuses applications dans divers domaines, parmi lesquelles on citera :

#### I. 2. 4. 1. Utilisation des poudres de ZnO

L'oxyde de zinc est un élément clé dans de nombreux processus de fabrication industrielle, notamment les peintures, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, les plastiques, les batteries, le matériel électrique, le caoutchouc, le savon, les textiles, les revêtements du sol, ... [2].

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché [19]. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation [5]. Une quantité de 20 à 30 % ajoutée, améliore la

Conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc [19].

L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [20]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [5].

### **I. 2. 4. 2. Utilisation des couches minces de ZnO**

Grâce à ses excellentes propriétés piézo-électriques, optiques, semi-conductrices et catalytiques, les couches minces de ZnO jouent un rôle très important en nanotechnologie et connaissent un développement de plus en plus important depuis ces deux dernières décennies [1].

Dans ce qui suit nous citons quelques une de ces principales applications :

#### **I. 2. 4. 2. 1. Application aux photopiles solaires**

Par principe, une cellule solaire est un système constitué de matériaux semi-conducteurs qui consiste à transformer l'énergie solaire en en courant électrique continu. Ceci nécessite des électrodes transparentes et conductrices dans le domaine du visible, afin d'assurer le passage du courant électrique généré à travers le composant tout en laissant passer la lumière. Grâce à ses propriétés optiques, électriques et électroniques (forte transparence dans l'UV, conductivité électrique considérable, large gap optique), l'oxyde de zinc peut servir comme électrode transparente dans les cellules solaires photovoltaïques et les photopiles [7]. Une couche mince ZnO dans une cellule photovoltaïque sert de contact transparent ou de couche réflectrice ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule [2].



Figure I.6 : Cellule solaire [21].

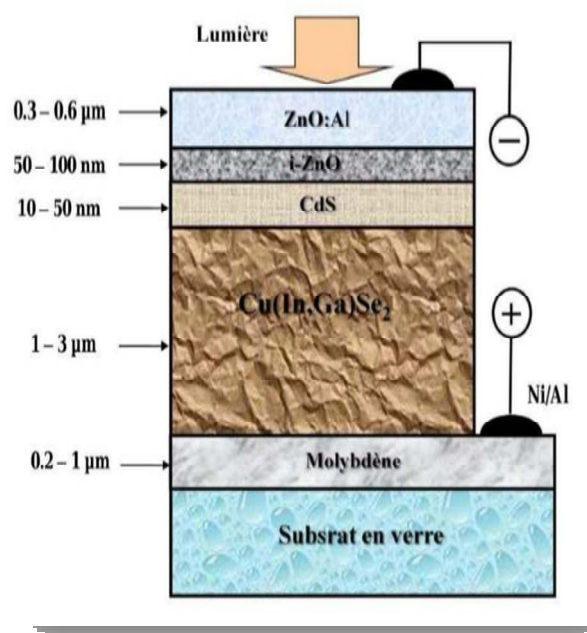


Figure I.7 : Structure de la cellule substrat à base de CIGS Utilisant le ZnO [22].

Nous notons, également à travers La figure I.7 que deux couches de ZnO sont utilisées :

- ZnO pure (non dopée) une couche tampon permet d'éviter tous les courants de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur.
- ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) qui doit combiner deux propriétés essentielles, à savoir la conductivité électrique et la transparence optique [22].

#### I. 2. 4. 2. 2. Capteur piézoélectrique

Une autre application des nano fils de ZnO est la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique en se servant de leurs propriétés piézoélectriques [9]. L'effet piézoélectrique dans les couches minces de ZnO est lié à sa structure cristallographique non Centro-symétrique, ce qui engendre une déformation lors de l'application de forces externes. Ceci est dû à l'apparition d'une différence de potentiel électrique entre les surfaces de la couche. De plus, l'application d'un champ électrique externe au matériau provoque un déplacement des ions des mailles élémentaires, par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont de bons

candidats pour la fabrication des différents dispositifs électroniques (redresseurs, filtres, résonateurs pour les communications radio et les dispositifs de traitements d'images). De plus, il est utilisé en tant que dispositif à onde acoustique de surface [7].

### I. 2. 4. 2. 3. Autres

De plus, l'oxyde de zinc appartient à une classe de matériaux non toxiques et biocompatibles, ce qui le rend approprié pour une utilisation dans les applications biomédicales, les applications antivirales, les additifs textiles et les surfaces en contact avec les humains [2]. En raison de ses propriétés chimiques, l'oxyde de zinc devient un bon candidat pour la détection de gaz (capteurs de gaz) [7]. Son aptitude à absorber la lumière UV fait de lui un candidat de choix pour les crèmes solaires. Comme beaucoup de matériaux de type oxyde métallique, il est employé dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle...), curatif (produits hygiène et soin) ou préventif (crème solaire) [6].



**Figure I.8 :** Le savon à l'oxyde de zinc [23].



**Figure I.9 :** Crème protectrice pour la peau à l'oxyde de zinc [24].

## I. 3. Généralités sur les couches minces

Après avoir mentionné quelques informations générales sur l'oxyde de zinc et ses applications. Rappelons maintenant la définition des couches minces et les techniques de développement de ces couches.

### I. 3. 1. Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat [25], dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " $\mu\text{m}$ "(typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur) [26]. Elle peut donc être considérée comme étant bidimensionnelle [27].

Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes [28]. Donc, Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat [29]. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique [28].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites 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 plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, 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 [26].

Il faut aussi noter que selon la procédure employée le résultat obtenu pourra donc être sensiblement différent, car en général une couche mince est souvent influencée par l'environnement dans lequel elle est élaborée et que cela va évidemment avoir aussi une influence sur ses propriétés physiques [27].

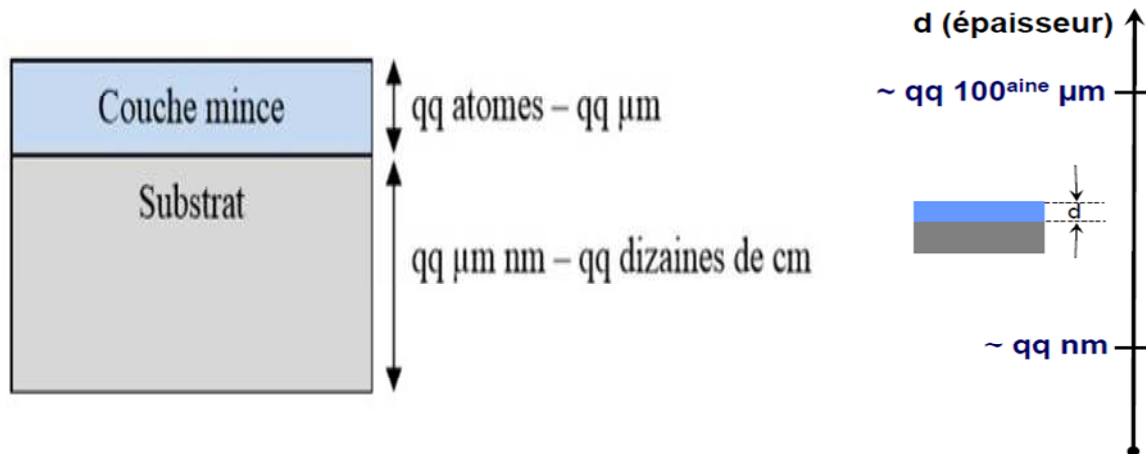


Figure I.10 : Echantillon d'un substrat avec une couche mince [29-31].

### I. 3. 2. Applications des couches minces

Les applications des couches minces sont vaste et on ne peut pas les cités tous car le développement et les recherches dans ce domaine ne cesse de se développés de jour en jour [29].

Les couches minces trouvent plusieurs applications qui sont classées en deux groupes les applications passives et les applications actives [28]. Qu'on peut récapitulés quelques-uns dans le tableau suivant :

Tableau I.4 : Quelques applications des couches minces de ZnO [29-30-32].

Domaine d'application	Exemples
<b>Optique</b>	Revêtement anti-réflexion pour les lentilles. Cellules photovoltaïque. Revêtement pour miroir.
<b>Chimie</b>	Barrière de diffusion. Protection anticorrosion.
<b>Mécanique</b>	Réduction de friction. Améliorer la résistance mécanique. Augmenter la dureté (les revêtements DLC).

<b>Magnétisme</b>	Mémoire vive RAM. Disque dur.
<b>Médicale</b>	Revêtement d'implants. Limiter le frottement sur des implants. Capteurs neurologiques, les prothèses de hanche, de genou ou de cheville.
<b>Décoration</b>	Revêtement d'horloge. Bijoux. Garniture des voitures.
<b>Electronique</b>	Capacités, Résistances. Capteurs piézoélectrique. Transistors, diodes. Revêtements antistatiques.
<b>Technologie des semi-conducteurs</b>	Circuit intégrés.
<b>Science des matériaux</b>	Synthèse de nouvelle phase.

### **I. 3. 3. Mécanisme de croissance des couches minces**

Tous les procédés des couches minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent par trois phase : la nucléation, la coalescence puis la croissance [11].

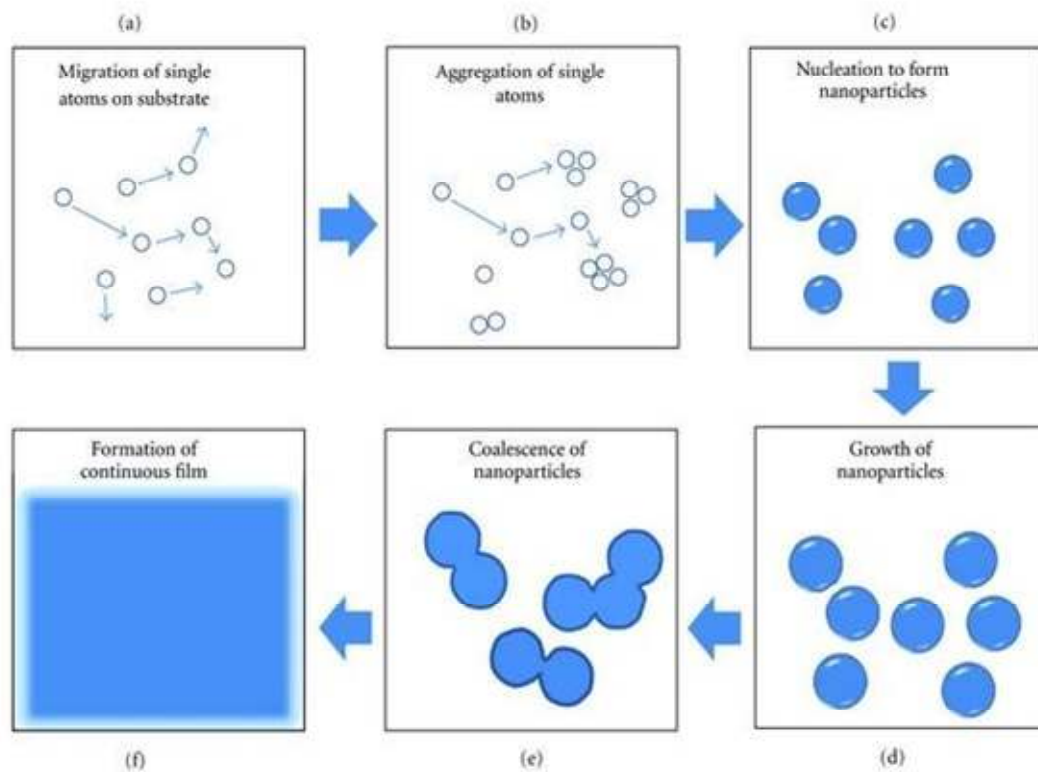
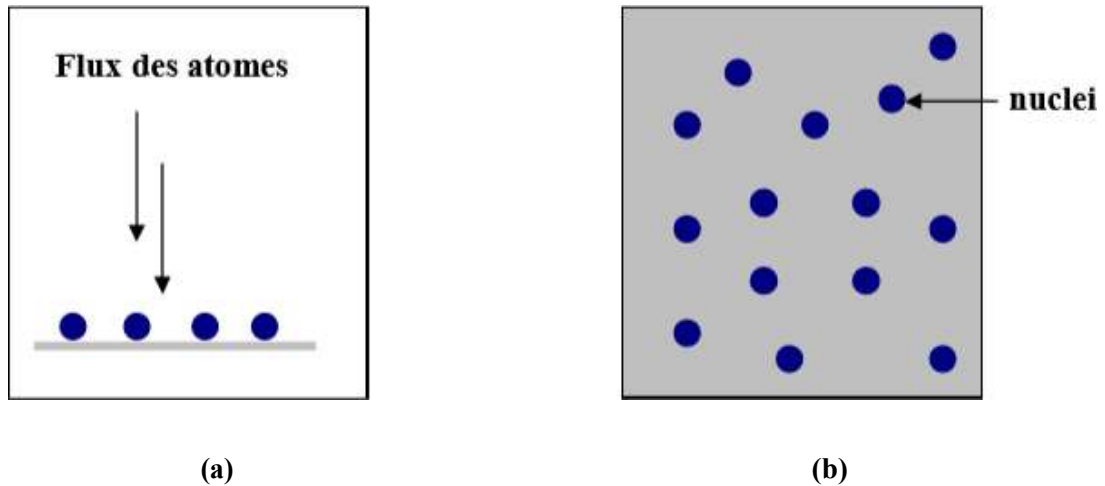


Figure I.11 : Schéma de croissance de couches minces [33].

### a. Nucléation

C'est la liaison des particules pour former un petit granule. Ce mécanisme réduit le nombre et la masse de particules dans le système tout en augmentant le nombre et la masse de granulés [29].

Elle consiste à produire les espèces (germes) de départ pour la formation de la couche. Dans le cas des couches minces, la nucléation est hétérogène. Les îlots formés se développent par collisions avec des atomes à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres atomes et tendent à se développer ainsi sur la surface du substrat [10].



**Figure I.12** : Schéma de la nucléation des couches minces.

(a) l'arrivée des atomes sur un substrat. (b) la morphologie du substrat [11].

### b. Coalescence

Deux granules entrent en collision pour former un granule. Après la collision, les deux granules forment un intermédiaire en forme d'haltère. La collision ne réussit que si les forces nettes sur l'intermédiaire suffisent à retenir le nouveau granule formé ensemble. La coalescence réduit le nombre total de granules mais n'a aucun effet sur leur masse totale [29].

Les clusters ou îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite de saturation. Cette densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption et de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat.

Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire [10].

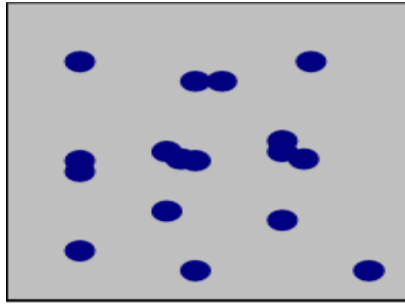


Figure I.13 : Un schéma qui représente la coalescence [11].

### c. Croissance

Dans la dernière étape les ilots commencent par se regrouper pour former des agglomérats, on réduisant la surface du substrat en d'autres termes les ilots deviennent des îles. Cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité des surfaces des espèces adsorbée et la croissance des îles continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux.

Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent [34].

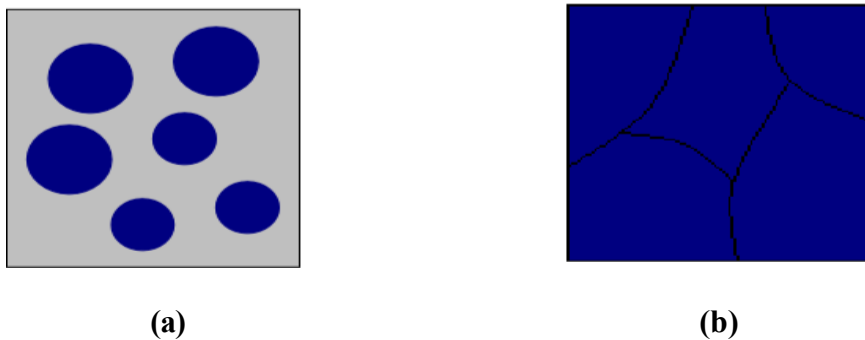


Figure I.14 : La croissance des couches minces (a) étape après coalescence, (b) la croissance [11].

Le processus de croissance d'une couche mince peut être décrit par trois types ou modèles comme étant :

### ❖ **Croissance bidimensionnelle (2D) (appelée modèle de Frank-van der Merwe)**

Ce mode de croissance est favorisé lorsque l'interaction atome-substrat est très élevée. Les atomes qui arrivent sur la surface du substrat s'agglomèrent entre eux et forment une couche qui recouvre toute la surface : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche. Alors, nous pouvons considérer la croissance comme un empilement des couches atomiques croît les unes après les autres [7].

### ❖ **Croissance tridimensionnelle (3D) (appelée modèle de Volmer-Weber)**

Ce mode de croissance est favorisé lorsque l'interaction entre les atomes formant la couche déposée est plus forte qu'avec ceux du substrat. Cette fois, de petits germes forment des nucléons à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui entrent ensuite en coalescence pour donner une couche mince continue en (3D).

### ❖ **Croissance de Stranski-Krastanov**

C'est une croissance qui débute comme celle de la croissance bidimensionnelle, mais après quelques couches atomiques, l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement et la croissance devient tridimensionnelle [35].

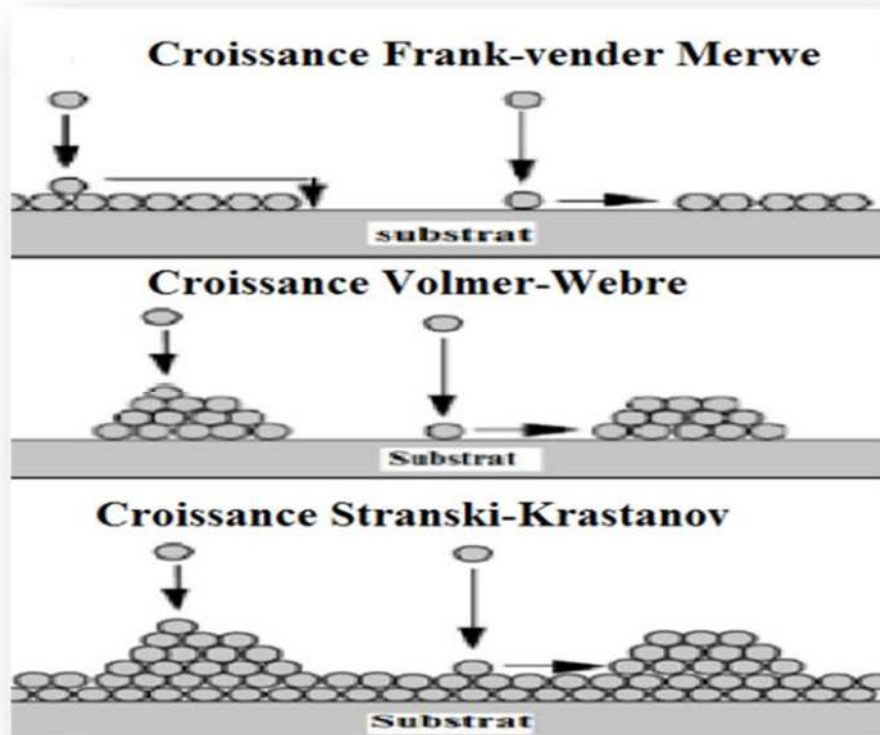


Figure I.15 : Modes de croissance de la couche mince [7].

#### I. 3. 4. Les Techniques de dépôts des couches minces

Les propriétés physiques du ZnO ne dépendent pas uniquement de sa composition chimique, mais aussi de la méthode utilisée pour sa préparation. Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur et par des procédés physique ou chimique [19].

Les techniques de dépôt des couches minces ZnO sont extrêmement variées, généralement sont classées en deux grandes catégories : méthodes chimiques et méthodes physiques. Les méthodes chimiques sont réparties en deux groupes selon les dépôts : les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur. La figure I.16 montre les différentes techniques d'élaboration et leurs répartitions [2].

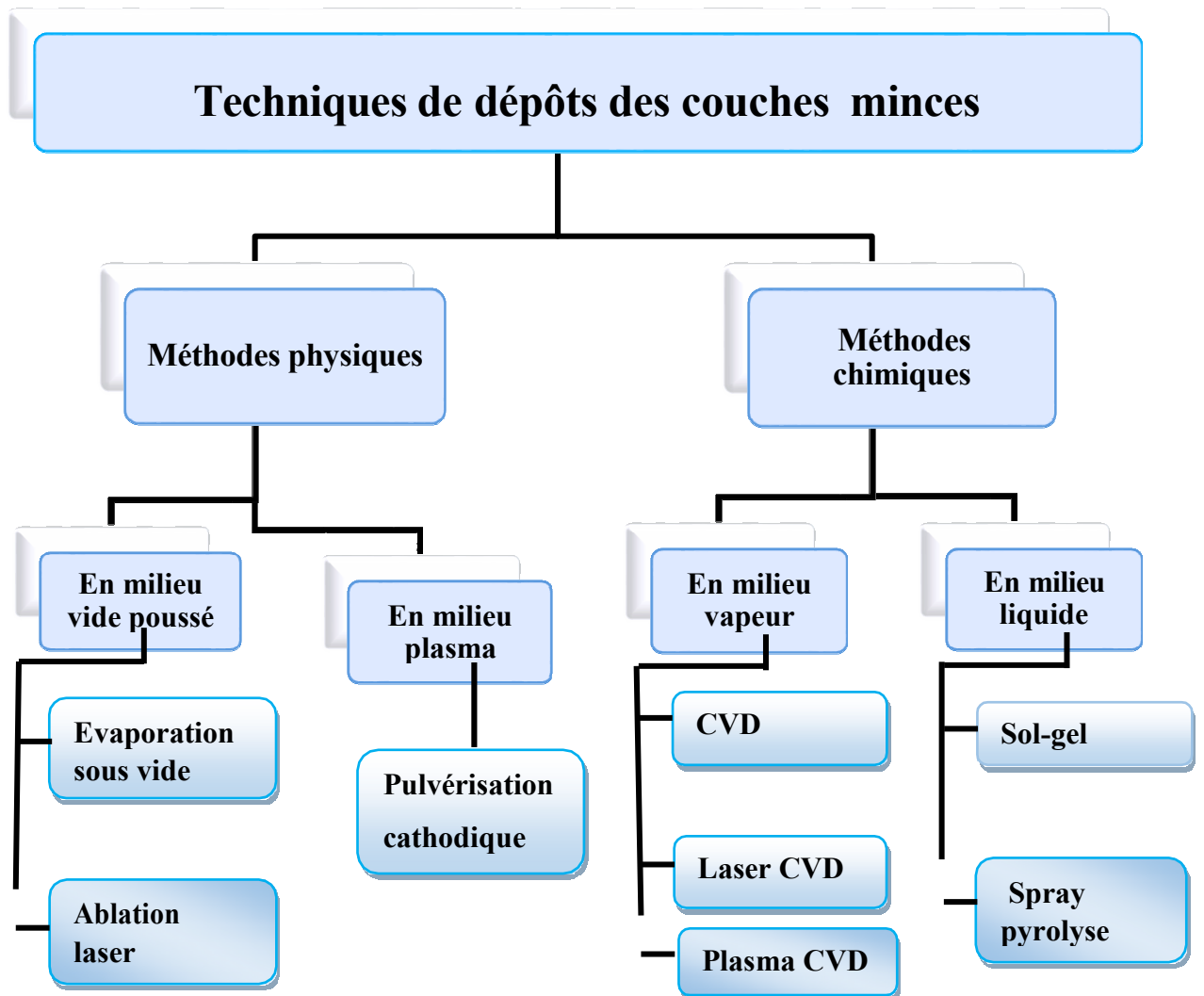


Figure I.16 : Schéma représentatif des différentes méthodes de dépôts des couches minces.

#### I. 4. Références bibliographiques

- [1] Bouzid, Khedidja. «Elaboration et caractérisations des couches minces ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications ». Thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah, Ouargla. 2012, 138p.
- [2] Lebbad, Ahlem. «Élaboration et caractérisation physique des films oxydes ITO, ZnO, ZnO : Al». Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas, Sétif. 2019, 133p.

- [3] <https://www.ebay.fr/itm/Zinc-oxide-fine-white-powder100gCalamine/253653611039>, dernière mise à jour 15/03/2020.
- [4] Hafdallah, Abdelkader. « Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique ». Mémoire de Magister. Université Mentouri, Constantine. 2007, 96p.
- [5] Lamri, Sabah. « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopées par l'Indium » Mémoire de Magister. Université Mohamed kheider, Biskra. 2012, 88p.
- [6] Bahri, Afaf. Bala, Rima. «Elaboration et caractérisation des couches minces IZO par la méthode Sol-gel ». Mémoire de Master. Université Abbés Laghrour, Khenchela. 2019, 91p.
- [7] boumelh, Salah. «Élaboration et caractérisation d'un dépôt des couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse». Mémoire de Magister. Université Frères Mentouri, Constantine. 2015, 128p.
- [8] Boudjouan, Farés. « Synthèse et caractérisations de nanostructures Synthèse et caractérisations de nanostructures d'oxyde de zinc par voie chimique : d'oxyde de zinc par voie chimique : vers un dopage de type p vers un dopage de type p pour des applications en Optoélectronique ». Thèse de doctorat. Université A.Mira, Bejaia. 66p.
- [9] Brouri, Tayeb. «Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO». Thèse de doctorat. Université Paris-Est, France, 2011, 155p.
- [10] Slimi, Ouidette. «Synthèse et caractérisations de ZnO et de couches minces nanocomposites ZnO/silice». Thèse de doctorat. Université A. Mira, Bejaia. 2018, 126p.
- [11] Abeb, Sihem. «Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse». Mémoire de Magister. Université Mentouri, Constantine. 113p.

- [12] [https://www.memoireonline.com/04/12/5608/m\\_Contribution--l-étude-structurale-et-microstructurale-de-films-ZnO-obtenus-par-ablation-laser4.html](https://www.memoireonline.com/04/12/5608/m_Contribution--l-étude-structurale-et-microstructurale-de-films-ZnO-obtenus-par-ablation-laser4.html). Dernière mise à jour 12/03/2020.
- [13] S.Major, A.Banerjee, K.L.Chopra, *Thin Solid Films* 125 (1985) 179.
- [14] Tayeb,Brouri. « Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nano fils de ZnO», Thèse de Doctorat. Université de Paris-Est, Paris. 2011, 155p.
- [15] A. Sahu, A. Khare, D. Deng, D. J. Norris. *Chem Commun*, 48, (2012) 5458–5460.
- [16] Elkaiem, Abdellah. «Contribution au développement des matériaux nanocomposites à base de ZnO et polymère : Etude structural et optique». Mémoire de Magister. Université Mentouri, Constantine. 2015, 95p.
- [17] A. Moustaghfir, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photo protection du polycarbonate ». Thèse doctorat. Université Blaise Pascal, France. 2004.
- [18] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Zincite> , dernière mise à jour 12/03/2020.
- [19] Rahmane, Saâd. « Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron ». Thèse doctorat. Université Mohamed Kheider, Biskra. 2008, 158p.
- [20] A.S.Peral, *Am. Ceram.Soc.Bull*, 73(1994)140.
- [21] <https://www.levif.be/actualite/environnement/l-energie-solaire-bientot-la-premiere-source-d-energie-au-monde/article-normal-734339.html?cookie-check=1584109286>. dernière mise à jour 13/03/2020.
- [22] M, Boukaraba. H, Zorrig. « Effet de la couche buffer dans les cellules solaires Tandem à base de CIGS». Mémoire de Master, Université Mouhamed Boudiaf, M'sila. 2017.
- [23] <https://www.amazon.com/Katialis-Antibacterial-Antifungal-Soap90g/dp/B01LXLN9AI>, dernière mise à jour 18/03/2020.

- [24] [https://westcoastin.trustpass.alibaba.com/product/50041357839-231949305/Cosmeceutical\\_Product\\_Zinc\\_Oxide\\_Cream\\_For\\_Skin\\_Protectant\\_and\\_diaper\\_rash.html](https://westcoastin.trustpass.alibaba.com/product/50041357839-231949305/Cosmeceutical_Product_Zinc_Oxide_Cream_For_Skin_Protectant_and_diaper_rash.html) ,dernière mise à jour 18/03/2020.
- [25] <https://www.techno-science.net/definition/4550.html>, dernière mise à jour 29/03/2020.
- [26] Hariech, Sana. « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) ». Mémoire de Master. Université mentouri, Constantine. 2009, 138p.
- [27] Mosbah Daamouche. « Mise au point d'une technique d'élaboration des couches minces métalliques par voie électrochimique». Mémoire de Magister. Université El Hadj Lakhdar, Batna. 2009, 130p.
- [28] Besra, Safa. Afif, Soumia. « Elaboration et caractérisation de couches minces de Sulfure de Zinc obtenues par spray pyrolyse ». Mémoire de Master. Université Kasdi Merbah, Ouargla. 2017, 62p.
- [29] Cours module de couches minces, Bensouici, Fayçal. 3<sup>eme</sup> année physique des matériaux. Université Abbés Laghrour, Khenchela. 2017/ 2018, 33p.
- [30] [file:///C:/Users/hp/Documents/amalika/Documents/TechHour-Couches-minces 2018- 04-24. PDF](file:///C:/Users/hp/Documents/amalika/Documents/TechHour-Couches-minces%2018-04-24.PDF), dernière mise à jour 02/05/2020.
- [31] Aichouche, Boualem. Gharbi, Youcef. « Effet de dopage et de co-dopage sur les propriétés des couches minces à base de ZnO élaborées par spray pyrolyse». Mémoire de Master. Université Mohamed Boudiaf, M'sila. 2019, 84p.
- [32] <https://kerdry.com/revetements-couches-minces-applications/>, dernière mise à jour 02/05/2020.
- [33] <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/963609>, dernière mise à jour 15/05/2020.
- [34] Hafri, salim. «Étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique». Mémoire de Magister. Université d'Oran, 2015.

*Chapitre II :*

*La méthode Sol-Gel et*

*les techniques de*

*caractérisations*

## **II. 1. Introduction**

On s'intéresse dans ce chapitre à décrire la méthode de dépôt et les techniques de caractérisation employées dans les références que nous avons utilisées pour faire notre synthèse bibliographique.

La première partie de ce chapitre détaille la méthode sol-gel avec ses deux techniques dip et spin-coating. Tandis que la seconde partie aborde les techniques de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés des couches minces.

## **II. 2. La méthode Sol-Gel**

### **II. 2. 1. Définitions et historique de la méthode sol –gel**

Historiquement, la première description de la synthèse « sol-gel » remonte à 1845 lors de la découverte de la « conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » par le chimiste français J. J. Ebelmen. Il fit réagir le  $\text{SiCl}_4$  avec l'éthanol pour former le tétra éthyle ortho silicate (TEOS), l'un des précurseurs couramment utilisé de nos jours lors de la synthèse de matériaux par voie sol-gel. Cependant, il a fallu attendre près d'un siècle pour que le procédé soit repris et utilisé par l'industrie verrière [1].

Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 par la société allemande Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseur [2].

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, ...). Cette grande diversité tant de matériaux que de mise en forme a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [1].

La méthode sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») peut être utilisée dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux. Mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'elle trouve sa principale application.

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 [3].

Les précurseurs peuvent être classés en deux catégories différentes :

- ❖ **Les précurseurs inorganiques** : souvent des sels inorganiques tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les acétates. Ils requièrent une élimination supplémentaire des anions inorganiques après la réaction sol-gel.
- ❖ **Les précurseurs organométalliques** : en général des alkoxydes métalliques. Les groupements alkoxy réagissent avec une large variété de solvants. Ce sont ces précurseurs alkoxydes. Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alkoxydes métalliques [4].

Un sol est défini comme une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans le réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau on parle d'un aqua gel ou hydrogel. Si c'est de l'alcool on parle d'alco-gel [1].

## **II. 2. 2. Principe**

Le procédé sol-gel est connu depuis longtemps. Il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux homogènes et de grande pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles.

La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des alcoolates « alkoxydes » de formule  $M(OR)_n$  (où M est un métal par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle  $(C_nH_{n+1})$ ). C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé « gel ».

Le procédé de synthèse se décompose en deux principales étapes qui sont l'hydrolyse (action de l'eau) et la condensation (formation d'un réseau covalent) [5, 6].

### **II. 2. 2. 1. Mécanismes réactionnels**

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes essentielles : l'hydrolyse et la condensation.

#### **II. 2. 2. 1.1. L'hydrolyse**

Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante : l'hydrolyse des groupements –OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH [7] :



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand–OH à un ligand–OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation [4].

#### **II. 2. 2. 1. 2. La condensation**

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M :

❖ soit entre eux en donnant une molécule d'eau :



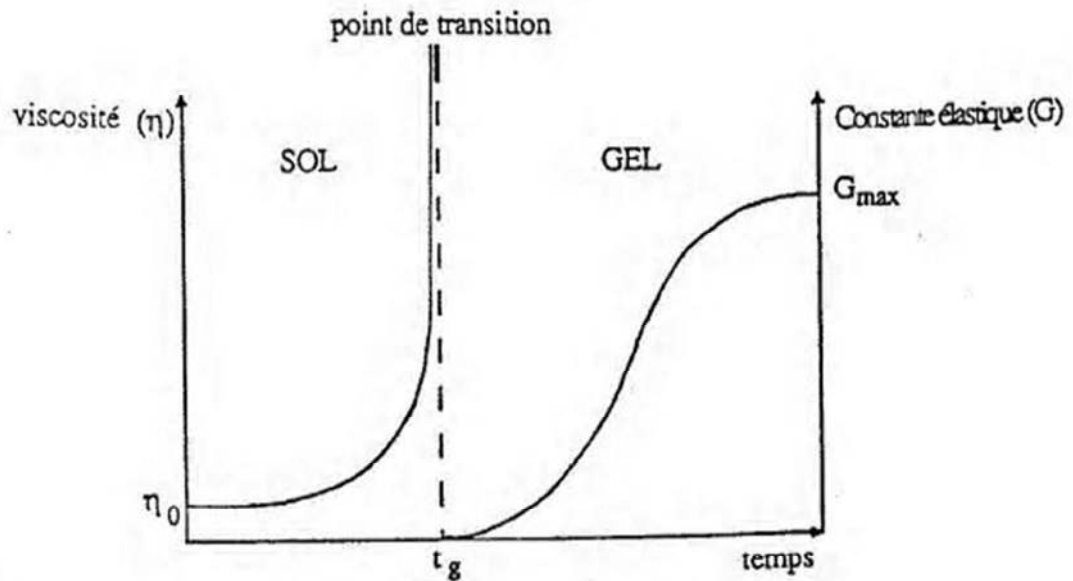
❖ soit avec une molécule de l'alcoxyde  $\mathbf{M-(OR)_n}$  en donnant une molécule d'alcool [2] :



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinance [7]. Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps [2]. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel [7].

#### **II. 2. 2. 2. La transition sol-gel**

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui se rassemblent par condensation et forment des amas [8]. 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) [9].



**Figure II.1 :** Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel. Le point  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [10].

La figure II.1 représente l'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. 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.

La phase "gel" dans le procédé sol-gel est défini et caractérisée par un "squelette" solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel [11].

### II. 2. 3. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de condensation vont imposer les caractéristiques du gel obtenu, seulement quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes d'élaboration (dépôt, séchage, recuit). Les vitesses de

réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors de la mise en œuvre du procédé. Ces paramètres sont les suivants :

❖ **La température**

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique où 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 [4].

❖ **Le type de l'alcoxyde et sa concentration**

Le choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. La concentration dans le sol est 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 [7].

❖ **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.

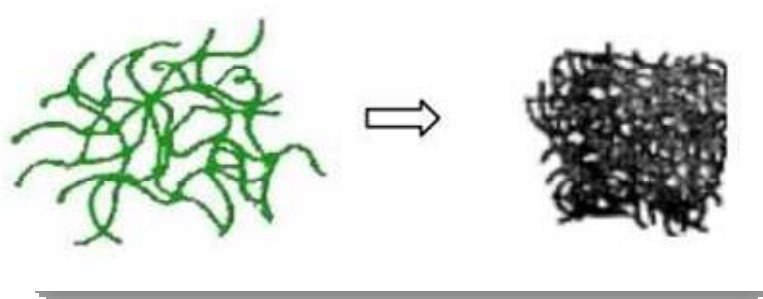
Les solvants s'affectent sur la viscosité et les forces de tension superficielle, aussi sur les propriétés de l'oxyde, telles que la densité et par conséquent sur la porosité et la taille des pores du matériau [11].

❖ **pH du sol (choix du catalyseur)**

Le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; 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) [4].

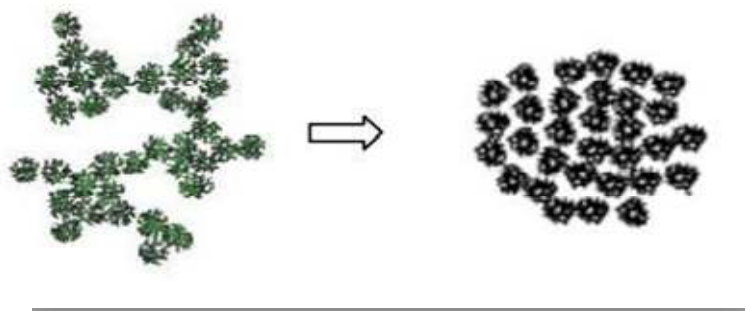
Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique.

Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.



**Figure II.2** : La catalyse acide [8].

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters).



**Figure II.3** : La catalyse basique [8].

## **II. 2. 4. Techniques de dépôt des couches minces par voie sol-gel**

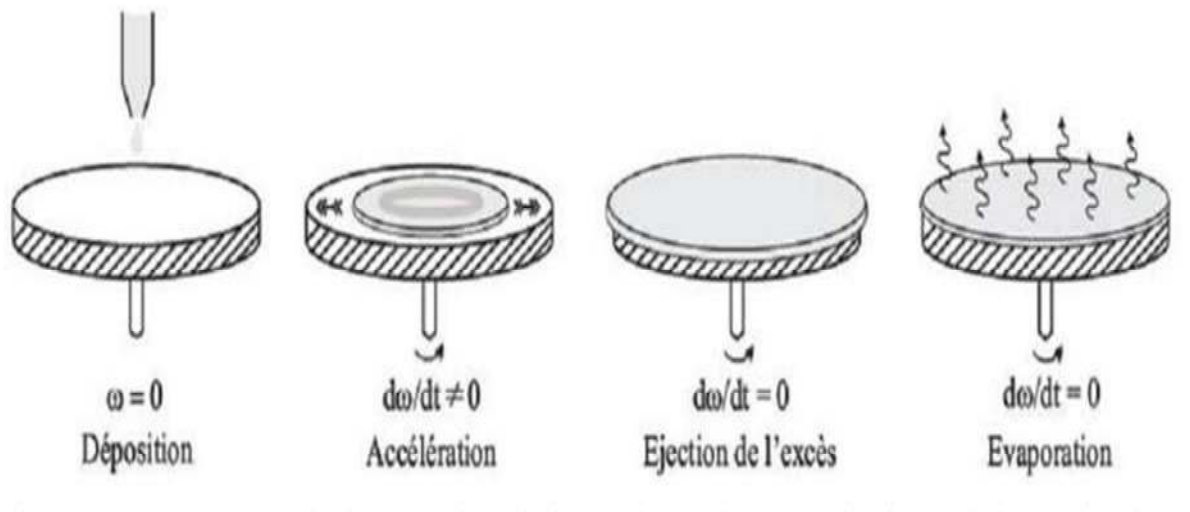
Le procédé sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation des couches minces. Elle contient plusieurs techniques qui ont été développées pour le dépôt sur un substrat donné [9].

Nous allons passer en revue les deux techniques les plus couramment utilisées qui sont le spin et le dip-coating.

### **II. 2. 4. 1. Dépôt par Centrifugation « Spin-Coating »**

Cette technique consiste à déposer par centrifugation un excès de sol sur un substrat, la rotation de celui-ci entraîne l'étalement du liquide. La couche mince ainsi formée s'amincit par l'écoulement centrifuge et évaporation. Cette méthode a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm<sup>2</sup>. Elle peut être décomposée en quatre phases (La figure II.4 montre les quatre phases de dépôt) :

- 1) **Déposition** : le dépôt de la solution sur la surface du substrat.
- 2) **Spin-up** : c'est le début de la rotation où la vitesse accélérée provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- 3) **Spin-off** : c'est la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche mince de façon uniforme.
- 4) **L'évaporation des solvants les plus volatils** qui accentue la diminution de l'épaisseur de la couche déposée [7].



**Figure II.4 :** Dépôt des couches minces par Centrifugation « Spin-Coating » : les quatre

Étapes de dépôt ( $\omega$  représente la vitesse de rotation du substrat) [12].

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur de la couche déposée : Meyerhofer a publié un modèle tenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt : l'épaisseur ( $h$ ) est alors donnée par la relation suivante [9] :

$$h = c \left( \frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$c$  : une constante,

$\eta$  : la viscosité de la solution en  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,

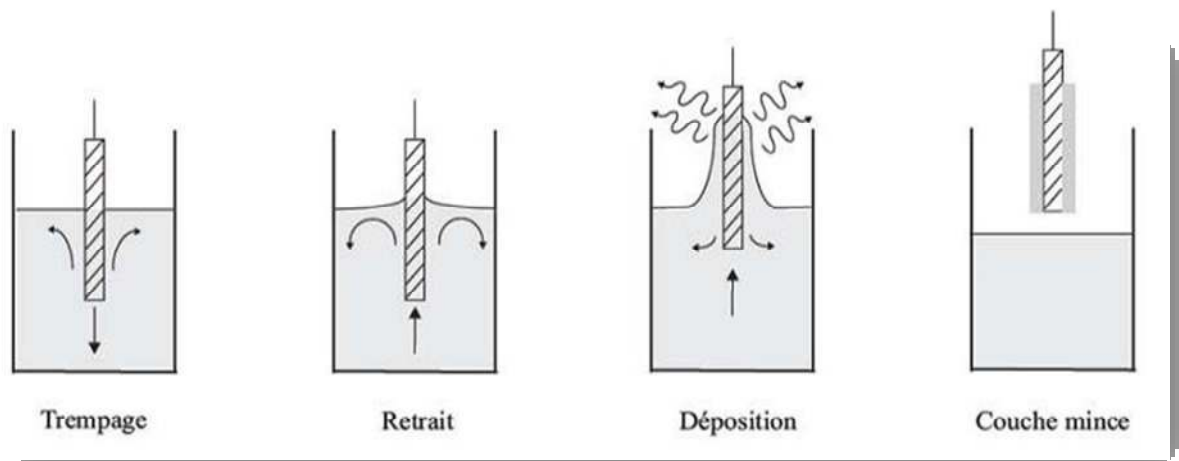
$\omega$  : la vitesse de rotation en  $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$

$\rho$  : la densité de la solution en  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,

$e$  : taux d'évaporation,

### II. 2. 4. 2. Dépôt par trempage-retrait « dip-coating »

Cette technique consiste à immerger (trempé) verticalement le substrat dans la solution et à le retirer avec une vitesse constante pour obtenir un couche mince d'épaisseur régulier. Avant de retirer le substrat, on le maintient dans la solution pendant quelques temps au repos pour favoriser un mouillage complet et régulier au niveau du ménisque. Lors de la remontée (le tirage), le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'une couche mince uniforme et poreuse. La figure II.5 représente les trois étapes de dépôt par dip-coating à savoir le trempage, le tirage (formation de la couche humide) et l'évaporation du solvant à température ambiante.



**Figure II.5 :** Dépôt des couches minces par trempage-retrait «dip-coating» :  
les quatre étapes de dépôt [12].

La figure II.6 montre les changements structuraux de la couche déposée par dip-coating, qui sont produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés [4].

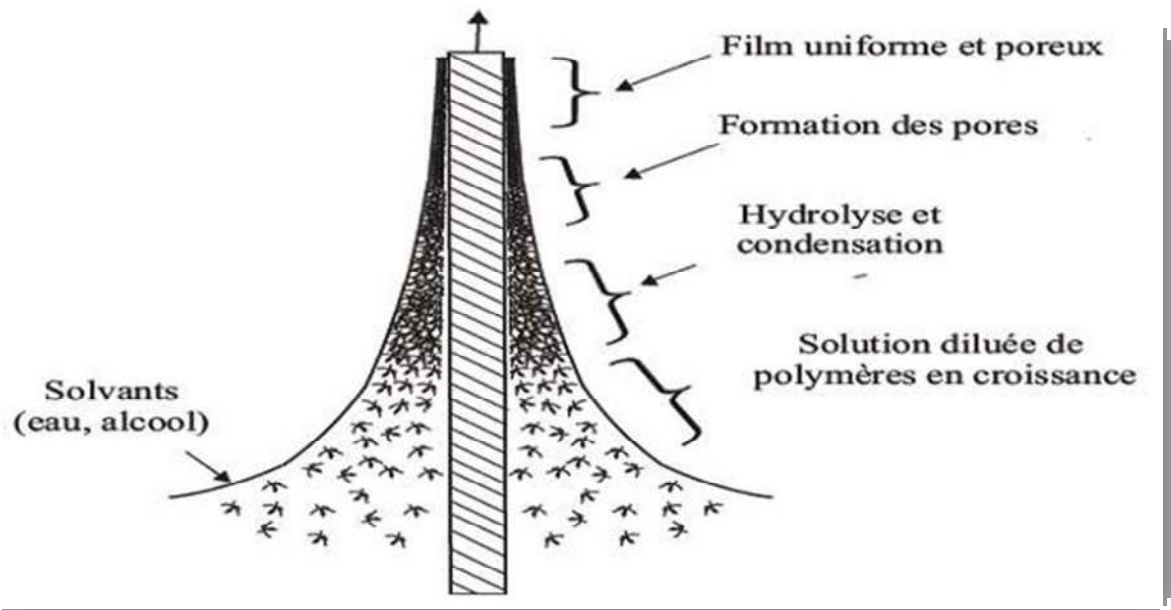


Figure II.6 : Formation de la couche par la méthode dip-coating [12].

✓ L'épaisseur des couches est conditionnée par les paramètres suivants :

La viscosité du sol, la pression, la force de traction, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle et le gradient de tension de surface. Si la viscosité du liquide et la vitesse de tirage du substrat sont assez importants, pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur de la couche déposée est approchée par la relation empirique suivante [4] :

$$e = C \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$C$  : une constante égale à 0.8 pour les liquides newtoniens.

$\eta$  : viscosité du sol en  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$v_0$  : vitesse de tirage en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$\rho$  : densité de la solution en  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

$g$  : constante de gravité en  $\text{N} \cdot \text{Kg}^{-1}$ .

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles, ce qui est souvent le cas du procédé dip-coating, la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface  $\gamma_{lv}$ . Alors, l'épaisseur  $e$  est donnée par la relation de Landau et Levich [13] :

$$e = C \cdot \frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{lv}^{\frac{1}{6}} \sqrt{\rho g}} \quad (\text{II. 3})$$

Ces deux relations montrent que nous pouvons ajuster l'épaisseur de la couche déposée en modifiant la vitesse de tirage du substrat. Ces ajustements de la vitesse de tirage et de la concentration de la solution sont couramment utilisés pour maîtriser l'épaisseur de la couche mince désirée [4].

### **II. 2. 5. Densification des couches minces**

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit ces deux opérations, nécessaires à l'obtention de couche mince de bonne qualité, La figure II.7 montre clairement l'effet de ces deux étapes sur la formation de la couche mince [9].

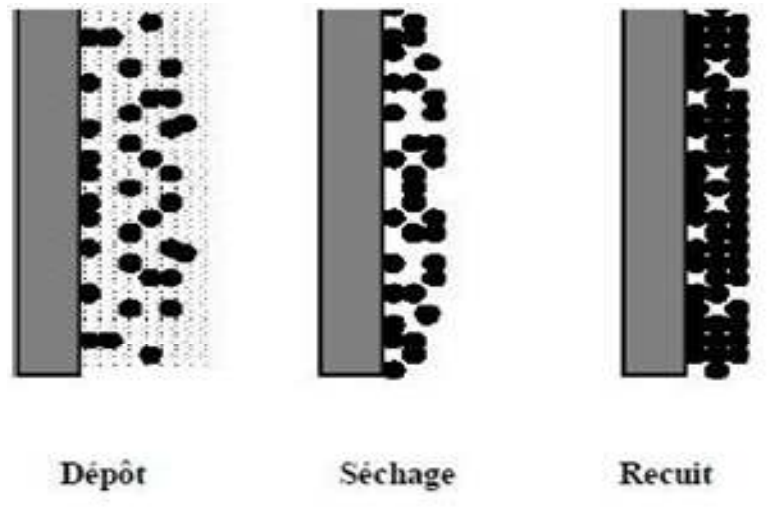
#### **a) Séchage**

Le séchage s'effectue de 20 à 200 °C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Le séchage des couches minces est une étape très importante car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

#### **b) Recuit**

Le recuit c'est l'étape finale qui transforme le gel en une couche dense. Ce dernier peut être réalisé sur une large gamme de température et sur des durées variables. Le recuit des couches a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau, il permet également la fermeture des pores. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans la couche déposée et

seulement le recuit qui peut les éliminer. Donc c'est uniquement après le recuit qu'on peut obtenir le matériau désiré [7].



**Figure II.7 :** Effet du séchage et du recuit sur la couche mince [10].

## **II. 2. 6. Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel**

Chaque méthode de dépôt des couches minces présente des avantages et des inconvénients, et il n'existe pas une technique universelle.

### **II. 2. 6. a. Avantages**

- Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du gel, ainsi que du dépôt de la couche mince.
- Des températures de préparation plus basses que les techniques classiques.
- La pureté du matériau obtenu grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques (grande pureté et meilleure homogénéité).
- Dépôt des couches minces sur les deux faces du substrat en une seule opération pour la technique dip-coating.

- La Facilité de dopage en grande quantité.
- Des nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- La possibilité de dépôt sur un des substrats de forme complexe et de grande taille.
- Le contrôle de l'épaisseur grâce au dépôt multicouche.
- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des substrats sensibles à la chaleur.
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nano-composites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme des couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- Le coût faible de fabrication.
- Facilité d'obtention de dépôts multicouches.
- simplicité du procédé et rapidité d'exécution.

#### **II. 2. 6. b. Inconvénients**

- Le coût élevé des précurseurs alcoxydes.
- Manipulation de produits organiques volatiles et parfois toxiques sans précaution de base.
- L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de courts circuit lors des tests électriques.

- Le mode opératoire est difficilement reproductible, puisque le nombre de paramètres à contrôler est important
- La densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures [14-16].

## **II. 3. Exemple d'élaboration des couches minces de ZnO pure et dopées**

### **II. 3. 1. Préparation des substrats**

#### **II. 3. 1. 1. Choix des substrats**

Dans notre travail, nous avons utilisé des lames de verre ordinaire, le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison de la bonne dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ( $\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat [17], et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des couches minces dans le visible.



**Figure II.8 :** Exemple de substrats de verre utilisé.

### **II. 3. 1. 2. Nettoyage des substrats**

Le nettoyage de substrat est une étape très important (la qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propriété et de l'état du substrat).

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est selon les étapes suivantes :

- ✓ Un rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Immersion des substrats ont été immergés dans un bain d'acétone pendant 5 à 10 minutes.
- ✓ Un rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Une deuxième immersion dans un bain d'éthanol pendant 5 à 10 minutes.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée.
- ✓ À la fin, nous séchons avec du papier absorbant ou séchons avec un séchoir.



**Figure II.9 :** Les moyens utilisés pour le nettoyage des substrats.

## **II. 3. 2. Préparation des solutions**

### **II. 3. 2. a. Préparation de la solution du ZnO pure**

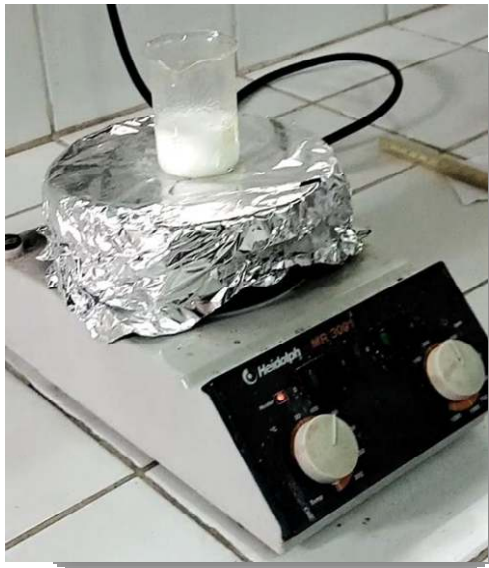
Dans notre travail, nous avons dissous 0,75 g d'acétate de zinc dihydraté (AZD)  $[Z(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  comme matériau source de Zinc dans 25ml de méthanol, ce mélange a été amené sous agitation magnétique.



**Figure II.10** : L'acétate de Zinc [18].

Après quelques minutes, une solution blanche est obtenue (Figure II.11.a), à ce moment-là on commence à chauffer la solution jusqu'à 70°C, puis on rajoute une quantité de monoéthanolamine (MEA) goutte à goutte, pour augmenter la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant ce qui rend la solution transparente. Après l'ajout du MEA la solution est laissée pendant 2h. A la fin une solution transparente et homogène est obtenue (Figure II.11.b).

Pour qu'elle devienne plus stable, cette solution est laissée au moins 24h au repos à température ambiante, puis on commence le dépôt soit par spin ou dip-coating.



(a)



(b)

**Figure II. 11** : La solution du ZnO : (a) après quelques minutes (b) après 2 heures.

### **II. 3. 2. b. Préparation de la solution du ZnO dopé Al**

Nous avons suivi la même procédure utilisée pour préparer la solution du ZnO pure afin de préparer la solution dopée avec l'Aluminium où nous avons dissous l'acétate de zinc dihydraté  $[Z(CH_3OO)_2, 2H_2O]$  avec le nitrate d'aluminium nanohydraté  $[Al(NO_3)_3, 9H_2O]$  dans le même solvant ( le méthanol ), Une solution semblable à celle du ZnO pure (transparente et homogène) est obtenue.

### **II. 3. 3. Dépôt des couches minces**

La procédure de dépôt vient au moins 24h après la préparation de la solution, soit par l'emploi de la technique dip-coating (Figure II.12). ou la technique spin-coating (Figure II.13).



**Figure II. 12 :** La technique dip-coating (laboratoire de cristallographie, Université de Constantine).



**Figure II. 13 :** La technique spin-coating (laboratoire de cristallographie, Université de Constantine).

## **II. 4. Les techniques de caractérisations**

Les techniques d'analyse et de caractérisation des matériaux sont assez diversifiées du fait que les besoins de la recherche menés sur les matériaux sont aussi

très diversifiés. On va citer les plus couramment utilisées, puis on détaillera qui sont utilisées dans les articles étudiés.

#### **a. Les caractérisations structurelles**

Ces caractérisations utilisent différents types d'analyses tel que, la diffraction à rayons X qui donne la structure cristalline du matériau et les différents types de microscopes comme le microscope à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman et la spectroscopie Infrarouge.

#### **b. Les Caractérisations optiques**

Parmi ces techniques optiques, on peut citer la spectroscopie visible et l'ellipsométrie.

#### **c. Les caractérisations électriques**

Ces techniques sont devenues courantes. On peut notamment citer les caractéristiques courant-tension  $I(V)$ , Capacité-tension  $C(V)$  pour la détermination de la densité d'impuretés, la méthode des quatre pointes (mesure de la résistivité  $\rho$ ), L'Effet Hall pour mesurer la mobilité des porteurs de charge [11].

Afin de mieux comprendre le mécanisme des caractérisations utilisées dans les articles étudiées, on va les détaillées :

### **II. 4. 1. La diffraction des rayons X**

La technique de diffraction des rayons X est la méthode la plus efficace pour déterminer la structure cristalline des matériaux, Cette technique non destructive donne des renseignements sur l'état du matériau (amorphe, cristallin ou poly-cristallin), l'orientation préférentielle, le paramètre de maille et sur les contraintes (compression ou dilatation), ainsi que sur la taille des grains [7].

### II. 4. 1. 1. Principe

L'interaction des rayons X avec la matière permet dans la gamme d'énergie et de longueur d'onde des photons X, la mise en évidence de certaines propriétés structurales de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Ainsi, 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 Interarticulaire  $d_{hkl}$  diffracte dans la direction  $2\theta$  par rapport au faisceau X incident (figure II.14) selon la loi [11] :

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

$d_{hkl}$ : c'est la distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (hkl).

$\theta$ : l'angle entre le faisceau des rayons X incidents et la normale au plan (hkl).

$n$ : l'ordre de la réflexion.

$\lambda$  : la longueur d'onde.

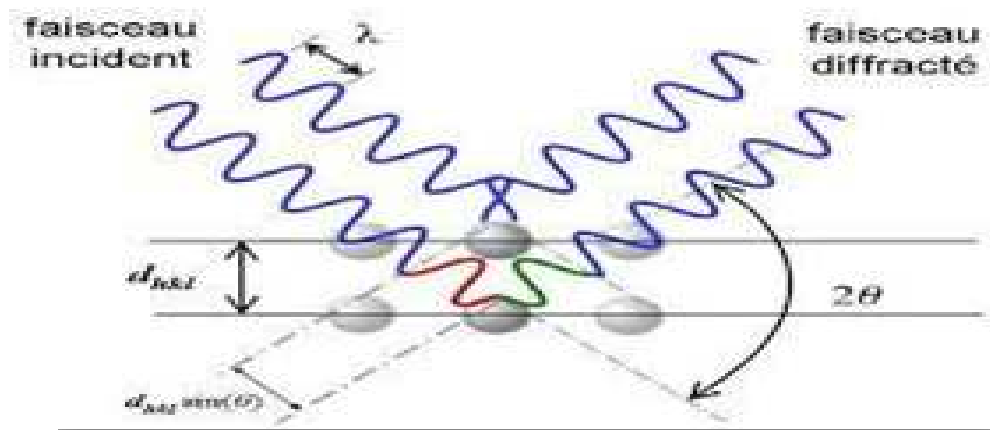


Figure II.14 : Schéma de principe de La diffraction des rayons X [19].

#### **II. 4. 1. 2. Détermination des paramètres de maille**

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance d définie par la formule de Bragg. Pour chaque type de structure cristalline (cc, cfc, hcp ...), la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille. Pour la maille hexagonale du ZnO, la distance d est donnée sous la forme suivante [3] :

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4(h^2+k^2+hk)}{a} + \frac{2a^2}{c^2}}} \quad (\text{II. 5})$$

a et c : les paramètres de la maille élémentaire.

#### **II. 4. 1. 3. Détermination des contraintes et de la taille des grains**

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans : ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction. Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer [4] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II.6})$$

D : la taille des cristallites en nm.

$\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

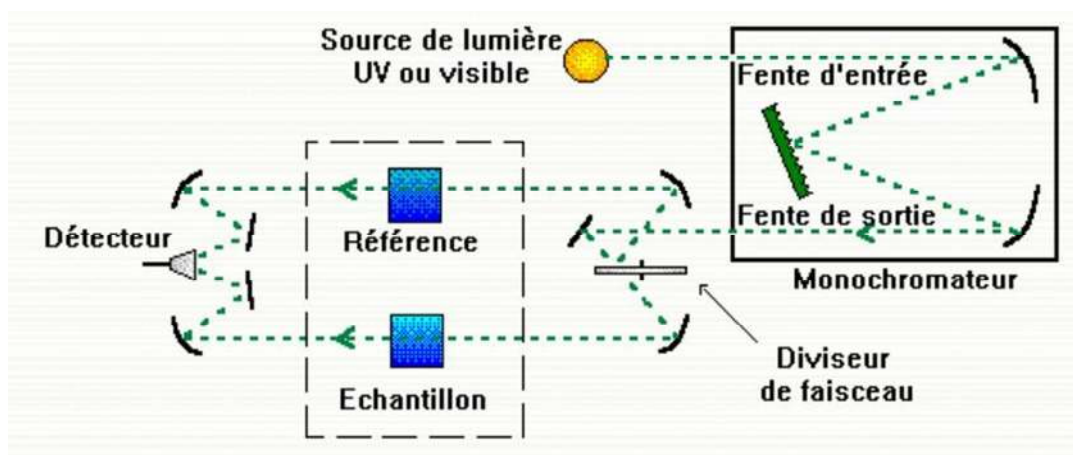
$\beta$  : la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction en radian.

$\theta$  : l'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction.

## II. 4. 2. La spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie est une technique non destructive qui permet de déterminer les propriétés optiques du matériau déposé tel que la transmission, l'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le gap d'énergie et l'épaisseur de la couche pour les couches minces qui ont une épaisseur assez importante [20], lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [2].

Le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.15. A la sortie de la source, la lumière est polychromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traverse ensuite soit l'échantillon soit la référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur puis vers un enregistreur. Le type de spectres obtenu est en fait l'évolution de la transmittance  $T$  (%), en fonction de la longueur d'onde. Donc à partir du spectre de transmission d'une couche il est possible d'estimer son épaisseur et porosité, il est possible de calculer le coefficient d'absorption, coefficient d'extinction, largeur de gap interdit, l'indice de réfraction et l'énergie d'Urbach...[21].



**Figure II.15 :** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [22].

### II. 4. 2. 1. Détermination de l'énergie de gap

La détermination de l'énergie de gap est basée sur la relation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II. 7})$$

$\alpha$  : Coefficient d'absorption.

$A$  : est une constante.

$E_g$  : est le gap optique exprimé en (eV).

$h\nu$  : est l'énergie d'un photon en (eV).

La représentation graphique de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  (Figure II.16) représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies X (c'est-à-dire pour  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ), représente l'énergie de gap  $E_g$  [17].

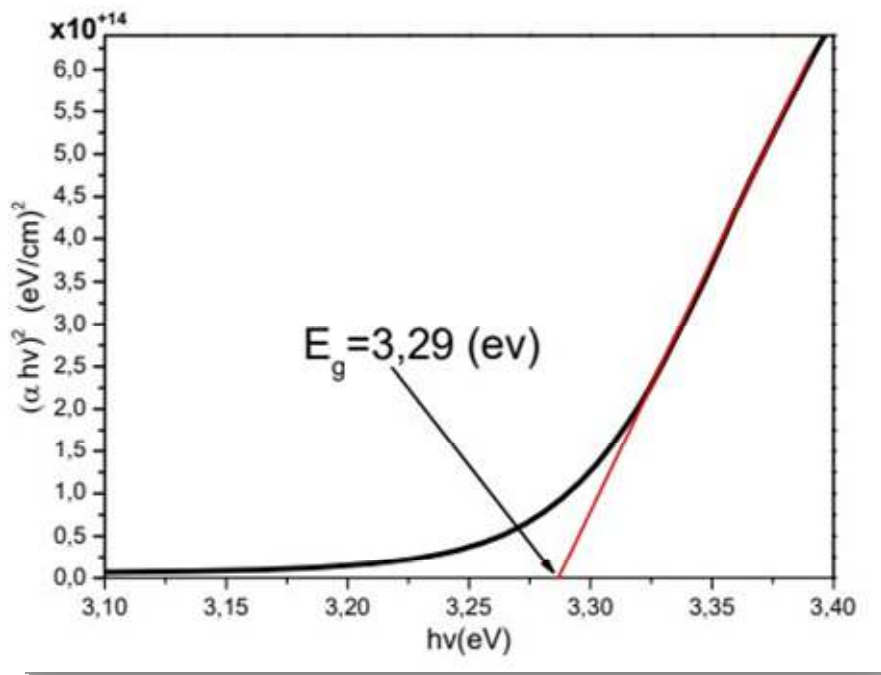


Figure II.16 : Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour la couche mince de ZnO[23].

## **II. 5. Conclusion**

Au cours de ce chapitre nous avons présenté toutes les étapes expérimentales concernant l'élaboration des couches minces de ZnO par la méthode sol-gel. De plus, nous avons exposé les différentes techniques utilisées pour caractériser les échantillons élaborés.

## **II. 6. Références bibliographiques**

- [1] Elkaiem, Abdellah. « Contribution au Développement des matériaux nano-composites à base de ZnO ET polymère étude structural et optique ». Mémoire de Magister. Université Mentouri. Constantine, 2015, 95p.
- [2] Bahri, Afaf. Bala, Rima. « Elaboration et caractérisation des couches minces IZO par la méthode Sol-gel ». Mémoire de Master. Université Abbés Laghrour. Khenchela, 2019, 91p.
- [3] C.J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Boston, Mass, USA, 1990.
- [4] Hanini, Faouzi. « Etude des propriétés physiques de couches minces TiO<sub>2</sub> élaborées par différentes techniques ». Thèse de doctorat .Université Constantine 1, 2014, 130p.
- [5] E. Bescher and J.D. Machenzie , Sol-gel coating for the protection of brass and bronze , Journal of sol-gel sciences and technology 36 , 1223-1226 , 2003.
- [6] Berkani, Oualid. « Elaboration et Caractérisation de couches minces d'oxyde de titane par la méthode sol-gel ». Thèse de Doctorat. Université Constantine 1, 2013, 105p.
- [7] Lebbad, Ahlem. « Élaboration et caractérisation physique des films oxydes ITO, ZnO ZnO : Al ». Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas. Sétif, 2019, 133p.
- [8] file:///C:/Users/hp/Downloads/Documents/dossier-technique-sol-gel-blog-resco l11.pdf dernière mise à jour 12/05/2020.

- [9] Attallah, Mourad. « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium obtenues par voie sol-gel ». Mémoire de Magister. Université mentouri. Constantine, 2010, 93p.
- [10] Hemissi, Melia « Synthèse des Couches de  $TiO_2$  et  $SnO_2$  et Caractérisation de Leurs Propriétés Optiques ». Thèse de Doctorat. Université Farhet Abbas, Sétif, 2009, 164p.
- [11] Hammachi, Sonia. « Couches minces nanocristallines et texturées d'oxyde de Zinc préparées par Sol-Gel ». Mémoire de Magister. Université M'Hamed Bougera. Boumerdès, 2017, 80p.
- [12] Elhelli, Saliha « Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de  $TiO_2$  Obtenues avec la méthode sol-gel ». Mémoire de Magister. Universités kasdi merbah. Ouargla, 2014, 57p.
- [13] L. Landau and B. Levich, "Dragging of a liquid by a moving plate," Acta Physico chimica U.R.S.S., Vol. 17, No. 1-2, 1942, pp. 42-54.
- [14] H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano, K. Katamaya. Crack-free, thick ceramic coating films via non-repetitive dip-coating using polyvinyl pyrrolidone as stress-relaxing agent. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 19 (2000), 205.
- [15] A. Mehner, W. Datchary, N. Bleil and H. W. Zoch. The influence of processing on crack formation, microstructure, density and hardness of sol-gel derived zirconia films. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 36 (2005), 25.
- [16] C. Gallet, Y. Bertaud, M. Lerbs, M. Kermarrec, C. Zeller, « La lettre de l'agence Rhône Alpes pour la maîtrise des matériaux ».
- [17] Lamri, Sabah. « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de ZnO Dopées par l'Indium ». Mémoire de Magister. Université Mohamed kheider. Biskra, 2012, 88p.
- [18] <https://www.advancedbionutritionals.com/Zinc-Acetate/Zinc-Acetate-Supplement.htm#>, dernière mise à jour 14/06/2020.

- [19] [https://www.researchgate.net/figure/Principe-de-la-diffraction-de-rayons-X-DRX-par-un-reseau-cristallin\\_fig5\\_312329097](https://www.researchgate.net/figure/Principe-de-la-diffraction-de-rayons-X-DRX-par-un-reseau-cristallin_fig5_312329097), dernière mise à jour 14/06/2020.
- [20] Singh J (2006) Optical Properties of Condensed Matter and Applications. John Wiley& Sons Ltd (England) thèse 2019.
- [21] Besra, Safa. Afif, Soumia. « Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse ». Mémoire de Master. Université kasdi merbah. Ouargla, 2017, 62p.
- [22] <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>, dernière mise à jour 14/06/2020.
- [23] Boulmelh, Salah. « Élaboration et caractérisation d'un dépôt des couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ». Mémoire de Magister. Université Frères Mentouri. Constantine, 2015, 128p.

*Chapitre III :*  
*Comparaison des*  
*résultats des références*  
*bibliographiques*

### III. 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer les différents résultats obtenues des articles choisies pour la comparaison après une grande recherche bibliographique.

### III. 2. Présentation des articles du ZnO dopé Cuivre :

On a démarré notre comparaison par deux articles, qui étudié l'effet de variation du pourcentage de cuivre (Cu) sur les couches minces de ZnO élaborées par la méthode Sol-Gel, puis déposées par différentes techniques à savoir : Spin et Dip-coating. Le tableau suivant résume les données de ces premiers articles utilisés [1] et [2] :

Titre d'article	Les auteurs	Journal	Solution de dépôt	Méthode de dépôt	Techniques de caractérisation
Effect of copper doping on the photocatalytic activity of ZnO thin	T. Saidani ; M. Zaabat ; M.S. Aida ; B. Boudine	Superlatt-ices and Microstr-uctures xxx (2015)	-L'acétate de zinc déshydraté ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) -L'acétate de cuivre ( $Cu(CH_3COO)_2$ ) comme dopant -L'éthanol ( $NH_2CH_2CH_2OH$ ) comme solvant -la mono-éthanamine (MEA) comme stabilisant. -L'acétate de zinc déshydrate ( $C=0,2mol/L$ ) et l'acétate de cuivre (1, 3 et 5% en poids) ont été dissous dans de l'éthanol, puis la monoéthanamine(MEA) a été ajoutée à la solution. -La solution a été agitée magnétiquement pendant 2h à 333K. -Après chaque dépôt la couche a été séchée à 200°C pendant 10min, et enfin, les couches ont été recuites à 500°C pendant 2h.	La méthode sol-gel (dip coating).	-La diffraction des rayons X (XRD, Bruker AXS-8D).  -Le spectrophotomètre (Jasko V-630) dans la longueur d'onde entre 300 et 1100 nm.

### *Chapitre III : Comparaison des résultats des références bibliographiques*

Synthesis of highly selective and sensitive Cu-	Amol R. Nimbalkar,	Materials Science in Semicond-uctor Processing	<p>-L'acétate de zinc déshydrate [Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> , 2H<sub>2</sub>O].</p> <p>-L'acétate de cuivre monohydrate [Cu (CH<sub>3</sub>COO) 2H<sub>2</sub>O].</p> <p>-L'acétate de zinc (0,2 M) a été dissolue dans de l'éthanol absolu et du mcrésol (99,99%, qualité AR, Merck) et agitée à 70°C pendant 90 min.</p> <p>-Le dépôt de couches minces CZO a été réalisé en utilisant le rapport atomique de [C/Zn] = 1, 2, 3at%.</p> <p>-Après la déposition, chaque couche a été séchée à 200°C pendant 5min, et enfin, les films ont été recuits à 600°C pendant 1h.</p>	La méthode sol-gel (spin coating).	<p>-La diffraction des rayons X (phaser Bruker D2) en utilisant un rayonnement Cu K<math>\alpha</math> filtré (1,54056 Å).</p> <p>- Le spectrophotomètre UV-vis-NIR V-770 Jasco, Japon, dans la gamme de longueurs d'onde de 300–800 nm.</p>
---	--------------------	--	---	------------------------------------	--

### III. 3. Comparaison des résultats des articles du ZnO dopé Cuivre :

#### Les résultats du 1<sup>er</sup> article :

<b>ZnO pur</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(112)
	<b>2<math>\theta</math></b>	32,14	34,86	36,43	47,86	56,45	62,86	68,21
<b>Cu 1%</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(112)
	<b>2<math>\theta</math></b>	32,13	34,86	36,43	47,86	56,45	62,86	68,21
<b>Cu 3%</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(112)
	<b>2<math>\theta</math></b>	32,12	34,85	36,43	47,86	56,45	62,86	68,21
<b>Cu 5%</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(112)
	<b>2<math>\theta</math></b>	32,10	34,82	36,42	47,85	56,45	62,86	68,21

<b>Concentration de Cu (% en poids)</b>	<b>FWHM (degré)</b>	<b>Taille des cristallites (nm)</b>	<b>Transmittance %</b>	<b>Énergie de gap E<sub>g</sub> (eV)</b>
0%	0,56	14,97	77	3,3 4
1%	0,63	13,69	81	3,3 5
3%	0,79	11,20	85	3,3 7
5%	1,09	7,63	92	3,3 8

**Les résultats du 2<sup>ème</sup> article :**

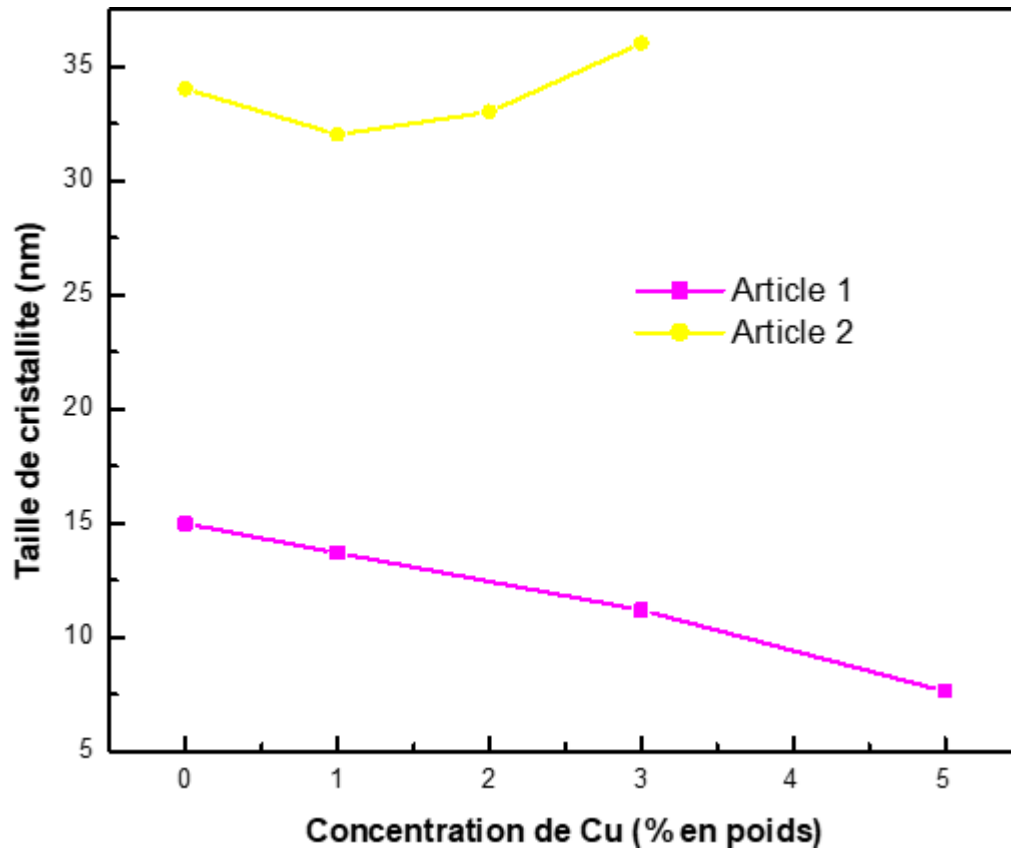
<b>ZnO pur</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(102)	(103)
	<b>2θ</b>	31,66	34,44	36,25	47,51	62,92
<b>Cu 1%</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(102)	(103)
	<b>2θ</b>	31,66	34,49	36,25	47,51	62,92
<b>Cu 2%</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(102)	(103)
	<b>2θ</b>	31,66	34,52	36,25	47,51	62,92
<b>Cu 3%</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(102)	(103)
	<b>2θ</b>	31,66	34,58	36,25	47,51	62,92

<b>Concentration de Cu (% en poids)</b>	<b>Taille des cristallites (nm)</b>	<b>Énergie de gap E<sub>g</sub>(eV)</b>
0%	34	3,17
1%	32	3,13
2%	33	3,12
3%	36	3,11

**III. 3. 1. Comparaison des résultats**

**a- Taille des cristallites**

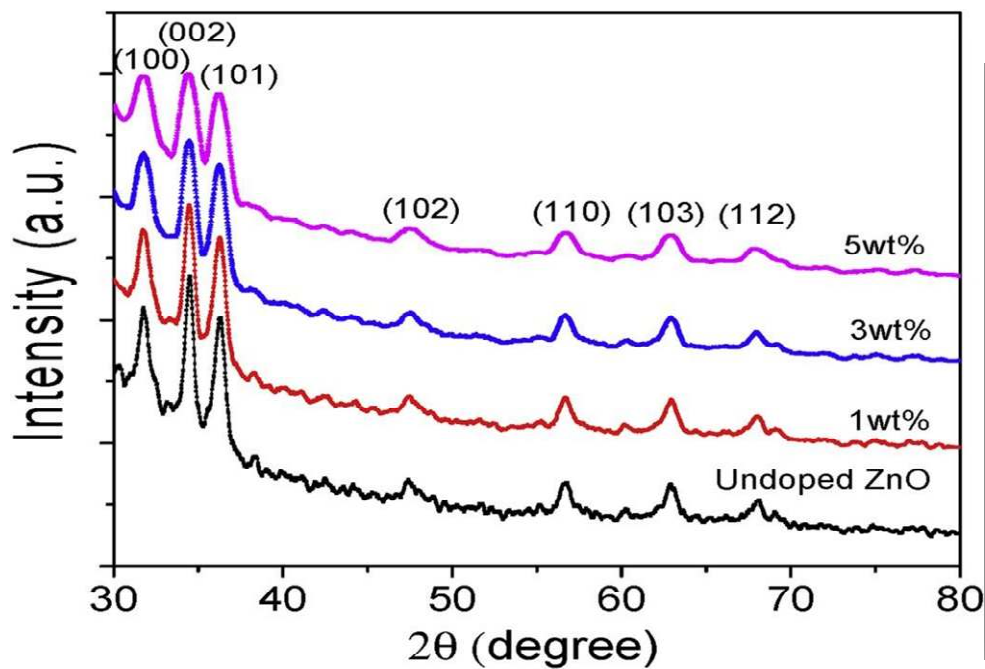
<b>Concentration de Cu (% en poids)</b>	<b>Taille des cristallites (nm) Article 1(Dip)</b>	<b>Taille des cristallites (nm) Article 2(Spin)</b>
0%	14,97	34
1%	13,69	32
2%	/	33
3%	11,20	36
5%	7,63	/



**Figure III.1 :** Variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration de Cuivre dans l'article 1 et 2.

La figure III.1 illustre la variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration de Cuivre dans l'article 1 et 2.

Pour la technique dip (article1), l'analyse DRX a révélé que la taille des cristallites diminue de 14,97 à 7,63 nm lorsque le pourcentage de cuivre augmente de 0 à 5%. Cette diminution est due à la substitution des ions  $\text{Cu}^{+2}$  ( $R_{\text{ionique}}=0.0073$ ) à la place des ions  $\text{Zn}^{+2}$  ( $R_{\text{ionique}}=0.0074$ ) [3], ce qui cause un stress dans le réseau ZnO et provoque l'augmentation des valeurs FWHM et par la suite la détérioration de la qualité cristalline des couches, observée dans les spectres DRX de l'article1 (Figure III.2) [1].



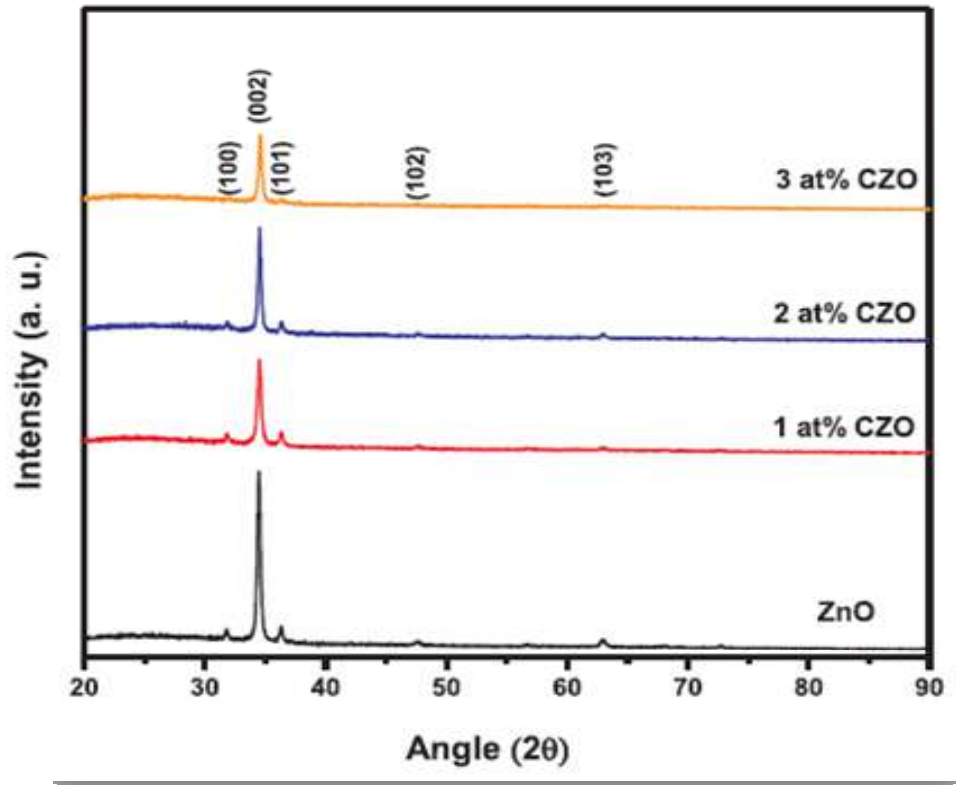
**Figure III.2 :** Spectres DRX des couches minces ZnO dopées Cu déposées par dip-coating (l'article1).

Pour la technique spin (article2), les valeurs calculés de la taille des cristallites se situe entre 34 et 36 nm. Comme le montre la figure III.1, le changement de la taille des cristallites observé est peu significatif avec l'augmentation de la concentration de dopage en Cuivre. Par ailleurs l'intensité du pic correspondant au plan (002) a été influencée par le changement de cette concentration (Figure III.3) [2].

Alors nous avons remarqué que :

- La taille des cristallites diminue pour la technique dip et augmente pour la technique spin avec l'augmentation de dopage au Cuivre, qui peut être due à la substitution des ions du dopant dans le réseau ZnO.
- Les valeurs de la taille des cristallites pour dip sont inférieures à celles du spin.
- La variation de valeur de la taille des cristallites dans la technique spin est inférieure à celle du dip, qui peut être due à la différence entre les deux techniques, ou au changement des conditions expérimentales employées.

- L'étude de diffraction (DRX) affirme que la structure ZnO hexagonales de type wurtzite ne change pas sous l'influence de dopage ou de la technique de déposition (spin-coating, dip-coating).



**Figure III.3 :** Spectres DRX des couches minces ZnO dopées Cu déposées par spin-coating (l'article2).

**b- L'énergie de gap**

Concentration de Cu (% en poids)	Énergie de gap $E_g$ (eV) Article1 (dip)	Énergie de gap $E_g$ (eV) Article2 (spin)
0%	3,34	3,17
1%	3,35	3,13
2%	/	3,12
3%	3,37	3,11
5%	3,38	/

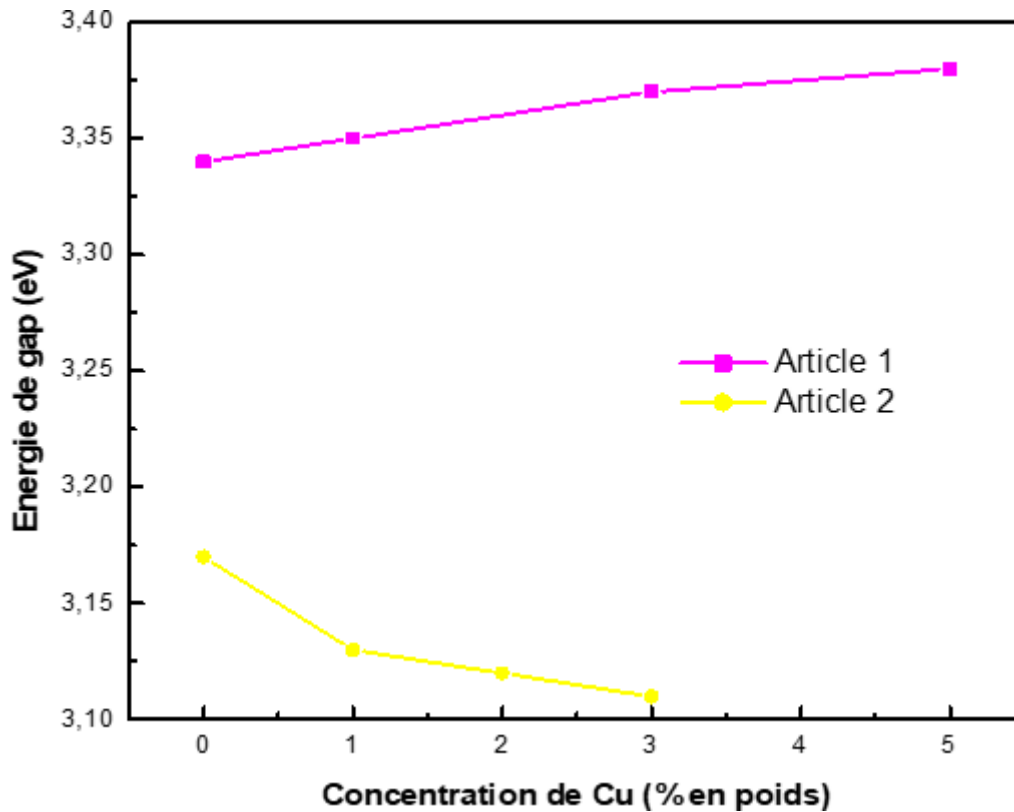


Figure III.4 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration de Cuivre dans l'article 1 et 2.

La figure III.4 illustre la variation de l'énergie de gap en fonction du pourcentage de la concentration de Cuivre dans l'article 1 et 2. On voit clairement que les valeurs calculées pour la technique dip (article1) sont supérieures à celles calculées pour la technique spin (article2).

Pour la technique dip (article1), on constate que la bande optique des couches minces de ZnO a augmenté de 3,34 à 3,38eV lorsque la concentration en Cu est passée de 0 à 5% en poids. Cet élargissement de la bande interdite pour les couches minces de ZnO dopées au Cu peut être attribué à l'augmentation de la concentration en électrons libres dans les couches minces de ZnO en raison de la substitution des ions Cu dans les sites Zn.

Par contre, on voit que la bande interdite diminue de 3,17 à 3,11eV lorsque la concentration de dopage Cu augmente de 0 à 3 % en poids respectivement pour la technique spin (article2), elle montre un léger décalage vers le rouge ( $\Delta E_g = 0,06$  eV). Ce dernier indique clairement la substitution des ions Cu dans le réseau ZnO en raison des interactions d'échange.

Alors nous avons remarqué que :

- Les valeurs de l'énergie de gap pour la technique dip sont supérieures à celles du spin.
- La variation de la valeur de l'énergie de gap dans la technique dip est inférieure et opposée à celle du spin, qui peut être due à la différence entre les deux techniques, ou au changement des conditions expérimentales employées.
- L'énergie de gap augmente pour la technique dip et diminue pour spin avec l'augmentation de dopage au Cuivre, qui peut être due à la substitution des ions du dopant dans le réseau ZnO.

#### **III. 4. Présentation des articles du ZnO dopé Aluminium**

On va maintenant comparer deux autres articles, qui étudient l'effet de variation du pourcentage d'Aluminium sur les couches minces de ZnO élaborées par la méthode Sol-Gel, puis déposées par différentes techniques : Dip et Spin-coating. Le tableau suivant résume les données de ces articles utilisés [4] et [5] :

Titre d'article	Les auteurs	Journal	Solution de dépôt	Méthode de dépôt	Technique de caractérisation
<p>The effect of annealing temperature and Al dopant on characterization of ZnO thin films prepared by sol-gel method.</p>	<p>Sabah Habeeb Sabeeh; Ruaa Hashim Jassam.</p>	<p>Results in Physics 10 (2018) 212-216</p>	<p>Le déshydrate d'acétate de zinc (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>; 2H<sub>2</sub>O) comme précurseur.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- La monoéthano- lamine (MEA) comme stabilisant.</li> <li>- Le méthanol, L'isopropanol(IPA) comme solvant.</li> <li>- Le chlorure d'aluminium-6-hydrate (AlCl<sub>3</sub>-6H<sub>2</sub>O) comme dopant.</li> <li>- La solution du ZnO pure a une concentration de 0,2M.</li> <li>-Le mélange a été agité à température ambiante pendant 30 min, puis le monoéthanolamine a été ajoutée goutte à goutte dans la solution sous agitation constante à 65 °C pendant 4h.</li> <li>-le chlorure d'aluminium-6-hydrate (AlCl<sub>3</sub>-6H<sub>2</sub>O) a été ajouté comme matériau source du dopant avec un pourcentage (3 et 5% en poids).</li> <li>-Le séchage après chaque couche déposée a été fait à 150°C pendant 20 min, Ensuite, les couches ont été recuites à (300, 400 et 500) °C pendant 2h.</li> </ul>	<p>La méthode sol-gel (dip coating).</p>	<p>Les propriétés structurales préparés ont été étudiées par un diffractomètre à rayons X Philips PW 1050 de (<math>\lambda = 1,54 \text{ \AA}</math>)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Les propriétés morphologiques par microscope électronique à balayage de type (INSPECT S50 (FEI) - Pays-Bas).</li> <li>-les propriétés optiques ont été réalisées à l'aide du spectrophotomètre ultraviolet UV-VIS-1650 PC Shimadzu-Japon.</li> </ul>

Sol-gel derived aluminium doped zinc oxidethin films: A view of aluminium doping effect on physicochem-ical and NO2 sensingproperties.	A.R.Nimbalkar: N.B.Patil,	Journal of Alloys and Compounds <a href="https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.144">https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.144</a>	des couches minces de synthèse AZO ont été réalisées à une concentration de dopage de 1 à 4% (poids atomique%). Ensuite, les films minces préparés recuits dans l'air ambiant à 400 ° C pendant 2 h.	La méthode sol-gel (spin coating).	-les propriétés structurales ont été déterminées en utilisant la diffraction des rayons X (phaser Bruker D2)
--	---------------------------	---	--	------------------------------------	--

### III. 5. Comparaison des résultats des articles du ZnO dopé Aluminium

#### Les résultats du 3<sup>eme</sup> article :

<b>ZnO pur (0% Al)</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(110)
	<b>2θ</b>	31,62	34,93	36,20	56,53
<b>3% Al</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(110)
	<b>2θ</b>	31,50	34,90	36,32	56,35
<b>5% Al</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(110)
	<b>2θ</b>	31,45	34,95	36,26	56,38

*Chapitre III : Comparaison des résultats des références bibliographiques*

Concentration d'Al (% en poids)	Taille des cristallites (nm)	Transmittance %	Énergie de gap E <sub>g</sub> (eV)
0%	15,38	78%	3.22
3%	14.79	66%	3.26
5%	14.388	59%	3.28

**Les résultats du 4<sup>ème</sup> article :**

<b>ZnO pur</b> <b>Al 0 %</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(102)	(103)
	<b>2θ</b>	31,26	34,46	36,05	47,76	62,34
<b>Al</b> <b>1 %</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(102)	(103)
	<b>2θ</b>	31,30	34,46	35,60	47,84	62,30
<b>Al</b> <b>2%</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(102)	(103)
	<b>2θ</b>	31,38	35,02	36,79	47,92	63,30
<b>Al</b> <b>3 %</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(102)	(103)
	<b>2θ</b>	31,23	34,47	36,69	47,85	63,38
<b>Al</b> <b>4%</b>	<b>hkl</b>	(100)	(002)	(101)	(102)	(103)
	<b>2θ</b>	31,25	34,43	36,58	47,77	63,31

Concentration d'Al (% en poids)	Taille des cristallites (nm)
0%	32
1%	34
2%	35
3%	33
4%	35

III. 5. 1. Comparaison des résultats

a- Taille des cristallites :

Concentration d'Al (% en poids)	Taille des cristallites (nm) Article 3 (Dip)	Taille des cristallites (nm) Article 4(Spin)
0%	15,38	32
1%	/	34
2%	/	35
3%	14,79	33
4%	/	35
5%	14,388	/

La figure III.5 illustre la variation de la taille de cristallites en fonction de la concentration de l'Aluminium dans l'article 3 et 4.

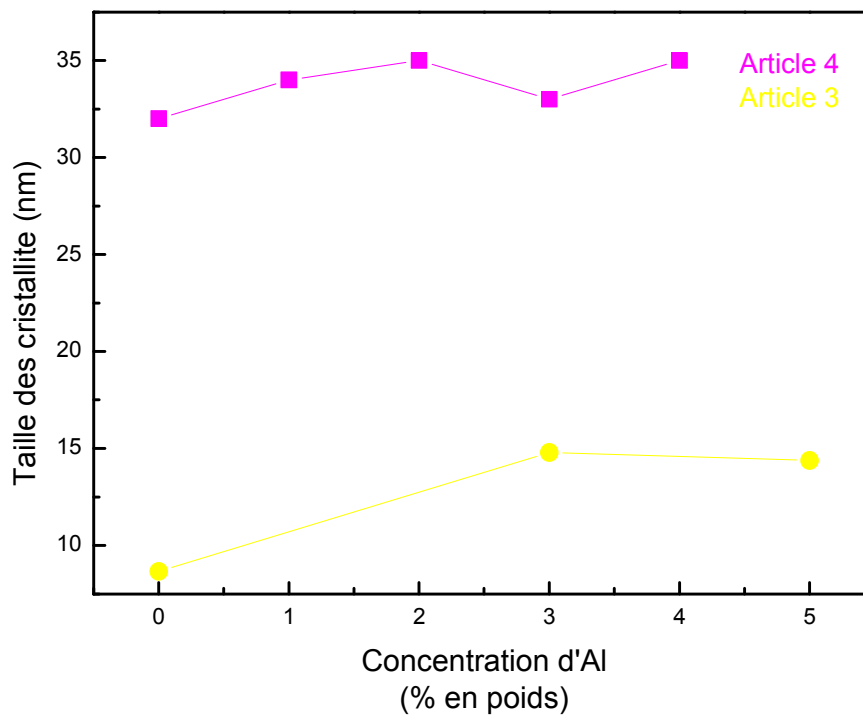
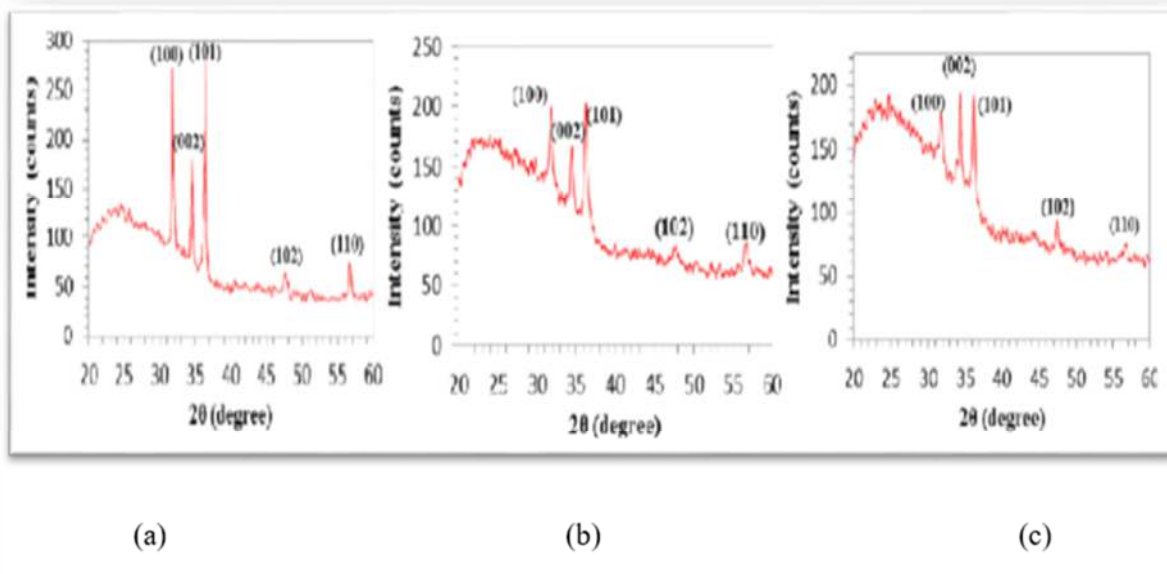


Figure III.5 : Variation de la taille des cristallites en fonction du pourcentage de concentration d'Aluminium dans l'article 3 et 4.

Pour la technique dip (article3), l'analyse DRX a révélé que la taille des cristallites diminue de 15,381 à 14.388nm lorsque la teneur en dopage d'Aluminium augmente de 0 à 5%. Il semble que l'aluminium qui existe dans la structure ZnO en tant que dopant peut avoir tendance à créer plus de centres de nucléation pendant le processus de dépôt et, par conséquent, l'augmentation de la concentration d'Aluminium, peut entraîner une diminution de la taille des cristallites . Comme le rayon ionique de l'aluminium est 0.0067Å, il est inférieur de celui du zinc par 0,07 Å [6] ; Par conséquent, l'atome d'Al est un interstice entre les atomes d'oxygène et de zinc. Cela signifie que l'atome d'aluminium a lieu en configuration interstitielle. Cette configuration cause un stress dans le réseau ZnO et provoque l'augmentation des valeurs FWHM et par la suite la détérioration de la qualité cristalline des couches, observée dans les spectres DRX de l'artile3. (Figure III.6) [4]

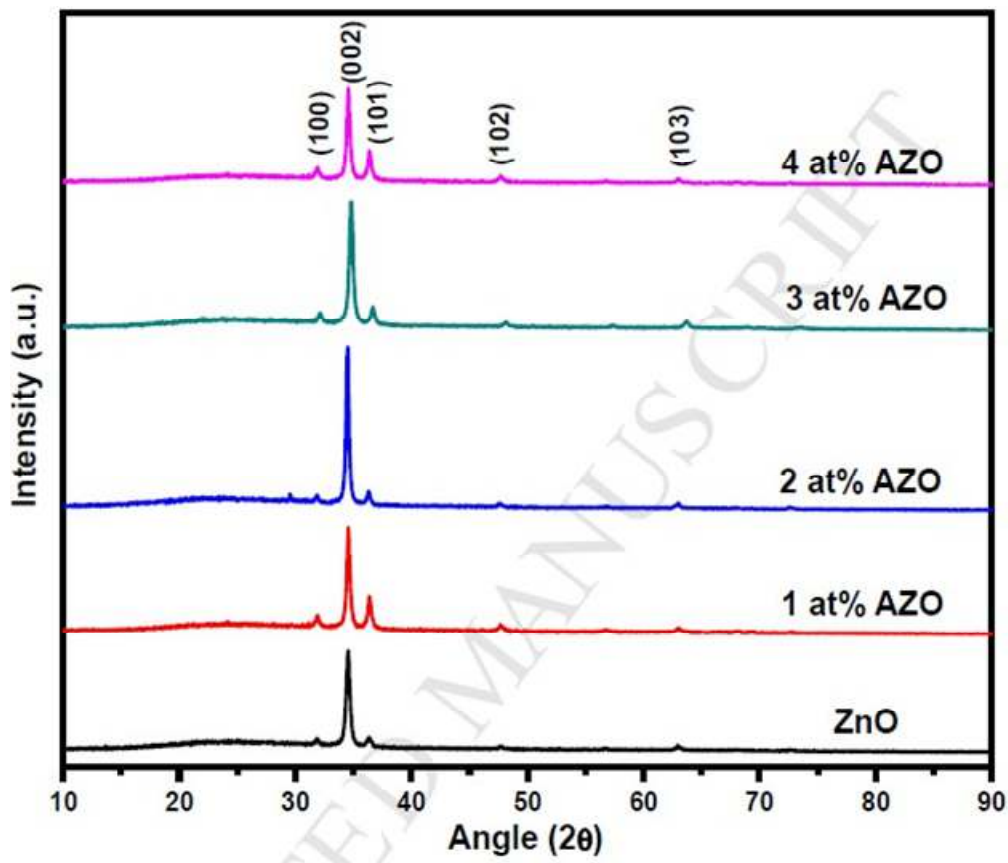


**Figure III.6 :** Spectres DRX des couches minces ZnO dopées Aluminium (a : 0, b : 3 et c : 5%) de l'article 3.

Pour la technique spin (article4), les valeurs calculés de la taille des cristallites se situe entre 32 et 35 nm. Comme le montre la figure III.5, le changement de la taille des cristallites observé est peu significatif avec l'augmentation de la concentration de dopage en Aluminium. Par ailleurs l'intensité du pic correspondant au plan (002) a été influencée par le changement de cette concentration (Figure III.7) [5].

Alors nous avons remarqué que :

- La taille des cristallites diminue pour la technique dip et change aléatoirement pour la technique spin avec l'augmentation de la teneur en Aluminium, qui peut être due à la pénétration des ions du dopant dans le réseau ZnO.
- Les valeurs de la taille des cristallites pour dip sont inférieures à celles du spin.
- La variation de valeur de la taille des cristallites dans la technique spin est supérieur à celle du dip, qui peut être due à la différence entre les deux techniques, ou au changement des conditions expérimentales employées.
- L'étude de diffraction (DRX) affirme que la structure ZnO hexagonales de type wurtzite ne change pas sous l'influence du dopage ou de la technique de déposition (spin ou dip-coating).



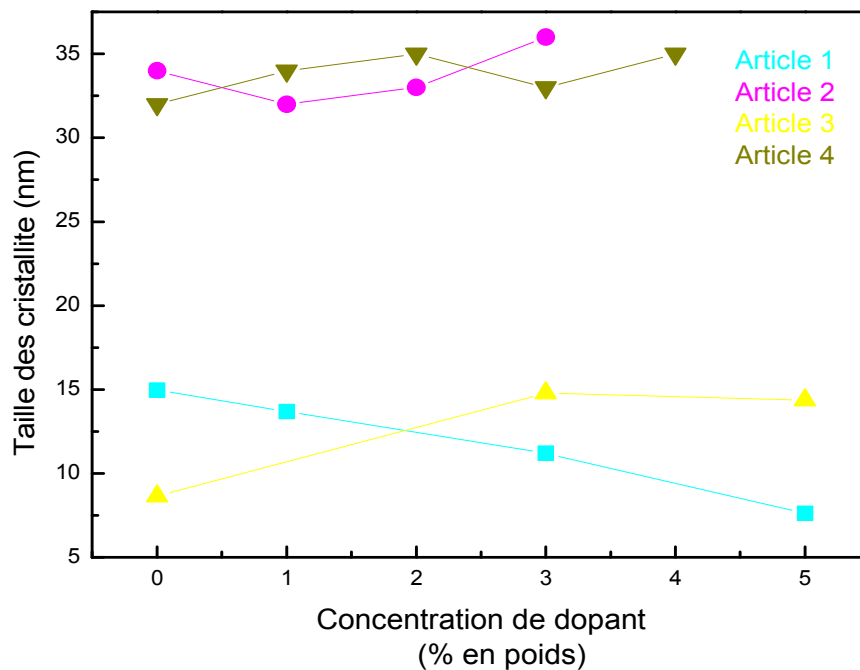
**Figure III.7 :** Spectres DRX des couches minces ZnO dopées Aluminium de l'article 4.

### III. 6. Comparaison des résultats des quatre articles du ZnO

Afin de comprendre mieux l'influence de la technique de déposition, on va comparer les résultats précédents dans le même graphe, on négligera l'effet du changement du dopant, puis celles du ZnO pure.

On a tracé sur la figure III.8 la variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration du dopant dans tous les articles.

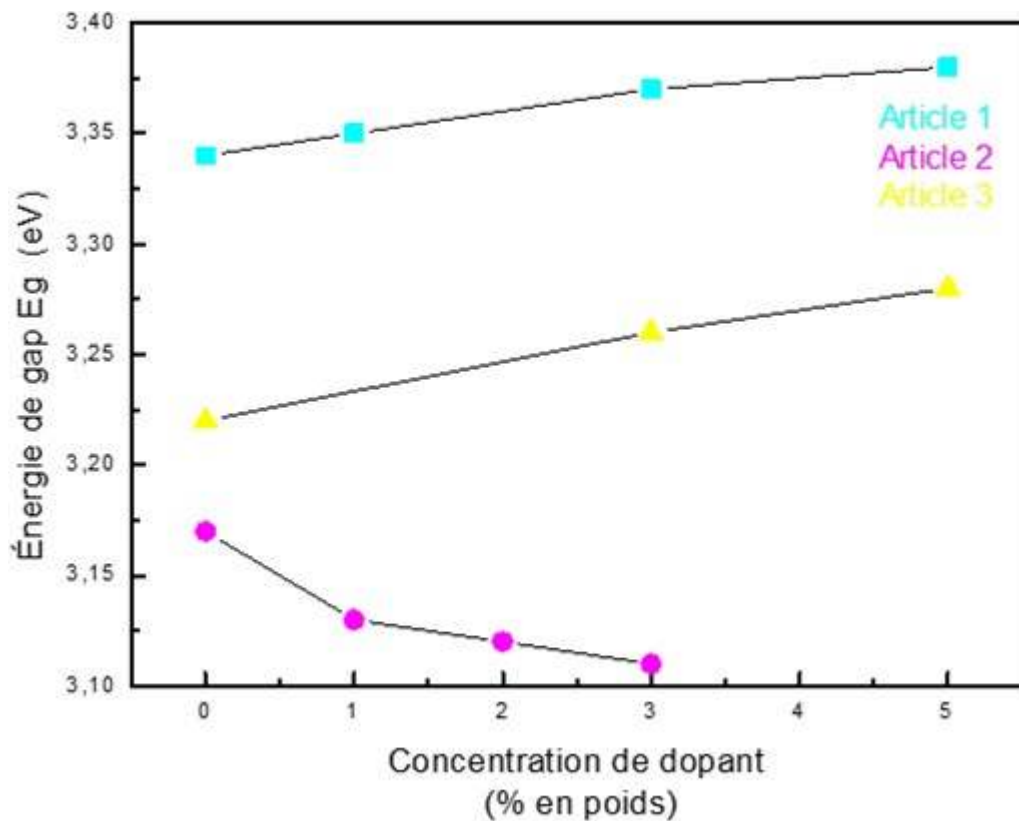
Pour la technique dip (article1 et 3), l'analyse DRX a révélé que les valeurs de la taille des cristallites sont de même ordre de grandeur, on peut aussi constater que ces valeurs diminuent dans le cas des deux dopants (Cu et Al). Cette diminution est moins significative pour l'Aluminium, probablement à cause de sa position en sites interstitiels.



**Figure III.8 :** Variation de la taille des cristallites en fonction du pourcentage de concentration des dopants dans les quatre articles.

Pour la technique spin (article2 et 4), l'analyse DRX a démontré que aussi les valeurs de la taille des cristallites sont de même ordre de grandeur, mais leurs variation de changement est opposée, ce qui peut être due à leur différence de rayon ionique par rapport à celui du Zinc, ce qui influe sur leur site de positionnement (interstitiels ou substitutionnelles).

Par contre, la figure III. 9 montre la variation de l'énergie de gap en fonction de la variation du pourcentage du dopant pour trois articles, puisque le 4<sup>ème</sup> article ne contient pas l'étude de ce paramètre. On constate que la variation pour dip est croissante quel que soit le dopant tandis qu'elle est décroissante pour spin-coating.



**Figure III. 9 :** Variation de gap optique en fonction du pourcentage de concentration des dopants dans les trois articles.

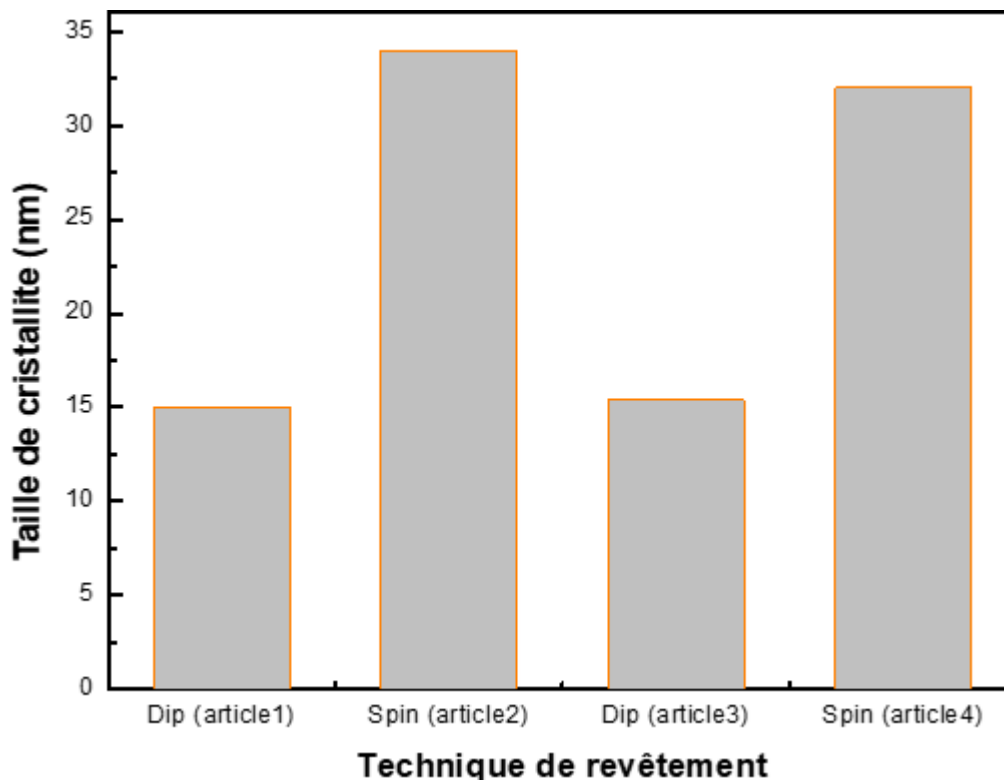
### **III. 7. Comparaison des résultats des couches du ZnO pure :**

Afin d'enrichir plus nos résultats, nous avons regroupé les valeurs de la taille des cristallites et de l'énergie de gap des couches minces de ZnO pure élaborées dans les articles dans le tableau suivant :

Les articles	Technique d'élaboration	Taille des cristallites (nm)	Energie de gap Eg (eV)
Article 1	Dip-coating	14,97	3.34
Article 2	Spin-coating	34	3.17
Article 3	Dip-coating	15.38	3.22
Article 4	Spin-coating	32	3.21

La valeur de l'énergie de gap pour ZnO pure de l'article 4 a été tirée d'un autre article de la même équipe de recherche [7], qui ont élaboré des couches de ZnO pure dans les mêmes conditions que l'article 4.

On constate que les tailles pour la technique dip-coating sont équivalentes à la moitié de celle de la technique spin-coating (Figure III. 10). Par ailleurs, les valeurs de l'énergie du gap sont inférieures de celle du ZnO massif (3.37eV).



**Figure III. 10 :** Variation de la taille des cristallites en fonction de technique de revêtement dans les quatre articles.

### **III. 8. Conclusion**

L'étude des quatre articles nous a amené à dire que :

- Les spectres de diffraction (DRX) des différents articles ont affirmé que la structure ZnO hexagonales de type wurtzite ne change pas sous l'influence de dopage ou de la technique de déposition (spin ou dip-coating).
- Les valeurs de la taille des cristallites pour dip sont inférieures à celles du spin, que ce soit pour les couches ZnO pures ou dopées par les dopants (Cu, Al).
- Les valeurs de l'énergie de gap pour la technique dip sont supérieures à celles du spin.
- La taille des cristallites diminue pour la technique dip avec l'augmentation de dopage (Cu, Al).
- Pour la technique spin, Le sens de la variation de la taille des cristallites est opposé pour les deux dopants.
- Les valeurs de l'énergie de gap pour la technique dip sont supérieures à ceux du spin, en plus leurs sens de variation sont opposés.

### **III. 9. Références bibliographiques**

- [1] T. Saidani, M. Zaabat, M.S. Aida, B. Boudine, Superlattices and Microstructures xxx (2015) 1-8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2015.09.029>.
- [2] Amol R. Nimbalkar, Maruti G. Patil, Materials Science in Semi-conducteur Processing 71 (2017) 332–341.
- [3] J. Nishino, S. Ohshio, K. Kamata, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 3469.
- [4] Sabah Habeeb Sabeeh, Ruaa Hashim Jassam, Results in Physics 10 (2018) 212-216.

### *Chapitre III : Comparaison des résultats des références bibliographiques*

- [5] A.R.Nimbalkar, N.B.Patil, V.V.Ganbavle, S.V.Mohite, K.V.Madhale, M. G. Patil, Journal of Alloys and Compounds, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.144>
- [6] Aydemir S, Karakaya S, Optik-Int J Light Electron Optics 126 (2015) 1735.
- [7] Nilam B. Patil, Amol R. Nimbalkar, Maruti G. Patil, Materials Science & Engineering B 227 (2018) 53–60.

# *Conclusion générale*

Actuellement, la miniaturisation des différents composants est un axe dominant dans la recherche et l'industrie. Ce qui oriente les recherches de plus en plus sur les couches minces des différents oxydes suite à leurs multiples applications dans différents domaines. Parmi eux on trouve celles de l'oxyde de zinc, qui ont connu un saut en avant dans le domaine des applications telles que les capteurs de gaz, cellules solaires et les dispositifs optoélectronique....

L'élaboration de ces couches est un paramètre qui affecte énormément leurs caractéristiques. Elle peut se faire par différentes méthodes, mais la qualité n'est pas toujours la même. Il faut donc se rendre à l'évidence qu'il n'existe pas un ZnO unique, mais une famille, dont les propriétés varient entre les limites plus ou moins définies. Les résultats les plus variés ont été rapportés, selon la méthode utilisée et le dopant.

Entre cette grande famille de méthodes : la méthode Sol-Gel devient la méthode la plus utilisée, spécialement dans notre pays, à cause de sa facilité de mise en œuvre, son cout.... Cette méthode d'élaboration contient deux techniques de déposition : Dip et spin-coating.

Afin de nous faire gagner du temps, du matériel, des produits chimiques qui deviennent chers et difficilement disponible : on a voulu distinguer l'effet de chacun des techniques de déposition sur les caractéristiques générales des couches minces.

Dans ce contexte, notre travail consiste à faire une synthèse de quelques références bibliographiques publiés, que nous avons sélectionner entre une cinquantaine d'articles publiés sur les couches mince de ZnO dopé et non dopés par deux dopants différents à savoir : Le Cuivre et l'Aluminium. Pour arriver à la comparaison de leurs résultats.

Au début, On a comparé les résultats de chaque dopant seul avec ses différentes concentrations utilisées dans les références, puis on les a regrouper dans la même comparaison pour conclure l'effet de la technique loin de l'effet du type de dopant, et à la fin on compare celles du ZnO pure loin de l'effet du dopage.

Ces différentes comparaisons, nous ont ramené à conclure les points suivants :

- La structure ZnO hexagonales de type wurtzite a été confirmée par tous les spectres de diffraction (DRX), pour les deux dopants (Cu, Al) et pour les deux techniques (Dip et Spin-coating).
- L'augmentation de la taille des cristallites pour la technique spin et sa diminution pour la technique dip avec la variation de la teneur en dopant (Cu, Al).
- Les valeurs de la taille pour dip sont égales à la moitié de celles du spin, que ce soit pour les couches ZnO pures ou dopées.
- les valeurs de l'énergie de gap pour dip sont supérieures à celles du spin.
- La croissance de l'énergie de gap pour la technique dip accompagnée par sa décroissance pour la technique spin avec l'augmentation de dopage (Cu).

Ces différences entre les résultats et l'influence des techniques de dépôt sur les propriétés structurales et optiques nous aidera à déterminer la technique qui sera employée selon l'application visée.

À notre avis, cette étude peut être complétée par la comparaison avec d'autres dopants, ou par l'étude d'autres caractérisations, afin d'avoir plus de précision dans le choix d'utilisation de ces deux techniques.

## Summary

ZnO thin films find several applications such as: solar cells, gas sensors, piezoelectric sensors, waveguides,... etc., their efficiency in these applications depends mainly on their general properties. These are deeply linked to the elaboration methods.

In this work, our interest consists in comparing the results of some articles published on the elaboration and characterizations of pure and doped ZnO thin films by the Sol-Gel method, and to deduce the influence of change from the technique of deposition (dip or spin-coating) mainly on their structural and optical properties.

This study affirmed that the dip-coating technique favors obtaining small crystallite sizes and of the order of half of those obtained by the spin-coating technique, while it makes it possible to obtain the values of the gap energy closest to that of massive zinc oxide.

**Keywords:** Thin films, Sol-Gel, dip-coating, spin-coating, Zinc oxide.

## تلخيص :

تجد أغشية ZnO الرقيقة عدة تطبيقات مثل: الخلايا الشمسية ، وأجهزة استشعار الغاز ، وأجهزة الاستشعار الكهروضغطية ، والموجهات الموجية ... ، وتعتمد كفاءتها في هذه التطبيقات بشكل أساسي على خصائصها العامة. هذه ترتبط ارتباطاً وثيقاً بأساليب الإنتاج.

في هذا العمل ، يتمثل اهتمامنا في مقارنة نتائج بعض المقالات المنشورة حول تطوير وتوصيف أغشية ZnO الرقيقة النقية والمخدرة بطريقة Sol-Gel ، واستخلاص تأثير تغيير تقنية الترسيب (الغمس أو الكي الدوراني) بشكل أساسي على خواصها التركيبية والبصرية.

أكدت هذه الدراسة أن تقنية الكي الغمس تفضل الحصول على أحجام بلورية صغيرة وتقدر قيمها نصف تلك التي تم الحصول عليها بتقنية السبين-الكي ، في حين أنها تجعل من الممكن الحصول على قيم فجوة الطاقة الأقرب لأكسيد الزنك الضخم.

**الكلمات المفتاحية:** طبقات رقيقة، Sol-Gel ، الطلاء بالغمس ، الطلاء بالدوران ، أكسيد الزنك.